

冷却水

的化学处理

(第二版)

[美] J.W. 麦科伊

化学工业出版社

冷却水的化学处理

第二版

[美] J. W. 麦科伊

麦玉筠 史忠义 林华 译

化学工业出版社

本书为83年版，是原著74年版的修订本。全书内容共分七章，前四章主要介绍敞开式循环冷却水的基础知识，后三章介绍循环冷却水化学处理的方法、操作及分析，书末有附录。

本书较第一版增加了约三分之一的新内容：冷却水的重复利用；铬酸盐的回收；自动排污控制器的两重性及旁流过滤的优越性；微溶盐类的溶解度及用渐增方式投加化学药剂的浓度和旁流滤池性能的计算。书中还介绍了新型含溴杀微生物剂及使用稳定二氧化氯的方法。此外，对书中某些章节修订、补充的内容也很多，如对水处理化学药剂进行分类以及对十四种铬酸盐和非铬酸盐处理方案的预期性进行评价等。书末附录列有40道思考题，可供读者进行综合练习。

本书各章译者：林华第1、2、3章；史忠义前言、及第5、6章和附录；麦玉筠第4、7章。

McCoy, J. W.

**The Chemical Treatment of Cooling
Water (Second Edition)**

Chemical Publishing Co
New York, N. Y. 1983.

冷却水的化学处理

第二版

麦玉筠 史忠义 林华 译

责任编辑：骆文敏

封面设计：李玉芳

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

开本850×1168^{1/32}印张8^{1/8}字数222千字印数1—5,000

1988年3月北京第1版1988年3月北京第1次印刷

ISBN 7-5025-0050-2/TQ·12定价2.10元

前 言

近年来,随着保护水源和减少热污染的迫切性的不断增长,产生了对新型冷却塔的大量需求。近几年的年贸易额估计超过六千万美元,预计1980年将增加到八千万美元左右。与此同时,用于水处理的化学药剂销售额也随之增长,因此,使人们对冷却水的处理原理产生了兴趣。本书就是专为负责选择水处理方案和从事水质管理工作,并希望提高其冷却水处理基础理论水平的化学工作者和工程技术人员编写的。

水处理文献与应用化学的其它多数分支不同,其内容繁杂而且又令人费解。假如有人声称熟练地掌握了涉及水处理的所有基础学科,如化学、工程学、数学和微生物学等,则是很愚蠢的。但是,我认为有必要对冷却水处理给予全面而详尽的论述。本书试图就我自己对此专业的理解来满足这一要求。

第一章描述了敞开式循环冷却水系统的构造和操作方法,并包括冷却水系统各运行参数之间的数学关系推导。第二章介绍了各种类型的腐蚀及缓蚀剂。第三章研究水冷却系统中密切相关的结垢和污垢问题。

与水处理的其它方面相比,在冷却水的微生物学方面流行着更多的荒谬之谈。因此,第四章主要向读者介绍怎样合理地使用杀微生物剂,如何评价它们的效果,以及如何避免浪费这类昂贵的化学药剂。

第五章对几种完整的处理方案作了评价,并向读者推荐购置化学药剂、核算成本和水系统控制的方法。第六章介绍了常规操作和事故操作的过程,化学清洗方法以及安全方面的措施。最后,在第七章中介绍了对冷却水系统中选用的无机物和气体进行常规化学控制的测定方法,另外,还介绍了用于验证杀微生物剂效果

的活菌平皿计数法。

我认为，读者一般希望尽可能以定量的方式讨论所研究的课题。为此，本书以物理化学原理作为阐述水处理过程的基础。另外，在讨论水处理用化学药剂的消耗、补充水中无机物的投加浓度，以及聚磷酸盐的水解程度时，均导出了精确的方程式。

贯穿全书所提出的具体操作和处理程序，都是我个人的经验总结。无疑，这些内容也是我个人关于如何对待这些处理方案的意见，因此，任何其它个人、组织或公司对此均不负责，当然对书中的其它内容也不负责。另外，书中所提到的一些具体实例是为了论证原理，因此本书不一定能成为一本实用的手册。由于各个系统操作条件的特殊性，当地环保条例的某些规定，或由于缺乏必要的设备，欲完全按本书所述的每一步骤进行操作，显然是不可行的。

