

再生水水质对冷却水系统结垢的影响研究

Effect of Reclaimed Water Quality on Scale Deposit in Cooling Water Circulation System

王绍华¹, 赵庆良², 任艳琴³

(1.天津市市政工程设计研究院 天津 300172);

(2.哈尔滨工业大学市政环境工程学院 哈尔滨 150090);(3.天津公用事业设计研究所 天津 300100)

摘要 通过单因素实验和正交实验,考察了再生水回用过程中,水质对回用系统结垢的影响。结果表明,Ca²⁺、HCO₃⁻、PO₄³⁻和温度是导致冷却水系统结垢的4个最重要因素,NH₄⁺-N对冷却水系统结垢表现出一定的抑制作用。

关键词 再生水 循环冷却水 结垢

Abstract Through the single factor tests and orthogonal tests, a study was performed to investigate into the effect of reclaimed water quality on scale deposit in circulation cooling water. The results demonstrated that Ca²⁺, HCO₃⁻, PO₄³⁻ and temperature were the most important factors resulted in scale deposit, while NH₄⁺-N could restrain it.

Key words Reclaimed Water Circulation Cooling Water Scale Deposit

在工业用水中,冷却用水占总用水量的70%~80%,将城市污水再生回用作工业冷却水可以节约大量的水资源,对解决我国目前水资源危机意义重大^[1]。

在污水再生回用的过程中,再生水的水质直接影响着回用的效果。由其引起的结垢^[2]问题严重的威胁着回用水系统的安全。污垢十分容易沉积在传热面上,影响传热的正常进行,使换热器的效率下降,消耗浪费能源^[3],严重时甚至会使换热器堵塞,系统阻力增大,水泵和冷却塔效率下降,使得生产耗能增加。污垢还会间接引起腐蚀和微生物的滋生^[4],使得金属材料发生局部腐蚀,严重的会造成非正常停产^[5]。因此,对再生水中影响循环冷却水系统结垢的因素进行分析研究对保证系统的安全合理运行,有着重要的理论指导意义。

1 实验材料和方法

1.1 单因素影响实验

冷却水结垢实验采用碳酸钙沉积法,以ATMP作为阻垢剂,静态实验投加量20 mg/L,实验条件见表1。

表1 阻垢实验条件 mg·L⁻¹

实验温度 /℃	Ca ²⁺ 浓度	HCO ₃ ⁻ 浓度	实验时间 /h
80 ± 1	240	732	10

冷却水阻垢率可采用下式进行计算:

$$\eta = \frac{\rho_2 - \rho_1}{0.240 - \rho_1} \times 100\%$$

式中:

ρ_1 —加入影响因素的试液试验后的钙离子浓度,mg/L;

ρ_2 —空白试液试验后的钙离子浓度,mg/L;

收稿日期:2010-07-10

基金项目:国家重点基础研究发展规划基金项目(2004CB418505)资助。

作者简介:王绍华(1981-),男,工程师。研究方向:再生水利用模式与风险评价体系研究。

0.240—实验前配制好的试液中钙离子浓度, mg/L。

1.2 正交实验

针对再生水中对冷却水系统结垢的影响因素

表2 阻垢实验因素水平

mg·L⁻¹

水平	Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	COD	温度/℃
K ₁	10	40	5	5	20	10	40
K ₂	20	60	10	10	40	20	50
K ₃	40	80	20	20	60	40	60
K ₄	60	120	40	40	80	60	70

2 结果与讨论

2.1 单因素对冷却水系统的影响

2.1.1 Ca²⁺对冷却水系统结垢的影响 Ca²⁺对冷却水系统结垢的影响见图1。

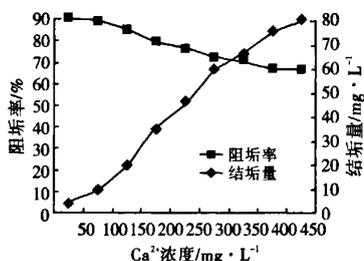
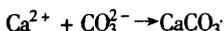


