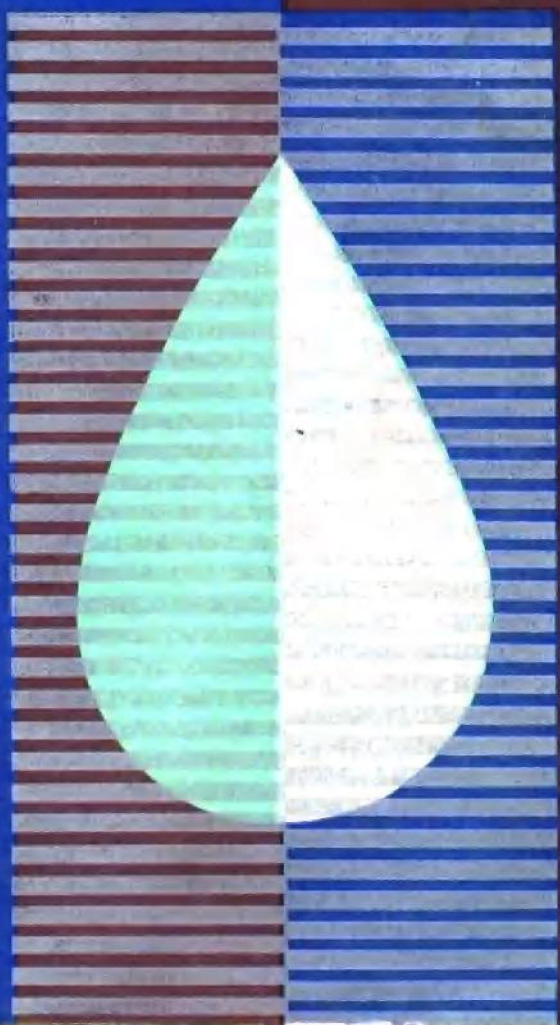


工业冷却水 处理技术

徐寿昌等编

化学工业出版社

GONG YE LENG QUE SHUI CHU LI JI SHU



GONG YE LENG QUE SHUI CHU LI JI SHU

81.194
497
C.2

工业冷却水处理技术

徐寿昌等编

31215/08

化学工业出版社

内 容 提 要

工业冷却水处理技术, 又称水质稳定技术, 主要研究和控制工业冷却水引起的腐蚀、结垢和微生物粘泥等危害。它对于节水、节能、环境保护和提高生产效率具有重要的经济意义。

本书分篇论述工业冷却水化学处理的原理和基础知识、水处理药剂、水处理工艺和测试、监控等内容。

本书可供化工、石油、轻纺、冶金、电力、交通运输等工业部门从事工业水处理的专业技术人员以及设计、科研人员参考, 也可供高等学校有关专业师生作为教学参考用书。

本书第一、四篇由吴新九、郑士忠执笔, 第三、二篇由陆柱、汪祖模执笔, 全书由郑士忠加以整理, 最后由徐寿昌修改定稿。

工业冷却水处理技术

徐寿昌 等编

责任编辑: 骆文敏

封面设计: 许 立

*

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 $850 \times 1168^{1/32}$ 印张 $14\frac{1}{8}$ 字数371千字印数1—13,870

1984年8月北京第1版1984年8月北京第1次印刷

统一书号15063·3591定价2.20元

前 言

水资源是发展国民经济的重要资源之一。我国许多地区的淡水资源并不丰富，有些重要工业基地已存在水源不足的问题。有些地区对有限的水资源使用不当或任意浪费，或者对工业污水未加妥善处理，即排放出去，严重污染了天然水域，致使水资源问题更为突出。如不及早采取合理用水和节约用水的有效措施，势必影响四个现代化的进程。

