

高盐工业废水浓缩工艺中的换热器结垢机理和阻垢技术

吴志根¹, 颜子涵¹, 邱 兰¹, 朱羽廷^{1,2}

(1. 同济大学 环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 同济大学 建筑设计研究院(集团)有限公司, 上海 200092)

摘要: 高盐废水处理是环境保护领域的主要研究对象, 其高含盐量和高硬度的特征提高了污水处理工艺难度。国家对污染物提出的“零排放”要求使得热蒸发成为了高盐废水处理的必经之路, 随之带来的换热器结垢问题给蒸发浓缩工艺带来了巨大的阻垢难题。因此, 针对高盐废水的有效阻垢技术成为了研究热点。介绍了高盐废水工业处理中的结垢机理和影响因素, 并对现有的阻垢技术进行总结分析, 为研究高盐废水换热器结垢、除垢、阻垢问题提供研究思路。

关键词: 高盐工业废水; 结垢; 阻垢; 换热器

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

Review of Heat Exchanger Fouling Mechanism and Anti-Scaling Technology in High-Salt Industrial Wastewater Concentration Process

WU Zhigen¹, YAN Zihan¹, QIU Lan¹, ZHU Yuting^{1,2}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Tongji University, Tongji Architectural Design (Group) Co., Ltd., Shanghai 200092, China)

Abstract: High-salt wastewater treatment is the one hot research field in the environmental industry. Its characteristics of high organic matter, high salt content, and high hardness limit the wastewater treatment process. Thermal evaporation is necessary since the national requirement of pollutants, i. e., ‘Zero Emission’ is proposed. The scaling problem of heat exchanger has brought huge problems to the industrial production chain. How to solve the scaling problem of heat exchanger and put forward effective scale inhibition technology for high salt wastewater has, therefore, become a research hotspot. This paper mainly introduces the scaling mechanism and influencing factors of high salt

wastewater in industrial treatment. It also summarizes and analyzes the existing scale inhibition technologies, so as to provide theoretical support for future research of scaling, descaling, and scale inhibition of high salt wastewater heat exchangers.

Key words: high-salt wastewater; scaling; scale inhibition; heat exchanger

高盐废水一般指总溶解固体质量浓度大于 3.5% 的废水, 该类废水的高盐度会抑制微生物的生命活动、破坏传统生化处理体系, 直接排放会造成严重的环境污染。在工业革命早期, 大量的污水排放使得英国泰晤士河恶臭熏天, 人们提出了将工业废水集中处理后再排放以减轻污染。但在实际工程中, 由于废水处理机理的不确定性使得污染物成倍扩散。因此, 对于工业中产生的各种高盐废水, 需要按照其不同来源、性质进行分类并选择最佳处理工艺, 常用的方法有物理处理法、化学处理法和生物处理法。在实际处理过程中为了使高盐废水达到理想的处理效果, 可根据实际情况, 将多种工艺进行合理组合^[1]。

近年来, 国家对污染物提出“零排放”的要求, 使得传统的膜法浓缩工艺之后必须采用热蒸发再浓缩结晶工艺。目前热蒸发法多为闪蒸^[2]、机械蒸汽再压缩^[3]、多效蒸发^[4-5]等技术, 其中污水加热器是所有热蒸发工艺必备的核心设备。由于高盐废水在蒸发浓缩过程中, 其高含量的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子极易与碳酸盐等结合在换热器表面形成垢层, 极大降低了处理设备和换热设备的运行效率。据实际工程反馈, 热蒸发工艺因换热器结垢导致系统崩溃而无法正常工作的比例在 90% 以上。由此可见, 先进的换热器

收稿日期: 2021-11-26

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(2022-4-YB-06)

第一作者: 吴志根(1979—), 男, 副教授, 工学博士, 主要研究方向为高盐废水蒸发脱盐的数值模拟和实验研究, 强化换热等。E-mail: wuzhigen@tongji.edu.cn



论文
拓展
介绍

防结垢、除垢技术对“零排放”理念的实施具有重要作用。

本文主要针对常见的高盐工业废水,介绍其在加热蒸发浓缩过程中的结垢机理,并对该工艺使用的传统换热器物理、化学阻垢技术以及近年来几种先进的主动型防结垢、防污防垢涂层技术进行总结。

1 高盐废水的结垢机理及影响因素

1.1 垢层的形成机理

工业废水主要含有有机物和无机盐两大类物质,基本都具备高有机物、高含盐量和高硬度这3个特征。在蒸发浓缩时, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 易与 CO_3^{2-} 结合从而在换热设备表面结垢。在石油、印染、造纸等工业领域,其含盐废水中甚至含有油类物质、重金属物质和放射性物质,加大了蒸发热处理的难度。附着在换热管道表面的垢层会以污垢热阻的形式影响管道的传热系数,降低传热效率,还会堵塞流通管道,增大介质流动阻力。

Lee^[6]提出了6种结垢类型,分别是析晶结垢、微粒结垢、化学反应结垢、腐蚀结垢、生物结垢和凝固结垢。析晶结垢是指过饱和液体在流动过程中析出溶解于其中的无机盐而沉降结垢。微粒结垢是指流体中的悬浮固体微粒在换热管表面积聚结垢。化学反应结垢是指液体中各组分发生化学反应形成沉积物,在换热管表面结垢。腐蚀结垢是指换热介质腐蚀换热面,产生腐蚀产物沉积于受热面上形成污垢。生物结垢是指废水中微生物群体及其排泄物同泥浆等在换热表面形成生物垢。凝固结垢是指在过冷的换热面上,纯液体或多组分溶液的高溶解组分凝固沉积。在高盐废水的蒸发浓缩过程中,以上6种污垢均有可能形成,并且还会相互加强。换热管道的结垢机理主要包括热力学变化论、吸附论和结晶动力学论,是质量传递、热量传递和动量传递共同作用的结果。换热器表面聚集沉积物的累积,包含一系列物理化学过程,其形成是沉积-脱落两种过程相作用的结果,Kern等^[7]提出了如图1所示的污垢沉积-脱落模型。在此模型中,一部分污垢沉积时另一部分会脱落离开,表征污垢的沉降速率与沉积率和剥蚀率有直接关系^[8]。

污垢的形成包括起始、运输、附着、剥蚀及老化这5个过程^[9],如图2所示。但是这5个过程并不是严格意义上的连续发生,对于某些污垢来说,可以连续发生,也可以同时发生^[10]。在污垢形成的起始阶

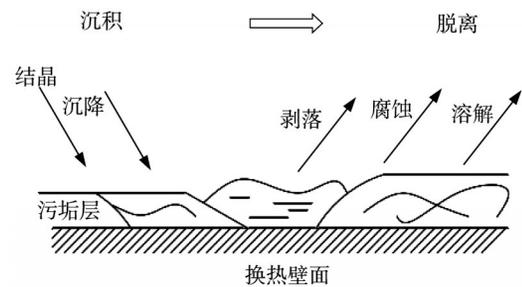


图1 污垢沉积-脱落模型示意图

Fig.1 Schematic diagram of dirt deposition-shedding model

段,由于流体性质和换热表面的形态各异,存在诱导期(即图3中的 T_D),在结垢初期,延长诱导期是防止污垢产生的有利手段^[11]。污垢的运输阶段是污垢微粒向传热表面的自我迁移过程,主要的运输机制有布朗扩散、分子扩散和湍流扩散等。而后的污垢附着阶段,穿过流动边界层的固体颗粒才会在换热面上附着并形成污垢。剥蚀阶段则是指沉积在换热管表面的污垢重新脱离换热面或污垢层被流体带走的过程。老化阶段则是伴随着前4个阶段同时进行,老化会加速污垢沉积物的剥蚀,使得沉积物的特性发生较大的变化^[10]。

