国家质量技术监督局锅炉压力容器安全监察局审定教材

泊星石 http://rockstar.xicp.net

工业锅炉水处理技术

主编：郝景泰　于　萍　周　英
主审：贾国荃



ISBN 7-5029-2918-5

9 787502 929183

ISBN 7-5029-2918-5/X · 0037

定 价：29.50元

TK223.5
H-433

国家质量技术监督局锅炉压力容器安全监察局审定教材

工业锅炉水处理技术

主　编　郝景泰　于　萍　周　英
主　审　贾国荃

气象出版社

图书在版编目（CIP）数据

工业锅炉水处理技术/郝景泰，于萍，周英主编. 北京：气象出版社，2000.4

ISBN 7-5029-2918-5

Ⅰ.工… Ⅱ.①郝…②于…③周… Ⅲ.工业锅炉-锅炉用水-水处理 Ⅳ TK223.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2000）第 22228 号

内 容 提 要

本书全面而系统地介绍了工业锅炉水处理的基本知识，包括锅炉基本知识、水的锅炉内、锅炉外化学药剂处理，水的预处理、离子交换处理及自动再生离子交换器的运行操作技术，锅炉结垢、腐蚀的原因和防止措施，锅炉的化学清洗，水质标准及水质分析方法等，附录中提供了一些常用的数据资料以备查用。

本书经国家质量技术监督局锅炉压力容器安全监察局审定，可作为从事低压锅炉水处理运行和检验人员的培训教材，也可作为与此书所介绍的技术有关的设计和管理人员的参考书。

气象出版社出版

（北京白石桥路 46 号 邮编：100081 电话：68407061）

责任编辑：王 新 成秀虎 终审：纪乃晋

封面设计：李洪杰 责任技编：陈 红 责任校对：宋春香

*

北京海丰印刷厂印刷

气象出版社发行 全国各地新华书店经销

*

开本：787×1092 1/32 印张：16 字数：358 千字

2000 年 4 月第 1 版 2000 年 4 月第 1 次印刷

印数：1～2300 定价：29.50 元

前　言

锅炉水处理的目的在于防止锅炉结垢、腐蚀，保证锅炉工况和品质的良好，搞好锅炉水处理对确保锅炉安全经济运行、节约能源、保护环境有重大的意义。

锅炉水处理工作是锅炉安全监察管理工作的重要组成部分。经过多年努力，锅炉水处理工作取得了一定的成就，解决了长期存在的锅炉水处理无章可循的局面。随着我国社会主义经济的迅速发展，我国锅炉的生产与使用也越来越多。据统计，我国在用锅炉总数已达50余万台，有水处理设备的锅炉为40余万台。在全国基本上普及了锅炉水处理，我国锅炉水处理技术得到长足的发展。但是，锅炉水处理管理工作不能放松。应当清醒地看到还存在问题，有的还是十分严重的。在锅炉事故中，因水处理而引起锅炉的事故数量仍占很大比率。我们必须树立“安全第一”和“质量第一”的思想，加强锅炉水处理管理、监察、监督、监测和检查；随着科技进步，不断提高管理、操作、检测人员的素质；打击假冒伪劣产品充斥市场造成的恶果，避免酿成锅炉事故。

为进一步规范锅炉水处理行为，今年9月国家质量技术监督局颁布了新修订的《锅炉水处理监督管理规则》和《锅炉化学清洗规则》，完善了锅炉水处理的法制建设，现全国各地正在组织宣传贯彻。

为了不断地提高锅炉水处理的管理、操作、检测人员的素质，国家质量技术监督局锅炉压力容器安全监察局要求结合我国南北方不同水质的实际情况，指定编写了这本《工业

锅炉水处理技术》一书，做为上述人员的培训教材。

本书共分十一章。第一章：化学基础知识；第二章：锅炉用水概述；第三章：锅炉基本知识；第四章：锅炉的腐蚀与保护；第五章：水垢的形成与防止；第六章：锅内加药处理方法及其排污；第七章：水的预处理；第八章：锅外离子交换水处理；第九章：锅炉化学清洗；第十章：水质分析方法；第十一章：溶液的配制与标定方法。总的讲，本书内容结合了我国的实际情况，包括了近年来国内外的先进技术和科技成果，反映了当前的科技水平。随着时间的推移、科学技术的迅猛发展，这本指定教材在今后的日子里，也将要不断地充实和完善，以适应科技发展的实际情况。

面向21世纪、知识经济正在兴起，我国加入世贸组织的谈判正在加快步伐，我国锅炉水处理技术的发展和使用以及锅炉水处理管理工作，面临着新的机遇和挑战。希望这本指定教材能为我国锅炉水处理技术产业和提高锅炉水处理工作各方面人员的素质作出有价值的贡献。

国家质量技术监督局
锅炉压力容器安全监察局
副局长

1999年12月21日

编 者 的 话

锅炉水质处理，是保证锅炉设备安全、经济运行的一项重要工作内容。对于节约能源、环境保护也关系极大。搞好锅炉水处理工作，在很大程度上取决于水质处理技术的普及与提高。为使广大从事锅炉水处理工作人员提高理论知识和技术水平，适应锅炉管理科学化的需要，国家质量技术监督局锅炉压力容器安全监察局多次在会议上研究布置编写教材事宜。明确要求协会负责组织编写工作，内容要通俗易懂，理论结合实际，且尽可能全国统一实用。

国家质量技术监督局最近颁发了新修订的《锅炉水处理监督管理规则》，各省市锅炉安全监察部门及各有关企、事业单位都在积极宣传贯彻，实际工作很需要一套由锅炉压力容器安全监察局新审定的锅炉水质处理培训教材。为此，我们在总结锅炉水处理培训工作的基础上，参考有关方面的资料组织编写了本书。

本书在编写中，努力贯彻我国现行有关锅炉水处理的行政法规、标准和技术政策，并在相关内容注意搞好接口。按照国家计量法的要求对原有教材中一些计量单位，进行了必要的修订。还删除了当量、当量浓度、百分比浓度、摩尔浓度等名称。编写中，力求做到图、文、表并茂，实用可行，通俗易懂，简明扼要，努力使其成为完整性、实用性、技术性融为一体的全国适用的培训教材。

本书由郝景泰同志主编。于萍、周英、张爱祥等同志执笔。贾国荃同志审定。在编写过程中，国家质量技术监督局

郭元亮处长，柯振权同志和中国锅炉水处理协会理事长马德林，秘书长童有武提出了宝贵的指导性意见，并参与了稿件的审查工作。

本书可作为从事锅炉水质处理工作人员的技术培训教材及有关人员的参考书。由于编者水平有限，书中错谬在所难免，望读者多提宝贵意见。

编者

1999.12.21

目　录

第一章　化学基础知识……（1）

第一节　化学的基本概念……（1）

一、物质的组成……（1）

二、元素和元素符号……（2）

三、原子的构成……（3）

四、分子、分子式与化合价……（4）

五、常见的化学反应及运用化学方程式的有关计算……（7）

第二节　摩尔及物质的量……（11）

一、摩尔……（12）

二、摩尔质量……（12）

三、物质的量……（13）

四、溶液的浓度及其表示方法……（14）

第三节　酸、碱、盐、氧化物及其络合物……（17）

一、酸及其一般性质……（17）

二、碱及其一般性质……（19）

三、盐及其一般性质……（20）

四、氧化物及其性质……（22）

五、络合物及其一般性质……（23）

第四节　化学反应速度与化学平衡……（25）

一、化学反应速度……（25）

二、化学平衡……（26）

第五节　电离平衡……（28）
一、电解质及其电离……（28）
二、弱电解质及其电离……（29）
三、水的电离及其 pH 值……（31）
四、缓冲溶液……（33）
五、离子反应式……（36）
六、盐类的水解……（38）

第二章　锅炉用水概述……（41）

第一节　天然水的特点及我国天然水的分布……（41）
一、天然水的特点……（41）
二、我国天然水分布的特点……（45）
第二节　天然水中的杂质……（46）
一、悬浮物……（47）
二、胶体……（47）
三、溶解物质……（47）
第三节　碳酸化合物的存在形态与 pH 值的关系……（53）
一、碳酸化合物的存在形态……（53）
二、碳酸化合物的形态与 pH 值的关系……（54）
三、pH、[HCO_3^-] 和 [CO_2^*] 的关系……（55）
四、pH 值和各种碳酸化合物相对含量之间的关系……（55）
第四节　锅炉用水的水源及其名称……（57）
一、锅炉用水的水源……（57）
二、锅炉用水的名称……（57）
第五节　水质不良对锅炉的危害……（58）

一、锅炉的结垢……（58）
二、锅炉的腐蚀……（59）
三、汽水共腾……（59）
第六节　工业锅炉用水主要评价指标……（60）
一、悬浮物……（60）
二、含盐量……（61）
三、溶解固形物……（61）
四、电导率……（61）
五、硬度（YD）……（62）
六、碱度（JD）……（64）
七、酸度……（65）
八、有机物……（65）
第七节　给水与锅水监测的指标和意义……（67）
一、锅炉给水监测指标和意义……（67）
二、锅炉锅水监测指标和意义……（69）
第八节　水质指标间的关系……（70）
一、阳离子与阴离子之间的关系……（70）
二、含盐量与溶解固形物之间的关系……（71）
三、硬度与碱度的关系……（71）
四、碱度与相对碱度的计算……（74）
五、碱度与pH值的关系……（76）
六、氯化物与溶解固形物的关系……（78）
第九节　工业锅炉的水质管理……（79）
一、水处理工作任务……（79）
二、工业锅炉的水质管理……（80）
第十节　中华人民共和国国家标准……（81）
第十一节　修订说明……（84）

