

# 冷却水

## 的化学处理

[美] J. W. 麦科伊

化学工业出版社

81.1791  
214

# 冷 却 水 的 化 学 处 理

[美] J. W. 麦科伊

化工部化工设计院 译

化 学 工 业 出 版 社

本书主要介绍有关水质稳定的原理和操作技术以及水处理的一些知识。全部内容分为七章：第一章是叙述敞开式循环冷却水系统的构造和操作，并介绍了各操作变数间的数学关系；第二章是讨论各种类型的腐蚀和腐蚀抑制剂；第三章是介绍冷却水系统中水垢和污垢的形成和控制方法；第四章是介绍冷却水系统中的微生物知识和杀微生物剂的合理使用，以及如何评价杀微生物剂的效果；第五章是对水处理方案的全面评价，提出如何购置化学药品、估算成本和控制冷却水系统的方法；第六章是正常操作和事故处理、化学清洗方法以及安全措施；第七章介绍水质分析方法。书后有附录。

本书由化工部化工设计院技术室翻译，参加翻译工作的主要人员有王先进、俞云龙、朱跃强等同志。

本书可供化工及轻工、纺织、冶金、电力等工业部门从事水处理工作的工程技术人员参考。

James W McCoy

## THE CHEMICAL TREATMENT OF COOLING WATER

Chemical Publishing Company

New York 1974

### 冷却水的化学处理

化工部化工设计院 译

\*

化学工业出版社 出版

(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发行

\*

开本787 × 1092<sup>1</sup>/<sub>32</sub>印张6<sup>3</sup>/<sub>4</sub>字数149千字印数1—16,950

1979年10月北京第1版 1979年10月北京第1次印刷

书号15063·3128定价0.71元

## 前 言

近年来，保护水源和减少热污染的迫切性与日俱增，这造成了对新型冷却塔的大量需要。例如，近年的年贸易额估计超过六千万美元，而预计1980年将增至约八千万美元。与此同时，水处理用的化学药品的贸易额也有扩大，对了解冷却水处理原理的需要也随之增长。负责选择水处理方案或负责水处理管理的化学家和工程师似希望增进对冷却水处理原理的了解，本书就是为他们而编写的。

有关水处理的文献资料，和应用化学的其他大多数分支学科不一样，其内容庞杂而令人费解。要声称能熟练地掌握涉及水处理的所有学科，即化学、工程学、数学和微生物学，似是不现实的，但我相信有必要对冷却水处理作一全面详尽的叙述。本书试图就本人对此专业所知来满足这种要求。

第一章的内容是描述敞开式循环冷却水系统的构造和操作，包括在这些系统中操作变数间数学关系的推导。第二章中讨论各种类型的腐蚀和腐蚀抑制剂。第三章所叙述的是水冷却系统中密切相关的水垢和污垢这一课题。

关于冷却水的微生物学方面的问题要比水处理其他任何方面的问题更为模糊。因此，在第四章中试图向读者表明，如何合理地使用杀微生物剂，如何评价它们的效果，以及如何避免对这些昂贵化学药品的浪费。

在第五章中对一些全面的处理方案作了评价，并提出购置化学药品、估算成本和控制水系统的办法。第六章包括常

规和事故操作过程、化学清洗方法以及安全措施。最后，第七章为对冷却水系统所选用的无机物质和气体的常规化学控制测定方法；还提供了核对杀微生物剂效果用的进行活菌平皿计数法的详细步骤。

我相信没有人会对以下格言提出争议，即对一个课题如有可能定量地予以讨论，就要做到这一点。因此，在我对水处理过程的阐述中，是以物理化学的原理为基础的。而且还进一步推导出正确的方程式，来说明水处理用的化学药品的消耗、加入补充水中的无机物质的浓度，以及聚磷酸盐的水解程度。

贯穿全书所提出的具体操作条件和处理程序，是我个人的亲身经验。这些毫无例外地是我个人关于如何处理这些方案的意见，因而别的个人、组织或公司对此都是不负责任的，也不对书中的其它内容负责。再者，书中所提到的一些具体资料是为了例证原理，而不一定要成为一本具体实用的手册。由于操作条件的特殊性，环境保护方面因地制宜的一些规定，或由于设备的不足，一成不变地照搬本书所介绍的每个步骤显然是不行的。