工业用水总水量中，冷却水占很大比重，特别是某些石油化工企业和大型化工企业，几乎占总用水量的80~90%。长期以来，我国许多企业习惯使用直流冷却水且往往又不回收利用，不仅大量浪费水资源，而且使换热设备严重腐蚀、结垢和大量污泥沉积，降低了换热效率造成了检修频繁，设备使用寿命缩短，浪费钢材，甚至因设备腐蚀穿孔泄漏，威胁生产的安全运行。因此，合理使用工业冷却水，由直流冷却水改为循环冷却水，用化学处理方法控制和改善水质，实行高浓缩倍数运行和提高水处理技术水平，是许多工厂迫切需要解决的问题。实践证明，这样做，不仅是节约大量工业用水的根本途径，而且是防止设备腐蚀结垢、延长设备使用寿命、提高生产效率的一项重要措施。

近年来，先进工业国家在工业冷却水处理技术上发展得很快。随着大型化肥和石油化工企业的引进，我国从1974年开始也重视了这项技术，在化学工业部领导下，有关方面作了大量的工作，使我国的工业水处理技术无论在控制技术，水处理药剂开发，监测方法以及基础理论研究等方面都取得了不少成果。冷却水处理技术的发展，促进了循环冷却水的推广和应用，在合理用水、节约用水和节约能源方面作出了贡献。

冷却水处理技术是一门新兴的綜合性的技术学科，目前参考

书刊又比较少，编写和出版系统介绍水处理技术方面的书籍，将有助于我国水处理工作的发展。编者在参加水处理技术研究工作的过程中得到有关方面的鼓励和帮助，为了相互交流，因此将工作中的认识和体会并结合有关资料编写成书，以供水处理工作者参考。但由于这门技术涉及的学科比较多，限于编者水平，且仓卒成书，错误和不妥之处敬希读者批评指正。

编者于上海华东化工学院1982.11.

. 38257

目 录

绪论	1
----------	---

第一篇 基础知识

第一章 水中的杂质	13
-----------------	----

第一节 杂质的来源和类别	13
--------------------	----

一、水的良好溶解性能	13
------------------	----

二、盐类的溶解度	14
----------------	----

三、杂质的来源和类别	15
------------------	----

第二节 水中的溶解气体	17
-------------------	----

一、氧	18
-----------	----

二、二氧化碳	20
--------------	----

三、氮	22
-----------	----

四、二氧化硫	24
--------------	----

五、硫化氢	24
-------------	----

第三节 盐度或总溶固含量	25
--------------------	----

一、溶解离子含量的几种表示方法	26
-----------------------	----

二、总溶固含量和电导率	27
-------------------	----

第四节 水中的阳离子	29
------------------	----

一、钠离子和钾离子	29
-----------------	----

二、硬度（钙离子和镁离子）	30
---------------------	----

三、铁和锰	32
-------------	----

四、铜离子	34
-------------	----

五、铝离子	35
-------------	----

六、锌离子	36
-------------	----

第五节 水中的阴离子	37
------------------	----

一、碱度	37
------------	----

二、氯离子	40
-------------	----

三、硫酸根离子	43
---------------	----

四、磷酸根离子	44
第六节 水中的胶体、悬浮物和有机物	44
一、浊度	46
二、油污含量	48
三、二氧化硅	48
第七节 微生物	50
一、藻类	50
二、真菌	51
三、细菌	52
第八节 水质表	54
第二章 运行过程中水质的变化和控制指标	57
第一节 预处理过程	57
一、混凝（澄清）过程	57
二、粘土胶体的稳定性	59
三、粘土胶体的脱稳（去稳定作用）	61
四、铝盐和铁盐的水解混凝	65
五、石灰法混凝和软化	67
六、常用混凝剂投加后对水质的影响	69
第二节 冷却塔运行中盐度的变化	70
一、浓缩倍数	70
二、补充水量、排污水量与浓缩倍数的关系	72
三、盐度变化与时间的关系	73
四、药剂浓度与时间的关系	76
第三节 冷却塔运行中浊度的变化	77
一、空气引入的灰尘量	77
二、旁滤	77
第四节 循环水的水质控制指标	79
第三章 污垢、沉积物	82
第一节 污垢的分类、来源和危害	82
一、污垢的分类和特性	82
二、污垢的来源	86
三、污垢的危害	87
第二节 污垢的形成过程和影响因素	87