一、修订过程……（84）
二、原标准中需要修改、变动的项目和指标说明……（84）

第三章　锅炉基本知识……（90）

第一节　锅炉的分类及型号……（90）
一、锅炉的分类……（90）
二、锅炉型号……（91）
第二节　主要类型锅炉的结构……（95）
一、立式水管锅炉……（96）
二、卧式快装锅炉……（97）
三、水管锅炉……（98）
四、直流锅炉……（99）
第三节　锅炉的水汽循环……（100）
一、锅炉水循环的原理……（100）
二、水冷壁管的水循环……（102）
三、对流管束的水循环……（102）
四、锅炉的汽循环……（102）

第四章　锅炉的腐蚀与保护……（103）

第一节　金属腐蚀概论……（104）
一、金属腐蚀的分类……（104）
二、电化学基本知识……（105）
第二节　影响电化学腐蚀的因素及防止方法……（112）
一、影响电化学腐蚀的因素……（112）
二、防止电化学腐蚀的方法……（116）
第三节　应力腐蚀……（117）

一、应力腐蚀破裂…… (117)
二、锅炉的碱脆…… (120)
三、锅炉的氢脆…… (122)
四、锅炉的腐蚀疲劳…… (123)
第四节　锅炉给水系统金属的腐蚀…… (125)
一、溶解氧腐蚀…… (125)
二、游离二氧化碳的腐蚀…… (126)
三、同时有氧和二氧化碳的腐蚀…… (128)
第五节　锅炉汽水系统金属的腐蚀…… (129)
一、氧腐蚀…… (129)
二、沉积物下的腐蚀…… (129)
三、水蒸气腐蚀…… (132)
第六节　锅炉氧腐蚀的防止…… (133)
一、锅炉氧腐蚀的影响因素…… (133)
二、锅炉氧腐蚀的防止…… (134)
第七节　停用锅炉的腐蚀与保护…… (155)
一、停用锅炉保护的必要性…… (155)
二、我国有关停用锅炉的有关规定…… (157)
三、全国停用锅炉的规律…… (158)
四、停用锅炉的保护方法的分类及选择原则… (159)
五、锅炉停用保护方法…… (161)

第五章　水垢的形成与防止…… (166)

第一节　水垢的特性…… (166)
一、水垢的分类…… (166)
二、水垢的分析…… (167)
三、水垢的危害…… (168)

第二节　水渣……（170）
一、水渣的组成……（170）
二、水渣的危害……（171）
第三节　水垢的形成与防止……（171）
一、钙、镁水垢……（171）
二、硅酸盐水垢……（174）
三、氧化铁垢……（174）

第六章　锅内加药处理方法及其排污……（176）

第一节　概述……（176）
一、基本原理……（176）
二、锅水中沉淀物的形态及改变的方法……（177）
三、使用特点……（178）
四、适用范围……（179）
第二节　锅内加药处理方法常用药剂……（179）
一、国内常用水处理药剂的种类……（179）
二、国内常用水处理药剂的性能……（180）
第三节　几种常用的锅内加药水处理方法……（187）
一、天然碱处理……（187）
二、加碱处理……（188）
三、有机防垢剂处理……（191）
四、复合防垢剂处理法……（192）
五、其它方法……（194）
第四节　常用水处理药剂药量计算……（195）
一、氢氧化钠和碳酸钠加药量计算……（196）
二、磷酸三钠（$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$）用量
计算……（197）

三、常用有机类药剂的用量…… (198)
第五节　锅内加药处理的加药方法及装置…… (200)
一、锅内加药处理的加药方法…… (200)
二、加药装置及系统…… (202)
第六节　锅内加药处理应注意的问题…… (206)
一、先除垢后防垢…… (206)
二、运行控制与管理…… (206)
三、锅炉排污…… (206)
四、定期停炉检查…… (207)
五、水处理方法的选择…… (207)
第七节　锅炉的排污…… (207)
一、概述…… (207)
二、排污的目的和意义…… (207)
三、排污方式的划分…… (208)
四、锅炉的排污装置…… (209)
第八节　锅炉排污的控制…… (210)
一、锅炉排污控制…… (210)
二、排污质量要求…… (211)
三、排污率的确定与宏观控制…… (212)
第九节　燃油燃气锅炉的自动排污和手动排污
…… (217)

第七章　水的预处理…… (219)

第一节　概述…… (219)
一、预处理的目的…… (219)
二、预处理的一般工艺…… (219)
第二节　水的混凝处理…… (220)

一、混凝原理…… (220)
二、影响混凝效果的因素…… (222)
三、混凝剂和助凝剂…… (225)
第三节　水的沉淀软化处理…… (229)
一、沉淀软化处理概述…… (229)
二、石灰沉淀软化处理…… (229)
三、其它沉淀软化处理…… (232)
第四节　沉淀处理的设备及其运行…… (234)
一、沉淀处理的设备…… (234)
二、澄清池的运行…… (237)
第五节　过滤处理…… (239)
一、过滤原理…… (239)
二、滤料的选择…… (240)
三、影响过滤运行的因素…… (241)
四、过滤设备…… (244)
第六节　其它过滤方式…… (250)
一、混凝过滤…… (250)
二、变孔隙过滤…… (252)
三、活性炭吸附过滤…… (252)
第七节　电渗析…… (254)
一、电渗析的原理…… (254)
二、电渗析设备简介…… (255)
三、电渗析的效果及应用…… (256)

第八章　锅外离子交换水处理…… (257)

第一节　离子交换剂…… (257)
一、交换剂的种类及其命名…… (257)

二、离子交换树脂的性能…… (262)
三、离子交换树脂的使用、贮存及污染后的处理…… (273)
第二节 钠离子交换软化处理的基本原理…… (278)
一、固定床钠离子交换的软化过程…… (279)
二、固定床钠离子交换的再生过程…… (280)
第三节 水的离子交换软化降碱处理…… (287)
一、部分钠离子交换法…… (287)
二、氢－钠离子交换法…… (291)
三、部分氢离子交换法…… (300)
四、氨－钠离子交换法…… (303)
五、钠离子交换软化加酸处理…… (305)
第四节 固定床离子交换设备与再生系统…… (306)
一、顺流再生式离子交换器的结构…… (306)
二、逆流再生式离子交换器的结构…… (311)
三、再生系统…… (315)
第五节 固定床离子交换器的再生操作及常见故障处理…… (319)
一、逆流再生式离子交换器再生操作…… (319)
二、顺流再生式离子交换器操作…… (324)
三、离子交换器常见故障及其消除方法…… (325)
第六节 浮动床…… (327)
一、浮动床工作原理…… (327)
二、浮动床的设备结构…… (328)
三、浮动床的操作方法…… (332)
四、浮动床的特点…… (336)
第七节 离子交换器运行管理及提高经济性措施

……（337）
一、离子交换系统的选择……（337）
二、离子交换器的运行管理……（338）
三、有关的计算实例……（339）
四、提高离子交换器经济运行的一些措施……（342）
第八节　全自动离子交换软水器……（343）
一、进口或引进国外技术的全自动离子交换软水器……（344）
二、浮床式全自动钠离子交换器……（355）
第九节　水的离子交换除盐处理……（361）
一、离子交换除盐原理……（361）
二、一级复床的运行……（362）
第十节　水处理系统的防腐……（365）
一、橡胶衬里……（366）
二、防腐涂料……（367）
三、玻璃钢……（368）
四、塑料……（368）
五、不锈钢……（369）

第九章　锅炉化学清洗……（371）

第一节　锅炉清洗的条件及机理……（371）
一、锅炉除垢的重要性……（371）
二、锅炉化学清洗的条件……（372）
三、化学清洗的定义及机理……（372）
第二节　低压锅炉化学清洗常用药剂……（374）
一、清洗剂……（375）
二、添加剂……（379）

第三节　缓蚀剂……（389）
一、缓蚀剂的定义与缓蚀机理……（389）
二、对锅炉酸洗缓蚀剂的技术要求……（390）
三、锅炉酸洗常用的缓蚀剂……（392）
第四节　化学清洗方案的制定……（398）
一、清洗系统的设计……（399）
二、酸洗的准备工作……（400）
三、酸洗条件的控制……（401）
四、清洗工艺过程及参数……（404）
五、酸洗设备连接及流程……（408）
六、酸洗工艺计算……（410）
七、清洗过程的监督及化验……（413）
八、化学清洗结果的评定……（414）

第十章　水质分析方法……（417）

第一节　一般规定……（417）
第二节　水样的采集……（419）
一、取样装置……（419）
二、水样的采集方法……（420）
三、水样的存放与运送……（421）
第三节　水质分析方法介绍……（421）
一、重量分析方法……（422）
二、容量分析方法……（432）
三、比色分析法……（450）
四、电导分析法及电位分析法……（454）

第十一章　溶液的配制与标定方法…… (463)

第一节　化学试剂、指示剂及一般规定…… (463)

一、常用的化学试剂…… (463)

二、一般规定…… (464)

三、指示剂的配制…… (464)

第二节　普通溶液的配制…… (465)

第三节　标准溶液的配制与标定…… (467)

一、标准溶液的配制方法…… (467)

二、$C_{\frac{1}{2}H_2SO_4}=0.1$ mol/L 硫酸标准溶液的配制与标定…… (468)

三、$C_{\frac{1}{2}H_2SO_4}=0.05$ mol/L、$C_{\frac{1}{2}H_2SO_4}=0.01$ mol/L 硫酸标准溶液的配制与标定…… (469)

四、$C_{NaOH}=0.1$ mol/L 的氢氧化钠标准溶液的配制与标定…… (470)

五、$C_{NaOH}=0.05$ mol/L 氢氧化钠标准溶液的配制与标定…… (471)

六、乙二胺四乙酸二钠（EDTA）标准溶液的配制与标定…… (471)

七、硝酸银标准溶液的配制与标定…… (472)

八、$C_{S_2O_3^{2-}}=0.1$ mol/L 硫代硫酸钠标准溶液的配制与标定…… (473)

九、碘酸钾、碘化钾标准溶液的配制…… (474)

十、磷酸盐标准溶液的配制…… (474)

附录…… (475)

附录 1　常用元素相对原子质量、化合价表 …… (475)

