



移动扫码阅读

王文俊. 钢铁废水零排放 MVR 系统稳定运行影响因素研究[J]. 能源环境保护, 2024, 38(1): 167-173.
WANG Wenjun. Causal factors influencing the stable operation of zero liquid discharge MVR systems in steel wastewater treatment[J]. Energy Environmental Protection, 2024, 38(1): 167-173.

钢铁废水零排放 MVR 系统稳定运行影响因素研究

王文俊

(宝武水务科技有限公司, 上海 201999)

摘要: 为了确保钢铁废水零排放系统的顺利运行,主要装置机械蒸汽再压缩(Mechanical Vapor Recompression, MVR)系统的稳定运行是关键因素之一。MVR 运行过程中,会出现结垢堵塞问题,主要发生在两级(或三级)板式换热器预热阶段、列管式换热器加热阶段和结晶器结晶阶段。这些问题需要频繁进行化学清洗或人工物理清理,从而影响了 MVR 系统的稳定运行。本研究通过分析总结实际工程案例中常见的结垢位置及结垢类型,指出原料液中离子浓度的变化会直接影响结垢速率和结垢质量,硫酸钙和碳酸钙两种结垢类型与温度之间存在不同关系,单位换热面积的换热流速对离子成垢速率的影响。本研究对原料液中有有机物组成进行了三维荧光光谱分析,并对高温条件下阻垢剂选型标准等进行了分析与归纳,同时提出了针对性强的应对措施。通过控制这些关键因素,可以有效减少结垢问题,为 MVR 的调试和运行提供参考,有助于提高钢铁废水零排放系统的运行效率和可靠性,推动钢铁行业废水处理技术的发展。

关键词: 零排放; MVR; 结垢; 调试; 钢铁工业废水

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2024)01-0167-07

Causal factors influencing the stable operation of zero liquid discharge MVR systems in steel wastewater treatment

WANG Wenjun

(Baowu Water Technology, Co., Ltd., Shanghai 201999, China)

Abstract: To ensure the smooth operation of the zero liquid discharge system in steel industry, the stable performance of the key apparatus, mechanical vapor recompression (MVR) system, is one of the critical factors. During the operation of MVR, issues such as scaling and blockages frequently arise during the stages of preheating in two-stage (or three-stage) plate heat exchangers, heating in shell and tube heat exchangers, and crystallization in crystallizers. These issues necessitate frequent chemical cleaning or manual physical cleaning, which affects the stable operation of the MVR system. This study, through the analysis and summarization of common scaling locations and types in actual engineering cases, identifies several aspects: The direct impact of variations in ion concentration in the feed liquid on scaling rate and quality, the distinct relationships between two types of scaling calcium sulfate and calcium carbonate and temperature, the influence of heat transfer velocity per unit heat exchange area on ion scaling rate, three-dimensional fluorescence spectroscopic analysis of organic components in the feed liquid, and the selection criteria for scale inhibitors under high-temperature conditions. Targeted countermeasures are also proposed. By controlling these key factors, the scaling issues can be effectively reduced, offering a reference for the commissioning and operation of MVR, thereby enhancing the operational efficiency and reliability of zero liquid discharge (ZLD) system and advancing the

development of wastewater treatment technologies in the steel industry.

Keywords: Zero liquid discharge; Mechanical vapor recompression; Scaling; Commissioning; Steel industry wastewater

0 引言

由于环境保护法规的日益严格和水资源短缺的现实压力,工业废水处理技术面临着前所未有的挑战。传统的废水处理方法已经难以满足高难度废水的处理需求,因此,零液体排放(Zero Liquid Discharge, ZLD)简称“零排放”技术应运而生,旨在实现工业废水处理的闭环循环,减少对环境的污染,同时提高水资源的利用效率^[1-2]。