每种换热管都有其自身的污垢生长曲线,这些污垢生长曲线将遵循某种类型的结垢动力学模型^[12],较为常见的污垢生长曲线(污垢热阻 R_f 随时间的变化曲线)如图3^[13]所示(图中1为线性增长型、2为降率型、3为渐进型)。根据前人的实验及模拟结果,若污垢生长模型基于Kern的沉积-脱落模型,污垢生长曲线一般呈渐进型^[8]。但是在实测中,考虑到流体运动的不规律性和管道摩擦阻力,锯齿型的污垢生长曲线(图3曲线4)最为普遍。

对于换热器来说,污垢在换热管道的附着、堆积会直接导致两种后果,一是污垢热阻 R_f 下降,二是水侧的流动压降(亦称为结垢压降) Δp_w 增大。目前对污垢形成的描述通常采用热阻法,即通过污垢热阻来描述换热管的结垢程度。Wu等^[14]通过公式计算得到,在结垢过程中,结垢压降和热阻随着时间增长的趋势是相似的,均为渐进函数,如图4所示,用结垢压降来描述污水换热器的结垢过程比热阻法更便捷迅速。

污垢热阻 R_f 可以用下式表示:

$$R_f = \frac{\delta_f}{\lambda_f}$$

式中: δ_f 为换热器管壁厚度,m; λ_f 为换热器管壁材料

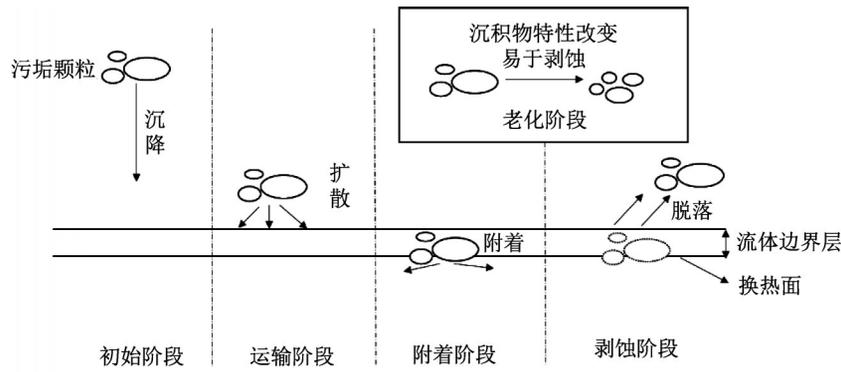


图2 污垢形成的5个过程

Fig.2 Diagram of five processes of dirt formation

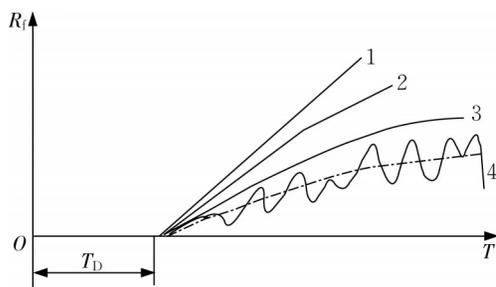


图3 污垢热阻随时间的变化曲线

Fig.3 Thermal resistance versus time

的热导率, $W \cdot (m \cdot K)^{-1}$ 。

对于管壳式换热器,水侧压降 Δp_w 可用下式表示:

$$\Delta p_w = \left[\lambda \frac{l}{d} + \xi_m + 1 + \frac{\xi_m + 1}{n_p} \right] n_p \frac{\rho v^2}{2}$$

式中: λ 为管道的摩擦阻力系数; l 为管道长度, m; d 为换热管道的直径, m; ξ_m 为管道入口处的局部阻力系数; n_p 为管程数; ρ 为流体密度, $kg \cdot m^{-3}$; v 为水侧的流体速度, $m \cdot s^{-1}$ 。

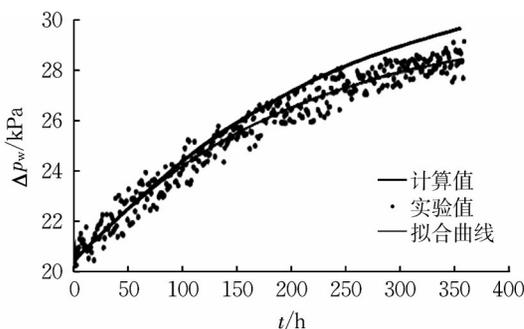


图4 结垢期间污垢压降随时间的变化^[14]

Fig.4 Fouling pressure drop versus time during scaling

高含盐的工业废水成分复杂,垢的形成并不局限于 $CaCO_3$ 、 $CaSO_4$ 等表面结晶盐的结垢。在高温工业环境下,很难控制有机物的分解、衍生物的产生,所以在换热器表面能够发生的物理、化学反应也不尽相同。

1.2 影响高盐废水结垢的因素

1.2.1 温度

换热表面的温度与污垢沉积过程有着直接的关系,初始表面温度升高将导致结垢诱导期缩短,结垢速率也必然大幅提升。Hasson 等^[15]用结晶动力学和热力学变化论解释了换热表面温度上升导致结垢加剧的原因。由于研究者们使用不同的参数来表征结垢程度,因此很难用统一的数据直接反应表面温度对结垢的影响^[16]。

溶液主体温度也影响着换热器结垢速率。Watkinson 等^[17]的模拟研究显示,溶液主体温度的提高会导致污垢热阻先升后降。Hoang 等^[18]研究发现,溶液温度升高可导致诱导期缩短从而加快结垢速率,同时发现垢层在低温和高温下呈现出不同的晶体形状。咎成等^[19]发现温度对于混合污垢形成的影响呈单调性递增,实测结果显示 $30 \sim 40 \text{ }^\circ\text{C}$ 是污垢生长最有利的温度范围,如图5所示。图5中 θ_{so} 为二级出水处水温, $^\circ\text{C}$ 。

1.2.2 流体速度

换热器内的污水流速对污垢的生长起决定性作用。目前学界就流速对结垢的影响有两种观点。Muller-steinhausen 等^[20]、Yiantsios 等^[21]认为流速的增加会抑制结垢,随着壁面剪切力的增加,由于流体动力的影响,垢层沉积速率显著降低,抑制了污垢附着;Dayan 等^[22]认为流速的增大会促进颗粒的运输,粒子在壁面的黏附增加,结垢速度加快。综合研究结果来看,在低流速时污垢的堆积速度主要受到质

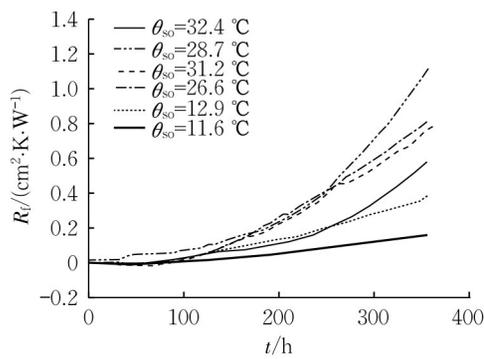
图5 温度对结垢特性的影响^[19]