附录 2　我国化学试剂的等级和标志 …… (476)
附录 3　常见的物质分子式和相对分子质量表
…… (476)
附录 4　氯化钠溶液的密度和浓度（20℃） …… (478)
附录 5　常用酸、碱溶液的密度和浓度 …… (479)
附录 6　重水的液体密度与波美度的关系 …… (479)
附录 7　国产水处理用离子交换树脂基本性
能表 …… (480)
附录 8　火力发电厂热力设备停（备）用阶
段的防锈蚀导则 …… (486)
附录 9　难溶盐类的溶度积常数 …… (491)
参考文献…… (491)

第一章　化学基础知识

化学是研究物质及其变化的科学。要了解和研究物质及其变化，首先应掌握它们的有关基础知识。本章主要讲述原子、分子、摩尔、酸、碱、盐、氧化物及其络合物、化学反应方程式、电离平衡等基本知识。

第一节　化学的基本概念

一、物质的组成

自然界是由物质组成的。物质是我们感觉到的客观存在，水、空气、食盐、钢铁等都是物质。

自然界中任何物质都是处在不断地运动中，其运动变化的形式是多种多样的：有物理运动、化学运动和生物运动等。例如，水在锅炉中受热变成蒸汽，蒸汽在温度调节设备中又能冷凝成水，水与蒸汽尽管聚集状态不同，但属同一种物质，这种聚集状态发生改变，而没有生成新物质的变化，叫做物理变化。物质通过物理变化所表现出来的性质叫做物理性质，如颜色、气味、密度、沸点、熔点、溶解性及形态等。对以煤作为燃料的锅炉，煤在炉膛中燃烧，煤中的碳与空气中的氧相互作用，生成二氧化碳，在这个过程中，有新物质二氧化碳生成。物质在发生变化时有新物质产生的变化叫做化学变化，或叫做化学反应。物质在化学变化中所表现出来的性质叫做化学性质。

化学变化和物理变化虽然有本质的区别，但它们也不是相互孤立的。物质在发生化学变化的同时，常常伴随物理变化，例如蜡烛燃烧时首先是固体蜡烛受热融化（物理变化），然后燃烧成二氧化碳和水蒸气（化学变化）。

二、元素和元素符号

（一）元素

元素是核电荷相同的一类原子的总称，如氧元素、碳元素等。到目前为止，人们在自然界中发现88种元素，但由这些元素所组成的物质种类却非常多。

在化学上各种元素都用一定的符号表示。这个符号是用元素名称的拉丁文开头的第一个字母表示，如果现有两个元素拉丁文的名称开头第一个字母相同，则用两个字母，第一个字母大写，第二个字母小写表示。例如，氢的元素符号用“H”表示，铁的符号用“Fe”表示。

元素符号具有下面三个意义：

1. 表示一种元素；
2. 表示这种元素的一个原子；
3. 表示这种元素的相对原子质量。

例如，元素符号“O”即表示氧元素，又表示一个氧原子和氧的原子量（等于16）。

（二）核素

核素是具有一定数目的质子和一定数目中子的一种原子。例如，C—12核素是原子核中有6个质子和6个中子的碳原子，C—13核素是原子核中有6个质子和7个中子的碳原子。

（三）同位素

同种元素的不同核素含有的质子数相同，化学性质也相

同，在元素周期表中占有同一位置。所以，把同一元素的不同核素互称为同位素。

同一元素的各种同位素的原子核虽然不同，但它们的核外电子数和基本化学性质相同，发生同样的化学反应，故共存于所生成的各种物质中。

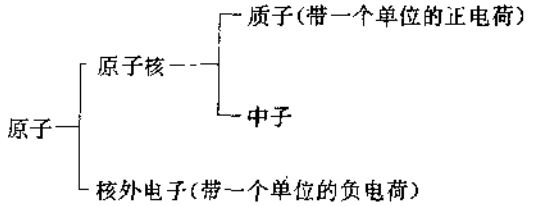
三、原子的构成

原子是化学变化中的最小微粒，由原子核和核外电子两部分组成。原子核由质子和中子组成，它们统称为粒子。质子和中子质量几乎相等，质子带一个单位的正电荷，中子不带电荷。所以，原子核带正电荷。它在整个原子中所占的体积非常小，其直径约等于原子直径的十万分之一。

原子核外的电子数目和质子数目相等，每个电子带一个单位的负电荷，并在原子核周围的空间高速运动。电子的质量很小，约等于最轻的氢原子核质量的 1/1 837。因为原子中的质子数和电子数是相等的，故显示电中性。例如，氢原子核中有一个质子，核外就只有一个电子绕核运动；而氧原子核中有 8 个质子，核外就有 8 个电子绕核运动。

在原子中同时存在着两种力：一种是由于原子核带正电荷，电子带负电荷，核和电子间有相互吸引力；另一种是由于电子以极高的速度绕核运动，电子有离开原子核的倾向。这样，就使原子核和电子处在相对稳定的状态。然而，在一定条件下，原子也会失去或得到一部分电子而成为带电荷的微粒。失去电子后成为带正电荷的微粒，称为正离子（阳离子）；得到电子后成为带负电荷的微粒，称为负离子（或阴离子）。

原子的组成可概括如下：



原子序数＝核中质子数＝核外电子数

原子质量可以用克（g）表示。如^{12}C的原子质量用克表示为$1.992\ 7\times10^{-23}$ g。如用克做单位来表示原子的质量时，单位太大，数值太小，使用和计算都很不方便。1973年，国际计量局规定：一个^{12}C核素原子质量的1/12为“统一原子质量单位”，用“u”表示。例如：^{12}C的原子质量为12 u，其它核素的1个原子的质量是一个原子质量单位的多少倍就是那种核素的原子质量。如：一个氧原子的质量是“原子质量单位”的15.994 915倍，所以它的原子质量为15.994 915 u；一个氢原子的质量是“原子质量单位”的1.007 97倍，它的质量为1.007 97 u。

四、分子、分子式与化合价

（一）分子

分子是能够独立存在并保持物质的化学性质的最小结构微粒，而分子又是由更小的微粒原子构成。

从日常生活中就可以说明分子的存在。例如：将几滴醋撒落在地上，立即可以闻到它的气味，这是因为醋酸分子的不断运动扩散到空气中去了。

分子处于不断运动的状态中，如水的蒸发，就是水分子的不断运动，克服了分子间的吸引而从液面逸出，扩散到液体上面的空间里去了。分子之间是有间隔的，但间隔的大小因物质的状态、温度、压力等因素的不同而不同。同种分子

其质量的大小与性质完全相同，不同种类的分子其质量大小及性质则不同。

（二）分子式

分子式是用元素符号表示的物质分子组成的式子。在同一种单质或化合物中，元素的种类和各种元素的原子数是一定的，即各种物质都具有一定的组成。例如，水的分子式为H_2O，二氧化碳的分子式为CO_2。

单质分子式的写法是先把元素符号写出来，然后在元素符号右下角用较小的字体写上分子里所包含原子的数目。例如，氢气是由两个氢原子组成，所以氢气的分子式写成H_2。同样，氧气的分子式写成O_2。

化合物分子式的写法是将组成化合物的元素符号依次写出，并在元素符号的右下角标上每种元素的原子数目（若原子数目为1，则可省略）。例如，氧化铁分子中含有两个铁原子和三个氧原子，它的分子式写为Fe_2O_3；二氧化碳分子中含有一个碳原子和二个氧原子，它的分子式写为CO_2。分子式表示如下5种含意：

1. 表示某种物质和此物质的一个分子式；
2. 表示物质的分子是由哪些元素组成；
3. 表示物质的一个分子里所包含元素的原子个数；
4. 表示物质的分子里各种元素的质量比；
5. 表示物质的分子量。

例如，H_2O表示的意义为：

1. 表示水的一个分子；
2. 表示水是由氢、氧两种元素所组成；
3. 表示一个水分子里含有两个氢原子、一个氧原子；
4. 表示水分子中氢元素与氧元素之间的质量比为2∶16

$=1:8$；

5. 表示水的分子量为 18。

（三）分子量

分子量是物质一个分子中各种原子的原子量的总和，原子的质量用原子量表示。这样，所得物质一个分子的质量为分子量。因为原子量没有单位，所以分子量也没有单位。

例如：H_2O（水）的分子量为 $1\times2-16\times1=18$；NaCl（氯化钠）的分子量是：$23+35.45=58.45$

（四）化合价

化合物分子里各元素的原子量是按一定的比例相结合的。例如，一个氯原子只能跟一个氢原子化合生成氯化氢（HCl）；而一个氮原子可以跟三个氢原子生成氨（NH_3），这是由于氮、氢元素的化合价不同。

一种元素的原子和一定数目的其它元素的原子相化合的性质，叫做这种元素的化合价。通常以氢原子为标准，其化合价为 1，其它各元素的化合价，可根据该元素一个原子能跟几个氢原子相互化合来确定。如上述两种氢的化合物中，氯元素是 1 价，氮元素是 3 价。

化学上还常把氧原子的化合价规定为 -2 价，以此作标准来确定其他元素的化合价。例如，从氧化钙（CaO）分子式，可决定钙的化合价为 2 价。

有些元素其化合价在不同化合物里显示的数值不同，称为可变化合价。如硫原子的化合价在硫化氢（H_2S）分子里是 2 价，在二氧化硫（SO_2）分子里是 4 价，在三氧化硫（SO_3）分子里是 6 价。

元素的化合价在所有化合物里显示相同的数值，称为不变化合价。如钾、钠等元素，在一切化合物里都是 1 价，钙、

镁等元素在一切化合物里都是 2 价。

元素的化合价有正价、负价两种。通常有下列规则（个别有例外）：

1. 氢在化合物里为+1 价；

2. 氧在化合物里为−2 价；

3. 金属元素一般都为正价；

4. 非金属元素与氧化合时为正价，与氢化合时为负价；

5. 在单质的分子里，元素的化合价为零；

6. 各化合物的分子，由显正价的元素与显负价的元素组成，并且正、负化合价总数的代数和为零。

在一般情况下，H_2SO_4 中的一个硫原子和四个氧原子形成一个原子团，这个原子团在一般的化学反应中不再分解，类似化合物分子中的一个原子，这种原子团叫做“根”。根在化合物中也有自己的化合价。单独写根时，通常在它的右上角标明它的价数，以表示它是带电的离子而不是中性分子。如氢氧根 OH^-，碳酸根 CO_3^{2-}，铵离子 NH_4^+ 等。