一、污垢的形成过程	87
二、影响因素	89
第三节 饱和指数	92
一、饱和pH(pH_s)的意义	92
二、临界pH(pH_c)的意义	97
三、微溶盐类的结晶过程	99
四、饱和指数和结垢控制	101
第四节 污垢热阻	101
一、传热系数	101
二、污垢热阻	104
三、污垢热阻与传热面积的关系	106
第四章 腐蚀	108
第一节 腐蚀的电化学本性	108
一、腐蚀电化学	108
二、金属腐蚀倾向的判断	114
三、腐蚀电池	116
第二节 腐蚀速度和极化作用	125
一、电化学反应速度和极化作用	125
二、腐蚀体系的极化作用	130
三、极化作用产生的原因	134
四、极化作用对腐蚀速度的影响	137
第三节 钝化作用	141
一、铁的钝化	141
二、根据钝化原理的防腐方法	146
第四节 冷却水中常见的腐蚀类型	147
一、碳钢在水中的全面腐蚀——溶解氧腐蚀	148
二、电偶腐蚀	156
三、缝隙腐蚀	161
四、点腐蚀——活化钝化腐蚀电池	166
五、应力腐蚀开裂 (SCC)	171
六、磨蚀和空化作用	175
七、氢危害	177
八、微生物腐蚀	178

第二篇 水处理剂

第一章 概述	184
第一节 水处理剂的演变	184
第二节 水处理剂发展的方向	185
第三节 有机水处理剂结构与性能改进的研究	187
第四节 多种作用的有机水处理剂的研究	189
第二章 缓蚀剂	192
第一节 命名和分类	192
第二节 铬酸盐	194
第三节 聚合磷酸盐	196
一、聚合磷酸盐的缓蚀机理	198
二、影响聚磷酸盐缓蚀效果的因素	201
三、聚磷酸盐的水解或降解	205
第四节 钼酸盐	207
第五节 硅酸盐	210
第六节 有机胺类	211
一、有机胺类的性质	213
二、有机胺类的制备	214
三、有机胺类缓蚀剂的应用和缓蚀机理	217
第三章 含磷有机缓蚀阻垢剂	221
第一节 分类和命名	221
第二节 有机磷酸酯	222
一、有机磷酸酯的性能和合成	223
二、有机磷酸酯的缓蚀阻垢机理	227
第三节 有机多元磷酸	227
一、定义与分类	227
二、有机多元磷酸的制备	228
三、化学性能	232
第四节 有机多元磷酸盐的缓蚀、阻垢机理讨论	239
第五节 有机多元磷酸盐在水处理及其它方面的应用	243
第四章 阻垢剂	247
第一节 分类和命名	247

第二节 阴离子型聚羧酸阻垢剂的性质和制备	248
一、阴离子型的一般性质	248
二、聚丙烯酸	252
三、聚甲基丙烯酸	253
四、聚马来酸酐和水解聚马来酸酐	254
五、共聚化合物	257
第三节 中性型阻垢剂	258
第四节 阳离子型阻垢剂	259
一、聚马来酸与胺类的反应产物	259
二、季铵盐类型的阳离子絮凝剂	260
第五节 阴离子型阻垢剂的阻垢机理	260
一、凝聚与随后的分散作用	260
二、晶格歪曲理论	263
三、再生自解脱膜假说	264
第五章 其他类型的有机缓蚀阻垢剂	265
第一节 抑制铜腐蚀的缓蚀剂	265
一、巯基苯骈噻唑	265
二、苯骈三氮唑	267
第二节 淀粉、丹宁和木质素	268
一、淀粉	268
二、丹宁	269
三、木质素	271
第三节 葡萄糖酸钠	272
一、葡萄糖酸钠作为水处理剂使用的特点	273
二、葡萄糖酸钠的制备	274
第四节 芳香族羧酸	275
第六章 杀生剂	277
第一节 分类	277
第二节 氧化型杀生剂	279
一、氯	279
二、二氧化氯	281
第三节 非氧化型杀生剂	283
一、氯酚类杀生剂	283

