

# 新型捕垢器处理工业循环水质的 实验研究与工业应用

王晓红<sup>1\*</sup>, 朱建清<sup>2</sup>, 王少毅<sup>1</sup>, 李 豫<sup>1</sup>, 雷洁香<sup>1</sup>, 李雪丽<sup>1</sup>, 曹峰瑞<sup>1</sup>

(1. 青岛科技大学化工学院, 山东 青岛 266042;

2. 青岛沃尔特节能工程技术有限公司, 山东 青岛 266042)

**摘要:**介绍了一种新型捕垢器在循环冷却水处理领域的应用。在分析该捕垢器工作原理的基础上,通过中试实验,对利用捕垢器处理后水质的电导率、硬度及 pH 等参数变化进行详细分析与总结,结果表明,该新型捕垢器具有明显的去垢、灭藻、杀菌、防腐、降氯等功效,具有很好的工业应用前景。

**关键词:**循环水质处理;新型捕垢器;实验研究

**中图分类号:**TQ021.8

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2015)11-0148-04

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2015.11.037

## A new scale precipitator to dispose industrial circulating water

WANG Xiao-hong<sup>1\*</sup>, ZHU Jian-qing<sup>2</sup>, WANG Shao-yi<sup>1</sup>, LI Yu<sup>1</sup>, LEI Jie-xiang<sup>1</sup>,  
LI Xue-li<sup>1</sup>, CAO Feng-rui<sup>1</sup>

(1. College of Chemical Technology, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China;

2. Qingdao Water Energy Engineering Technology Co., Ltd., Qingdao 266042, China)

**Abstract:** A new scale precipitator and its application in treatment of circulating cooling water are introduced. Based on the analysis of operating principle of the scale precipitator, the conductivity, hardness, pH of the treated water, and so on, are analyzed and summarized in detail through pilot test. The result indicates that the new scale precipitator has obvious effects in antisludge, descaling sterilization, algae removal, chlorine reduction, anticorrosion and anti-bacterium. It has a promising prospect in industrial applications.

**Key words:** circulating water treatment; new scale precipitator; experiment study

近年来,国内外开展了大量对循环冷却水水质处理的研究,Leonard等<sup>[1]</sup>提出了利用射频电场去除换热器壁面上的CaCO<sub>3</sub>结垢的新技术,研究表明,射频电场在不同电压和频率下除垢效果显著。Young等<sup>[2]</sup>研究了基于感应电场的脉冲动力系统,将换热器壁上的CaCO<sub>3</sub>沉淀转变为疏松的自体沉淀类型,从而很容易被去除。Tijing等<sup>[3]</sup>研究利用浸入水中平行石墨电极板产生的振荡电场减少换热器壁面的矿物结垢。Quan等<sup>[4]</sup>采用低压电解防污技术,实验测试了多种水质处理前后的硬度、碱度、电导率和pH,并发现大量结垢沉积物出现在靠近电阴极或在测试液体中的处理单元内表面,但没有沉积在热交换器表面,说明阻垢效果好。张安龙等<sup>[5]</sup>结合具体监测数据阐述了板式电化水装置的优点及突破性的功能。黄嘉顺等<sup>[6]</sup>建立了利用直流脉冲或交变磁场进行水处理的新技术,具有优异的水处理效能和灵活方便的应用特点。张帆等<sup>[7]</sup>

将超声用于石油化工循环冷却水中异养菌的灭菌处理,详细系统地考察了各个影响因素对冷却水净化处理的影响规律。

以上研究分别对各类物理法水处理技术进行了广泛详细的探讨,但都存在一定的技术问题,而且很多都未进行工业应用。本文中采用的一种新型捕垢器,可以不使用任何化学药剂就能软化水质,杀灭菌藻。以还原水代替除垢、除锈药水,长期除垢、防腐。直接于清水中“捞垢”、“杀生”,具有明显吸垢效果,吸垢可见。由于基本不需要排污,同比目前行业水处理法水量超过90%以上,有显著的工业应用前景。