在工业废水零排放的应用中,机械蒸汽再压缩技术(Mechanical Vapor Recompression, MVR)因其高效节能的特点而受到关注^[3]。MVR 技术通过压缩蒸汽来增加其热能,从而驱动蒸发过程,实现废水中水分的回收和污染物的浓缩^[4-5]。崔锐等以山西某火电机组为应用对象,通过采用“预处理+MVR+烟气旁路蒸发”的脱硫废水零排放处理技术改造后,全厂脱硫废水实现零排放,同时回收高品质蒸馏水达 30 t/h^[6]。MVR 在煤化工高盐废水零排放中的应用,通过工业验证“纳滤分盐+多效蒸发工艺”“纳滤分盐+MVR+结晶器”“纳滤分盐+MVR/多效蒸发”3 种技术方案,发现“纳滤分盐+多效蒸发”工艺获得的硫酸钠盐质量分数在 95%以上,产生可直接用于循环的回用水,实现高含盐废水的零排放和资源化目标^[7]。

在实际应用中,MVR 技术也面临着一系列的问题和挑战。在运行过程中引发的问题引起了越来越多的关注^[8],包括但不限于压缩机出口温度不稳定、压缩机喘振、振动过大、轴承温度升高导致连锁跳停等^[9]。其中,结垢问题在系统的各个环节中日益显著,给连续生产带来了巨大挑战^[10]。这些技术难题的存在,限制了 MVR 技术在工业废水零排放领域的广泛应用。为此,本文结合蒸发设备的工作原理

和内部结构,借鉴多个钢铁废水零排放项目现场的实际经验,基于具体的项目案例,对结垢的位置和成垢类型进行分析,并提出解决思路。

1 零排放案例

广东省内某大型钢铁联合企业,其要求焦化废水处理实现零排放,并且通过 MVR 技术实现对废水中氯化钠和硫酸钠两种盐分的回收。该项目 2022 年 3 月开始热负荷调试,同年 10 月通过功能考核,目前项目运行良好。

1.1 水量及水质

本项目的废水处理规模为 5 000 m³/d,连续运行。水质见表 1。

表 1 水质

Table 1 Water quality mg/L, pH 无量纲

检测项目	焦化废水(设计)	焦化废水(实际)
pH	6.0~9.0	7.0~8.5
总溶解固体(TDS)	≤8 700	约 7 200
悬浮物	<30	约 30
钙	<145	约 80
镁	<5	约 5
氯化物	<2 300	约 2 000
硫酸盐	<2 700	约 2 400
硝酸盐	<50	约 40
溶解性硅	<7	约 6
氟化物	<20	约 50
氨氮	<2	约 1
化学需氧量(COD _{Cr})	<100	约 80
钾	<235	约 235
总有机碳(TOC)	<33	约 22
钠	<2 750	约 2 300

1.2 膜浓缩段工艺流程

膜浓缩段工艺流程如图 1 所示。

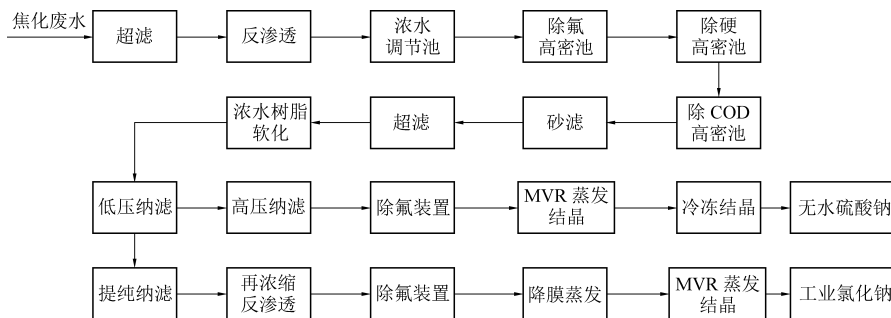


图 1 某钢铁厂焦化废水零排放工艺流程图

Fig. 1 ZLD process flow diagram of coking wastewater in an iron and steel plant

1.3 蒸发结晶段工艺流程

浓盐水池→原料罐(加阻垢剂)→一级板换预热器→二级板换预热器→三级板换预热器→一效降膜蒸发器→二效降膜蒸发器→强制循环加热器→氯化钠结晶分离器→母液干燥(盐)→包装外运。