Fig.5 Effect of temperature on scaling characteristics

传递的影响^[23],而在高流速时结垢速度由表面反应速率控制^[24-25]。

Ahfir等^[26]探究了悬浮颗粒在饱和多孔介质柱中的传输和沉积速率,发现存在某一极限流速,超过该流速时,悬浮颗粒的移动速度要比保守示踪剂快,沉积速度也随之降低。Song等^[27]解释了污垢沉积速率与雷诺数成反比的现象,主要是因为流速的增大会提升污垢剥蚀率。咎成等^[19]、李鑫等^[28]均发现流速对于混合污垢的形成呈非单调性,提出了经济流速的概念,如图6所示。沈朝^[29]通过实验发现,在低流速下,污垢形成初期会出现负污垢热阻的现象,即污垢的形成会提高换热效率。

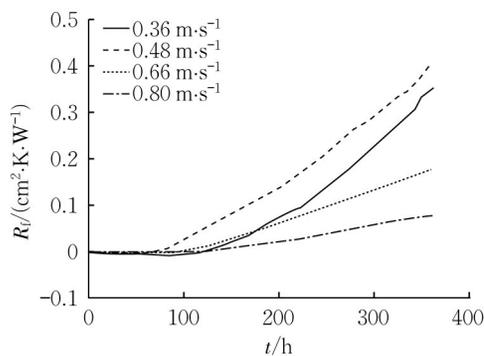
图6 流速对结垢特性的影响^[19]

Fig.6 Effect of flow rate on scaling characteristics

段培清^[16]认为,在对流速影响污垢生成的众多研究中,许多研究者忽略了传热面温度的恒定控制,进而得出结垢速率的降低并非由单一的流速提高而产生的结论。以壁面的剪切应力和污垢黏附强度来表征流速对垢层剥蚀的影响,或能提高研究结果的准确性^[16, 30]。

1.2.3 溶液成分及离子浓度

污水中的颗粒物、离子浓度等成分对污垢的形

成也有着极大的影响。污垢的形成可近似看做结晶过程,浓度差的增大,使得沉积物过饱和后析出垢体。

Gauthier等^[31]提出,河水中含有的腐殖酸等天然化合物在低浓度下可能对污垢的扩展倾向产生重大影响。Kiaei等^[32]的研究结果表明,磷酸盐可以有效抑制溶液中 Ca^{2+} 的沉积和pH的降低,从而达到抑制 CaCO_3 沉淀的效果。金属离子对污垢的形成亦有重大影响, Cu^{2+} ^[33-34]、 Zn^{2+} ^[35]、 Al^{3+} ^[34, 36]等可以有效抑制 CaCO_3 、 CaSO_4 的生成,减少垢层沉积,这对阻垢剂、防污阻垢涂层的开发和研究提供了理论指导。

综上,现阶段针对换热器的结垢研究为高盐废水中换热管的结垢研究提供了理论基础。与传统无机盐垢不同的是,有机物、油类物质在换热表面的附着对换热性能的影响并没有一个相对统一的衡量标准,这不利于有效评估不同温度、流速、溶液离子浓度下换热管换热性能的好坏。各种因素同时作用下,何种因素会成为关键,还需要进一步的实验研究。

2 换热器的传统阻垢技术

2.1 化学阻垢

化学阻垢采用阻垢剂抑制污垢的沉积,涉及吸附、成核以及晶体生长等复杂的物理过程。阻垢剂按照发展历程,可分为天然高分子聚合物阻垢剂、无机磷酸盐类阻垢剂、有机磷酸类阻垢剂、聚羧酸类高分子阻垢剂和环境友好型阻垢剂。随着环境水污染问题的恶化、绿色水处理剂评价指标的出台,具有高阻垢性能、良好生物降解性、无毒性的新型阻垢剂成为主要研究对象^[37]。目前较为常见的阻垢剂有聚天冬氨酸(polyaspartic acid, PASP)和聚环氧琥珀酸(polyepoxysuccinic acid, PESA)。

2.1.1 聚天冬氨酸(PASP)

20世纪90年代,人们受到海洋动物代谢过程的启发研制出了聚天冬氨酸。PASP阻垢剂具有螯合能力和分散性的羧基,可以与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子进行螯合^[38]。Gao等^[39]发现PASP阻垢剂可以引起 CaCO_3 的结晶变形,使其更加分散。PASP良好的生物降解性和无毒性,使其成为在多个领域得到广泛应用的环境友好型阻垢剂。为提高PASP的阻垢性能,学者们对其进行了一系列改性研究。方钫等^[40]用静态阻垢法分别考察了聚天冬氨酸/邻氨基酚磺酸(PASP/3A4HBSA)和PASP对 CaCO_3 的阻

垢性能,发现PASP/3A4HBSA对CaCO₃的阻垢率因为引入大量的螯合基团磺酸基、羟基、氨基而得到大幅度提高。尹召龙等^[41]利用活性亚甲基对PASP进行改性,合成了3种新型 β -PASA阻垢剂,分别为EAA(ethylene acrylic acid)-PASP、EBA(ethylene butyl acrylate)-PASP、DEM(2-(2-methoxyethoxy) ethanol)-PASP,如图7所示,改性后的 β -PASA阻垢剂能在质量浓度为8~10 mg·L⁻¹的药剂范围内对CaCO₃起到100%的抑制作用,其抑垢能力相较于前人研究^[42-44]已有明显提高。Chen等^[45]研制了聚天冬氨酸改性纳米二氧化硅(SiO₂-NH₂/PASP),其良好的水溶性使其能够在工业循环水中得到应用。

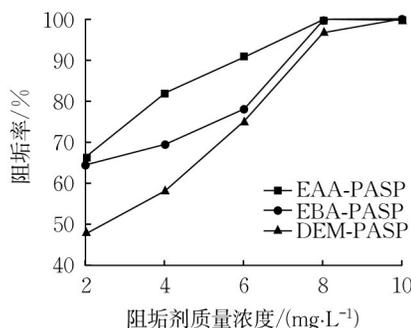


图7 β -PASP阻垢剂质量浓度对阻垢率的影响^[41]

Fig.7 Effect of mass concentration of β -PASP scale inhibitor on scale inhibition rate

2.1.2 聚环氧琥珀酸(PESA)

聚环氧琥珀酸在研究之初是用作清洗剂的,后美国Betz实验室研究发现其对Ca²⁺、Mg²⁺、Ba²⁺等离子具有较强的吸附作用,而将其开发作为阻垢剂使用。PESA体现出超强的抗碱性能,使得其在水硬度较高的水中能够起到非常好的阻垢作用。近年来对PESA衍生物的研究也非常多。张一江等^[46]合成的PESA/AMPS衍生物在4 mg·L⁻¹时对CaCO₃能起到接近97%的阻垢效果,且更能适应高硬度和高温条件,如图8所示。PESA具有良好的生物降解性,周箬等^[47]经研究发现改性后的PESA,其生物降解性能主要还是由PESA本体贡献,故在对其改性提高阻垢性能时,要调节比例保持PESA良好的生物降解性。

现阶段对PASP、PESA及其衍生物的研究已经在抑制CaCO₃、CaSO₄结垢问题上起到了显著的效果。但是,从高盐废水结垢的角度考虑,针对含有有机物、油类物质的高盐废水,阻垢剂是否同样能够起到接近100%的阻垢效果仍有待进一步的实验探究。同时,PASP和PESA衍生物在高温、高盐环境

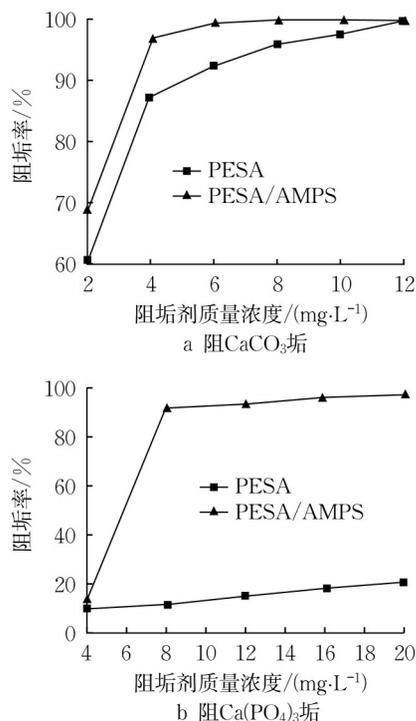


图8 PESA/AMPS及PESA投加量对阻垢率的影响^[46]

