

功能纤维在循环冷却水系统中防垢的研究

朱世平 符若文 陆耘 卢泓泽 曾汉民

(中山大学材料科学研究所, 广州 510275)

摘要 研究了功能纤维以及处理装置在循环冷却水系统中的防垢作用. 实验以及实际应用结果表明功能纤维对循环水系统中的垢(包括水垢、污垢)具有良好的防治效果. 功能纤维对水中钙、镁离子的吸附作用和增溶作用防止了水垢的生长. 其对有机物、微生物的吸附作用以及处理装置对水中尘埃的过滤作用则对污垢的生长具有较好的防止效果.

关键词 功能纤维, 循环冷却水, 防垢, Ca^{2+} , Mg^{2+}

分类号 TB304

空调循环冷却水水质的劣化给制冷设备带来严重问题之一就是结垢(包括水垢和污垢), 它不仅影响冷却水的输送、间接造成腐蚀, 而且降低热交换效率和制冷效率, 垢生长严重时将迫使制冷设备停止运行. 目前, 较广泛使用的防垢方法主要是定期、定量地向水中投加一些阻垢剂、缓蚀剂以及杀菌剂等. 但是, 这些试剂往往存在相互影响, 甚至有些药剂的不当加入会加剧微生物的生长, 产生生物污垢或者造成水的污染^[1,2]. 因此, 迫切需要一种能从根本上防止结垢的方法来处理循环冷却水. 本工作以自行研制成功的功能纤维为水处理材料. 利用其具有的氧化-还原、吸附、离子交换等功能, 不仅能吸附、交换冷却水中 Ca^{2+} , Mg^{2+} 离子, 而且能增加水中 Ca^{2+} , Mg^{2+} 的溶解度, 经在中央空调系统冷却塔中使用 4 年, 证明具有良好的防垢能力, 且使用方便、长效.

1 实验部分

(1) 功能纤维. 自行研制.

(2) 冷却塔中防垢实验. 将功能纤维处理装置固定在冷却塔底部, 让冷却水滤过.

(3) 水管的防垢实验. 将约 6 cm 长水管用自来水浸泡, 加入功能纤维一起浸泡.

(4) 功能纤维对自来水中 Ca^{2+} , Mg^{2+} 的动态吸附实验. 将 2.0 g 纤维装入直径为 1 cm, 高为 8 cm 的吸附柱中, 用自来水自上流经该吸附柱(流速 4 mL/min)测定流出液中 Ca^{2+} , Mg^{2+} 浓度, 用络合滴定法^[3]测定水中的总硬度, 用北京第二光学仪器厂产 WFX-1C 型原子吸收分光光度计分别测定 Ca^{2+} , Mg^{2+} 含量.

(5) 循环冷却水中微生物分析. 按化工部菌藻监控《循环水中几种菌类分析试行操作规程》测试. 由中山大学生命科学院协助测试. 取样水温 26 C, 取样时气温为 19~

收稿日期: 1993-06-11 朱世平, 男, 30 岁, 讲师; 刘军巨参加部分工作

23 C. 循环水运行时间为 1990 年 8 月至 1994 年 12 月.

2 结果与讨论

2.1 冷却循环水中垢的生长过程

在制冷系统运行过程中, 垢的生长包括两个部分: 一是由于可溶性的金属离子沉淀生成的水垢, 如 CaCO_3 , MgCO_3 等; 另一部分则是空气中的尘埃、微生物繁殖以及腐蚀产物形成的污垢. 水垢生长的主要原因一方面是由于冷却水中 CO_2 的脱除和 pH 值升高使 CO_3^{2-} 浓度增加, 另一方面是水的蒸发浓缩造成 Ca^{2+} , Mg^{2+} 等离子浓度的增加. 为了防止水垢的生成, 必须降低水中 Ca^{2+} , Mg^{2+} 离子及 CO_3^{2-} 浓度. 对于污垢的生长则需要进行防腐蚀、抑制微生物的生长以及过滤除去水中的尘埃颗粒等.

2.2 功能纤维防止水垢生成的结果和机理

功能纤维对许多金属离子、有机物具有良好的离子交换、吸附性能 (表 1).

表 1 功能纤维对金属离子和有机物的吸附性能

Tab. 1 The adsorption capacities of functional fiber for metal ions and organic compounds in water

吸附质	吸附量 /mg · g ⁻¹	吸附质	吸附量 /mg · g ⁻¹	吸附质	吸附量 /mg · g ⁻¹	吸附质	吸附量 /mg · g ⁻¹
Cu^{2+}	111	La^{3+}	204	Fe^{3+}	256*	苯(g)	450
Co^{2+}	90.2	Ag^+	386*	苯酚(aq)	300	四氯化碳(g)	1050
Ni^{2+}	91.0	Hg^{2+}	903*	亚甲基兰(aq)	260	乙醇(g)	743
Cd^{2+}	258	Au^{3+}	980*	甲苯(g)	400	碘(aq)	1290

* 在吸附中有氧化—还原反应发生

功能纤维对钙、镁离子具有很强的吸附作用(见图 1), 不仅吸附率高, 而且速度快. 在前期过柱的 2500 mL 自来水中用络合滴定的方法测不到 Ca^{2+} , Mg^{2+} 的存在.