1.4 主要设备工艺参数

本文主要以产工业氯化钠侧 MVR 系统为例,设备参数见表 2。针对蒸发结晶段问题的讨论,此处不再详细描述膜浓缩段设备参数。

表 2 蒸发结晶段加热设备参数

Table 2 Parameters of heating equipment for evaporation and crystallization section

设备名称	规格型号	钛合金材质	温升
一级板换预热器	板式, 换热面积:108 m ²	TA1	35~60 °C
二级板换预热器	板式, 换热面积:40 m ²	TA1	60~80 °C
三级板换预热器	板式, 换热面积:13.8 m ²	TA1	80~95 °C
一效降膜换热器	降膜式, 换热面积:1 200 m ²	TA2	96 °C 运行
二效降膜换热器	降膜式, 换热面积:1 200 m ²	TA2	96 °C 运行
强制循环加热器	立式列管,400 m ²	TA2	96 °C 运行

1.5 工业氯化钠品质

通过废水零排放中预处理、浓缩和结晶工艺(图 1)的耦合集成,得到氯化钠和硫酸钠的纯化结晶盐分质,分别达到工业盐(GB/T 6009—2014)和无水硫酸钠(GB/T 5462—2015)技术标准。以氯化钠产盐为例,检测了 3 批,平均品质见表 3。

表 3 工业氯化钠品质

Table 3 Quality of industrial sodium chloride

检测项目	检测结果/%	检测标准
氯化钠	98.75	GB/T 5462—2015(6.2.3.2)
水分	0.28	GB/T 13025.3—2012(3)
水不溶物	0.02	GB/T 13025.4—2012
钙镁离子总量	0.17	GB/T 13025.6—2012(3,4)
硫酸根	0.23	GB/T 13025.8—2012(3)

1.6 现场问题表现

在一级板式换热器的运行过程中,每隔约 7 d 就会出现污堵现象。此时进料流量从 37 t/h 迅速降至 18 t/h,导致换热效率显著下降。此问题的主要原因是换热板面上均匀分布着难溶于水的硬质无机盐垢。现场取得的垢样与盐酸反应激烈,

并产生大量气泡,这表明污垢主要成分为碳酸钙(图 2)。二级和三级板式换热器也存在结垢问题,但结垢量相对较少,对后续设备的正常运行影响不大。



图 2 换热片结垢

Fig. 2 Heat exchanger scaling

进一步将干燥垢样依次在 550 和 950 °C 下灰化,结果显示 550 °C 灼烧失重 0.60%,950 °C 灼烧失重 47.36%。灰分经熔融、溶解、定容后,分析目标元素的在干燥垢样含量的占比,具体数据如图 3 所示。垢样的主要元素成分为钙,少量组分为有机物、镁、硅。

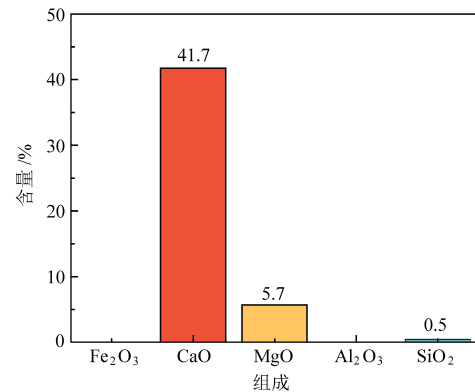


图 3 垢样经 950 °C 灼烧后灰分组成分析

Fig. 3 Analysis of ash composition of scaled samples after 950 °C scorching

一效降膜蒸发器每运行 2.5 个月左右会产生污堵,进料流量从 36 t/h 下降至 20 t/h。需要采用 2%~5% 浓度的柠檬酸进行化学清洗以恢复通量,判断主要污堵物同样为碳酸钙及硫酸钙。二效降膜蒸发器运行至今未发生污堵现象。