Fig.8 Effect of PESA/AMPS and PESA dosage on scale inhibition rate

中是否会发生水解变性仍有待进一步验证。

2.2 物理阻垢

物理阻垢不使用阻垢药剂,而是通过外加物理场以抑制CaCO₃晶体的形成来进行阻垢。目前的物理阻垢技术主要涉及声场、电场和磁场,较常使用的技术有超声波阻垢、静电水处理技术、磁场水处理技术等。

2.2.1 超声波阻垢技术

超声波阻垢技术依靠空化效应、活化效应、剪切效应延长结垢诱导期,从而达到防垢除垢的效果。超声波在低硬度下的阻垢效果更好^[48]。梅光耀^[49]对超声波阻垢技术在换热管束上的应用做了模拟分析,结果显示选用低频高压的超声波可以强化空化作用,起到更好的阻垢效果。孔德豪等^[50]将超声波复合静电场作用于去除CaCO₃,可以使水溶液黏度增大,降低换热表面的CaCO₃成核速率。

2.2.2 静电水处理技术

静电水处理技术使通过电场的水分子产生极化效应,将大分子团破坏成小分子团或单个水分子,众多小的水分子包裹着游离态的Ca²⁺、CO₃²⁻,阻止了CaCO₃的形成^[51]。李海花等^[52]的阻垢实验结果表明,静电水处理技术和PESA之间存在明显的协同阻垢效应,可以将静态阻垢率提高至95.8%,动态阻

垢率上升至92.1%。现阶段对静电水处理技术的相关研究较少,但已有的研究均验证了其强大的阻垢效应。

2.2.3 磁场水处理技术

磁场水处理技术是通过外加磁场促进晶体核的均匀形成,此时产生的水垢为文石晶型,不会附着在管壁上,以达到阻垢的效果^[53]。姚夏妍等^[54]的研究发现,在磁场水处理技术中负离子会削弱氢键,通过减小活化能来降低除垢效率。磁场与超声波、电场及新型环保阻垢剂的协同效应能够提高阻垢性能,扩大阻垢的适用范围。磁场水处理技术适应总硬度较低、水温一般低于100℃的水质情况^[55]。文献[56-57]的研究发现,磁化水还会体现出减缓金属腐蚀和杀菌灭藻的效果。

现阶段物理阻垢技术在循环冷却水行业已经得到了广泛的工程应用,但是由于该技术主要应用在非相变换热设备的污垢处理上,应用条件普遍低于100℃,在高盐废水热蒸发工艺中的应用效果仍有待进一步研究。综合现阶段的研究成果来看,物理阻垢技术的应用仍然局限于钙垢,与化学阻垢技术一样,在处理有机物的附着问题上还需实验考证。同时,超声波、磁场等阻垢技术易对水体造成污染,会间接导致对人体的危害,在用于工业废水处理仍需增加后续处理工艺。

3 换热器表面防污防垢涂层材料的开发与运用

高盐废水水质复杂,除钙盐外,有机物、油类物质形成的垢层很难通过化学、物理方法来抑制。国内外学者^[58-61]对污垢形成过程进行理论模拟以及实验研究,提出换热面材料的表面能或对污垢的形成具有重大影响。防污防垢涂层材料的应用可以有效改善污垢热阻影响传热的问题,是一种科学有效的主动防结垢技术,不会损伤换热表面,有助于长期保持设备的换热性能。

3.1 防污涂料的研究现状

防污涂层首先在船舶表面微生物附着的研究中被提出且得到工程应用。已经投入实际工程的船舶防污涂料主要有3大类:基料溶解型防污涂料、自抛光型防污涂料和低表面能防污涂料。

溶解型防污涂料利用毒料杀死海洋生物的过程中,不可避免地会损伤涂层表面,防污年限基本难以超过3年,介于其材料本身的强毒性,现已禁止使

用。有机锡自抛光防污涂料由于其自身具有的防污剂稳定渗出的特点,在20世纪90年代被广泛应用,其防污期效可达5年以上。但是,由于有机锡对海洋生物的不可逆转的生态影响,在2008年后已被全面禁止使用。不含锡的降阻高聚物是制备无锡自抛光防污涂料的关键,杨勋^[62]对以聚丙烯酸树脂为基料的无锡自抛光防污涂料进行了深入研究,实船运行实验显示了其优越的防污性能。低表面能防污涂料由于其涂层的表面能低,而且涂层表面光滑,很难附着海洋生物,从而达到防污效果。周鸿飞^[63]进行了应用于船舶上的不同有机涂层的实海挂板测试,结果表明,有机硅涂层的防污性能虽弱于溶解型和自抛光型涂层,但是却具有较好的脱污性能。

海水的平均盐度为35‰,可视为高盐废水。在船舶防污涂料的研究过程中,主要考虑金属浸泡在高盐度海水中产生的腐蚀,和微生物在金属表面附着而产生的腐蚀。综合前人的研究成果可以发现,表面涂层技术能够降低金属的表面能,减少垢的黏附,从而达到防垢目的。

3.2 热交换器防垢涂层

低表面能防污涂料的涂层表面光滑,污垢难以附着。Lindner^[64]经研究发现,当涂料表面能低于 $2.5 \times 10^{-4} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 时(接触角大于 98°),可以有效阻止污垢的附着。为了达到有效的防污、防垢效果,学者们针对涂料的表面能、接触角和表面粗糙度等表面特性进行了改良研究^[65-67]。 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 等一些金属离子的释放可以在合适的条件下抑制 CaCO_3 的生成和污垢的附着^[68-69],故前人对防垢涂层的研究多以金属材料作为基底。高分子聚合物涂层相较于传统金属基材料具有更低的表面能,成为现今研究防垢涂层的主流。目前对防污涂层的研究主要集中在环氧树脂类、聚苯基硫醚(polyphenyl sulfide, PPS)和聚四氟乙烯(poly tetra fluoroethylene, PTFE)等聚合物。

环氧树脂的机械性能好且防水,对金属基体有较好的黏附性。姜春花等^[70]进行了石油管线输送的室内模拟,研究发现涂覆了YH-16环氧涂层和美国帕洛特环氧涂层后,结垢量均可下降70%左右。余宗学等^[71]利用改良方法制备氧化石墨烯,将其与 TiO_2 通过化学键相连添加至环氧树脂涂层中,可以显著改善其防腐防垢性能。Zhang等^[72]通过剥离实验和剪切实验验证了涂层韧性随着复合涂层内环氧树脂含量的增加而增加的结论。据相关研究数据可知,环氧树脂在180~200℃会发生热氧化分解,常温

固化的树脂使用温度应控制在80℃以下。而且热湿环境会加剧环氧树脂的变形,使得其力学性能下降^[73]。所以该材料难以适应环境领域中高盐废水蒸发所需的高温条件,不适宜作为高盐废水换热管的阻垢涂层材料。