为了进一步证实功能纤维对水中钙、镁离子的吸附作用, 进行了下列的对比试验, 1[#] 自来水, 2[#] 自来水浸泡功能纤维, 3[#] 自来水浸泡新的自来水管, 4[#] 功能纤维加自来水浸泡新的自来水管, 5[#] 自来水浸泡旧的已长垢的水管, 6[#] 自来水加上功能纤维浸泡旧的已长垢的水管. 6 个对比试验都在实验室内进行, 定期取水样测定水中的钙、镁离子浓度, 结果见表 2.

表 2 功能纤维防止水垢的试验结果

Tab. 2 The test result of scaling inhibition of functional fiber /mg · L⁻¹

时间/d	1 [#]		2 [#]		3 [#]		4 [#]		5 [#]		6 [#]	
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}
0	20.0	2.35	20.0	2.35	20.0	2.35	20.0	2.35	20.0	2.35	20.0	2.35
7	20.0	2.35	12.0	1.88	13.0	2.33	11.0	1.63	22.8	2.63	17.5	2.13
16	20.2	2.36	11.0	1.86	12.8	2.30	10.3	1.68	22.6	2.65	17.3	1.88
33	20.7	2.38	9.25	1.80	12.7	2.10	9.25	1.60	26.3	2.90	17.5	1.95
57	19.0	2.35	7.50	1.70	12.5	2.10	7.25	1.43	29.7	3.05	19.3	1.95
101	20.5	2.35	7.75	1.60	12.0	1.75	8.00	0.88	40.5	3.50	—	2.00

从 1[#], 2[#] 的结果可以看到当功能纤维加入到自来水中后, 由于其所具有的交换、吸附作用, 使得水中的钙、镁离子浓度下降, 且随时间的延长继续下降. 3[#], 4[#] 是在有自来水管存在下的对比实验. 3[#] 表明由于钙、镁离子的沉淀, 长垢于金属管壁, 因此, 2 种离子的浓度随时间的延长而不断下降. 4[#] 虽然也表明钙、镁离子浓度的下降, 但钙、镁离子浓度的变化规律与纯纤维吸附的情形 (如 2[#]) 非常相似. 可以认为, 4[#] 中钙、镁主要是被功能纤维吸附而减少的, 而在管壁的沉淀长垢很少. 如果假设这时的结垢达 3[#] 的程度, 而加上纤维的交换吸附, 那么, 4[#] 中钙镁离子浓度下降应该大大超过测量值.

5[#], 6[#] 是在长有大量水垢的自来水管存在下的对比实验. 由于所用水管是在极严酷的条件下长生了大量的垢, 因此, 在转移到新的自来水中时, 反而部分已形成的水垢溶解出来 (5[#]). 但是, 在有功能纤维的存在下 (6[#]), 开始体系存在一个纤维的吸附与水垢的溶解相竞争的过程, 由于纤维的吸附, 钙镁离子浓度开始时呈下降的趋势, 但由于旧垢层的溶解, 所以钙镁离子下降的幅度比 4[#] 小, 且经过一段时间后, 钙镁离子浓度又逐渐上升. 观察水管原有垢层厚度变化, 可以明显看到 6[#] 中的水管垢层厚明显比 5[#] 的减薄, 这说明功能纤维还具有增加水垢溶解的能力.

表 3 功能纤维处理装置在冷却塔中使用结果

Tab. 3 The application result of functional fiber apparatus in cooling tower

装入处理 装置时间/(h)	0	3	15	22	27	46	63	118	159	330	351	399	447	615
循环水的总 硬度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	32.1	26.4	27.3	30.4	29.0	31.9	30.8	29.3	30.8	43.6	50.8	55.2	59.8	56.1

装入处理装置后的一段时间里, 测定循环水中的总硬度 (见表 3), 得知在装入处理装置的开始阶段, 循环水的总硬度开始下降, 但在第 13 天后总硬度开始上升, 且随着时间的推移不断升高, 最后基本稳定在 50~60 mg/L 的水平, 这也说明功能纤维对循环水中的钙、镁离子具有吸附、增溶作用.

功能纤维的吸附、增溶作用是与其结构和性能上具有的特点相联系的. 由于其表面含有丰富的酸性基团, 它们与水中的金属离子发生离子交换反应^[4], 因此, 当功能纤维浸泡在循环水中时, 水中的钙、镁离子将被交换而吸附在纤维上.