## 1 新型捕垢器工作原理

新型捕垢器通过设计独特的吸收篮将水电解成活性离子水,增加了水的溶解度和溶垢能力,特定的电场改变了CaCO<sub>3</sub>、Mg(OH)<sub>2</sub>等盐垢类的结晶过

程,抑制了水垢产生。经过电解的活性离子水使管道内壁、设备换热器、冷却塔等的水垢逐渐溶于水中,通过吸收篮把垢、锈吸在网上,让除垢、除锈看得见。同时活性离子水使管道内壁、设备换热器生成一层保护膜,防止了管道、设备的腐蚀。新型节能捕垢器工作时释放出大量具有强烈杀菌作用的  $O_3$ 、 $OH^-$ 、 $O^{2-}$ 、 $H_2O_2$ ,同时配合银铜离子杀菌篮,对水中的各种藻类、细菌,包括军团菌的杀菌灭藻效率高达 99.8%。

### 1.1 高频电解

在天然水中,通常是许多水分子通过氢键结合起来,形成环状或直线链状的构造,成为缔合的分子簇团。如图 1 所示,左右电极板在高频变化电流作用下,正负极周期性交替变换而使水分子不断在左右电极间高速运动,氢键被破坏。使水中富含更为活泼的单个游离小分子还原水,部分结合以氢气、氧气排出。电解产生的活性氧可以氧化水中的有机物变成二氧化碳气体排放到空气中。在冷却水系统中,来自于天然混合物基于矿床的碳酸盐,溶解在几乎所有原始的补充水中。

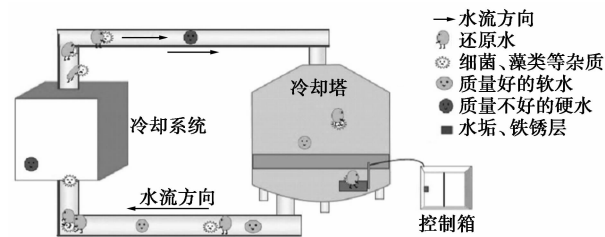


图 1 还原水在循环水系统中的工作图示

设备运行前水呈死水状态,水的硬度大,且存在大量细菌、藻类,容易导致管道堵塞,结垢,冷却系统传热效率差,耗电严重。运行中产生小分子还原水,将管道水垢、铁锈等氧化物还原,并吸收到收集器负极。特殊电解过程中产生的活性氧( $O_3$ 、 $O_2$ 、 $H_2O_2$ 等)对细菌(如军团菌)、藻类有强的氧化作用。

运行一段时间后,形成低氧化还原电位的小分子还原水,水体硬度小,系统垢锈基本去除,冷却系统传热良好,达到节能环保功效。

### 1.2 溶垢、集垢

高频发生器产生低压高频信号,通过电场力作用,使水分子在电极间有规则向正极高速运动,电极高频变换,原系统中大分子团水分子剧烈碰撞后,氢键受到破坏,逐步裂解成“活性氧”、“负电位”小分子水体,又称“还原水”。水体还原电位下降,系统饱和指数上升,对原始硬垢具有很强的溶解能力和

渗透能力,使原始硬垢以  $Fe^{3+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  形式溶于循环水体,原始硬垢逐步溶解去除。

已经溶在水中的  $Fe^{3+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  由于受到集垢器外网(钛合金永久性负极)电场力的吸引作用,  $Fe^{3+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  在集垢器重新集成新垢,而不会在设备内壁上结垢,使用者只需周期性清理集垢器外网即可。

### 1.3 灭藻、杀菌

电解水过程产生的部分臭氧和过氧化氢对细菌微生物有较强的杀灭作用,电极安装的铜银合金片电解产生的微量铜银离子可以使蛋白质变性,抑制细菌藻类合成酶代谢过程,对细菌和藻类有很强的杀灭和抑制作用,杀灭藻类成块沉积于池子或者冷却塔底部,呈现黑色,水质清澈,浊度降低。