PPS具有良好的耐热性、耐腐蚀性,在220℃以下可以维持正常使用性能。PTFE的惰性强、熔点高,且其表面自由能极低。Wang等^[74]对PPS/PTFE复合材料进行分析发现,PPS/PTFE涂层表面最高接触角可达162°,即使在高温环境下涂层也可保持超疏水。吴坤湖等^[75]的研究发现,PPS/PTFE涂层相较于纯PPS涂层具有更优越的耐腐蚀性,如图9所示。Sugama等^[76]的研究发现,PPS/PTFE涂层可以有效防硅垢。

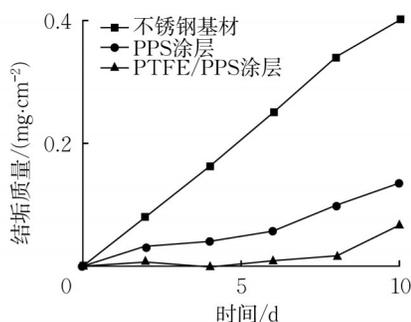


图9 不同试样表面的结垢质量随时间的变化^[75]

Fig.9 Scaling quality on the surface of different samples versus time

现有研究表明,低表面能涂层较难附着污垢且除垢能力好,已经成为新涂层材料的开发首选。随着环保意识的提高,高分子聚合物材料逐渐取代了传统的金属基底材料。但是考虑到高盐废水的热蒸发处理工艺是高温、高盐的条件,在保证新材料良好的减阻性能和脱污性能基础上,新型防污涂层是否能够适应此类较为复杂的工业条件,并保证换热管的高效运行将成为今后科研研究的重点方向。

4 结论和展望

近年来,随着“零排放”理念的深入推进,热法蒸发工艺在工业废水处理中得到广泛应用。由于高盐废水的特性,热蒸发工艺中的结垢问题已经严重影响了废水换热器的工作效率,极大降低了系统的运行效率,使得热蒸发技术在工业废水零排放要求下受到极大的限制。

为减少结垢对设备产生的损伤,阻垢技术应运

而生。传统的物理、化学阻垢技术在实验室研究中已经取得了一定进展,但是很难解决高盐废水换热管结垢问题。低表面能的防污防垢涂层材料具有主动防结垢特性,可从源头上抑制结垢,且能适应强酸、强碱、高温的工业环境,对换热表面基本零损伤,除垢更方便。但是目前研究的传统复合防污防垢涂料仍存在以下一些问题:

(1) 对于防垢涂层的阻垢机理研究不够深入,目前还仅限于表面结晶盐在涂层表面附着脱落能力的研究,对于阻垢性能的影响因素,有机物、硅类物质在涂层表面的黏附是否会在高温、高盐条件下失效,仍有待更深入的实验验证。

(2) 在实际应用过程中,温度、流体速度、离子成分及浓度等流动换热参数对污垢热阻的产生具有长期的动态影响,不同因素对废水换热效果的定量参数评价仍需要进一步探究。

(3) 目前对新型涂料的研究重点着重于考虑涂料的耐磨、阻垢性能,防垢涂料在高盐、高有机物含量的水体环境中长期浸泡使用难以同时保证其阻垢能力和换热管的换热效果,高含盐工业废水对其涂层与基底的稳定性的影响缺乏深入研究。

综上所述,现阶段研究的防垢涂层是由低表面能、超疏水/疏油材料制成的。在未来新型防垢涂层的开发研究中,可以针对现有超疏水材料进行改性,研发出适合高盐废水且耐高温、稳定性好的防垢涂料,同时兼顾涂层的脱污效果。研究低成本的新型超疏水涂层也是未来研究发展的主要方向之一。

作者贡献声明:

吴志根:提供研究思路,论文撰写和修改。

颜子涵:资料收集,论文撰写。

邱兰:资料收集。

朱羽廷:资料收集。

参考文献:

- [1] 李兴,勾芒芒,刘学峰,等.高盐废水处理现状及研究进展[J].水处理技术,2019,45(5):6. DOI:10.16796/j.cnki.1000-3770.2019.05.002.
LI Xing, GOU Mangmang, LIU Xuefeng, *et al.* Research status and progress on treatment of high-salt wastewater [J]. Technology of Water Treatment, 2019, 45 (5) : 6. DOI: 10. 16796/j.cnki.1000-3770.2019.05.002.
- [2] 蔡本安,郭民承,车勋建,等.多级喷雾闪蒸海水淡化系统性能分析及响应面优化研究[J].化工学报,2021,72(11):5573.
CAI Benan, GUO Mincheng, CHE Xunjian, *et al.* Performance analysis and response surface optimization of multi-

- stage spray flash desalination system [J]. *CIESC Journal*, 2021, 72(11):5573.
- [3] 梁林. 处理高浓度含盐废水的机械蒸汽再压缩系统设计及性能研究[D]. 南京:南京航空航天大学, 2013.
LIANG Lin. Design and performance research of mechanical vapor recompression system for treating high concentration saline wastewater [D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2013.
- [4] 穆国庆. 高盐废水低温多效蒸发工艺模拟与控制研究[D]. 青岛:中国石油大学(华东), 2016.
MU Guoqing. Design and control of high salt water low-temperature multi-effect distillation [D]. Qingdao: China University of Petroleum(East China), 2016.
- [5] 吴晶. 多效蒸发处理高盐废水及其化工模拟过程[D]. 上海:华东理工大学, 2012.
WU Jing. Multi-effect evaporation to treat high salt water and the simulation process of it [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2012.
- [6] LEE Y P. Fouling in heat exchangers [J]. *Magazine of the SAREK*, 1994, 23(6):491.
- [7] KERN D Q, SEATON R E. A theoretical analysis of thermal surface fouling [J]. *Chemical Engineering Progress*, 1959, 4(5):258.
- [8] 徐志明, 沈艺雯. 基于Kern-Seaton模型构建的微生物污垢模型[J]. *东北电力大学学报*, 2017, 37(6): 40. DOI:10.19718/j.issn.1005-2992.2017.06.007.
XU Zhiming, SHEN Yiwen. Research on the modeling of microbial fouling model based on Kern-Seaton model [J]. *Journal of Northeast Electric Power University*, 2017, 37(6): 40. DOI:10.19718/j.issn.1005-2992.2017.06.007.
- [9] 高明, 孙奉仲, 黄新元, 等. 换热器结垢工况下换热系数变化的分析研究[J]. *能源工程*, 2003(4):9. DOI:10.3969/j.issn.1004-3950.2003.04.003.
GAO Ming, SUN Fengzhong, HUANG Xinyuan, *et al.* Variation of heat transfer coefficient and its mathematic model for heat exchangers in conditions of fouling [J]. *Energy Engineering*, 2003(4):9. DOI:10.3969/j.issn.1004-3950.2003.04.003.
- [10] 周晓, 蔡晓君, 刘湘晨, 等. 热交换器污垢形成机理及其影响因素分析[J]. *石油化工设备*, 2014, 43(1): 84.
ZHOU Xiao, CAI Xiaojun, LIU Xiangchen, *et al.* Analysis of heat exchanger fouling formation mechanism and influencing factors[J]. *Petro-Chemical Equipment*, 2014, 43(1): 84.
- [11] 李永晶, 王磊. 污垢诱导期影响因素分析及研究现状[J]. *广东化工*, 2011, 38(7):2. DOI:10.3969/j.issn.1007-1865.2011.07.124.
LI Yongjing, WANG Lei. The analysis and present research situation on the influence factors of fouling induction period[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2011, 38(7):2. DOI:10.3969/j.issn.1007-1865.2011.07.124.
- [12] ZUBAIR S M, SHEIKH A K, BUDAIR M O, *et al.* A maintenance strategy for heat transfer equipment subject to fouling: a probabilistic approach [J]. *Journal of Heat Transfer*, 1997, 119(3):575. DOI:10.1115/1.2824144.
- [13] 杨善让. 换热设备的污垢与对策[M]. 北京:科学出版社, 1995.
YANG Shanrang. Fouling of heat exchange equipment and countermeasures[M]. Beijing:Science Press, 1995.
- [14] WU Xuehui, WEI Qiaolan, SUN Dexing. Experimental study on thermal resistance of fouling in heat exchangers of sewage source heat pumps [J]. *Journal of Harbin Institute of Technology (New Series)*, 2010(2): 5. DOI:CNKI:SUN:HGDY.0.2010-02-011.
- [15] HASSON D, ZAHAVI J. Mechanism of calcium sulfate deposit on heat-transfers surfaces [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1970, 9(1): 1. DOI: 10.1021/i160033a001.
- [16] 段培清. 换热器在线防、除垢技术研究[D]. 杭州:浙江大学, 2008.
DUAN Peiqing. Research on the on-line anti-fouling technology of heat exchanger[D]. Hangzhou:Zhejiang University, 2008.
- [17] WATKINSON A P, MARTINEZ O. Scaling of heat exchanger tubes by calcium carbonate [J]. *Journal of Heat Transfer*, 1975, 97(4):504. DOI:10.1115/1.3450419.
- [18] HOANG T A, ANG H M, ROHL A L. Effects of temperature on the scaling of calcium sulphate in pipes [J]. *Powder Technology*, 2007. DOI: 10.1016/j.powtec.2006.11.013.
- [19] 咎成, 史琳, 欧鸿飞. 温度及流速对板式换热器内城镇二级出水结垢特性的影响[J]. *清华大学学报:自然科学版*, 2009(2): 240. DOI:CNKI:SUN:QHXW.0.2009-02-020.
ZAN Cheng, SHI Lin, OU Hongfei. Effects of temperature and velocity on fouling by municipal secondary effluent in plate heat exchangers [J]. *Journal of Tsinghua University*, 2009(2): 240. DOI:CNKI:SUN:QHXW.0.2009-02-020.
- [20] MULLER-STEINHAGEN H, BRANCH C A. Influence of thermal boundary conditions on calcium carbonate fouling in double pipe heat exchangers: einfluß der thermischen randbedingungen auf die ablagerung von CaCO₃ in doppelrohrwärmeübertragern [J]. *Chemical Engineering & Processing Process Intensification*, 1988, 24(2): 65. DOI: 10.1016/0255-2701(88)87015-6.
- [21] YIANTSIOS S G, KARABELAS A J. Deposition of micron-sized particles on flat surfaces: effects of hydrodynamic and physicochemical conditions on particle attachment efficiency [J]. *Chemical Engineering Science*, 2003, 58(14): 3105. DOI: 10.1016/S0009-2509(03)00169-6.
- [22] DAYAN A, TIEN C L. Heat transfer in a gray planar medium with linear anisotropic scattering [J]. *Journal of Heat Transfer*, 1975, 97(3):391. DOI:10.1115/1.3450385.
- [23] MELO L F, PINHEIRO J D. Particle transport in fouling caused by kaolin-water suspensions on copper tubes [J]. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1988, 66(1): 36. DOI:10.1002/cjce.5450660105.