J. W. 麦 科 伊

旧金山，1974年2月

# 目 录

## 前言

<b>第一章 敞开式循环冷却水系统的原理</b> .....	1
1. 冷却塔 .....	1
2. 影响特性的变数 .....	3
3. 操作变数之间的关系 .....	7
参考文献 .....	14
<b>第二章 腐蚀</b> .....	15
1. 腐蚀的化学 .....	15
2. 腐蚀的控制 .....	27
参考文献 .....	35
<b>第三章 水垢和污垢</b> .....	38
1. 沉淀和晶体成长 .....	39
2. 沉积作用的控制 .....	40
参考文献 .....	63
<b>第四章 微生物学</b> .....	65
1. 冷却水系统中的微生物 .....	65
2. 杀微生物剂 .....	76
3. 微生物的控制 .....	88
参考文献 .....	99
<b>第五章 化学处理</b> .....	103
1. 方法的选择 .....	103
2. 冷却水处理的实际问题 .....	118
参考文献 .....	147
<b>第六章 操作程序</b> .....	149
1. 机械操作 .....	149

2. 紧急措施	153
3. 维修	159
4. 水质污染	165
5. 安全	167
参考文献	168
<b>第七章 水质分析方法</b>	<b>170</b>
1. 无机离子	170
2. 溶解气体	188
3. 有机抑制剂	194
4. 微生物测定法	199
参考文献	205
<b>附录1. 采用牛顿近似法解聚磷酸盐方程式</b>	<b>207</b>
<b>附录2. 推荐的读物</b>	<b>208</b>

# 第一章 敞开式循环冷却水系统的原理

首先，简单地叙述一下设有冷却塔的循环冷却水系统的机械操作，以便为讨论冷却水的化学处理建立基础，并推导出这些过程的一些精确的数学表达式。为便于讨论，现假设一冷却系统，并探讨其操作所依据的某些原理。

## 1. 冷却塔

图 1-1 为一逆流式蒸发冷却塔的循环冷却系统简图，由一个或几个抽风风扇通风冷却。以  $V$  加仑的新鲜水注入此系统进行操作。给水  $S$  由水池泵经换热器  $C$ ，使某些工艺过程冷却，而水本身变热。热回水  $R$  用泵送到冷却塔的顶部，并通过一组喷嘴均匀地分布在横截面上。

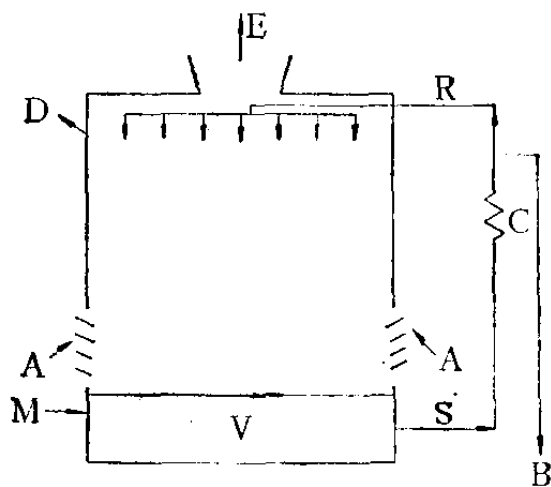


图 1-1 设有冷却塔的循环冷却系统

A—空气；B—排污；C—换热；D—风吹损失；E—蒸发；M—补充水；R—回水；S—给水；V—系统容积



冷却塔内部装有溅水装置或填料，由一排排板条交错排列而构成。水顺着板条逐排淋降，溅成水滴，淋水密度为2~4加仑/分·英尺<sup>2</sup>。这种淋水密度称为塔的“水负荷”。也可采用膜式填料，使水在填料表面上以薄膜形式与空气接触。填料由木板、纤维板、模制聚苯乙烯或石棉板制成。填料必须受湿良好，否则，水在填料上形成水流而不是水滴。

设有机械通风的冷却塔效率最高并且最经济，如图1-1所示。空气A通过设在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300~700英尺/分。