二、季铵盐类杀生剂	286
三、二硫氰基甲烷 (二硫氰酸甲酯)MT	290
四、大蒜素	292
五、 α -甲胺基甲酸萘酯 (西维因)	293
六、烯醛类化合物	294
七、重金属盐	295
八、四氯苯二甲腈 (百菌清) 和二溴氮川丙酰胺	296
九、含硫的杀生剂	296
第四节 污泥剥离剂	297
一、松香胺	297
二、两性表面活性剂	298
第五节 杀生剂的选择	299
第七章 水处理助剂	302
第一节 助剂和表面活性剂	302
一、什么是表面活性剂	303
二、表面活性剂的分子结构特点和分类	304
三、溶液表面上的吸附	305
四、润湿作用	307
五、乳化作用	308
六、起泡作用	309
第二节 加溶作用和分散凝聚作用	310
一、加溶作用与凝聚作用	310
二、表面活性剂的选择因素	311
第三节 作为缓蚀剂使用的整合型表面活性剂	312
一、整合物作为缓蚀剂	313
二、表面活性剂作为缓蚀剂	315
第四节 肌氨酸的 N-酰化衍生物	318
一、缓蚀机理	318
二、肌氨酸的 N-酰化衍生物的合成	321
三、N-酰化肌氨酸型缓蚀剂的缓蚀效果及应用	321

第三篇 水处理技术

第一章 清洗	326
---------------------	-----

第一节 清洗目的和方法	326
一、清洗目的	326
二、清洗方法	327
第二节 清洗剂及清洗原理	333
一、清洗剂	333
二、清洗原理	334
第三节 清洗操作与控制	335
一、单台设备的酸洗	335
二、系统不停车清洗	336
第二章 预膜	340
第一节 预膜目的和预膜剂	340
一、预膜目的	340
二、预膜剂	340
第二节 影响预膜的因素	343
一、钙离子含量	343
二、pH值	343
三、浊度	344
四、其它离子的影响	344
第三节 预膜过程的操作与控制	345
一、pH和加酸量的控制	345
二、腐蚀的监控	345
三、膜的检测与鉴定	347
第三章 日常处理	349
第一节 日常处理的操作控制	349
一、碳酸钙饱和指数	349
二、磷酸钙饱和指数	351
三、pH值	353
四、总磷	353
五、浓缩倍数	354
六、余氯	355
第二节 日常处理效果的检测	356
一、挂片法	356
二、电化学测试	357

三、试验性热交换器	357
四、热交换器沉积物的组成分析	357
五、局部腐蚀的测试	359
第四章 操作方法	360
第一节 高磷酸盐-低pH法	360
第二节 低磷酸盐-高pH法	362
第三节 影响聚合磷酸盐操作效果的因素	365
一、两价金属离子	365
二、溶解氧	367
三、流速	367
第四节 酸化法与碱化法的比较	369
第五节 水质处理的复合配方	370

第四篇 测试方法

第一章 测试方法的特点和分类	372
第一节 测试方法的特点和发展过程	372
第二节 测试方法分类	374
第二章 腐蚀测试	375
第一节 腐蚀测试结果的评定	375
一、腐蚀率表示方法	375
二、腐蚀率随时间的变化	377
三、点蚀深度表示法及其测量	378
第二节 挂片测试	380
一、试样制备	381
二、测试介质的控制条件	384
三、失重法测腐蚀率	387
四、试样的清洗	391
五、记录和报告	393
第三节 电化学测试方法	394
一、实测极化曲线的测量原理	394
二、线性极化法	401
第三章 污垢测试	406
第一节 污垢程度的表示方法	406