- [24] NAJIBI H S, MULLER-STEINHAGEN H, JAMIALAHMADI M. Calcium sulphate scale formation during subcooled flow boiling [J]. *Chemical Engineering Science*, 1997. DOI:10.1016/S0009-2509(96)00505-2.
- [25] 吕杨. 工业含盐废水处理工艺中换热器结垢过程及机理研究[D]. 银川:宁夏大学, 2020.
LÜ Yang. Research on fouling mechanism of heat exchanger in the process of industrial salinity wastewater treatment [D]. Yinchuan: Ningxia University, 2020.
- [26] AHFIR N D, HUA Q W, BENAMAR A, *et al.* Transport and deposition of suspended particles in saturated porous media: hydrodynamic effect [J]. *Hydrogeology Journal*, 2007, 15(4):659. DOI:10.1007/s10040-006-0131-3.
- [27] SONG K S, LIM J, YUN S, *et al.* Composite fouling characteristics of CaCO_3 and CaSO_4 in plate heat exchangers at various operating and geometric conditions [J]. *International Journal of Heat & Mass Transfer*, 2019, 136: 555. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.03.032.
- [28] 李鑫, 孙德兴, 张承虎, 等. 污水换热器内污垢生长特性实验研究[J]. *暖通空调*, 2008, 38(2):4. DOI: 10.3969/j.issn.1002-8501.2008.02.002.
LI Xin, SUN Dexing, ZHANG Chenghu, *et al.* Experiment of fouling growth characteristics in sewage heat exchangers [J]. *Heating Ventilating & Air Conditioning*, 2008, 38(2):4. DOI: 10.3969/j.issn.1002-8501.2008.02.002.
- [29] 沈朝. 污垢堆积特性及除污型污水蒸发器的实验研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2013.
SHEN Chao. Study on characteristics of fouling development and a wastewater evaporator with de-fouling function [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013.
- [30] 杨倩鹏. 微生物污垢的生长机理与传热特性的实验与模拟研究[D]. 北京:清华大学, 2015.
YANG Qianpeng. Experimental and modelling research on biofouling growth mechanisms and heat transfer characteristics [D]. Beijing: Tsinghua University, 2015.
- [31] GAUTHIER G, CHAO Y J, HORNER O, *et al.* Application of the fast controlled precipitation method to assess the scale-forming ability of raw river waters [J]. 2012, 299: 89. DOI: 10.1016/j.desal.2012.05.027.
- [32] KIAEI Z, HAGHTALAB A. Experimental study of using Ca-DTPMP nanoparticles in inhibition of CaCO_3 scaling in a bulk water process [J]. *Desalination*, 2014, 338: 84. DOI: 10.1016/j.desal.2014.01.027.
- [33] ZEPPEFELD K. Prevention of CaCO_3 scale formation by trace amounts of copper (II) in comparison to zinc (II) [J]. *Desalination*, 2010, 252 (1/3) : 60. DOI: 10.1016/j.desal.2009.10.025.
- [34] WANG G G, ZHU L Q, LIU H C, *et al.* Galvanic corrosion of Ni - Cu - Al composite coating and its anti-fouling property for metal pipeline in simulated geothermal water [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2012, 206(18) : 3728. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2012.02.054.
- [35] CAI Yongwei, QUAN Xuejun, LI Gang, *et al.* Anticorrosion and scale behaviors of nanostructured ZrO_2 - TiO_2 coatings in simulated geothermal water [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2016, 55 (44) : 11480. DOI: 10.1021/acs.iecr.6b02920.
- [36] LEI Bing, PENG Mingxiao, LIU Liu, *et al.* Galvanic corrosion performance of an al - bn abrasable seal coating system in chloride solution [J]. *Coatings*, 2020, 11(1):9. DOI: 10.3390/coatings11010009.
- [37] 陈琛. 一种环境友好型阻垢缓蚀剂的合成及其性能研究 [D]. 武汉:武汉理工大学, 2010.
CHEN Chen. Development and performances of an environmentally friendly corrosion scale inhibitor [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2010.
- [38] 柳鑫华, 张怀芳, 刘越, 等. 阻垢剂阻垢性能及阻垢机理的研究进展 [J]. *材料保护*, 2021, 54(8) : 150. DOI: 10.16577/j.cnki.42-1215/tb.2021.08.026.
LIU Xinhua, ZHANG Huaifang, LIU Yue, *et al.* Research progress on scale inhibition properties and mechanism of scale inhibitors [J]. *Materials Protection*, 2021, 54(8) : 150. DOI: 10.16577/j.cnki.42-1215/tb.2021.08.026.
- [39] GAO Y H, WANG Y J, LIU Z F, *et al.* Synthesis, scale and corrosion inhibition of modified polyaspartic acid [J]. *Asian Journal of Chemistry*, 2010, 22(2): 1495.
- [40] 方钊, 舒婉婷, 李建波, 等. 聚天冬氨酸/邻氨基磺酸接枝共聚物的合成及阻垢性能 [J]. *精细化工*, 2020, 37(11):2336. DOI:10.13550/j.jxhg.20200362.
FANG Fang, SHU Wanting, LI Jianbo, *et al.* Synthesis of polyaspartic acid/3-amino-4-hydroxybenzenesulfonic acid graft copolymer and its scale inhibition performance [J]. *Fine Chemicals*, 2020, 37 (11) : 2336. DOI: 10.13550/j. jxhg. 20200362.
- [41] 尹召龙, 张庚, 刘潘勤, 等. β -PASP阻垢剂的合成及阻垢缓蚀性能 [J]. *精细化工*, 2019, 36(11):7. DOI:10.13550/j.jxhg.20190133.
YIN Zhaolong, ZHANG Geng, LIU Panqin, *et al.* Synthesis of β -PASP scale inhibitor and its scale and corrosion inhibition performance [J]. *Fine Chemicals*, 2019, 36(11) : 7. DOI: 10.13550/j.jxhg.20190133.
- [42] 杨星, 柴春晓, 李冬伊, 等. 聚天冬氨酸/2-噻吩甲胺接枝共聚物的制备及阻垢缓蚀性能 [J]. *化学研究*, 2017, 28(4) : 5. DOI:10.14002/j.hxya.2017.04.015.
YANG Xing, CHAI Chunxiao, LI Dongyi, *et al.* Synthesis and evaluation of polyaspartic acid/2-thiophenemethylamine graft copolymer as scale and corrosion inhibitor [J]. *Chemical Research*, 2017, 28(4):5. DOI:10.14002/j.hxya.2017.04.015.
- [43] 耿存珍, 唐美如. 绿色水处理剂聚天冬氨酸及其衍生物的研究进展 [J]. *应用化工*, 2015, 44(7):1350. DOI:CNKI:SUN: SXHG.0.2015-07-044.
GENG Cunzhen, TANG Meiru. Progress on polyaspartic acid as an environmental friendly water treatment agent [J]. *Applied Chemical Industry*, 2015, 44 (7) : 1350. DOI: CNKI: SUN: SXHG.0.2015-07-044.