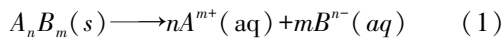
2 原因分析及应对措施

本案例分析指出,在原料液仅经历加热温升

而未发生蒸发浓缩的情况下,一级冷凝水板式换热器内大量结垢现象(主要为硫酸钙或碳酸钙)显著影响了换热效率。观察表明,随着换热温度的提升和换热面积的增加,结垢和污堵情况愈发严重。无机盐(垢)的析出与溶液中的离子浓度、pH、温度、压力和流量(液态)等因素存在直接联系^[11]。

2.1 离子浓度与温度的影响及应对措施

溶度积(K_{sp})是描述一定温度下难溶电解质在水中形成饱和溶液时,溶质离子与固态物之间动态平衡的平衡常数^[12]。该反应的平衡常数表达式如下:



该难溶电解质的溶度积(K_{sp})为:

$$K_{sp} = [A^{m+}]^n \cdot [B^{n-}]^m \quad (2)$$

难溶电解质的溶解度(S)为:

$$S = (K_{sp} \times q^{-q} \times p^{-p})^{\frac{1}{p+q}} \quad (3)$$

其中, A 为阳离子元素名称, B 为阴离子元素名称, n 为 B 离子的离子电荷数, m 为 A 离子的离子电荷数, q 与 p 分别表示一电解质分子在溶解后生成的阳离子和阴离子个数。

当水中结垢成分的离子浓度乘积超过其标准溶度积常数时,将发生析出结晶沉淀。通过对现场运行状况和水质分析,发现前端膜浓缩工艺段的主要结垢物质为硫酸钙与碳酸钙。硫酸钙与碳酸钙的溶度积公式如下:

$$K_{sp}(\text{CaSO}_4) = \frac{c(\text{Ca}^{2+})}{c} \times \frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c} \quad (4)$$

$$K_{sp}(\text{CaCO}_3) = \frac{c(\text{Ca}^{2+})}{c} \times \frac{c(\text{CO}_3^{2-})}{c} \quad (5)$$

式中, $c(\text{Ca}^{2+})$ 、 $c(\text{SO}_4^{2-})$ 、 $c(\text{CO}_3^{2-})$ 为对应离子的摩尔浓度, mol/L; c 为标准浓度,一般定义为 1 mol/L。

因此,当除硬系统(微滤系统和弱酸阳床)未能有效脱除硬度时,会导致原料液中总硬度和碱度分别达到 140~180 mg/L 和 250 mg/L(碳酸钙计)。这使原料液中部分硬度离子超标,实际 K_{sp} 值超过标准,进而在蒸发结晶工艺段的设备内形成过饱和溶液,并引起结垢与沉淀。

针对本案例,要求原料液中总硬度应控制在 ≤ 50 mg/L(碳酸钙计)。在此条件下,硫酸钙(或碳酸钙)的 K_{sp} 值将低于其标准溶度积常数,从而确保不会产生过饱和溶液和沉淀,避免系统设备出现结垢污堵。除了在 MVR 系统前端工艺设置

化学软化和树脂深度软化去除硬度外,还需增设除碳器以降低系统内的碱度,减少碳酸盐和碳酸氢盐在蒸发过程中浓度的增加,防止达到碳酸钙溶度积后的析出。本案例调试期间增加了除碳器,同时对前端工艺强化了现场运行管理。

图4展示了设置化学软化、树脂深度软化和除碳器对氯化钠侧 MVR 进料水质的影响。结果显示,MVR 系统前端设置上述3个工艺单元可有效将氯化钠侧 MVR 进料水中钙、镁和碱度的含量分别从 100.2、65.3、1 160.0 mg/L 降至 4.6、14.1、289.0 mg/L。因此,零排放系统中 MVR 前段的物化工艺对 MVR 进水水质的影响至关重要。