一、重量表示法	406
二、剩余硬度表示法	406
三、厚度表示法	406
四、污垢热阻表示法	407
五、温差表示法	407
第二节 无传热面的结垢测试	408
一、EDTA滴定剩余硬度法——静态法	408
二、浊度测定法	408
第三节 有传热面的动态测试装置	410
一、动态快速阻垢测试装置	410
二、动态污垢监测装置	411
第四章 综合测试方法和现场监测	418
第一节 动态模拟试验	418
一、测试流程	418
二、模拟换热器的计算	418
三、测试方法和内容	423
四、极限污垢热阻	425
第二节 中型试验	427
第三节 几种常用测试方法对比	431
第四节 现场监测	432
一、现场监测的重要性	432
二、利用垢层分析来检测控制效果	433
三、现场监测	435
参考资料	437

绪 论

一、冷却水

人类日常生活离不开水，工业生产也同样离不开水。随着工业生产的发展，用水量越来越大，很多地区已经出现供水不足的现象，因此合理和节约用水已经成为发展工业生产中的一个重要问题。

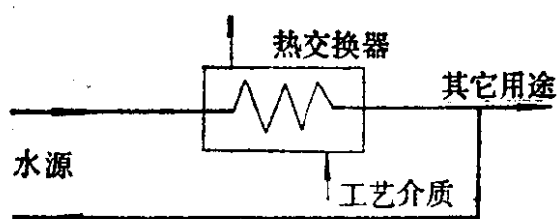
工业用水主要包括锅炉用水、工艺用水、清洗用水和冷却用水等。其中用水量最大的是冷却用水，约占工业用水量的百分之九十以上。不同的工业系统和不同用途对水质的要求是不同的，但各工业部门使用的冷却水对水质的要求基本上是一致的，这就使得冷却水的水质控制在近年来作为一门应用技术获得了迅速的发展。在工厂中，冷却水主要用来冷凝蒸汽，冷却产品或设备，如果冷却效果差，就会影响生产效率，使产品的收率和产品的质量下降，甚至于会造成生产事故。

水是比较理想的冷却介质。因为水的存在很普遍，和其它液体相比，水的热容或比热较大，水的汽化潜热（蒸发潜热）和熔化潜热也很高。比热是单位质量的水温度升高一度时所吸收的热量。常用的单位是卡/克·度（摄氏）或英热单位（B. T. U.）/磅·度（华氏）。用这两个单位表示水的比热时，其数值是相同的。热容大或比热大的物质升高温度时需要吸收大量的热量，而本身温度并不明显升高，因此水具有良好的贮热性能。潜热是物态发生转变时所吸收或放出的热量。一克分子水蒸发成为一克分子蒸汽需要吸收近一万卡的热量，因此水蒸发时能吸收大量的热量，从而使水温下降，这种依靠水份蒸发带走热量的过程称为蒸发散热。

和水一样，空气也是一种常用的冷却介质。水和空气的导热

性能都很差，在 0°C 时，水的导热系数是 0.49 千卡/米·小时· $^{\circ}\text{C}$ ，空气的导热系数是 0.021 千卡/米·小时· $^{\circ}\text{C}$ ，但水与空气相比，水的导热系数要比空气高 24 倍左右。因此，当冷却效果相同时，用水冷却比用空气冷却的设备要小得多。大型工业企业和用水量大的工厂一般都采用水冷却。常用的水冷系统可以分成三类，即直流系统、密闭系统和敞开蒸发系统，后两种冷却水都是循环使用的，故又称为循环冷却水系统。

直流系统是最简单的冷却系统，早期的工厂都采用这种直流冷却系统。图一是直流冷却系统的示意图。它的特点是设备简单，操作方便，冷却水经一次使用后（变成了热水）即直接排放出来，故又称为直流水。排放出来的热水一般仍流回水源，因而用水量很大，不易进行水质控制，如果要对直流水进行处理，投加药剂的量很大，其费用是十分昂贵的。