- [44] 吕小改, 岑世宏, 吴玉锋, 等. 聚天冬氨酸/对氨基苯甲酰胺接枝物的合成及阻垢性能[J]. 化学研究, 2017, 28(6):5. DOI: 10.14002/j.hxya.2017.06.017.
LÜ Xiaogai, CEN Shihong, WU Yufeng, *et al.* Synthesis and scale inhibition efficiency of polyaspartic acid/4-aminobenzamide graft copolymer [J]. Chemical Research, 2017, 28(6):5. DOI:10.14002/j.hxya.2017.06.017.
- [45] CHEN Yamin, GUO Xinyu, ZHAO Xiaowei, *et al.* Nanosilica modified with polyaspartic acid as an industrial circulating water scale inhibitor[J]. NPJ Clean Water, 2021, 4(1). DOI: 10.1038/S41545-021-00137-Y.
- [46] 张一江, 刘会媛, 柳鑫华, 等. 聚环氧琥珀酸共聚物阻垢缓蚀性能的研究[J]. 工业水处理, 2021, 41(3):88.
ZHANG Yijiang, LIU Huiyuan, LIU Xinhua, *et al.* Scale inhibition and corrosion inhibition performance of PESA copolymer[J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(3):88.
- [47] 周箬, 李亚红, 赵小芳, 等. 聚合物类阻垢剂在海水中的可生物降解性[J]. 应用化工, 2020, 49(9):2178. DOI:10.16581/j.cnki.issn1671-3206.2020.09.003.
ZHOU Zheng, LI Yahong, ZHAO Xiaofang, *et al.* Biodegradability of polymer as scale inhibitors in seawater[J]. Applied Chemical Industry, 2020, 49(9):2178. DOI: 10.16581/j.cnki.issn1671-3206.2020.09.003.
- [48] 孙双月, 陈永昌, 赵阳, 等. 超声波水处理性能的实验研究[J]. 工程热物理学报, 2015, 36(8):1790. DOI:CNKI:SUN:GCRB.0.2015-08-036.
SUN Shuangyue, CHEN Yongchang, ZHAO Yang, *et al.* Experimental study of water treatment performance of ultrasonic [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2015, 36(8):1790. DOI:CNKI:SUN:GCRB.0.2015-08-036.
- [49] 梅光耀. 超声波防除垢技术在换热器管束上的应用模拟研究[D]. 上海:华东理工大学, 2020.
MEI Guangyao. Simulation study on the application of ultrasonic anti-scaling technology in the tube bundle of heat exchanger[D]. Shanghai:East China University of Science and Technology, 2020.
- [50] 孔德豪, 刘智安, 赵巨东, 等. 静电场与超声波复合作用对CaCO₃结晶行为的影响[J]. 化学工程, 2016, 44(10):5. DOI:10.3969/j.issn.1005-9954.2016.10.007.
KONG Dehao, LIU Zhian, ZHAO Judong, *et al.* Effect of compound action by electrostatic field and ultrasonic on crystallization behavior of CaCO₃ [J]. Chemical Engineering, 2016, 44(10):5. DOI:10.3969/j.issn.1005-9954.2016.10.007.
- [51] 田裕鑫. 静电场对碳酸钙溶液结晶影响的分子动力学研究[D]. 北京:中国石油大学, 2008.
TIAN Yuxin. Molecular dynamics study on the impact of electrostatic field on crystallization of calcium carbonate liquor [D]. Beijing:China University of Petroleum, 2008.
- [52] 李海花, 刘振法, 高玉华, 等. 静电场对CaCO₃结晶过程的影响及与绿色阻垢剂的协同阻垢性能[J]. 化工学报, 2013, 64(5):7. DOI:10.3969/j.issn.0438-1157.2013.05.032.
LI Haihua, LIU Zhenfa, GAO Yuhua, *et al.* Influence of electrostatic water treatment on crystallization behavior of CaCO₃ and synergistic scale inhibition with a green scale inhibitor[J]. CIESC Journal, 2013, 64(5):7. DOI:10.3969/j.issn.0438-1157.2013.05.032.
- [53] 张景艳, 冉家琪, 高大强, 等. 磁化水理化性质以及阻垢特性的研究[J]. 甘肃科学学报, 2021, 33(4):7. DOI:10.16468/j.cnki.issn1004-0366.2021.04.003.
ZHANG Jingyan, RAN Jiaqi, GAO Daqiang, *et al.* Study on physicochemical properties and scale inhibition of magnetized water[J]. Journal of Gansu Sciences, 2021, 33(4):7. DOI:10.16468/j.cnki.issn1004-0366.2021.04.003.
- [54] 姚夏妍, 鲁兴武, 程亮, 等. 磁处理对Ca²⁺和Mg²⁺阻垢性能的研究[J]. 有色金属工程, 2018, 8(3):133. DOI:10.3969/j.issn.2095-1744.2018.03.027.
YAO Xiayan, LU Xingwu, CHENG Liang, *et al.* Effect of magnetic treatment on anti-scaling properties of Ca²⁺ and Mg²⁺ [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2018, 8(3):133. DOI:10.3969/j.issn.2095-1744.2018.03.027.
- [55] 张健, 王娜, 陈德珍. 高含盐废水蒸发回收蒸馏水过程中的阻垢与水质问题[J]. 工业用水与废水, 2015, 46(5):6. DOI:10.3969/j.issn.1009-2455.2015.05.002.
ZHANG Jian, WANG Na, CHEN Dezhen. Scale inhibiting and distilled water quality improving technologies during high salinity wastewater evaporation process [J]. Industrial Water & Wastewater, 2015, 46(5):6. DOI:10.3969/j.issn.1009-2455.2015.05.002.
- [56] 何勇君, 张斐, 王海涛, 等. 磁场作用下的微生物腐蚀研究进展[J]. 表面技术, 2021, 50(9):43. DOI:10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.09.004.
HE Yongjun, ZHANG Fei, WANG Haitao, *et al.* Research progress of microbial corrosion under magnetic field [J]. Surface Technology, 2021, 50(9):43. DOI:10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.09.004.
- [57] SASADA T, SATO A. Convective corrosion pattern of steel in water under gradient magnetic fields [J]. Physics Letters A, 2000, 266(4/6):350. DOI:10.1016/S0375-9601(00)00048-7.
- [58] KUKULKA D J. An evaluation of heat transfer surface materials used in fouling applications [J]. Heat Transfer Engineering, 2005, 26(5):42. DOI:10.1080/01457630590927327.
- [59] ZHAO Q, MULLER-STEINHAGEN H. Intermolecular and adhesion forces of deposits on modified heat transfer surfaces [C]// International Conference on Heat Exchanger Fouling. Essen: PUBLICO Publications, 2002:41-46.
- [60] FRSTER M, BOHNET M. Modification of molecular interactions at the interface crystal/heat transfer surface to minimize heat exchanger fouling [J]. International Journal of Thermal Sciences, 2000, 39(7):697. DOI:10.1016/S1290-0729(00)00229-5
- [61] CAI Yongwei, LIU Mingyan, HUI Longfei. Observations and mechanism of CaSO₄ fouling on hydrophobic surfaces [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(9):