五、常见的化学反应及运用化学方程式的有关计算

（一）质量守恒定律

在化学反应过程中，分子里的原子重新组成新分子，产生新的物质。在原子重新组合时，化学反应前参加反应的各物质的总质量等于反应后生成物的总质量，也就是说，反应前后物质的总质量不变或质量守恒，这就是著名的质量守恒定律。

有些物质在化学反应中，从表面上看来似乎是消失了，但实际上是转变成其它看不到的物质。例如，蜡烛在空气中燃烧，蜡烛不见了，是因为生成了二氧化碳和水蒸气散布到空气中去了，若将它们收集起来，也一定符合质量守恒定律。

（二）化学方程式

用元素符号和分子式来表示化学反应的式子，叫做化学方程式。化学方程式表示参加反应的物质和生成的物质，同时表示化学反应中反应物、生成物间的各种量（质量、体积等）的关系。如在盐酸中加入碳酸钠，生成氯化钠与碳酸，可写为：

$$2HCl+Na_2CO_3=2NaCl+H_2CO_3$$

（三）化学方程式的写法

写化学方程式前必须确切知道所表示的化学反应是存在的，同时还需知道这一化学反应的反应物、生成物各是什么，反应发生的条件及现象等。

1. 写出反应物和生成物的分子式

左边写反应物分子式，右边写生成物分子式。如果反应物（或生成物）不是一种就用“+”号将各反应物（或生成物）的分子式连结起来，在反应物与生成物之间划一条横线。如上述盐酸和碳酸钠的反应写为：

$$HCl+Na_2CO_3—NaCl+H_2CO_3$$

2. 配平化学反应式

根据质量守恒定律，在各反应物或生成物的分子式前面配上适当的系数，使各种元素的原子数目在式子的两边都相等。上式中钠原子和氢原子数目不相等，在盐酸与氯化钠前加系数 2：

$$2HCl+Na_2CO_3—2NaCl+H_2CO_3$$

3. 将短线改为等号

如果两边原子数完全相等，将短线改为等号，并注明反应条件（如温度、压力等）和生成物的状态（气体用↑表示，沉淀用↓表示），这样便得到了完整的化学方程式：

$$2HCl+Na_2CO_3=2NaCl+H_2CO_3$$

（四）常见的化学反应

化学反应的种类很多，我们仅介绍在锅炉水处理工作中常遇到的几种化学反应。

1. 置换反应

单质的原子代替化合物分子中另一种原子的化学反应，叫做置换反应。例如，铁受盐酸腐蚀的反应：

$$Fe+2HCl=FeCl_2+H_2\uparrow$$

2. 化合反应

由两种或两种以上的物质互相化合生成一种新物质的反应，叫做化合反应。例如，铁与空气中氧发生反应生成四氧化三铁：

$$3Fe+2O_2=Fe_3O_4$$

3. 分解反应

一种物质，分解成两种或两种以上的新物质的反应，叫做分解反应。例如，加热碳酸氢盐的反应：

$$Ca(HCO_3)_2\xrightarrow{\triangle}CaCO_3\downarrow+H_2O+CO_2\uparrow$$

$$CaCO_3\xrightarrow{煅烧}CaO+CO_2\uparrow$$

4. 氧化还原反应

在化学反应过程中，如果参加化学反应的元素的化合价发生了改变，这类反应称为氧化还原反应。例如，氢氧化亚铁被空气或被溶于水的氧气氧化变成氢氧化铁：

$$4Fe(OH)_2+2H_2O+O_2=4Fe(OH)_3$$

为什么氧化还原反应中元素的化合价会改变呢？这是由于参加反应的物质在反应的过程中发生了电子转移的缘故。

就上述氢氧化亚铁被氧化来说，反应前，氧以单质状态存在，它的化合价是零，铁以化合物的形式存在，它的化合价是＋2价；反应后，氢氧化铁中铁的化合价为＋3价，氧（此时指氢氧化铁中的氧）的化合价为－2价。在此反应中，铁的化合价由＋2价→＋3价，氧的化合价由0→－2价。这是因为在反应过程中发生了电子转移，铁失去一个电子，而氧得到2个电子，反应中得失电子的总数相等。通常，物质失去电子的过程叫做氧化，获得电子的过程叫做还原。氧化和还原这两个过程是同时发生的。在反应中，失去电子使化合价增高的物质，叫做还原剂（本身被氧化）；获得电子使化合价降低的物质，叫做氧化剂（本身被还原）。在上述反应中，O_2是氧化剂，氢氧化亚铁［Fe（OH_2）］是还原剂。

5. 复分解反应

凡是由两种化合物相互反应，彼此交换成分，生成两种新的化合物的反应，叫做复分解反应。例如：

$$NaOH+HCl=NaCl+H_2O$$

复分解反应只有当产物中至少有一种物质是沉淀或气体或水时，反应才能进行得比较完全。

（五）运用化学方程式的有关计算

由于化学方程式不仅表明了质的转变，而且也指出了量的关系，所以可以根据化学方程式进行一系列的有关计算。

根据化学方程式，由已知反应物的量计算生成物的量，或由生成物的量计算所需反应物的量。步骤如下：

1. 写出并配平化学方程式；

2. 算出与题有关物质的质量比或有关比例；

3. 设未知数，并写明已知数，列出比例式，进行计算。

例1-1　锅炉给水中的溶解氧可使热力设备中的铁遭到

腐蚀，若有 24 克的氧进入系统中，并全部作用掉，如腐蚀产物按氧化铁计算，将生成多少克氧化铁 (Fe_2O_3)?

解：(1) $4Fe + 3O_2 = 2Fe_2O_3$

(2) 质量比 3×32 2×160

(3) 24 g x g

$$96 : 320 = 24 : x$$

$$x = \frac{320\times24}{96} = 80 \text{ (g)}$$

答：24 g 氧将生成 80 g 的 Fe_2O_3。

例 1-2 100 g 氢氧化钠，需用多少克 35.1%的盐酸与它完全中和?

解：(1) $HCl + NaOH = NaCl + H_2O$

(2) 质量比 36.5 40

(3) x 100

$$36.5 : 40 = x : 100$$

$$x = \frac{36.5\times100}{40} = 91.25 \text{ (g)}$$

求得的值是纯盐酸。按题意，再求 35.1%HCl 的量：

$$\frac{91.25}{0.351} = 260 \text{ (g)}$$

答：需用 260 g35.1%的盐酸与它完全中和。

第二节 摩尔及物质的量

在化学方程式中，元素符号和分子式前面的系数分别表示原子或分子的数目。对于任何一种化学反应，参加的物质是亿万个原子、离子或分子，它们既有质量间的关系，又有数目间的关系。因此，相应地就需要一种既与物质的质量有

关，又与物质的数量有关的单位，摩尔就是这样的一种单位。

一、摩尔

摩尔是物质的量的单位，符号为 mol，中文表示摩尔。1971 年第 14 届国际计量大会决定，摩尔其定义为：摩尔是一系统的物质的量，该系统中所含的基本单元数与 0.012 kg 碳-12 的原子数目相等；在使用摩尔时，必须指明基本单元，它可以是分子、原子、电子、离子及其它基本单元，或这些单元的特定组合。

定义中说明了摩尔是物质量的单位，并给出了它的大小：

已知 1 个^{12}C 原子的质量是 1.993×10^{-26} kg，所以，1 mol 碳—12 所含的碳原子数目为：

$$\frac{0.012\ \text{kg/mol}}{1.993\times10^{-26}\ \text{kg}}=6.022\ 045\times10^{23}\text{个/mol}$$

这个数目称为阿佛加德罗常数(N_A)。即若某物质所含的基本单元数量等于 N_A 时，那么该系统中的物质的量即是 1 mol.

例如：1 摩尔水就是指有 6.02×10^{23}个水分子；1 摩尔碳就是指有 6.02×10^{23}个碳原子。

二、摩尔质量

每摩尔物质的质量叫做摩尔质量，单位是“克/摩尔”，用符号 M 表示。在数值上等于该物质相应的式量(即分子量、原子量或离子量)。任何元素原子的摩尔质量，单位为克每摩尔时，数值上都等于其相应原子质量。此结论可推广到分子、离子或其它微粒。例如：

^{12}C 原子的相对原子质量为12.000 0，其摩尔质量为 12.000 0 g/mol；

H_2O 分子的相对分子量为18.015 2，其摩尔质量为

18.015 2 g/mol；

Cu^{2+}离子的相对离子质量为 63.5，Cu^{2+}的摩尔质量为 63.5 g/mol。

在实际应用中，有时感到摩尔这个单位太大，而需经常采用毫摩尔或微摩尔，符号分别为 mmol 和 μmol。1 mol等于 1 000 mmol，1 mmol 等于1 000 μmol。

三、物质的量

物质 A 的物质的量为 n_A，是从粒子数 N_A 这一角度出发，用以表示物质多少的一个物理量，它是正比于系统中单元 A 的数目 N_A 的量，即：

$$n_A \propto N_A$$

或

$$n_A = (1/N_B)\ N_A$$

式中 N_B——阿佛加德罗常数。

也就是说，物质的量 n_A 是以阿佛加德罗常数为计数单位来表示物质的指定基本单元是多少的一个物理量。

基本单元可以是原子、分子、离子、电子及其他粒子，或是这些粒子的特定组合。所谓特定组合，并非只限于那些已知的或想象存在的独立单元，或含整数原子数的组合。例如，单元可以是 O_2，HCl，$1/2CaCO_3$，SO_4^{2-} 等。