### 1.4 防腐、降氯

(1)电解水过程中部分活性氧和活性氢结合水体中 DO(溶解氧)和水分子生成臭氧和过氧化氢,水体中 DO(溶解氧)下降,臭氧和过氧化氢对有机物杂质和细菌微生物去除能力很强,尤其是对于一些军团菌、铁细菌和硫酸盐还原菌落的杀灭作用,从而防止了细菌腐蚀。

(2)热交换器表面由于除垢效应,变得平整光滑,防止了垢下腐蚀。

(3)系统中氯离子由于蒸发浓缩,浓度逐步增大,目前常见的处理方式是换水处理,循环水除垢节能捕垢器通过电解铜银合金片,产生部分微量的银离子可以降解部分氯离子,小分子循环水体结合氯离子形成水合氯离子,减少对管道和设备的接触腐蚀板结。系统中氯主要来源于化学药剂(杀生剂)的投入和软化水设备的工业盐混入(树脂再生过程,反冲洗不干净或者膜穿孔)。

## 2 实验研究

为有效证明本文中提出的新型节能捕垢器的优良性能,也为其大面积工业应用奠定基础,进行了如下中试实验。

### 2.1 实验过程

以某企业的中央空调为实验对象。投放捕垢器之前,清洗了中央空调的冷凝器,在清洗之后,安全科学地投加了高效捕垢器,基本流程如图 2 所示。在 2014 年 7—9 月的制冷季期间,每隔 1 周定期人工清理捕垢器的吸收篮,定点取水样进行化验,并对实验数据进行处理与分析。

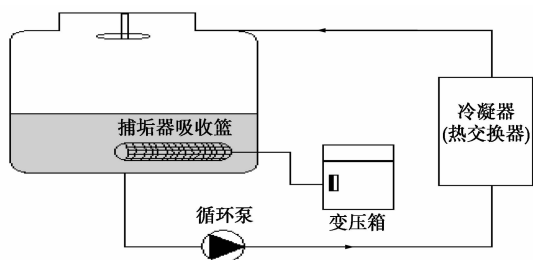


图 2 捕垢器实验流程图

## 2.2 实验结果与分析

### 2.2.1 电导率

从图 3 所示的电导率变化曲线中可以看出,使用新型捕垢器处理工业循环冷却水后,水的电导率呈先升高后降低的趋势。原因是最初在电场的作用下水分子的电偶极矩增大,水分子的排列趋向有序,水分子与钙、镁离子的结合力增强形成  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 、 $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  等,  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  在水分子的包围下也将有序地分布其中,从而减少了形成钙、镁盐的机会。在电场作用下,  $\text{CaCO}_3$  等盐类离解成  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  的电离活化能下降,使电离作用增强,生成更多的导电离子,水体还原电位下降,系统饱和指数上升,对原始硬垢具有很强的溶解能力和渗透能力,使原始硬垢以  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  形式溶于循环水体,原始硬垢逐步溶解去除,导致循环水中电导率升高。随后,循环水中的电导率呈下降趋势,这是因为已经溶在水中的  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  由于受到集垢器外网(钛合金永久性负极)电场力的吸引作用,  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  在集垢器重新集成新垢。

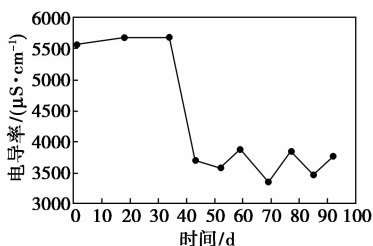


图 3 电导率随时间变化曲线

### 2.2.2 硬度

由图 4 中的硬度实验数据曲线变化趋势可知,水中总硬度呈下降趋势。其中,总硬度(以  $\text{CaCO}_3$  表示)在前 60 d 急剧下降,从 760 mg/L 下降到 500 mg/L,这是因为本装置采用新的方法来控制碳酸钙沉淀,较小地依赖排污去移除钙。这个方法用电解和移除设备来快速捕捉碳酸钙,有效限制微结晶形成。