在塔内，热水与空气之间发生两种传热作用。一些液体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吸引力所必需的。这个热量约为1000英热单位/磅，是从仍处于液态的水得到的，水则因此而降温。吸收的潜热量占冷却塔中传热量的75~80%。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，使空气温度提高而水温降低。这一热量称作显热，占冷却塔中传热量的20~25%。

夹带水滴的空气和水蒸汽的气流被风扇由塔中向上排出，并通过“收水器”（一排使气流方向发生突变的挡板）水滴就从气流中分离出来，并与水一起降落入集水池。水蒸汽E和空气通过通风筒排入大气。少量液态水D被风吹出塔外。这就是所谓风吹损失。在一个设计良好的塔中，风吹损失量为循环水量的0.1~0.2%。

由于以后要逐步讨论的原因，应使B体积的水不断排出系统，并使另一M体积的新鲜水加入集水池，以使水的总体积V保持恒定。其关系式如下：

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

## 2. 影响特性的变数

### 塔中的传热

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温度之间的差。

(1)项决定于填料的结构；(2)项可调节风扇的转速来适当地控制；(3)项是(2)项以及塔高的函数；(4)项决定于气候。

湿球温度可用摇动湿度计测定。温度计的球包在用水饱和的湿布中，温度计置于合适座架上并使其在空气中旋转约2分钟。如果空气不饱和，水就从冷却球的布中蒸发，湿球温度即由温度计指示出来。空气越干燥，则湿球温度与用普通温度计测出的空气温度之间的差就越大。在100%的相对湿度下，两种温度则是相等的。

只要空气的湿球温度低于水温，水即因显热的对流传递而冷却。衡量冷却塔效率的，是它的“冷却幅高”。它是冷却塔集水池中冷水温度与大气的湿球温度之差。设计所取的冷却幅高，在很大程度上决定着冷却塔的建造费用。例如，在相同的热负荷下，5°F冷却幅高的塔的费用，就比10°F冷却幅高者高出60~70%。5°F的冷却幅高，要求的塔高也许为35~40英尺左右，而塔高为25英尺左右时就会得到10°F的冷却幅高。工业冷却塔所取的平均设计冷却幅高值为8~15°F。要想得到0°F的冷却幅高是不可能的，因为所有通过冷却塔降落的水不可能全部与新鲜的冷空气接触。

另一个衡量效率的参数是“冷却幅宽”，它是给水 S 与回水 R 之间的温差。大多数工业冷却塔的冷却幅宽为 15~30°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。后者通常在水表上指出其每分钟的加仑数。1 磅水提高 1°F 所需的热量为 1 英热单位。因此：

$$\begin{aligned} \text{热负荷(英热单位/时)} &= \text{加仑/分} \times 60 \text{分/时} \\ &\times 8.33 \text{磅/加仑} \times \Delta t^\circ\text{F} = \text{加仑/分} \times 500 \times \Delta t \quad (2) \end{aligned}$$

由水向空气的传热可用式 (3) 表示：

$$\frac{KV a}{L} = \int_{T_2}^{T_1} \frac{dT}{h' - h} \quad (3)$$

式中：K——传质系数，磅H<sub>2</sub>O/时·英尺<sup>2</sup>；

a——接触面积，英尺<sup>2</sup>/塔容积；

V——有效冷却容积，英尺<sup>3</sup>/英尺<sup>2</sup>平面面积；

L——循环水量，磅/时；

h'——水温下的饱和空气焓，英热单位/磅；

h——大气空气焓，英热单位/磅；

T<sub>1</sub>、T<sub>2</sub>——分别为回水和给水的温度。

式 (3) 表明，水被冷却，其冷却能力与水温下饱和空气焓和大气空气焓之间的差成比例。Wood 和 Bett<sup>[3]</sup> 提出了解决积分式 (3) 的一种算术方法。

冷却塔性能的另一个重要参数是 L/G，即水/气比。

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

在采用机械通风的敞开式循环系统的冷却塔中，L/G 为 0.75~1.50。

### 冷却系统中的传热

图 1-1 中 C (换热) 所描述的过程是热流体被水冷却，而水本身则被加热，无任何热交换损失。工业换热器由封闭在

壳体內的若干管子組成，冷却水走管内、热产品走壳內的换热器是令人最为满意的。如果水通过壳体而循环，由于在这种设计方案下水的流速较低，将经常产生污垢。管子要比壳体易于清洗。壳体内安有用以产生湍流的固定的内挡板，这样就使有效清洗壳体内部很困难。但也可以这样安排：使要冷却的产品的压力高于水压，这样水就不会渗漏入热产品，也不致损坏设备。