图1 Ca²⁺对冷却水系统结垢的影响

由图1可见,随着Ca²⁺浓度的增加冷却水的结垢量不断增大,阻垢剂的阻垢率相应降低。Ca²⁺和HCO₃⁻在水中主要存在两种反应:



实验中,HCO₃⁻浓度保持恒定,当Ca²⁺浓度较小时,由于其反应消耗掉的CO₃²⁻的量较低,使得HCO₃⁻水解反应右移的趋势不大,在水中主要以HCO₃⁻形式存在,因此,生成的污垢量较少;当Ca²⁺浓度增大,消耗的CO₃²⁻的量也逐渐增大,水解反应平衡右移越多,因此生成的污垢量也越大。

当[Ca²⁺/HCO₃⁻] > 0.55时,使得HCO₃⁻水解反应呈现出不足的倾向,使得CO₃²⁻供应不足,抑制了结垢反应的发生,结垢量增速有所放缓。由此可知,当Ca²⁺/HCO₃⁻的值过高时,HCO₃⁻将逐渐取代Ca²⁺控制反应节奏。

的分析,共选出7种影响因素进行正交实验。以ATMP为阻垢剂,投加量50 mg/L。各因素及其水平见表2。

2.1.2 碱度对冷却水系统结垢的影响 碱度对冷却水系统结垢的影响见图2。

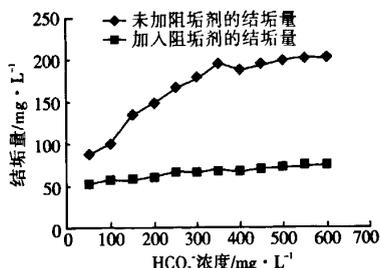


图2 碱度对冷却水系统结垢的影响

由图2可见,未加阻垢剂时,随着HCO₃⁻浓度的增大,冷却水的结垢量增加较快,而加入阻垢剂之后,随着HCO₃⁻浓度的增大,冷却水结垢量增加变得十分缓慢,而且,随着HCO₃⁻浓度的增加,二者的差距越来越大。这主要是因为,未加阻垢剂时,由于Ca²⁺的量足够大,因此,HCO₃⁻浓度的变化直接影响了结垢量的大小。加入阻垢剂之后,由于ATMP与水中的Ca²⁺大量形成螯合物,使得水中能和CO₃²⁻反应的Ca²⁺浓度降低,从而抑制了沉淀物的生成量,起到了阻垢的作用。

2.1.3 NH₄⁺-N对冷却水系统结垢的影响 NH₄⁺-N对冷却水系统结垢的影响见图3。

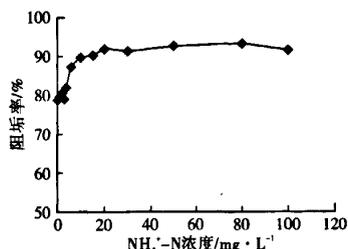
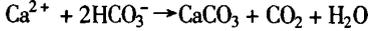


图3 NH₄⁺-N对冷却水系统结垢的影响

由图3可见,冷却水系统的阻垢率随着 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度的增加而增大,这说明,冷却水系统中的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 对其结垢趋势有较强的抑制作用。这是因为 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的硝化反应,消耗了水中的 HCO_3^- , 使得:



反应平衡左移,从而获得阻垢的效果,随着 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度的增加,消耗的 HCO_3^- 的量也增大,使得溶液结垢趋势得到进一步的抑制,宏观表现为阻垢率的增加。

2.1.4 有机物对冷却水系统结垢的影响 有机物对冷却水系统结垢的影响见图4。

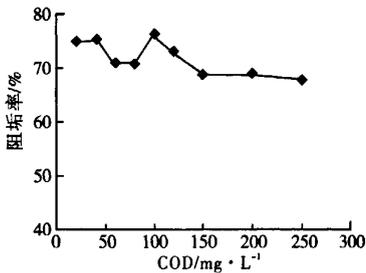


图4 有机物对冷却水系统结垢的影响

由图4可见,有机物对冷却水系统结垢的影响较小,当COD指标高达250 mg/L时,冷却水系统的阻垢率仍能维持在70%左右的水平。对于有机物对阻垢率的影响机理,目前还没有明确的阐述,有文献提出是由于有机物起到了类似于桥联作用的机理,使得 CaCO_3 结晶析出更容易。