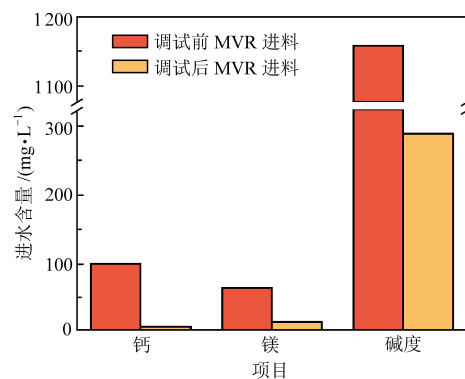


图4 调试前后 MVR 进水水质变化

Fig. 4 Changes in MVR feed water quality before and after commissioning

在本研究案例中,观察到的主要结垢类型为硫酸钙和碳酸钙,此外,还有少量的氯化钠形成沉积。如图5所示,硫酸钙在饱和溶液中的溶解度与温度呈现出特定的线性关系。具体来说,硫酸钙的溶解度随温度升高而增加,达到最大值时的温度约为 40 °C。然而,当温度超过此点后,硫酸钙的溶解度反而开始下降。相比之下,碳酸钙的溶解度则随温度升高而降低。

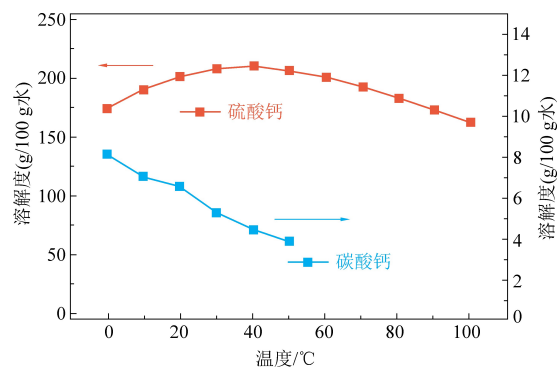


图5 硫酸钙、碳酸钙溶解度与温度的曲线图^[13-14]

Fig. 5 Plot of calcium sulfate and calcium carbonate solubility versus temperature^[13-14]

结合本案例中的问题,一级板换预热器将原料液从 35 ℃ 升到 60 ℃,运行 7 d 左右就产生结垢污堵,进料流量从 37 t/h 快速下降至 18 t/h,该现象揭示了温度升高对促进碳酸钙垢析出的影响。

针对温度的影响,可在 MVR 系统的易结垢位置增加自动清洗装置:板式换热器的换热面、降膜换热器降膜壁和物料输出管等,自动清洗装置应使用蒸发冷凝液与工业水按比例混合至目标温度,以优化冲洗和溶解钙盐类垢物的效率。这一措施预期将显著减少结垢对设备运行效率的负面影响^[15-16]。

2.2 流量(流速)的影响及应对措施

在零排放系统中,MVR 蒸发结晶工艺常用板式换热器和列管式换热器对原料液进行预热和加热。板式换热器的换热板片设计有人字形波纹,这种设计旨在扩大传热面积并增强流体的湍流程度,从而减少液体流动死角和污垢沉积。相比之下,列管式换热器中壳程液体冷却器的水流速较低,并且多个折流板容易形成死角,从而更易沉积污垢。这表明无论是哪种类型的换热器,在考虑换热效率的同时,还需考虑液体通过换热板(管)的最低流量(流速)要求,以最大程度减少污堵现象。

根据案例的换热器参数,一、二、三级板式预热器的换热面积分别为 108.0、40.0、13.8 m²。观察发现,主要结垢问题出现在一级板式预热器。分析表明,在相同进水流量条件下,除了前述温度上升对溶解度的影响外,换热面积越大,结垢和污堵的趋势也越严重。这说明在工程实践中,对原料液进行多级加热时,单位换热面积经过的原料液量(流速)对结垢速率有重要影响,是一个需重点关注的因素。