(原文谢志部分从略)

J. W. 麦科伊

旧金山，1974年2月

再 版 前 言

立志著书的工程师、化学家及其它技术人员很难满足学术界的要求。不过，在我们当中，大部分人能够不怕嘲笑而坚持工作下去，特别是当我们的工作对他们产生指导作用时，就会很好地得到承认并被人们所接受。工业各界对我所著的冷却水化学处理一书的第一版给予一致好评，因此鼓励我对这本书进行重新修订，再次出版。

修订本中增补了大约三分之一的新内容，其中包括：冷却水的重复利用；铬酸盐的回收；自动排污控制器的两重性以及旁流过滤的优越性等等。微溶盐类的溶解度，通过渐增方式投加化学药剂的浓度和旁流滤池性能的计算。书中讨论了具有特殊发展前途的新型含溴杀微生物剂及使用稳定二氧化氯的适宜方法。另外，还专辟一附录列出40道思考题，供读者在检查对冷却水处理定量方面内容的理解水平时，进行综合练习。

修订和补充的内容有：化学处理；化学清洗以及新建冷却水系统的除油和钝化。此外，也对以下内容进行了修订：腐蚀的测定；钝化和预处理；冷却塔的维护；电化学装置；pH值的控制以及冷却水处理有关的环境因素的考虑。最后，对冷却水处理中经常使用或推荐使用的大量化学药剂，根据其功能和相对性能进行了分类，并且还对14种铬酸盐和非铬酸盐处理方案的预期性能作了评价。

J. W. 麦科伊

加利福尼亚，1982年11月

(原文谢志部分从略)

目 录

第一章 敞开式循环冷却水系统的原理.....	1
1.1 冷却塔.....	1
1.2 特性参数.....	2
1.3 运行参数的相互关系.....	7
第二章 腐蚀.....	17
2.1 腐蚀化学.....	17
2.2 腐蚀的控制.....	30
第三章 结垢和污垢.....	41
3.1 沉淀和晶体生长.....	42
3.2 沉积作用的控制.....	44
第四章 微生物学.....	70
4.1 冷却水中的微生物.....	70
4.2 杀微生物剂.....	80
4.3 微生物的控制.....	95
第五章 化学处理.....	108
5.1 方案选择.....	108
5.2 冷却水处理中的实际问题.....	139
第六章 操作方法.....	175
6.1 机械操作.....	175
6.2 应急措施.....	179
6.3 维护.....	184
6.4 水体的污染.....	197
6.5 安全问题.....	199
第七章 分析方法.....	202
7.1 无机离子.....	202
7.2 溶解气体.....	217
7.3 有机抑制剂.....	222
7.4 微生物检验法.....	226

附录 A	牛顿近似法	233
附录 B	推荐读物	235
附录 C	技术术语	236
附录 D	思考题	242
附表	常用单位换算表	247

第一章 敞开式循环冷却水系统的原理

在本章中，我们首先要描述一下带冷却塔的循环冷却水系统的机械操作方式，以便推导出操作过程的一些确切的数学表达式，并为讨论冷却水的化学处理奠定基础。为了便于叙述，我们不妨先假设一冷却系统，对其操作原理加以研究。