3509. DOI:10.1021/ie402308m.
- [62] 杨勋. 自抛光防污涂料用水性丙烯酸锌树脂的研究[D]. 大连:大连海事大学, 2016.
YANG Xun. Study of aqueous zinc acrylate resins for self-polishing antifouling coatings [D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2016.
- [63] 周鸿飞. 船舶防污涂料及其减阻效应评价研究[D]. 大连:大连海事大学, 2013.
ZHOU Hongfei. Investigation on antifouling coatings for ships and its evaluation of the drag reduction [D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2013.
- [64] LINDNER E. A low surface free energy approach in the control of marine biofouling [J]. *Biofouling*, 1992, 6 (2) : 193. DOI:10.1080/08927019209386222.
- [65] 吴绍伟, 李鹏飞, 吴娴, 等. 超防垢复合涂料的制备及其特性研究[J]. *表面技术*, 2022, 51(3):110. DOI:10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.03.011.
WU Shaowei, LI Pengfei, WU Xian, *et al.* Preparation and properties of super-anti-scaling composite paint [J]. *Surface Technology*, 2022, 51 (3) : 110. DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.03.011.
- [66] 王志强, 鲍冉, 朱义东, 等. 低表面能有机纳米复合涂料的制备及其性能[J]. *武汉大学学报(理学版)*, 2020, 66(4):386. DOI:10.14188/j.1671-8836.2018.0182.
WANG Zhiqiang, BAO Ran, ZHU Yidong, *et al.* Preparation of organic nanocomposite coating with low surface energy and its performance [J]. *Journal of Wuhan University (Natural Science)*, 2020, 66(4):386. DOI:10.14188/j.1671-8836.2018.0182.
- [67] ÖZGÜZAR, HATICE F, MEYDAN, *et al.* Single-step amphoteric surface modification through plasma polymerization: antifouling coating for titanium substrate [J]. *MRS Communications*, 2021, 11 (4) : 523. DOI: 10.1557/S43579-021-00071-7.
- [68] ABDOLLAH, AFSHAR, SINA, *et al.* Corrosion resistance enhancement of Ni-P-nano SiO₂ composite coatings on aluminum [J]. *Applied Surface Science: A Journal Devoted to the Properties of Interfaces in Relation to the Synthesis and Behaviour of Materials*, 2014, 303(1):125. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.02.109.
- [69] TIAN Jiajia, XU Kangwei, HU Junhua, *et al.* Durable self-polishing antifouling Cu-Ti coating by a micron-scale Cu/Ti laminated microstructure design [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 79 : 62. DOI: 10.1016/J.JMST.2020.11.038.
- [70] 姜春花, 金瑞萍, 蒋余巍, 等. 有机涂层在高温高压腐蚀环境下防结垢和防结蜡性能测试[J]. *腐蚀与防护*, 2006, 27(9):3. DOI:10.3969/j.issn.1005-748X.2006.09.008.
JIANG Chunhua, JIN Ruiping, JIANG Yuwei, *et al.* Properties of anti-formation of scale and wax for the organic coating in high temperature and high pressure environment [J]. *Corrosion & Protection*, 2006, 27(9):3. DOI:10.3969/j.issn.1005-748X.2006.09.008.
- [71] 余宗学, 马瑜, 何毅, 等. TiO₂-GO 的制备及 TiO₂-GO/环氧树脂涂层的抗腐蚀性性能[J]. *复合材料学报*, 2015, 32(4):1017. DOI:10.13801/j.cnki.fhclxb.20141118.002.
YU Zongxue, MA Yu, HE Yi, *et al.* Preparation of TiO₂-GO and anti-corrosion performances of TiO₂-GO/epoxy coatings [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2015, 32 (4) : 1017. DOI:10.13801/j.cnki.fhclxb.20141118.002.
- [72] ZHANG Hongyang, ZHANG Zhanping, QIU Yuhong, *et al.* The interfacial structure and adhesion mechanism of N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane and epoxy modified silicone tie-coating to epoxy primer [J]. *Polymers*, 2021, 13(17) : 3001. DOI: 10.3390/POLYM13173001.
- [73] 辛东嵘. 湿热环境中环氧树脂力学性能和界面破坏机理的研究[D]. 广州:华南理工大学, 2013.
XIN Dongrong. Mechanical properties and the interface failure mechanism of epoxy resin under hygrothermal condition [D]. Guangzhou:South China University of Technology, 2013.
- [74] WANG Huaiyuan, ZHAO Jingyan, ZHU Youzhuang, *et al.* The fabrication, nano/micro-structure, heat- and wear-resistance of the superhydrophobic PPS/PTFE composite coatings [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 402:253. DOI:10.1016/j.jcis.2012.11.011.
- [75] 吴坤湖, 朱立群, 李卫平, 等. 地热水环境中PTFE/PPS复合涂层的阻垢特性[J]. *复合材料学报*, 2010(5):47. DOI: CNKI:SUN:FUHE.0.2010-05-010.
WU Kunhu, ZHU Liqun, LI Weiping, *et al.* Anti-scaling characterization of PTFE/PPS composite coating in the geothermal water environment [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2010 (5) : 47. DOI: CNKI: SUN: FUHE. 0.2010-05-010.
- [76] SUGAMA T, GAWLIK K. Anti-silica fouling coatings in geothermal environments [J]. *Materials Letters*, 2002, 57(3):666. DOI:10.1016/S0167-577X(02)00851-0.