2.3 有机物的影响及应对措施

MVR 系统控制循环液在一定的密度及固含量范围内保持连续生产,随着生产负荷增加浓缩液的有机物浓度增高,沸点上升,致使装置的处置能力下降^[17]。针对本案例,要求原料液中 COD 应控制在 ≤300 mg/L。通过三维荧光光谱对进料液中有机物组分进行分析。如图 6 所示,MVR 进料液的荧光光谱中存在两个明显辨识的荧光物质区域,Ex/Em(250~280 nm/280~380 nm)区域代表类溶解性微生物产物物质,Ex/Em(250~400 nm/380~500 nm)区域代表类腐殖酸物质^[18]。这两类有机物具有高沸点的特点,且易在设备中粘壁,造成三效蒸发的能效下降,或热交换器列管堵塞。

本研究案例中,MVR 进料含盐量高,可作为电解质,因此选用电催化氧化工艺去除类腐殖酸物质及其它有机物,降低 MVR 进料液的沸点和黏度。其中,高盐废水需要先除氟,控制氟离子对电极板的影响,再电催化高级氧化去除约 50% 有机物(含类腐殖酸物质),满足 MVR 进料要求。

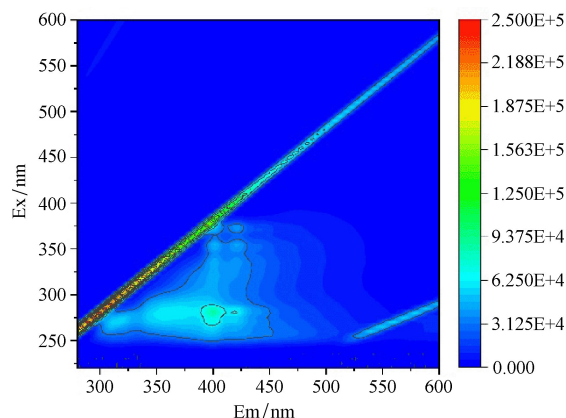


图 6 MVR 进料液荧光光谱

Fig. 6 Fluorescence spectrum of MVR feed solution

2.4 化学品(阻垢剂)的影响

近年来随着零排放技术在各行业的广泛应用,处理的原料液种类日趋复杂,且水质波动显著。这为前段膜浓缩工艺处理后的浓盐水带来了明显的不稳定性和潜在风险^[19-20]。在近两年投产的新项目中,已经充分考虑到水质波动可能引起的结垢风险,并在设计阶段或后期增设了高温阻垢剂的投加措施。

阻垢剂的阻垢原理主要分为晶格修改、络合与增溶、凝聚与分散、再生-自解膜、双电层作用原理和阈值效应等,通过投加高温阻垢剂,尽管在实际运行过程中偶尔会出现原料液总硬度超出设计值的情况,但整体运行表现依然稳定,有效延长了设备的清洗周期。这种方法展示了在应对水质波动和复杂原料液成分时,通过合理的化学处理策略,可以显著提高设备的运行效率和稳定性。

3 总 结

综上所述,本文通过零排放项目案例的分析,详细探讨了 MVR 蒸发结晶系统在运行过程中代表性问题。本研究涵盖了设备结构、工艺参数、运行参数及水质特性等多个方面的分析与研究,旨在为同行提供参考,以期优化 MVR 蒸发结晶系统的运行效率。

在实际生产中,需加强前段工艺中化学软化及离子树脂设备的运行维护管理,定期检测以确

保出水硬度符合设计要求。此外,还需增设除碳器以去除碱度,降低结垢风险。

因温度上升导致结垢离子的溶解度下降是结垢物质成分性质所引起的,可以尝试将每级换热器的温升幅度保持平均,避免剧烈温升所带来的离子成垢速度过快,引起流道堵塞;同时利用硫酸钙和碳酸钙的溶解度随温度变化的特性,通过控制不同温度的冲洗水自动冲洗易结垢部位,以减少钙盐累积和结垢。