1-1 冷 却 塔

图1 1为装有一台或数台风机的抽风式蒸发冷却塔的冷却系统示意图。以V加仑的新鲜水注入此系统进行操作。给水S由水

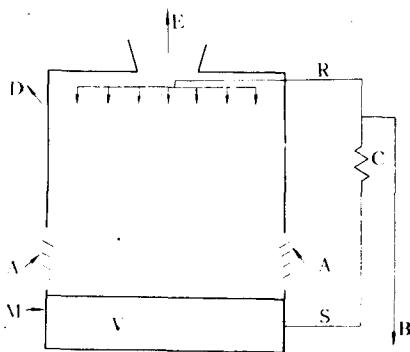


图 1 1 带冷却塔的循环冷却水系统

A—空气；B—排污；C—换热；D—漂移或风吹损失；E—蒸发；

M—补充水；R—回水；S—给水；V—系统容积

池提升并流经换热器C，使某个工艺过程得到冷却，水本身变热。变热的回水R用泵送到冷却塔顶部，通过一组喷嘴将水均匀喷淋在整个冷却塔的横截面上。

塔内装有溅水填料，由各层交错排列的板条构成。喷淋的水以 $2 \sim 4$ 加仑/分钟·英尺² 的密度逐层下降溅成水滴。此淋水密度称为塔的“水力负荷”。另外，也可采用薄膜式填料，在这种填料表面上，水以薄膜形式与空气接触。填料可由木材、纤维板、聚苯乙烯模制板或石棉板制成。填料必须具有良好的润湿性，否则，水在填料上形成水流而不是水滴。

图1 1所示装有机机械通风设备的冷却塔效率最高也最经济。首先，空气A通过水池上面的百叶窗进入塔体，然后向上与下降的水滴逆流接触。空气速度为 $300 \sim 700$ 英尺/分钟。

在塔内，热水与空气之间发生两种传热过程。一部分水由于吸收了热量而变成蒸汽。这种被称为汽化潜热的能量，是克服液态分子间的引力所必需的。水蒸汽汽化热约为 1000 英热单位/磅，是从仍处于液态的水中得到的，水因此而降低了温度。吸收的潜热可占冷却塔内传热量的 $75 \sim 80\%$ 。湿球温度是衡量空气含热量的尺度，只要湿球温度低于水温，热量就能从水传向空气，从而使空气温度升高，水温下降。这一热量称作显热，占冷却塔内热量的 $20 \sim 25\%$ 。

夹带水滴的空气和水蒸汽的气流由于风机的作用在塔中通过一“收水器”向上排出，收水器是由一排使气流方向发生突然改变的挡板所构成。水滴在此从气流中分离出去，与冷却水一起下降落入水池。水蒸汽E和空气经风筒排入大气。少量液态水D被风吹出塔外。这就是所谓风吹损失。对于一个设计良好的冷却塔，风吹损失量约为循环水量的 $0.1 \sim 0.2\%$ 。

为便于下面的讨论应使B体积的水不断排出系统，使另一M体积的新鲜水补入水池，从而使水的总体积V保持恒定。其关系式如下：

$$M = E + B + D \quad (1.1)$$

1-2 特性参数

a. 塔中的传热过程

冷却塔中的传热速率取决于下列四个因素：

- (1) 水与空气接触的表面积;
- (2) 空气和水的相对速度;
- (3) 空气与水的接触时间;
- (4) 进口空气A的湿球温度与回水R温度之差。

(1) 项与填料结构有关; (2) 项可通过调节风机转速来控制; (3) 项是 (2) 项以及塔高的函数; (4) 项取决于气候。

湿球温度可用旋转温度计测得。温度计的小球包在用水完全浸湿的纱布中, 温度计置放在合适的手柄上, 并使它在空气中旋转 2 分钟左右。如果空气是未饱和的, 水就从冷却小球的纱布中蒸发, 温度计读数即为湿球温度。空气越干燥, 湿球温度与普通温度计所测的空气温度之间的差值就越大。在相对湿度为 100% 时, 两种温度相等。

在理想条件下, 当不饱和的空气吹过润湿表面时, 水便蒸发使空气饱和, 同时降低剩下的水的温度。当水温比空气温度还低时, 显热便从空气传向水, 最终, 在湿球温度下达到平衡, 此时, 水因蒸发而失去的热量就等于空气传给水的显热。因此, 在水通过冷却塔时, 蒸发潜热与空气放出时显热是相互趋近的, 可以设想, 在一个无限高的冷却塔中, 水的总体温度将等于进塔空气的湿球温度。但是, 在有限高度的冷却塔中不可能达到零度的冷却幅度, 因为通过冷却塔降落的水, 不会全部与新鲜的冷空气接触。

衡量冷却塔效率的一个参数就是其“冷却幅高”。它是冷却塔水池中冷水的温度与大气湿球温度之差。设计所取的冷却幅高, 在很大程度上决定着冷却塔的基建投资。例如, 在相同的热负荷下, 冷却幅高为 5 F 的塔的造价, 就比冷却幅高为 10 F 时高出 60~70%。5 F 的冷却幅高, 所需要的塔高大约为 35~40 英尺, 而塔高为 25 英尺左右时, 得到的冷却幅高为 10 F。工业冷却塔所取的平均设计冷却幅高值为 8~15 F。