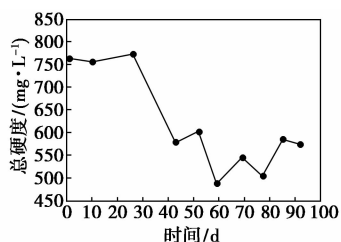


图 4 总硬度随时间变化曲线

在实际操作中,电解不仅考虑高的周期浓度和显著节约补充水,还要考虑尽量少地依赖排污来输送钙,还有微晶体的年龄及大小的控制,增加周期浓度的益处可以延伸到传统上非常难处理的高停留时间的系统或者停留时间变化很大的系统。

图 5、图 6 表明真实系统中钙镁离子浓度随时间的变化规律,可以看出水质经过电解处理后钙镁离子浓度明显下降,钙镁离子的质量浓度最大为 575 mg/L,最小为 400 mg/L,最终稳定在 420 mg/L 左右。说明经电解处理后的水样离子浓度能控制在一个较理想的范围内,完全能够符合净化指标。

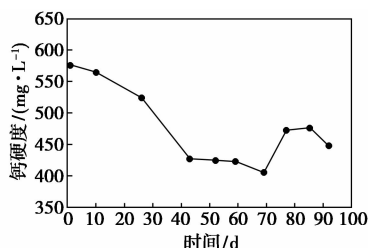


图 5 钙硬度随时间变化曲线

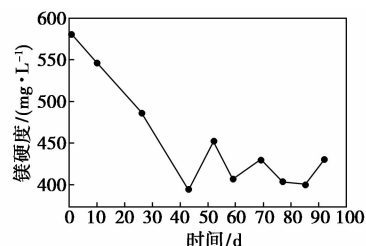


图 6 镁硬度随时间变化曲线

### 2.2.3 碱度

为了保证循环冷却水系统安全稳定运行,防止结垢问题发生,通常要靠监测控制循环水水质中的一些参数来完成,其中碱度就是一项非常重要的指标。

从图 7、图 8 中实验分析测得的水样曲线可知,水的碱度在前 50 d 一直呈下降趋势,这主要是因为该捕垢器通过特殊的高频电流彻底改变了水质,使循环水变成具有杀菌、除垢、除锈、防垢、防锈的小分

子还原水,增强循环水的溶解、渗透能力,最终使水系的总碱度下降。而后来的 50 天,水系的总碱度又略有提升,说明该物理方法处理水质是一种动态平衡过程。从长远角度来看,水质中的重碳酸盐和碳酸钙含量减少,即水中的总碱度和酚酞碱度含量下降。两图的曲线变化趋势非常相似,说明不管是用酚酞碱度还是用总碱度作为指标来衡量水质中水垢的含量,结果都是相同的。

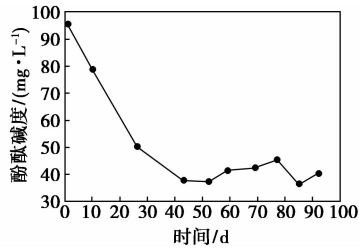


图 7 酚酞碱度随时间变化曲线

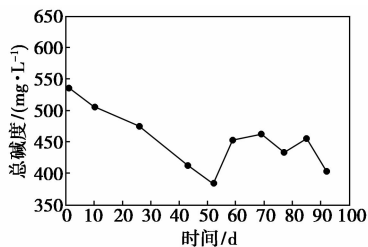


图 8 总碱度随时间变化曲线

#### 2.2.4 pH

对于循环水中不溶性配对的钙离子和碳酸根离子,循环水迅速变成高度过饱和,pH 增加,这个阶段水垢和沉淀形成,但是沉淀不会非常明显,因为碳酸钙的结晶非常缓慢。如图 9 所示,由于该捕垢器稳定了溶液的 pH,可以促成某些沉淀的生成和溶解,对于难溶的弱酸盐  $\text{CaCO}_3$ ,可以采用加酸改变溶液的 pH(调至 7~9),这时既不会形成其他金属的氢氧化物沉淀,也不会放出  $\text{CO}_2$  而使平衡向生成  $\text{CaCO}_3$  沉淀方向进行,可以有效控制沉淀的生成。