换热设备应确保原料液流经换热板(管)时达到一定的湍流和冲刷作用。解决此问题的策略包括增加内循环泵和设计定期大流量冲洗程序。

电催化氧化技术可有效降低 MVR 进料水有机物,同时电催化进水须严格控制氟离子浓度,防止其对电极板的腐蚀。

阻垢剂需要正确科学地选型才能发挥更大效力。零排放项目中最大特点是高温高盐运行环境,所以在选择阻垢剂时除了要考虑其本身的阻垢性能,还需着重考虑耐高温高盐的性能,防止阻垢剂不但没发挥阻垢作用反而变成了一种新增负担,影响终端出盐品质。

参考文献 (References):

- [1] 李文军. 高盐废水资源化零排放工艺研究[J]. 皮革制作与环保科技, 2023, 4(4): 132-134.
LI Wenjun. Study on zero discharge process of high salt wastewater[J]. Leather Manufacture and Environmental, 2023, 4(4): 132-134.
- [2] 潘红. 化工企业高含盐废水资源化零排放技术研究[J]. 环境科学与管理, 2023, 48(4): 81-86.
PAN Hong. Study on zero discharge technology of high salinity wastewater resources in chemical industry[J]. Environmental Science and Management, 2023, 48(4): 81-86.
- [3] 刘波, 丛蕾, 范丽华, 等. MVR 技术在高盐废水零排放处理中的应用进展研究[J]. 节能, 2022, 41(6): 23-26.
LIU Bo, CONG Lei, FAN Lihua, et al. Application progress of MVR technology in zero discharge treatment of high salt wastewater[J]. Energy Conservation, 2022, 41(6): 23-26.
- [4] 王文辉. MVR 技术在环己酮废碱水浓缩中的应用[J]. 石油石化绿色低碳, 2023, 8(5): 65-69.
WANG Wenhui. Application of MVR technology in concentration of cyclohexanone waste alkaline water[J]. Green Petroleum & Petrochemicals, 2023, 8(5): 65-69.
- [5] 吴杭航, 王中慧, 张路路, 等. 基于 MVR 蒸发处理垃圾渗滤液膜浓缩液的实例研究[J]. 中国给水排水, 2023, 39(20): 127-131.
WU Hanghang, WANG Zhonghui, ZHANG Lulu, et al. Case study on treatment of landfill leachate membrane concentrate by MVR evaporation[J]. China Water & Wastewater, 2023, 39(20): 127-131.
- [6] 崔锐, 许增超. 蒸汽机械再压缩降膜蒸发技术在电厂脱硫废水零排放中的应用[J]. 山西电力, 2022(4): 57-60.
CUI Rui, XU Zengchao. Study on application of MVR falling film evaporation technology in zero emission of desulfurization wastewater in power plants[J]. Shanxi Chemical Industry, 2022(4): 57-60.
- [7] 张旭. 蒸发结晶工艺在煤化工高盐废水零排放中的应用[J]. 现代化工, 2021, 41(9): 226-231.
ZHANG Xu. Application of evaporation crystallization process in zero discharge of high salinity wastewater from coal chemical industry[J]. Modern Chemical Industry, 2021, 41(9): 226-231.
- [8] SHI Jingxin, HUANG Wenping, HAN Hongjun, et al. Review on treatment technology of salt wastewater in coal chemical industry of China[J]. Desalination, 2020, 493: 114640-114648.
- [9] 姚林德, 俞建良, 张德国, 等. MVR 蒸发系统进口离心风机叶轮结垢的振动故障判断及消除策略[J]. 当代化工, 2018, 47(5): 988-994.
YAO Linde, YU Jianliang, ZHANG Deguo, et al. Vibration fault judgment and elimination strategy of the impellers in the centrifugal fan of MVR evaporation system[J]. Contemporary Chemical Industry, 2018, 47(5): 988-994.
- [10] 刘殿宇, 张立军, 蔡永建. MVR 蒸发器应用存在的问题及选择注意事项[J]. 饮料工业, 2017, 20(5): 76-77.
LIU Dianyu, ZHANG Lijun, CAI Yongjian. Issues and selection considerations in application of MVR evaporator[J]. Beverage Industry, 2017, 20(5): 76-77.
- [11] 姚君磊, 韩东, 叶莉, 等. MVR 硫酸钠结晶系统中宽通道板式换热器的堵塞特性与传热流动特性耦合分析[J]. 节能技术, 2011, 29(6): 510-514.
YAO Junlei, HAN Dong, YE Li, et al. The blocking and heat transfer-flow characteristics coupling analysis in plate heat exchanger for MVR sodium sulfate crystallization system[J]. Energy Conservation Technology, 2011, 29(6): 510-514.
- [12] 韦思羽, 甘春芳. 化学工艺流程题中关于溶度积计算的解题模型[J]. 广州化工, 2021, 49(10): 143-145.
WEI Siyu, GAN Chunfang. Solution model of solubility product calculation in chemical process flow problems[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2021, 49(10): 143-145.
- [13] 颜亚盟, 张仂. 硫酸钙在盐水中的溶解度及溶度积实验研究[J]. 盐业与化工, 2014, 43(11): 27-30.
YAN Yameng, ZHANG Le. Study on the solubility and solubility product of calcium sulfate in brine[J]. Journal of Salt and Chemical Industry, 2014, 43(11): 27-30.
- [14] 李永新, 方宾. 作图法求算碳酸钙水溶液的溶解度及 pH 值[J]. 安徽师范大学学报(自然科学版), 1999, 22(1): 84-85.
LI Yongxing, FANG Bin. Calculating the soluble point and pH in calcium carbonate water by drawing figure[J]. Journal of Anhui Normal University (Natural Science), 1999, 22(1): 84-85.