另一个衡量效率的参数是“冷却幅宽”, 它是给水 S 与回水 R

之间的温度差。大多数工业冷却塔的冷却幅宽为 $15 \sim 30^{\circ}\text{F}$ 。通过冷却塔散逸的总热量可由冷却幅宽和循环水量算出。后者通常按水表上所示的每分钟加仑数计，1磅水升高 1°F 所需的热量为1英热单位，因此有：

$$\begin{aligned} \text{热负荷 (英热单位/时)} &= \text{加仑/分钟} \times 60 \text{分钟/时} \\ &\times 8.34 \text{磅/加仑} \times \Delta t^{\circ}\text{F} = \text{加仑/分钟} \times 500 \times \Delta t \quad (1-2) \end{aligned}$$

默克尔的总热量理论^[1]圆满地解释了在逆流式蒸发冷却塔中热量从水传递到空气中的过程。总热量（热焓）包括空气和水蒸气的显热以及水蒸发的潜热。默克尔理论指出：在冷却塔内任意位置的总传热量，正比于该位置空气的焓与水温下饱和空气焓的差值。这个规律可简明地表达为默克尔方程：

$$L dt = G dh = Ka dV (h' - h) \quad (1-3)$$

式中 L ——循环水量，磅/时；

t ——水的总体温度， $^{\circ}\text{F}$ ；

G ——空气流量，磅干空气/时；

K ——传热系数；

a ——空气和水的接触面积，英尺²；

V ——塔的有效容积，英尺³/英尺²平面面积；

h ——湿空气焓，英热单位/磅；

h' ——总体水温下湿空气焓，英热单位/磅。

为了计算总传热量须对默克尔方程积分：

$$\frac{KaV}{L} = \int_{t_1}^{t_2} \frac{dt}{h' - h} \quad (1-4)$$

$$\frac{KaV}{G} = \int_{h_1}^{h_2} \frac{dh}{h' - h} \quad (1-5)$$

式中 t_1 ——热水进口温度， $^{\circ}\text{F}$ ；

t_2 ——水池冷水温度， $^{\circ}\text{F}$ ；

h_1 ——进口冷空气焓，英热单位/磅；

h_2 ——出口热空气焓，英热单位/磅。

有限容积内的蒸发冷却过程可用微分模型加以描述，图示

如下:

$$dV \begin{array}{c} \downarrow L \quad G dh \\ \uparrow L dt \quad G \end{array}$$

水在穿过一垂直截面的微小单元 dV 内落下时不断与冷空气逆流接触,其温度逼近其极限值,空气的进口湿球温度。空气则穿过该垂直单元上升与热水相接触,其温度逼近其极限值,回水温度。若水的初始温度高于空气湿球温度,则水在显热的对流传递作用下变凉,其温度趋向湿球温度;反之,若低于湿球温度则水变热,其温度亦趋向于湿球温度。

(1-5)式表明:水的冷却速率正比于水温下饱和空气与大气空气每磅总热焓之间的差。Woods和Betts^[2]提出了一个解决积分式(1-5)的算术方法从而简化了较繁复的数学计算。

表示冷却塔性能的再一个重要参数是 L/G ,即水—气传质比:

$$L/G = (\text{水, 磅/时}) / (\text{空气, 磅/时})$$

敞开式机械通风冷却塔的 L/G 为0.75~1.50。

对于想更详细的了解传热理论和计算方法的读者,建议参阅Stanford和Hill^[3]的专著。

b. 冷却系统中的传热过程

图1-1中符号C代表这样一个过程:热流体被水冷却,水本身变热,其间无任何换热损失。工业换热器由封闭在壳体内的若干根管子构成,冷却水走管内、热产品走壳内的换热器是最理想的。如果使水在壳体内循环,则这种设计方案下的水流速度较低,往往有污垢形成。管子要比壳体易于清理,因为壳体内安有用以产生湍流的挡板,所以很难把壳体内部清洗干净。另外,还要考虑使得冷却产品的压力高于水压,这样水即不会渗漏入热产品,也不致损坏设备。