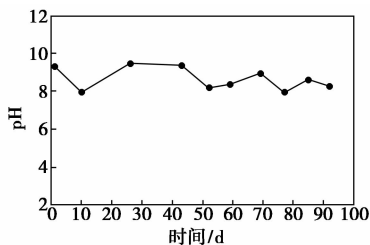


图 9 pH 随时间变化曲线

#### 2.2.5 总溶固

如图 10 所示,由总溶固随时间的变化曲线看出,经过循环水高效捕垢器处理过的工业循环冷却

水的总溶固大体呈下降趋势,最后稳定在 1 350 mg/L 左右,基本符合循环水的使用要求。这是因为水分子在电场作用下,在阳极发生电化学反应,通过 Haber-Weiss 反应可以生成  $[\text{O}]$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、羟基自由基等,阳极氧化产生的  $\text{O}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{HClO}$  等具有极强的氧化能力,微生物细胞膜中的不饱和脂肪酸被氧化,产生大量的脂质过氧化物,使细胞膜柔韧性降低,脆性增加,溶酶体膜通透性增强,释放溶酶体酶,导致细胞裂解死亡。电化学方法能够完全杀灭水中的细菌,而且经过电化学处理后的水具有一定的持续杀菌能力。

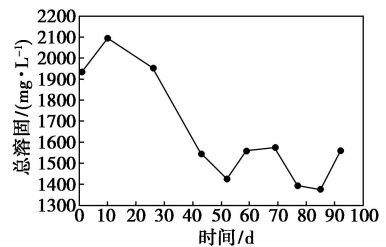


图 10 总溶固随时间变化曲线

#### 2.2.6 $\text{Cl}^-$ 浓度

系统中氯离子到达金属表面后与之形成可溶性盐,促使金属离子水合进入溶液,降低吸附层的超电压,使金属腐蚀加速。如果  $\text{Cl}^-$  使局部区域的钝化破坏,将在被破坏的小区域产生很高的腐蚀电流密度,形成穿透速度很快的点腐蚀。目前常见的处理方式是换水处理。

如图 11 所示的实验数据可知,新型捕垢器通过电解铜银合金片产生部分微量的银离子可以降解部分氯离子,有效降低了  $\text{Cl}^-$  的浓度,小分子循环水体结合氯离子形成水合氯离子,减少对管道和设备的接触腐蚀板结。

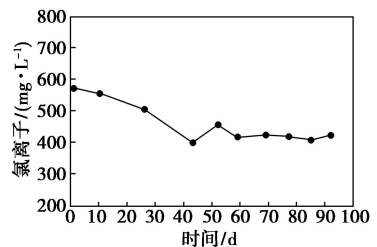


图 11 氯离子浓度随时间变化曲线

### 3 结论

通过上述理论分析和实验研究,充分证明了本文中提出的新型节能环保捕垢器能够快速清洁地捕捉水中钙、镁等金属离子,达到溶垢除垢的目的,

(下转第 153 页)

进料,原废酸水回收工艺塔常压操作,塔釜蒸汽用量为3 000 kg/h,平均每吨废酸水消耗蒸汽0.1 t,计入表1。

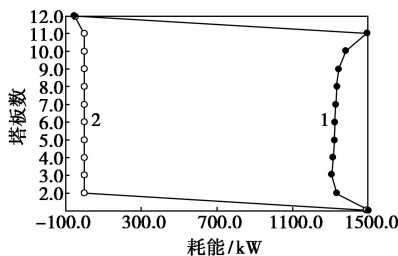
表1 原工艺模拟参数表

操作参数	改造前
酸水塔板数	12
进料量/( $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ )	30
进料质量分数/%	丁酯1.0,丁醇0.2,水98.8
酸水塔进料温度/ $^{\circ}\text{C}$	77
酸水塔操作压力/kPa	101.3
全塔压降/kPa	2
蒸汽消耗量/( $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$ )	3000