2.1.5 PO_4^{3-} 对冷却水系统结垢的影响 PO_4^{3-} 对冷却水系统结垢的影响见图5。

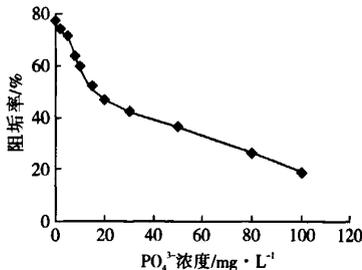
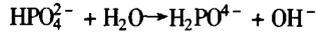
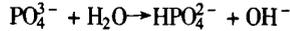


图5 PO_4^{3-} 对冷却水系统结垢的影响

由图5可见,随着 PO_4^{3-} 投加量的增加,循环冷却水系统的阻垢率随着下降。由于 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3$ 的溶度积常数为 2.0×10^{-29} , 远小于 CaCO_3 的 4.8×10^{-9} , 因此,当冷却水系统中存在 PO_4^{3-} 时, Ca^{2+} 优先和 PO_4^{3-} 生成 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3$ 沉淀。

PO_4^{3-} 在水中存在着水解反应,反应共分两级:



当溶液中 PO_4^{3-} 浓度较小时,其水解程度较小,大部分以 PO_4^{3-} 的形式存在,因此,冷却水的阻垢率下降较快,当溶液中 PO_4^{3-} 浓度较大时,由于水解反应的存在,一部分转化为 HPO_4^{2-} 和 H_2PO_4^- , 使得与 Ca^{2+} 反应的 PO_4^{3-} 减少,阻垢率降幅减小。另一方面,由于随着 PO_4^{3-} 浓度的增大,生成的 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉淀也越多,水中可供使用的 Ca^{2+} 也就越少,这也是影响阻垢率降幅趋小的因素之一。由上可知,少量的 PO_4^{3-} 也可引起较多的沉淀,应严格控制水中 PO_4^{3-} 的含量。

2.1.6 SO_4^{2-} 对冷却水系统结垢的影响 SO_4^{2-} 对冷却水系统结垢的影响见图6。

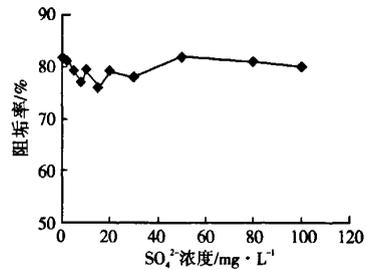


图6 SO_4^{2-} 对冷却水系统结垢的影响

由图6可见,冷却水的阻垢率基本稳定在76%~83%之间的区域,这说明 SO_4^{2-} 浓度的变化对冷却水的结垢趋势并未产生什么影响。保持 Ca^{2+} 浓度不变,在不加 HCO_3^- 的条件下,改变 SO_4^{2-} 的浓度分别为50、100、200、300 mg/L,实验未见有沉淀生成。离子色谱检验试验前后水中 SO_4^{2-} 也发现其浓度并未见少,由于 CaSO_4 的溶度积常数为 6×10^{-5} , 而水溶液中 Ca^{2+} 浓度为240 mg/L, 换算成 SO_4^{2-} 理论的结垢浓度应该为960 mg/L, 由此可知,实验中的 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 远未达到生成沉淀所需要的浓度,故无沉淀生成。之前实验产生的污垢主要是由水中的 HCO_3^- 水解生成的 CO_3^{2-} 与 Ca^{2+} 生成的。