图1-2示出壳体内装有一根管子的单程逆流换热器的冷却过

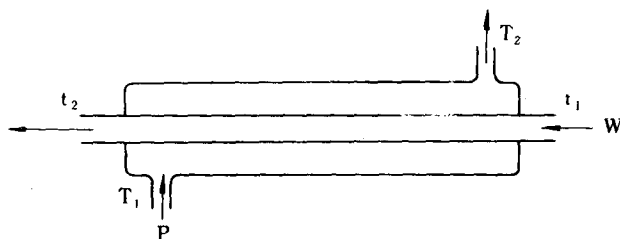


图 1 2 单程水冷换热器

P —待冷却的热产品； W —冷却水； t_1 —冷水温度；
 t_2 —热水温度； T_1 —热产品温度； T_2 —冷却后产品温度

程，该装置与李比希冷凝器相仿。 P 向 W 的传热过程可近似地用式 (1 6) 表示：

$$U = \Delta H p / \Delta t_m A \quad (1 6)$$

式中 U ——总的净有效传热系数，英热单位/ $^{\circ}\text{F} \cdot \text{时} \cdot \text{英尺}^2$ ；

ΔH —— T_1 和 T_2 下 p 的焓差，英热单位/磅；

p ——产品流量，磅/时；

A ——传热表面积，英尺 2 ；

Δt_m ——换热器两端的平均温差， $^{\circ}\text{F}$ 。

$$\Delta t_m = \frac{(T_1 - t_2) + (T_2 - t_1)}{2}$$

这里假定壳体内流体温度不断并均匀地从 T_1 降到 T_2 ，而管内的水温亦同样平稳地从 t_1 上升到 t_2 。在这种假设条件下，容许采用两端温差的平均值作为平均温差。但是，在较复杂的换热器中则需采用对数平均温差，而且，在计算多程换热器的数值时，还必须引入校正系数 $\zeta(\Delta t)_m$ ：

$$(\Delta t)_{\ln} = \frac{(\Delta t)_{\max} - (\Delta t)_{\min}}{\ln \left[\frac{(\Delta t)_{\max}}{(\Delta t)_{\min}} \right]} = \frac{(T_2 - t_1) - (T_1 - t_2)}{\ln \left[\frac{(T_2 - t_1)}{(T_1 - t_2)} \right]} \quad (1 7)$$

Jacob和Hawkins^[4]给出了对数平均温差的推导过程，Nagle^[5]介绍了用于各种换热器的计算方法。

在水冷管式换热器中，由于沉积物的集聚，或在管上生成水

垢 U 值会逐渐减小,参阅图1-2可定性地预测出这些情况对传热系数的影响。如果在管子的任何一侧形成绝热的薄垢层,则因由 P 通过绝热层传给 W 的热量少了,而使 T_2 值增大, t_2 值减少。由此, ΔH 减少,而 t_1 和 T_1 两者又都不受换热器内部条件的影响,故使 Δt_m 增大。结果,传热系数变小。

如果水流由于沉积物而减速,则 t_2 和 T_2 两值就增大。但在这种情况下, Δt_m 可能增加和 ΔH 可能减少的量均很小,故对 U 值并无很大影响。

传热系数的倒数称为“污垢热阻”,此数值乘以1000就是“污垢系数”。除特殊情况外,污垢热阻的影响是无法精确得知的,这是因为在实际的换热器中,污垢是很少均匀产生的,而且,其净效应是传热表面两侧各种条件共同影响的结果。

1-3 运行参数的相互关系

图1-1表明,有 E 量的水不断从系统中蒸发,使 V 容积的总水量减少了。为此,必须连续添加补充水 M ,以补充蒸发损失的水量。显然,由于这种过程连续地反复进行,使补充水带来的盐类在循环水中浓缩。鉴于以后将在第五章中所要讨论的原因,应确定循环水中总溶解固体的最大浓度。当达到此浓度时,就打开回水管线中的阀门,使 B 体积的水连续排到下水道。通过对比补充水中总固体浓度与循环水中的总固体浓度,就可以知道究竟浓缩了多少,这个比率称为“浓缩倍数”。必须要有足够的补充水量加入,以弥补排水或称“排污”及风吹、蒸发的损失。

a. 补充、损失和浓缩的关系

设: E ——蒸发损失水量;