凡是说到物质 A 的物质的量 n_A 时，必须用元素符号、化学式或相应的粒子符号标明基本单元。否则，表示的意思将含糊不清。例如，讨论碳酸钙时，若含糊地写成“碳酸钙”物质的量，则是不允许的。因为“碳酸钙”的基本单元是 $CaCO_3$ 还是 $1/2CaCO_3$ 并未指明。

如用 A 泛指基本单元，则将 A 写在右下角；若基本单元有具体所指，则应将代表单元的符号写于与量的符号齐线的括号中，如 $n(CaCO_3)$。

物质的量是一个基本量，它有自己独立的量纲。因此，不要把物质A的物质的量n_A与A的质量m_A混同起来，物质的量和质量是两个独立的基本量，是对物质的两种不同属性进行度量时引入的两种物理量，是完全不同的两种概念。

物质的质量（m）、摩尔质量（M）与物质的量（n）之间关系可依下式换算：

$$n(\text{摩尔}) = \frac{m(\text{克})}{M(\text{克/摩尔})}$$

四、溶液的浓度及其表示方法

（一）溶液的浓度

在一定量的溶液（或溶剂）中，所含溶质的量称为溶液的浓度。溶液的浓度是说明溶质和溶剂之间量的关系。

溶液或溶剂的量可以用质量、物质的量、体积等表示。所以，表示溶液浓度的方法很多。常用的溶液浓度表示方法有以下几种：

1. 质量分数

溶液的浓度用溶质的质量占溶液总质量的百分比表示的，称为质量分数（W）。

$$W = \frac{\text{溶质的质量}}{\text{溶液的质量}} \times 100\%$$

（溶液的质量 = 溶质质量 + 溶剂质量）

例1-3　将20 g食盐溶解在180 g水中，问此溶液的质量分数是多少？

解：
$$W = \frac{20}{20+180} \times 100\% = 10\%$$

2. 物质的量浓度

溶液浓度用1 L溶液中所溶解的溶质的物质的量来表示的，叫做物质的量浓度，用C（A）表示，括号中的“A”为

基本单元。

$$C(\mathrm{A})=\frac{n_{\mathrm{A}}}{V}$$

式中 n_{A} ——基本单元为 A 的物质的量，mol；

V—— 溶液的体积，L。

例 1-4 在 200 mL 溶液内溶有 16 g 氢氧化钠，求此溶液的摩尔浓度？

解：1 mol 氢氧化钠的摩尔质量为 40 g，16 g 氢氧化钠的摩尔数为：

$$\frac{16}{40}=0.4\ (\mathrm{mol})$$

$$200\ \mathrm{mL}=0.2\ \mathrm{L}$$

所以，$C\ (\mathrm{NaOH})=\frac{n_{\mathrm{NaOH}}}{V}=\frac{0.4}{0.2}=2\ (\mathrm{mol/L})$

3. 其它几种浓度

（1）质量浓度

物质 B 的质量浓度是物质 B 的质量（m）除以混合物的体积（V），符号为 ρ_{B}。

$$\rho_{\mathrm{B}}=\frac{m}{V}$$

质量浓度的 SI 单位为 $\mathrm{kg/m^3}$，常用单位为 g/L、mg/L（原 ppm）、μg/L（原 ppb），也有用 mg/mL、μg/mL 作单位。

在水分析中，因水中杂质浓度小，如果用质量分数与物质的质量浓度表示的单位就太大，数值太小，用起来不方便，一般用 mg/L 和 μg/L 来表示。mg/L 和 μg/L 是分别指 1 升溶液中含有某物质的毫克数和微克数。例如，1 升水样中含有 40 毫克钙离子，这时钙离子的浓度是 40 mg/L。

（2）比例浓度（$V:V$）

这种浓度表示法只适用于溶质是液体的溶液。如硫酸溶液（4∶1），系指四份体积的浓硫酸和一份体积的水配成的溶液，即它们的体积比是 4∶1。前面的数字代表浓溶液或纯溶质的体积份数，后面的数字代表溶剂的体积份数。

例如，要配制 4∶1 硫酸溶液600 mL，假定混合前后体积不变，则应取浓硫酸 600×(4/5)＝480 mL 和水 600×(1/5)＝120 mL混合而成。

(3) 滴定度（T）

滴定度是指在 1 毫升浓度一定的标准滴定液（常称为操作溶液）中，含有物质的质量或相当于可与它反应的化合物或离子的质量（g、mg、μg）。

如每毫升标准盐酸溶液中含有0.6 mgHCl，则其滴定度可写为 T_{HCl}＝0.6 mg/mL。假如以此溶液来测定水样中的碱度时，消耗了酸液10 mL，则此水样消耗 HCl：10×0.6＝6.0 mg。

又如测定水样中 Cl^-，配制的硝酸银标准溶液1 mL可与 1 mgCl^-作用，即表示滴定度 T_{Cl^-}＝1 mg/mL。若滴定时消耗了硝酸银标准溶液15 mL，水样中含有 Cl^-：1×15＝15 mg。

4. 浓度的换算

溶液浓度之间的换算，用得最多的是质量分数与物质的质量浓度之间的换算，二者之间是以溶液密度这个量相连系的，其换算关系式为：

$$W(\%) \times \rho \times 1\,000 = C(A) \times M(A)$$

式中 $W(\%)$——质量分数；

ρ——溶液的密度，g/cm^3；

C（A）——基本单元为 A 的物质的量浓度，mol/L；

M（A）——基本单元为 A 的物质的摩尔质量，g/mol。

例 1-5　求质量分数为 98%H_2SO_4 溶液（$\rho=1.84$）的物质的量浓度 C（H_2SO_4）。

解：1 L 98%的 H_2SO_4 溶液中含纯 H_2SO_4 的物质的量为

$$n=98/98=1$$

因为硫酸的分子量为 98，则由换算式：

$$C(H_2SO_4)=\frac{1\,000\times1.84\times98\%}{98}=18.4(\text{mol/L})$$

例 1-6　已知 2 mol/L NaOH 溶液的密度为1.08 g/cm^3，试换算为质量分数（%）浓度。

解：因为 NaOH 的摩尔质量 $M_{NaOH}=40$ g

由定义，有：

$$W(\%)=\frac{CM}{\rho\times1\,000}$$

$$=\frac{2\times40}{1.08\times1\,000}\times100\%=74\%$$

第三节　酸、碱、盐、氧化物及其络合物

在工业锅炉水处理中，经常用到的酸碱盐是：盐酸、硫酸；氢氧化钠、碳酸钠及食盐等。下面分别介绍：

一、酸及其一般性质

酸是指能够产生 H^+的一类物质的总称。常用的酸有：盐酸（HCl）、硫酸（H_2SO_4）和硝酸（HNO_3）等，它们在水溶液中能电离出氢离子和酸根阴离子。酸根阴离子就是酸电离后形成的阴离子（或原子团）。例如：

$$HCl=H^++Cl^-$$

$$H_2SO_4=2H^++SO_4^{2-}$$

酸可分为含氧酸和无氧酸。含有氧的酸叫含氧酸，含氧

酸中除氢氧两元素外，还有第三种元素，酸的名称就以第三种元素的名称来命名。例如，H_2SO_4 叫硫酸，H_3PO_4 叫磷酸。

不含有氧的酸叫无氧酸。一般由两种元素（即氢和一种非金属元素）组成。它的命名是在氢字的后面加上另一种元素的名称，叫做氢某酸。如 HF 叫氢氟酸，HCl 叫氢氯酸，俗称盐酸。

根据酸分子中的能被金属取代的氢原子的个数，把酸分为一元酸、二元酸及三元酸。例如，HNO_3 只有一个可置换的氢原子，称为一元酸；H_2SO_4 有两个可置换的氢原子，称为二元酸；H_3PO_4 则是三元酸。酸分子中都含有氢原子，所以，酸类物质都具有一定的共性，其共性主要表现在化学性质上。

（一）酸的水溶液能使酸碱指示剂变色

酸溶液能使蓝色石蕊试纸显红色（石蕊试纸是一种酸碱指示剂，它遇到酸变红色，遇到碱变蓝色），酸溶液不能使酚酞显色。

（二）酸和金属氧化物反应生成盐和水

例如：$Fe_2O_3+6HCl=2FeCl_3+3H_2O$

此反应用于清除设备上的金属氧化物，以达到清洗金属表面的目的。

（三）酸与碱作用生成盐和水

例如：$2HCl+Ca(OH)_2=CaCl_2+2H_2O$

酸和碱作用生成盐和水的反应也叫中和反应。

（四）酸和盐作用生成新盐和新酸

例如：$CaCO_3+2HCl=CaCl_2+H_2CO_3$

$H_2CO_3 \longrightarrow H_2O+CO_2\uparrow$

（五）酸和金属作用生成盐和氢气

例如：　　$Zn+2HCl=ZnCl_2+H_2\uparrow$

$Fe+2HCl=FeCl_2+H_2\uparrow$

各种酸的酸性强弱不同，如盐酸、硫酸、硝酸都是强酸；磷酸是中等强度酸；碳酸是弱酸。

各种金属从酸中置换出氢的能力也不相同。化学上根据金属置换酸分子中氢的能力大小，将各种金属按活动顺序排列，其排列如下（金属活泼性由左向右逐渐减弱）：

K，Na，Ca，Mg，Al，Mn，Zn，Fe，Ni，

Sn，Pb，H，Cu，Hg，Ag，Pt，Au

在金属活动顺序表中，金属的位置越前，它的金属活泼性越强，与酸反应越剧烈。排在氢前面的金属都能从酸中置换出氢，而排在氢后面的金属则不能置换出酸中的氢。

二、碱及其一般性质

碱是指能够接受氢离子的一类物质的总称。常用的碱为：氢氧化钠（NaOH）、氢氧化钙[$Ca(OH)_2$]等，它们在水溶液中能电离出金属阳离子和氢氧根阴离子。例如：

$$NaOH=Na^++OH^-$$

$$Ca(OH)_2=Ca^{2+}+2OH^-$$

氢氧根的化合价总是－1价。因此，某金属离子的化合价必须等于和它相结合的氢氧根数。如NaOH、$Ca(OH)_2$中的Na是＋1价，Ca^{2+}是＋2价。

碱的命名一般是在“氢氧化”三字后加上分子中金属元素的名称。例如$Mg(OH)_2$叫做氢氧化镁，$Ca(OH)_2$叫做氢氧化钙。碱中都有氢氧根，因此，它们具有共同的性质。如，碱的水溶液都有涩味和滑腻感。共同的化学性质主要表现在：