图 1-2 示出壳体内安有一根管子的单程逆流换热器的冷却过程，该装置与Liebig冷凝器相似。由 P 向 W 传热可近似地由式 (4) 表示：

$$U = \Delta H P / \Delta t_m A \quad (4)$$

式中：U——有效的总传热系数，英热单位/ $^{\circ}\text{F}\cdot\text{时}\cdot\text{英尺}^2$ ；

$\Delta H$ —— $T_1$ 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 $^2$ ；

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

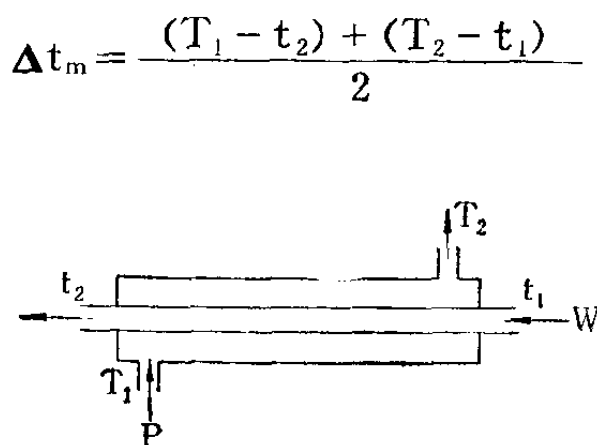


图 1-2 单程水冷却换热器

P—要冷却的热产品；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

这里假定壳体内流体温度不断地并均匀地从 $T_1$ 降到 $T_2$ ，而管内的水温从 $t_1$ 上升到 $t_2$ 。在这种假设下，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，并在计算多程换热器的数值时，还必须采用 $(\Delta t)_m$ 的校正系数。

$$(\Delta t)_{\ln} = \frac{(\Delta t)_{\max} - (\Delta t)_{\min}}{\ln \left[ \frac{(\Delta t)_{\max}}{(\Delta t)_{\min}} \right]} = \frac{(T_2 - t_1) - (T_1 - t_2)}{\ln \left[ \frac{(T_2 - t_1)}{(T_1 - t_2)} \right]} \quad (5)$$

Jacob 和 Hawkins<sup>[4]</sup>曾提出了一种对数平均温差的求导运算法，Nagle<sup>[5]</sup>介绍了各种换热器数值的计算方法。

在水冷管式换热器中，由于沉积物的聚积，或在管上生成水垢 $U$ 值可能逐渐减小。参阅图 1-2，就能定性地预测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 $P$ 向 $W$ 通过绝热层的热量少了，故使 $T_2$ 值增大， $t_2$ 值减小。这样， $\Delta H$ 下降，而因 $t_1$ 和 $T_1$ 两者都不受换热器内部条件的影响，故使 $\Delta t_m$ 增大。结果是传热系数变小了。

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， $\Delta t_m$ 可能增加和 $\Delta H$ 可能减小的只是很小量，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”。除非情况特殊，否则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，污垢很少是均匀产生的，而且最后得到的是传热表面两侧各种条件共同影响的结果。

### 3. 操作变数之间的关系

图1-1表明，有E量的水连续从系统中蒸发，使V容积的水量减少了。因此，必须连续添加补充水M，以补充蒸发损失的水量。显而易见，由于这种过程的连续进行，使补充水带来的盐类在循环水中浓缩。鉴于以后在第五章中所说明的原因，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。把补充水中总固体浓度与循环水中的总固体浓度比较一下，就可以知道究竟浓缩了多少；这个比率称为“浓缩倍数”。必须有足够的补充水量加入，以弥补排水或“排污”及风吹、蒸发的损失。