B ——排污水量;

D ——风吹损失水量;

M ——补充水量;

$(TS)_m$ ——补充水中的总固体;

$(TS)_r$ ——循环水中的总固体;

C ——浓缩倍数。

在任一给定时间周期内，则有：

$$M = E + B + D \quad (1-8)$$

如若采用调整 B 值的方法使系统在预先规定的 $(TS)_r$ 值下达到平衡，并且保持这个浓度不变，则由补充水带入的固体重量等于由 B 和 D 所排除的固体重量。

于是有

$$M(TS)_m = (D + B)(TS)_r \quad (1-9)$$

$$\text{由于} \quad \frac{(TS)_r}{(TS)_m} = C \quad (1-10)$$

$$\text{因此} \quad M = (D + B) \cdot C$$

$$C = M / (D + B) = (E + B + D) / (B + D)$$

重排后得

$$CD + CB = E + B + D$$

$$CB - B = E - CD + D$$

$$(C - 1)B = E - (C - 1)D$$

或

$$B = [E - D(C - 1)] / (C - 1) \quad (1-11)$$

这样就得到用蒸发、风吹损失和浓缩倍数来表达的排污公式。遗憾的是式 (1-11) 并不是很有用的，因为 E 值和 D 值是不定的。冷却塔一般是根据这个原则设计：如果冷却幅宽为 30°F ，则 $(E + D)$ 之值约为循环水量的 3%。依此规定，每 10°F 的冷却幅宽， E 值常按循环水量的 1% 来估算。然而，用这种方法估计的 E 值，即便不是在绝大多数操作条件下，也是在多数情况下显得过大，主要是由于所传导的显热比相应估计的大。一般来说，在循环水量恒定情况下，蒸发水量、回水温度和冷却幅宽将随相对湿度的升高而下降。在相对湿度恒定情况下，蒸发水量、回水温度和冷却幅宽则将随着循环水量的增大而减小。在所有条件下，冷却幅高均保持相对恒定。

如果以 R 表示循环水量（加仑/分钟）， E 值则按下式估算：

$$E = R \times \Delta t / 1000 \quad (1-12)$$

实际上, D 可以包括在 B 内, 因为不仅风吹损失水中所含的盐份浓度与 B 中的一样, 其它方面也相类似。因此, 可有下式:

$$M = E + B = (R \times \Delta t / 1000) + B$$

设式 (1-11) 中 D 等于零, 则

$$B = E / (C - 1) \quad (1-13)$$

由此

$$\begin{aligned} M &= (R \times \Delta t / 1000) + E / (C - 1) \\ &= (R \times \Delta t / 1000) + (R \times \Delta t / 1000) / (C - 1) \\ &= (R \times \Delta t / 1000) C / (C - 1) \end{aligned} \quad (1-14)$$

b. 浓度比率的计算

我们应了解, 水系统中 B 、 E 、 D 和 M 的变化过程是连续进行的。若将这些水量均按加仑/时计, 并用小写字母表示之, 其关系则可写成:

$$m = b + e + d$$

或如上一节所述, 将 d 包括在 b 内, 则

$$m = b + e \quad (1-15)$$

现在可以来研究系统中的某一种离子, 比如说钙离子, 其浓度的变化情况, 这种离子在补充水中的浓度为 c_m 。循环水中盐份浓度的增减将取决于排污的水量。若对冷却系统进行物料衡算就可知道: 钙离子的总重量 W 在一个小时内的变化为

$$W = Vc - bc + mc_m \quad (1-16)$$

式中 V ——系统中水的总体积, 加仑;

c ——系统钙离子浓度, 磅/加仑;

c_m ——补充水中钙离子浓度, 磅/加仑;

b ——排污水量, 加仑/时;

m ——补充水量, 加仑/时。

一般说来, 冷却系统水中的盐类浓度将随蒸发而增大, 但其变化率却用排污和补充水的函数表示而不引入蒸发这一项, 这是因为蒸发很难精确求得的缘故。钙离子浓度变化的速率可用下列