（一）碱的水溶液能使酸碱指示剂变色

碱溶液能使红色的石蕊试纸变为蓝色，使酚酞指示剂变

为红色。

（二）碱能与酸反应生成盐和水

例如：$NaOH+HCl=NaCl+H_2O$

（三）碱与非金属氧化物反应生成盐和水

例如：$2NaOH+SiO_2=Na_2SiO_3+H_2O$

$2NaOH+CO_2=Na_2CO_3+H_2O$

装 NaOH 溶液的瓶子不能用玻璃塞，否则不易打开，这是因为玻璃中有 SiO_2。由于空气中有 CO_2，盛有氢氧化钠的容器应该密封保存。

（四）碱和盐作用生成新碱新盐

例如：$2NaOH+CuCl_2=Cu(OH)_2\downarrow+2NaCl$

（五）不溶于水的碱加热会分解为金属氧化物和水

例如：$2Fe(OH)_{3(固)}=Fe_2O_3+3H_2O$

由于碱的分子中所含的金属元素的金属性强弱不同，所以它们的碱性也强弱不同。如 NaOH、KOH 是强碱；$Ca(OH)_2$ 是中等强度碱；氨水（$NH_3\cdot H_2O$）是弱碱。

三、盐及其一般性质

盐是指电离时生成金属阳离子和酸根阴离子的化合物。例如氯化钠（NaCl）、硫酸铜（$CuSO_4$）等，它们在电离时都能生成金属离子和酸根离子。例如：

$$NaCl=Na^++Cl^-$$

$$CuSO_4=Cu^{2+}+SO_4^{2-}$$

根据盐的组成不同，可将盐分为：正盐、酸式盐、碱式盐、复盐等。

正盐：酸中的氢离子全部被金属置换所生成的盐叫正盐。如 NaCl、Na_2CO_3 等。

酸式盐：当酸中的氢离子只有一部分被金属置换时所生

成的盐叫酸式盐。如 $NaHCO_3$、Na_2HPO_4 等。

碱式盐：当碱中氢氧根离子只有一部分被酸根置换时所生成的盐叫碱式盐。如 $Cu_2(OH)_2CO_3$、$Al_2(OH)_4SO_4$ 等。

复盐：与两种金属离子和酸根离子形成的盐叫复盐。如 $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 叫硫酸铝钾（俗称明矾）。

（一）盐的一般物理性质

盐一般都是固体，大部分是白色结晶，少数盐呈各种不同的颜色。不同的盐在水中的溶解性差别很大，有的溶于水，有的不溶于水，盐在水中的溶解情况可归纳如下：

1. 铵盐、钾盐、钠盐和硝酸盐都溶于水；

2. 氯化物除 AgCl 和 Hg_2Cl_2 难溶于水、$PbCl_2$ 微溶于水外，一般都溶于水；

3. 硫酸盐除 $BaSO_4$ 难溶于水、$CaSO_4$ 和 $HgSO_4$ 微溶于水外，一般都溶于水；

4. 金属硫化物中除 $(NH_4)_2S$、Na_2S、K_2S 溶于水和 CaS 微溶于水及 BaS 与 MgS 遇水分解外，其它的金属硫化物都难溶于水；

5. 在碳酸盐、亚硫酸盐、硅酸盐和磷酸盐中，除铵盐、钾盐和钠盐溶于水外，其它盐都难溶于水。

（二）盐的一般化学性质

1. 盐和金属作用生成新盐和另一种金属

例如：$Fe+CuSO_4=FeSO_4+Cu\downarrow$

实验证明，只有排在金属活动顺序表前面的金属，才能把在它后面的金属从它的盐溶液中置换出来，反之则不能。

2. 盐与碱作用生成新盐和新碱

例如：$Ca(OH)_2+MgCl_2=CaCl_2+Mg(OH)_2\downarrow$

3. 盐与酸作用生成新盐和新酸

例如：$CaCO_3+2HCl=CaCl_2+\ H_2CO_3$

$$\hookrightarrow H_2O+CO_2\uparrow$$

4. 盐与盐作用生成两种新盐

例如：$NaCl+AgNO_3=AgCl\downarrow+NaNO_3$

此反应通常用于检验溶液中是否有氯离子。

四、氧化物及其性质

氧化物是由氧和另一种元素（金属或非金属）组成的化合物，例如：Na_2O、CaO、Fe_3O_4、CO_2、SO_3 等。

根据氧化物及其水化物的酸碱性，可将氧化物分为碱性、酸性、两性氧化物及惰性氧化物。

（一）碱性氧化物

凡能和酸作用生成盐和水的氧化物，称为碱性氧化物。一般金属的氧化物都是碱性氧化物，并为固体。碱性氧化物能与酸反应；只有活泼金属的氧化物才能与水直接化合生成碱。如：

$$Na_2O+H_2O=2NaOH$$

（二）酸性氧化物

凡是能和碱起反应生成盐和水的氧化物，称为酸性氧化物。大多数非金属的氧化物如 SO_2、SO_3、SiO_2 和 P_2O_5 等都为酸性氧化物。酸性氧化物能与碱起反应；大多数酸性氧化物能和水化合生成相应的含氧酸。例如：

$$CO_2+H_2O=H_2CO_3$$

$$SO_2+H_2O=H_2SO_3$$

（三）两性氧化物

凡既能和酸又能与碱起反应生成盐和水的氧化物称为两性氧化物，如 Al_2O_3、ZnO 等。如：

$$Al_2O_3+6HCl=2AlCl_3+3H_2O$$

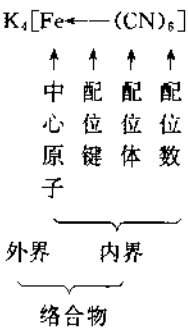
$$Al_2O_3+2NaOH=2NaAlO_2+H_2O$$

（四）惰性氧化物

凡既不能和酸又不能和碱作用的氧化物叫做惰性氧化物，如 CO、NO 等。

五、络合物及其一般性质

由一个简单阳离子（中心离子）和几个中性分子或几种阴离子（配位体）结合而成的复杂离子叫络离子，它几乎失去了简单离子原有的性质。含有络离子的化合物叫络合物，是组成比较复杂的化合物，此类“分子化合物”是靠配位键结合起来的。络合物的组成可分为内界与外界两部分，内界是中心原子（或离子）与配位体所组成，配位体就是络合剂。中心原子与配位体之间以配位键相结合，一个中心原子结合单基配位体的数目，称为配位数。如 $K_4[Fe(CN)_6]$ 的组成如下：



中心原子可能是金属离子，也可能是一个质子。配位体可能是有机或无机阴离子，也可能是中性分子。

（一）络合物与简单化合物的区别

1. 简单化合物

由两种元素组成的化合物称为简单化合物。如 H_2O、SO_2、CH_4 等。由简单化合物组成的较复杂化合物称为分子间化合物，也称分子加成物。如 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$，$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$（明矾）等。其特点是：它们的晶体溶于水后完全电离为组成该盐的有关离子。如明矾可电离成 K^+、Al^{3+}、SO_4^{2-}，仅从这一点看，明矾的水溶液与 K_2SO_4 和 $Al_2(SO_4)_3$ 的混合液毫无区别。

2. 络合物

络合物与简单化合物不同。如 $Cu(NH_3)_4SO_4$ 与明矾不同，$Cu(NH_3)_4SO_4$ 在水溶液中电离成复杂离子 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$，即络离子。该离子的特点是：它不仅存在于晶体中，而且在水溶液中也具有相当高的稳定性。

络合物与简单化合物的重要区别在于：在络合物中，存在着难以电离的复杂离子，即络离子。而简单化合物溶于水后，随即完全电离为简单离子。常见的络合物有：乙二胺四乙酸（EDTA）、氨羧络合剂等。

（二）络合物的应用

络合物的用途很广。在生产和科学研究上常利用络合反应进行滴定分析，如以络合物 EDTA 测定水中的硬度及其它离子。有些难溶物质可用络合物或络合反应来溶解和浸蚀，如半导体和集成电路工艺中有时用 HF 对 SiO_2 进行浸蚀，生成硅氟酸。为除去锅炉中的铁锈或氧化皮，可用柠檬酸或 EDTA 与铁离子生成络合物这一性质，作为锅炉化学清洗剂。

在循环水系统中，常加入少量的六偏磷酸钠或三聚磷酸钠与冷却水中的 Ca^{2+}、Mg^{2+} 络合，以防止系统中的钙、镁生成水垢。

第四节　化学反应速度与化学平衡

一、化学反应速度

化学反应的快慢差别极大，有些很快，有些很慢。如爆炸，瞬间即可完成；而石油的形成就要经过亿万年。对化学反应进行的快慢，即化学反应的速度问题进行研究，可以掌握化学反应的规律，根据生产与生活的需要，加快或减慢反应的进行。

化学反应速度是用单位时间内反应物浓度的减少或生成物浓度的增加来表示的。浓度的单位一般用摩尔/升，时间用每秒、每分、每小时等。

影响化学反应速度的主要因素是：反应物的浓度、温度和催化剂等，以下分别介绍。

（一）反应物浓度

物质间发生反应的先决条件是：这些物质的分子相互接触发生碰撞。当其它条件一定时，碰撞次数越多，反应速度越快。碰撞次数与反应物的浓度有关，浓度越大，反应速度越快。大量实验证明，在恒温时，化学反应速度与反应物的浓度幂次（幂次数等于化学方程式中反应物系数）乘积成正比。这就是质量作用定律。