#### 补充、损失和浓缩

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)<sub>m</sub>——补充水中的总固体；

(TS)<sub>r</sub>——循环水中的总固体；

C——浓缩倍数。

这样，在任一给定时间周期内

$$M = E + B + D \quad (6)$$

当系统在预定的 (TS)<sub>r</sub> 值下达到平衡，调整B值以保持这个浓度时，则由补充水带入的固体重量应与B和D中所排除的固体重量相等。

于是 
$$M(TS)_m = (D + B)(TS)_r \quad (7)$$

同时

$$\frac{(TS)_r}{(TS)_m} = C \quad (8)$$

因此

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

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

重排后得

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

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

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

或

$$B = [E - D(C - 1)] / (C - 1) \quad (9)$$

这样就得到用蒸发，风吹损失和浓缩倍数来表达排污的式子。遗憾的是式（9）并不是很有用的，因为E值和D值是不定的。冷却塔一般是这样设计的，即在冷却幅宽为30°F时，(E + D)之值约为循环水量的3%。根据这个前提，经常估计为每10°F冷却幅宽，E值为循环水量的1%。然而，用这种方法估计的E值，如果不是在绝大多数操作条件下，那也在多数情况下显得太大，主要是由于所传导的显热比相应估计的大。一般来说，在循环水量恒定的情况下，蒸发水量、回水温度和冷却幅宽将随相对湿度的增大而下降。在相对湿度恒定的情况下，则蒸发水量、回水温度和冷却幅宽将随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），则E值的计算式为：

$$E = R \times \Delta t / 1000 \quad (10)$$

实际上，D可以包括在B内，因为风吹损失水中所含的盐类

浓度与B中的一样，其他方面也类似。因此可以写成：

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

设式(9)中的D等于零，则

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

据此

$$\begin{aligned} M &= (R \times \Delta t / 1000) + E / (C - 1) \\ &= (R \times \Delta t / 1000) + (R \times \Delta t / 1000) / (C - 1) \quad (12) \\ &= (R \times \Delta t / 1000) [C / (C - 1)] \end{aligned}$$

### 浓度比率的计算

可以看出，水系统中B、E、D和M的变化是连续进行的过程。这些水量如均以加仑/时计，则用小楷字母表示水量时可写成：

$$m = b + e + d$$

或如前节所述将d包括在b内，则

$$m = b + e \quad (13)$$

现在应恰如其分地来考虑系统中的一种离子，比如说钙离子的浓度发生什么变化，这种离子在补充水中以 $c_m$ 的浓度存在。循环水中盐类浓度的增减取决于排污的水量。如果对冷却系统作一物料平衡，就可发现钙离子的总重量W在一个小时内的变化为：

$$W = Vc - bc + mc_m \quad (14)$$

式中：V——系统中水的总体积，加仑；

c——系统中钙离子浓度，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因蒸发而增大，



但其变化却可作为排污和补充水的函数来表示，而不把很少能精确求得的蒸发这一项引入。钙离子浓度变化的速率可用下述微分方程式表示，它反映出浓度因补充水而增大并随排污而减小的确凿事实：

$$dc/dt = mc_m/V - bc/V \quad (15)$$

设  $mc_m/V$  项为常数，在任何特殊的操作条件下都是如此，则首先分离变数

$$dc = [mc_m/V - bc/V]dt$$

或

$$\frac{dc}{(mc_m/V - bc/V)} = dt \quad (16)$$

注意到左边式子的形式，可在积分表中找到：

$$\int dx/(a + bx) = (1/b) \ln(a + bx)$$

因此

$$\int_{c_0}^c \frac{dc}{[mc_m/V - bc/V]} = \frac{-1}{b/V} \ln[mc_m/V - bc/V]_{c_0}^c \quad (17)$$

由此

$$\ln \left[ \frac{mc_m/V - bc/V}{mc_m/V - bc_0/V} \right] = e^{-b(t-t_0)/V} \quad (18)$$

或

$$mc_m - bc = (mc_m - bc_0)e^{-b(t-t_0)/V} \quad (19)$$

如按对  $c$  求解排列，则式 (19) 更便于应用

$$c = mc_m/b + (c_0 - mc_m/b)e^{-b(t-t_0)/V} \quad (20)$$

式 (20) 称之为“浓度方程式”。如对此式中各量的关系作探讨，则可看到，对“大”的  $b$  来说，当  $t$  增大时则  $e^{-b(t-t_0)/V}$  接近于零，而如把  $c$  对  $t$  作图，如图 1-3 所示，