图一 直流冷却系统

密闭系统是用冷却水来冷却移走工艺介质或换热设备所散发的热量。在冷却过程中，冷却水温度升高而成为热水，再用空气来冷却热水，冷却后的水是循环使用的，故又称为

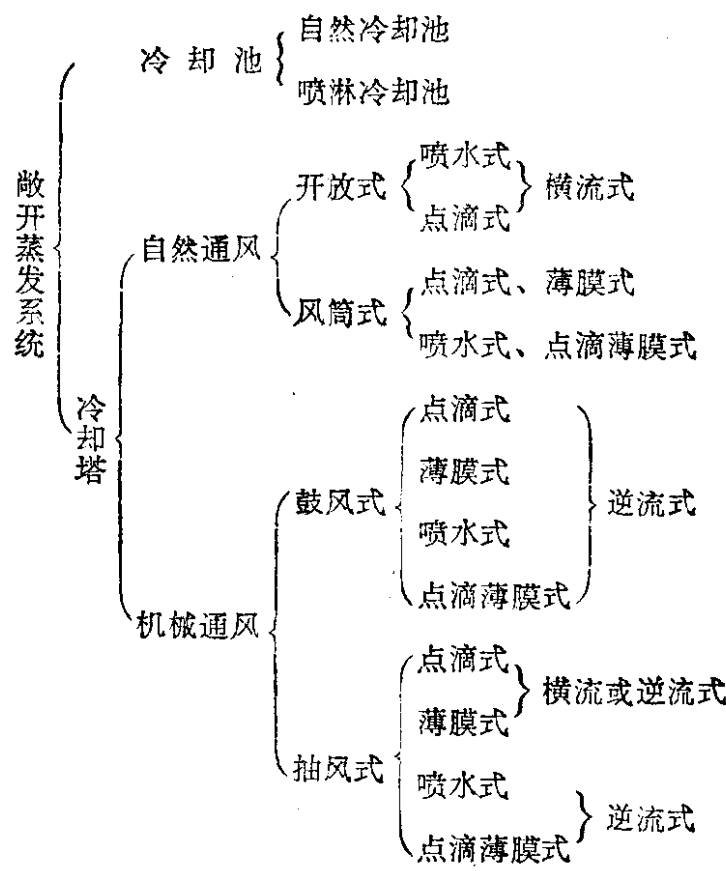
密闭循环冷却水。一个密闭系统由两部分组成：一部分是循环水的密闭体系；另一部分是对循环水进行冷却的散热片或热交换器。如汽车发动机冷却系统是典型的密闭系统。发动机散出的热量传给冷却水，使水温升高成为热水，热水则通过散热片冷却后再循环使用。密闭系统基本上不消耗水，用水量小，可使用去离子水，因而冷却系统的处理方法比较简单，维护也方便，但由于使用空气冷却，设备投资费用较大。密闭系统一般只在散热量较小或特殊要求的工业系统中采用，如内燃机车、核反应堆等。

敞开蒸发系统是目前应用最广、类型最多的一种冷却系统。它也是以水冷却移走工艺介质或换热设备所散发的热量，然后利

用热水和空气直接接触时将一部分热水蒸发出去，而使大部分热水得到冷却后，再循环使用。因此，这样的系统也称敞开循环冷却水系统。根据热水和空气接触方法的不同，可以分成很多类型。敞开循环冷却水系统的分类见表一。

自然冷却池是最早使用的一种冷却系统。它是利用自然蒸发、辐射和对流使已吸收热量的水冷却到合适温度再循环使用。它的特点是冷却过程缓慢，因此需要很大的贮水量和占地面积。在冷却池上增加喷淋装置可以增大水和空气的接触面积，加速蒸发散热，从而提高冷却速度。喷淋冷却池可减少占地面积，但增加了水中杂质含量，操作控制也较困难。

表一 敞开蒸发系统的分类



冷却塔是一种塔式构筑物、热水和空气在塔内进行热交换，可以控制空气的流量来加强空气与水的对流作用而提高冷却效果。冷却塔具有水量损失小，占地面积小和冷却效果好的特点，