## 2 废酸水工艺改造

### 2.1 改造分析

经过模拟废酸水工艺流程,绘制出废酸水塔的S-H图(图2)。从图2中可看出,2~11块塔板耗能均在1 300 kW以上,各层塔板上的耗能远高于实际用量,蒸汽用量过大造成大量的能量被浪费。



1—理想耗能曲线;2—实际耗能曲线

图2 废酸水塔S-H曲线图

通过对废酸水回收工艺模拟数据的整理分析,认为造成工艺能耗较大原因归纳为以下2点<sup>[5]</sup>。

(1)原工艺为常压操作,组分间的相对挥发度

(上接第151页)

有效降低了水的硬度。同时也降低了氯离子浓度,有效控制了碳钢、不锈钢等冷却设备的腐蚀。该装置简单、节能且易于维护,不需要化学处理,可以广泛应用于工业循环水处理中。

### 参考文献

- [1] Leonard D Tijing, Kim Hang Young, Lee Dong Hwan. Physical water treatment using RF electric fields for the mitigation of  $\text{CaCO}_3$  fouling in cooling water[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2010, 53: 1426-1437.
- [2] Young I Cho, Lane, W Kim. Pulsed-power treatment for physical water treatment[J]. International Communications in Heat and Mass

小,分离相对困难,在相同塔板数的情况下,需要较大回流量才可实现分离要求。处理废酸水过程中,由于共沸物中水含量很大,使得在分离过程中耗能过大。

针对能耗原因,进一步分析。如图3所示,为乙酸丁酯-水物系做不同压力下的 $T-x-y$ 曲线。图3中曲线从上至下依次为常压、50、15 kPa下的二元气液平衡曲线。随着压力降低,水-丁酯中共沸组成的水质量分数降低,分别为0.30、0.28、0.25,共沸点也随之降低,分别为91.2、81.3、46.9 $^{\circ}\text{C}$ 。当回收塔采取减压操作,随着压力下降,共沸物的共沸点下降,共沸物蒸发所需要的气化热降低,塔釜热负荷降低<sup>[6]</sup>。同时,在减压操作下,全塔操作温度下降,同等级蒸汽的气化潜热增加。回收塔塔釜的蒸汽需求量从而降低,减压改造初步模拟数据如表2。

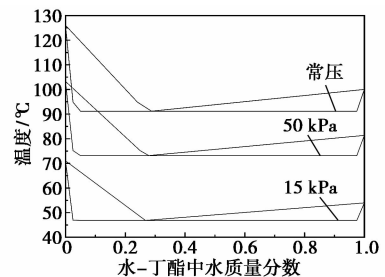


图3 不同压力下汽液平衡曲线

表2 减压模拟参数

操作压力/kPa	全塔温差/ $^{\circ}\text{C}$	蒸汽消耗量/( $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$ )	塔顶产品质量分数/%			塔顶产品质量流量/( $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$ )
			水	丁醇	丁酯	
101	2.2	3000	74.9	9.6	15.5	2024
75	2.3	2680	75.3	9.6	14.7	2115
50	2.7	2350	75.5	9.6	14.9	2112
15	3.2	1750	82.5	2.3	15.2	2047
5	5.1	800	56.4	0.4	43.1	699

Transfer, 2005, 32: 861-871.

- [3] Tijing L D, Kim H Y, Lee D H, et al. Use of an oscillating electric field to mitigate mineral fouling in a heat exchanger[J]. Experimental Heat Transfer, 2009, 22: 257-270.
- [4] Quan Zhenhua, Chen Yongchang, Ma Chongfang, et al. Experimental study on anti-fouling performance in a heat exchanger with low voltage electrolysis treatment[J]. Heat Transfer Engineering, 2009, 30(3): 181-188.
- [5] 张安龙,李凯,王飞朋,等.板式电化学水处理装置在循环水处理中的应用[J].武钢技术,2011,49(2):36-38.
- [6] 黄嘉顺,袁善庆.变频式直流脉冲电磁水处理技术[J].工业水处理,2007,27(3):10-12.
- [7] 张帆,吕效平,韩萍芳,等.超声用于循环冷却水灭菌[J].化工进展,2011,30(7):1431-1434. ■