- [15] 吴同锋, 蔡晓君, 刘湘晨, 等. 常用换热器清洗技术及选用[J]. 化工机械, 2016, 43(3): 268-272.
WU Tongfeng, CAI Xiaojun, LIU Xiangchen, et al. Cleaning technologies and their selection for commonly-used heat exchangers[J]. Chemical Engineering & Machinery, 2016, 43(3): 268-272.
- [16] 邹兵. 板式换热器的清洗结垢方法[J]. 机械管理开发, 2003(6): 19-20.
ZOU Bing. Washing of the slab-type heat exchanger[J]. Mechanical Management and Development, 2003(6): 19-20.
- [17] 李玉亮, 李春雨. 高 COD 含量硫酸钠废水蒸发生产实践及控制分析[J]. 有色设备, 2023, 37(2): 23-27.
LI Yuliang, LI Chunyu. Practice and control analysis of evaporation production of high COD content sodium sulfate wastewater[J]. Nonferrous Metallurgical Equipment, 2023, 37(2): 23-27.
- [18] 武恒平. 焦化废水预处理单元特征及生物出水 COD 分质的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2017: 67-74.
WU Hengping. The study of pretreatment in coking wastewater and COD fractionation in biotreated effluent[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2017: 67-74.
- [19] 马文杰, 贺煜峰, 杨健, 等. MVR 结垢研究与化学清洗[J]. 山东化工, 2018, 47(15): 122+124.
- [20] 尚彦芝, 蔡晓君, 刘湘晨, 等. 换热器污垢化学清洗方案分析研究[J]. 新技术新工艺, 2011(9): 103-105.
SHANG Yanzhi, CAI Xiaojun, LIU Xiangchen, et al. Study on chemical cleaning about the fouling of heat exchanger[J]. New Technology & New Process, 2011(9): 103-105.