2.1.7 温度对冷却水系统结垢的影响 温度对冷却水系统结垢的影响见图7。

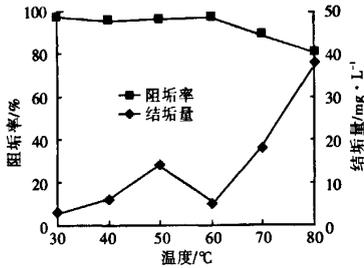


图7 温度对冷却水系统结垢的影响

由图7可见,随温度的增加冷却水结垢量逐渐增大。当温度较低时,结垢量和阻垢率随温度的变化较小;当温度大于60℃后,随温度的增加,结垢量迅速增大,而阻垢率降幅也开始增大。这

是因为温度的变化影响了CaCO₃的介稳区的宽度。使水中的Ca²⁺和CO₃²⁻达到过饱和而析出晶体。当水温较低时, CaCO₃的介稳区较宽, Ca²⁺和CO₃²⁻生成沉淀所需要的浓度较大;当温度升高时,离子的活化能和扩散速度增大,使得结晶核碰撞的机会增多,使得CaCO₃的介稳区变窄,生成沉淀所需的浓度降低,结晶速度加快,生成的沉淀增多。由图7可知,系统的温度宜控制在60℃以下。

2.2 正交实验分析

正交实验所采用的实验条件与单因素影响分析实验相同,其实验结果与直观分析见表3。

表3 阻垢实验结果与直观分析

mg·L⁻¹

水平	Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	COD	温度/°C
K ₁	5.23	5.73	8.15	4.23	6.93	4.84	4.84
K ₂	4.50	6.71	9.55	5.72	4.95	6.26	4.96
K ₃	7.40	4.66	4.37	5.67	6.61	7.01	7.27
K ₄	8.51	8.54	3.57	10.02	7.15	7.50	8.57
R	4.01	3.88	5.98	5.79	2.21	2.65	3.73

由表3可以看出,除NH₄⁺对冷却水结垢表现为抑制作用之外,其他因素对冷却水结垢都表现为促进作用,这与单因素影响分析的结果是吻合的。各影响因素按极差由大到小的排列顺序依次为:NH₄⁺ > PO₄³⁻ > Ca²⁺ > HCO₃⁻ > 温度 > 有机物 > SO₄²⁻。可以看出, NH₄⁺和PO₄³⁻是影响冷却水结垢的两个最重要的因素,二者的极差值分别为5.98和5.79。另外, Ca²⁺、HCO₃⁻和温度的极差值分别为4.01、3.88和3.73,也是影响冷却水结垢的重要因素。有机物和SO₄²⁻的极差较小,分别为2.65和2.21,这也和单因素影响实验得出的结论是一致的。

3 结论

(1) NH₄⁺和PO₄³⁻是影响冷却水结垢的两个最重要的因素。NH₄⁺对冷却水结垢表现为抑制作用, PO₄³⁻对冷却水结垢表现为促进作用。

(2) Ca²⁺、HCO₃⁻和温度也是影响冷却水结垢的主要因素。系统的温度宜控制在60℃以下。

(3) 有机物和SO₄²⁻对冷却水结垢的影响较小。

参考文献

- [1] 武红霞,刘裕明. 氨氮对城市污水回用于循环冷却水系统的影响[J]. 工业水处理, 2004, 24(10): 30-32.
- [2] Wijesinghe Bandupala, Kaye RalPh B. Fell Cirstoph er Joseoph D. Reuse of treated sewage effluent for cooling water makeup: a feasibility study and a pilot plant study[J]. Wat Sci Tech, 1996, 33: 363-369.
- [3] Sheldon W, Dean J R, Glem T. Inhibitor type[J]. Material Performance, 1981, 20(12): 47-51.
- [4] 周本省. 循环冷却水系统中微生物引起的腐蚀和粘泥的控制[J]. 腐蚀与防护, 2002, 23(7): 301-304.
- [5] Fernandes A M. Effect of Glutaraldehyde on the Adsorption of Sulfate-reducing Bacteria to Stainless Steel Surfaces[J]. International Biodeterioration and Biodegradation, 1996, 37(1): 116-118.