功能纤维的增溶作用是由于功能纤维同循环水中的溶解氧等氧化性物质发生氧化—还原反应, 生成 CO_2 溶解于水中后使得循环水中的 CO_2 浓度增加, 钙、镁离子形成可溶

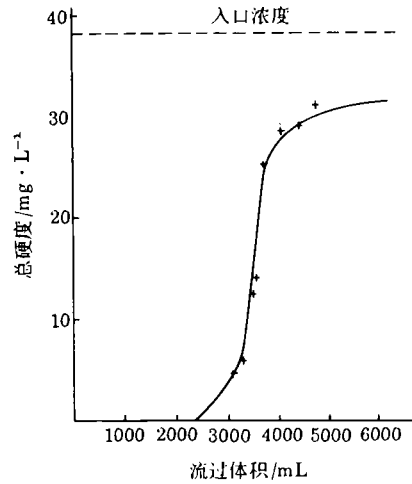


图 1 对 Ca^{2+} , Mg^{2+} 的动态吸附曲线

Fig. 1 The dynamic adsorption curve of Ca^{2+} and Mg^{2+}

性的重碳酸盐, 因此, 钙、镁离子的溶解度就增加。

2.3 对腐蚀、微生物污垢的防止结果

文献〔5〕曾报导过功能纤维对于循环冷却水系统的防腐结果, 由于其具有良好的防腐效果, 因此, 由于腐蚀所产生的污垢就大大减少了。

功能纤维具有巨大的比表面, 它对水中的一些有机物, 细菌及微生物具有吸附作用, 并且由于水中溶解氧浓度降低, 因此对微生物的滋生、繁殖具有抑制作用。表 4 是对用功能纤维处理空调系统循环水中微生物检测的结果。结果表明, 经过 4 年 4 个月的运行, 水中各种细菌数及生物粘泥都显著低于控制指标, 有个别菌类低 2~3 个数量级。

此外, 采用的功能处理装置具有过滤水中尘埃微粒的功能, 对于外来的固体污染物具有滤除作用, 进一步保证了整个循环水系统的清洁, 防止污垢的生成。

表 4 中央空调循环水中微生物检测结果

Tab. 4 The microorganisms in the circle cooling water of air-condition system

分析项目	测定方法	培养温度/℃	培养时间/d	菌数/个·L ⁻¹	监控指标/个·L ⁻¹
异养菌	平皿倾注法	30	3	1.1×10 ⁷	<50×10 ⁷ (夏天) <10×10 ⁷ (冬天)
氨化细菌	平皿倾注法	30	3	3.1×10 ⁵	<1×10 ⁸
亚硝酸菌	稀释法	30	14	0	<1×10 ⁵
反硝化菌	稀释法	30	7	4.0×10 ⁴	<1×10 ⁶
硫化细菌	稀释法	30	14	6.0×10 ⁴	<1×10 ⁵
硫酸盐还原菌	稀释法	30	21	0	<5×10 ⁴
铁细菌	稀释法	30	14	6.0×10 ³	<1×10 ⁵
真菌	平皿倾注法	28	5	2.0×10 ³	<10×10 ⁴
藻类	镜检法			6.0×10 ⁴	
生物粘泥	碘化钾法			0.04mL/L	<1(mL/L)

循环水开始处理时间: 1990 年 8 月, 取样检测时间: 1994 年 12 月

参 考 文 献

- 1 李仲先编著, 张希衡校订. 循环冷却水的水质稳定与处理. 北京: 冶金工业出版社, 1987
- 2 П. И. 库切连科著. 周开君等译. 循环供水. 北京: 化学工业出版社, 1986
- 3 G. 施瓦岑巴赫, H. 费拉施卡著. 闻大任译. 络合滴定法. 北京: 冶金工业出版社, 1982
- 4 R. 柯宁著. 离子交换树脂. 北京: 科学出版社, 1961
- 5 符若文, 朱世平, 陆耘, 等. 功能碳纤维在循环冷却水系流中的防腐研究. 中山大学学报 (自然科学版), 1995, 34 (1): 60~64

Scaling Inhibition of the Functional Fiber towards Circle Cooling Water

Zhu Shiping Fu Ruowen Lu Yun Lu Hongze Zeng Hanmin*

Abstract The functional fiber is a good scaling inhibitor, which has ion exchange, adsorption, oxidation—reduction properties. Its inhibition towards cooling water is exhibited mainly in: (a) Reducing the concentrations of calcium and magnesium ions by ion exchange reaction. (b) Dust—proof and adsorption of organic dirt and microbes. (c) Increasing of the solubilization of calcium and magnesium ions in water.

Keywords functional fiber, circle cooling water, scaling inhibition, Ca^{2+} , Mg^{2+}

* Materials Science Institute, Zhongshan University, Guangzhou 510275