设在某一温度下，A、B两种物质进行下列反应：

$$A+B\rightarrow C+D$$

用[A]、[B]分别表示两种反应物浓度，用V表示反应速度，则由质量作用定律得出下列关系：

$$V=k[A][B]$$

式中　k——比例系数，即速度常数。

（二）温度

温度对化学反应速度的影响是十分明显的。一般温度升高 10 度，反应速度增加 2～4 倍。这是由于温度升高，分子获得能量，从而使反应物中活化分子的质量分数增加，有效碰撞次数增加，反应速度加快。

根据质量作用定律，反应物浓度不变时，温度升高，速度常数一般增大，反应速度相应加快。

（三）催化剂

催化剂是一种能改变化学反应速度，而其本身的化学组成、质量和化学性质在反应前后保持不变的物质。

催化剂对化学反应速度的影响远远超过增加浓度和升高温度的影响。某些反应由于加入了催化剂，可使其反应速度增大几百倍到几千倍。

催化剂分为正催化剂与负催化剂。正催化剂能加快反应速度，负催化剂能减慢反应速度。

催化剂具有选择性。因此，在选用催化剂时，必须根据具体反应，经过多次实验比较后确定。

二、化学平衡

（一）可逆反应

化学反应过程中，有的反应几乎全部由反应物变成生成物，如在溶液中的 Ag^+ 与 Cl^- 反应生成 AgCl 沉淀。而有的反应在同样条件下，能同时向两个相反的方向进行，如在一定条件下（温度、压力、催化剂），N_2 与 H_2 在密闭容器中可以化合成 NH_3；同时，NH_3 又可以分解为 N_2 和 H_2，这样的反应称为可逆反应。在可逆反应中，由反应物向生成物方向进行的反应称为正反应；由生成物向反应物方向进行的反应称为逆反应。在化学方程式中用⇌符号表示可逆反应。

（二）化学平衡

在可逆反应中，正反应和逆反应都以一定的速度进行着。随着反应的进行，反应物浓度逐渐减少，生成物浓度逐渐增大。这时，正反应方向速度趋于减小，而逆反应速度趋于增大。如果外界条件不发生变化，经过一定时间后，正反应速度与逆反应速度相等，反应物浓度与生成物浓度不再改变，这种状态叫化学平衡。

处于化学平衡状态的化学反应仍在继续进行。反应物、生成物浓度保持不变，是指单位时间内反应物的减少量与生成物的增加量相等。化学平衡实质上是一种动态平衡，它有以下几个特征：

1. 正、逆两个反应不是停止了，而是以相等的速度进行；

2. 体系中反应物与生成物的浓度保持不变；

3. 平衡是在一定条件下的相对平衡，只要反应条件（如温度、浓度）改变，这种平衡就会被破坏，而建立新条件下的平衡。

（三）化学平衡常数

化学平衡建立时，各物质浓度间的关系，可以根据质量作用定律导出。例如下列化学反应：

$$mA + nB \rightleftharpoons pC + qD$$

正反应速度（$V_{正}$）：$V_{正}=k_{正}[A]^m[B]^n$

逆反应速度（$V_{逆}$）：$V_{逆}=k_{逆}[C]^p[D]^q$

式中$k_{正}$、$k_{逆}$分别代表正、逆反应的速度常数。当平衡建立时，$V_{正}=V_{逆}$，故

$$k_{正}[A]^m[B]^n = k_{逆}[C]^p[D]^q$$

$$\frac{k_{正}}{k_{逆}} = \frac{[C]^p[D]^q}{[A]^m[B]^n}$$

由于 $k_{正}$、$k_{逆}$ 在一定温度下都是常数，故 $k_{正}/k_{逆}$ 也是常数，用 K 来表示，则得：

$$K = \frac{[C]^p[D]^q}{[A]^m[B]^n}$$

常数 K 称为化学平衡常数，即在一定温度下，可逆反应达到平衡时，生成物浓度相应幂次的乘积和反应物浓度相应幂次的乘积的比值。此常数与反应物的最初浓度无关。但当温度改变时，平衡常数也随之改变。应用化学平衡常数时必须注意：化学平衡常数中的反应物和生成物的浓度都是平衡状态时的浓度。

对于有固体物质参加的多相可逆反应，由于化学上规定纯固体的浓度等于 1，因此，在平衡常数的数学表达式中，纯固体物质可以不列入。例如：

$$CO_2(g) + C(s) \rightleftharpoons 2CO(g)$$

平衡常数为：

$$K = \frac{[CO]^2}{[CO_2]}$$

第五节　电离平衡

一、电解质及其电离

（一）电解质与非电解质

凡溶解于水后或在熔融状态下能导电的物质叫电解质。如氯化钠溶液、氢氧化钠溶液等。

凡在干燥和溶化状态或水溶液中都不能导电的物质叫做非电解质。如糖、酒精、甘油等。

（二）强电解质和弱电解质

凡在水溶液中，全部电离成离子的物质叫做强电解质，如强酸（H_2SO_4、HCl、HNO_3）、强碱（NaOH）和大部分盐类。

凡在水溶液中，只有部分电离成离子的物质叫做弱电解质，如弱酸（HAc、H_2CO_3）、弱碱（氨水）和水都是弱电解质。

（三）电离过程

电解质溶于水或受热熔化而离解成自由移动的离子的过程叫做电离（或叫离解）。每种电解质都能电离生成一种带正电荷的正离子（或叫阳离子）和一种带负电荷的负离子（或叫阴离子）。正、负离子所带电荷数相等。所以整个溶液仍然保持电中性。

如氯化钠溶于水，发生如下反应：

$$NaCl=Na^+ + Cl^-$$

式中 “+”号表示带正电荷，一个“+”表示一个单位的正电荷；

“−”号表示带负电荷，一个“−”表示一个单位的负电荷。

二、弱电解质及其电离

（一）电离平衡和电离平衡常数

弱电解质在水溶液中存在着未电离的分子和已电离生成的离子之间的平衡。如醋酸（HAc）溶液中存在下列平衡：

$$HAc \underset{\text{化合}}{\overset{\text{电离}}{\rightleftharpoons}} H^+ + Ac^-$$

在一定温度下，当醋酸分子电离成为H^+和Ac^-的速度等于H^+和Ac^-结合成HAc分子的速度时，HAc的分子和离子之间就建立了一个平衡状态。此时，正逆两个反应过程仍在不断进行，但溶液中H^+、Ac^-与HAc分子的浓度不变，这

种平衡叫做电离平衡。

电离平衡是一种化学平衡，可利用质量作用定律得出其电离平衡常数（K）为：

$$K = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]}$$

平衡常数表达式有以下几个特征：

1. 各物质浓度均为平衡时浓度，常以 mol/L 表示；

2. 对于弱电解质，平衡常数 K 不因浓度改变而改变，但随温度改变而改变；

3. 不同弱电解质的电离平衡常数 K 不同。K 值愈大，电解质愈易电离。K 值的大小反映了弱电解质的相对强弱。

（二）电离度

弱电解质的电离度就是当达到电离平衡时，已电离的溶质分子数占原有溶质分子总数的百分数，用 α 表示。即

$$\text{电离度 } \alpha = \frac{\text{已电离的分子总数}}{\text{原有的分子总数}} \times 100\%$$

α 值的大小与电解质的相对强弱和分子结构有关，还与电解质溶液的浓度有关。浓度增大，α 相应减小；溶液稀释，α 相应增大。通常，弱电解质的电离度 $\alpha < 30\%$。

例如碳酸（H_2CO_3）溶液中，平均1 000个分子中有 1.7 个分子电离为离子，则电离度为0.001 7或 0.17%。

不同的电解质具有不同的电离度。对同一种电解质来说，其电离度与电解质的浓度和溶剂有关。溶液的浓度越低，电离度越大。这是因为随着溶液的稀释，单位体积内离子的数目减少，使离子相互碰撞结合成分子的机会减少。根据平衡移动的规律，电离平衡向生成离子的方向移动，所以 α 增大。溶剂分子的极性越强，电离平衡越容易向生成离子的方向移动，使电解质在该溶剂中的电离度越大。

（三）多元弱酸的电离

在分子中含有几个可置换的氢离子的酸叫做多元酸。多元弱酸的电离是分步进行的，每步都有其电离常数，并且其电离常数是逐步减小的。如 H_2CO_3 是二元弱酸，它在溶液中电离是分两步进行的。

在25℃时，$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 4.45 \times 10^{-7}$$

$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$$

$$K_2 = \frac{[H^-][HCO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4.68 \times 10^{-11}$$

式中 K_1、K_2——分别为碳酸第一和第二级电离平衡常数；

[ ]——相应离子或分子的浓度，mol/L。

从上面的两个电离平衡常数的大小可以看出：$K_1 \gg K_2$。说明 H_2CO_3 的第二步电离比第一步电离困难得多。这是由于在第一步电离时，H^- 只需克服带有一个负电荷的 HCO_3^- 离子的吸引力；而在第二步电离时，H^+ 要克服带有两个负电荷的 CO_3^{2-} 的吸引力的缘故。在计算 H^+ 浓度时，可忽略第二步电离，用第一步电离的 K_1 进行计算。

三、水的电离及其 pH 值

（一）水的电离

水是一种很弱的电解质，只有很少一部分水分子电离成 H^+ 和 OH^-。其电离平衡如下：

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \quad (\text{实际上是 } H_3O^+)$$

平衡常数为：

$$K_{[H_2O]} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

水的电离度很小，$[H_2O]$ 可视为常数，并用 K_w 表示 $K_{[H_2O]}$。又因为 $[H^+]$ 和 $[OH^-]$ 都是1×10^{-7} mol/L。所以，平衡常数：

$$K_w=[H^+][OH^-]=1\times10^{-7}\times1\times10^{-7}$$
$$=1\times10^{-14}$$

K_w 叫做水的离子积常数。它表示在一定温度下，水溶液中氢离子浓度和氢氧根离子浓度的乘积为一常数。温度不同，K_w 值不同。

当溶液中$[H^+]=[OH^-]$时，叫做中性溶液；当溶液中$[H^+]>[OH^-]$时，叫做酸性溶液；当溶液中$[H^+]<[OH^-]$时，叫做碱性溶液。不论溶液是酸性、碱性或中性，在一定温度下，$[H^+]$和$[OH^-]$的乘积等于该温度时的 K_w 值。在酸性溶液中，OH^-离子浓度不会等于零，在碱性溶液中，H^+离子浓度也不会等于零，否则$[H^+][OH^-]=0$

例如：在22℃时，在0.01 mol/L的HCl 溶液中，$[H^+]=10^{-2}$ mol/L，则：

$$[OH^-]=10^{-14}/10^{-2}=10^{-12}\ \text{mol/L}$$

（二）pH 值

在实际生产中，由于较稀的酸、碱溶液中$[H^+]$、$[OH^-]$比较小，用物质的量浓度表示$[H^+]$和$[OH^-]$，运用极不方便。所以，化学上常用 pH 值表示溶液的 H^+离子浓度。pH 值就是 H^+离子浓度的负对数。

$$pH=-\lg[H^+]$$

在纯水中，$[H^+]=10^{-7}$ mol/L，则 $pH=-\lg10^{-7}=-(-7)=7$。

在酸性溶液中，$[H^+]>10^{-7}$ mol/L，pH<7；在碱性溶液中，$[H^+]<10^{-7}$ mol/L，pH>7。pH 值越大，溶液的$[H^+]$越

小，酸度越低（碱度越高）。反之 pH 值越小，$[H^+]$ 越大，溶液的酸度越高（碱度越低）。所以 pH 值大小，可以表示溶液的酸碱性。其关系如表 1-1 所示：

表 1-1　　22℃时，溶液的 pH 值、$[H^+]$、$[OH^-]$ 和酸碱性之间的关系

$[H^+]$	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-14}
$[OH^-]$	10^{-13}	10^{-12}	10^{-11}	10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1
pH	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	←酸性增强					中性					碱性增强→			

若溶液中 $[H^+]$ 或 $[OH^-]$ 大于 1 mol/L，pH 值有可能出现负值，或大于 14，这样用 pH 值表示酸碱性就不方便了，而直接用物质的量浓度表示。

为了研究方便常用 pOH 表示 $[OH^-]$ 离子浓度的负对数，则 pH 与 pOH 值之和恒等于 14。

即：
$$pH+pOH=-\lg[H^+]-\lg[OH^-]$$
$$=-\lg[10^{-14}]=14$$

四、缓冲溶液

（一）同离子效应

如前所述，弱电解质在溶液中存在电离平衡。如在此溶液中加入一种强电解质，此强电解质的组成中有一种和弱电解质相同的离子，即同离子，则弱电解质的电离平衡就会发生移动，电离度也会发生变化。由于溶液中有同离子存在而使平衡发生移动的现象，称为同离子效应。如氨水是弱碱，存

在如下的电离平衡：

$$NH_3+H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

氯化铵是强电解质，在溶液中全部电离为 NH_4^+ 及 Cl^-，即 $NH_4Cl = NH_4^+ + Cl^-$。当氯化铵 NH_4Cl 加到氨水中后，由于 NH_4^+ 浓度增加，使氨水的电离平衡朝着生成 NH_3 的方向移动，其结果是溶液中的 OH^- 浓度降低了，即氨水的电离度降低了。

（二）缓冲原理

在氨水溶液中加入一定量的固体氯化铵后，由于同离子效应，不仅使氨水的电离度降低，更重要的是能使溶液中的 H^+ 浓度在一定范围内不受加入酸、碱和溶液稀释的影响，保持相对的稳定，这种在一定程度上能抵御外来酸、碱或稀释的影响，使溶液的 pH 值不发生改变的作用，称为缓冲作用；具有缓冲作用的溶液称为缓冲溶液。NH_3+NH_4Cl 溶液，HAc +NaAc 混合溶液，及 $NaH_2PO_4+Na_2HPO_4$ 所组成的溶液都是缓冲溶液。

缓冲溶液的缓冲作用，可用 NH_3+NH_4Cl 所组成的缓冲溶液来说明。在此溶液中存在下列平衡：

$$NH_3+H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH$$

在有大量的 NH_4Cl 存在的情况下，由于同离子效应，上述平衡向左移动，使得 $NH_3 \cdot H_2O$ 电离作用受到抑制，因此溶液中存在大量的 $NH_3 \cdot H_2O$ 分子，当加入酸时，H^+ 会与 OH^- 结合生成水，使平衡向右移动，而氨水会继续电离补充消耗掉的 OH^-，使溶液中的 OH^- 也不会显著地减少；当加入碱时，OH^- 与 NH_4^+ 结合为 $NH_3 \cdot H_2O$，平衡向左移动，这样溶液中 OH^- 也不会显著增大。因此缓冲溶液有防止外加 H^+ 或 OH^- 的影响，而保持溶液 pH 值基本稳定的能力。

例如，1 L 纯水中加入少量 HCl（如 1×10^{-2} mol），假若忽略体积的变化，溶质中的 $[H^+]$ 由 1×10^{-7} mol/L增加到 1×10^{-2} mol/L，pH 值由 7 下降到 2。

又如，在1 L纯水中加入少量的 NaOH（如 1×10^{-2} mol），pH 由 7 上升到 12。而在含有 HAc 和 NaAc 各为0.1 mol/L 的缓冲溶液中，加入同样量的 HCl，溶液的 pH 值由原来的 4.76 下降到 4.64，只降低了 0.12 个单位；如加入同样量的 NaOH，溶液的 pH 值由 4.76 上升到 4.82，只升高 0.06 个单位。

在选用缓冲溶液时，应注意反应物与生成物不能与缓冲溶液发生反应，并且在不同的 pH 值范围选用不同的缓冲溶液。

（三）缓冲溶液的 pH 计算

以 HAc—NaAc 的混合溶液为例，说明其 pH 的计算方法。混合液中，NaAc 全部电离：

$$NaAc=Na^+ + Ac^-$$

弱酸 HAc 存在如下电离平衡：

$$HAc \rightleftharpoons H^+ + Ac^-$$

平衡常数 K_{HAc}

$$K_{HAc}=\frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]},\quad [H^+]=K_{HAc}\frac{[HAc]}{[Ac^-]}$$

两边取负对数，有：

$$-\lg[H^+]=-\lg K_{HAc}-\lg\frac{[HAc]}{[Ac^-]}$$

$$pH=pK_{HAc}-\lg\frac{[HAc]}{[Ac^-]} \qquad (1\text{-}1)$$

同理，由弱碱及其盐 NH_3--NH_4Cl 所组成的缓冲溶液，其 pH 值为：

$$pH = 14 - pK_{NH_3} + \lg \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} \qquad (1\text{-}2)$$

例 1-7　在 HAc—NaAc 的混合液中，HAc 和 NaAc 的浓度都为0.1 mol/L，求此缓冲溶液的 pH 值。

解：利用公式（1-1）

$$pH = pK_{HAc} - \lg \frac{[HAc]}{[Ac^-]}$$

$$= -\lg(1.75 \times 10^{-5}) - \lg \frac{0.1}{0.1} = 4.75$$

例 1-8　在 NH_3—NH_4Cl 的缓冲溶液中，NH_3 与 NH_4Cl 浓度都为0.1 mol/L，计算此缓冲溶液的 pH 值。

解：利用公式（1-2）

$$pH = 14 - pK_{NH_3} + \lg \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$$

$$= 14 - [-\lg(1.76 \times 10^{-5})] + \lg \frac{0.1}{0.1} = 9.25$$

五、离子反应式

电解质在溶液中的反应，实质上是离子间的反应。这种反应既包括反应前后元素的化合价有改变的氧化还原反应，也包括反应前后元素的化合价没有改变的离子交换反应。下面，我们分别讨论。

（一）离子交换反应

用离子表示的化学反应方程式称为离子反应式。电解质在溶液中的反应，都是离子间的反应。因此，用离子反应式比用分子反应式简单、方便，而且也能表示出反应的实质。

离子交换反应能否进行，与其反应物、生成物的溶解度和电离度有关。凡是能生成一种更弱的电解质或难溶的沉淀、或易挥发性物质的反应，都能进行得比较完全。例如：

1. 生成弱电解质的反应

$$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$$

$$HAc + OH^- \rightleftharpoons H_2O + Ac^-$$

2. 生成沉淀的反应

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} = CaCO_3 \downarrow$$

$$CaSO_4 + Ba^{2+} = BaSO_4 \downarrow + Ca^{2+}$$

3. 生成易挥发性物质的反应

$$S^{2-} + 2H^+ = H_2S \uparrow$$

$$HCO_3^- + H^+ \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons H_2O + CO_2 \uparrow$$

如果生成物都是易溶于水的强电解质，可以认为反应不发生，例如，KNO_3 和 NaCl 在水中混合：

$$K^+ + NO_3^- + Na^+ + Cl^- = K^+ + NO_3^- + Na^+ + Cl^-$$

混合前后溶液中存在的都是四种离子，可见未发生化学反应。

（二）氧化还原反应

广义的氧化还原反应是指反应物元素氧化数发生改变的反应。从氧化数看，元素氧化数升高的反应为氧化反应，元素氧化数降低的反应为还原反应，氧化－还原反应的实质都是电子发生转移的过程。例如，酸对锅炉炉管的腐蚀反应：

$$2H^+ + Fe = Fe^{2+} + H_2 \uparrow$$

反应式中，铁失去了 2 个电子，氧化数由 0 升到＋2，铁被氧化；而氢离子得到 1 个电子，氧化数由＋1 降到 0，氢离子被还原；在反应中电子由 Fe 向 H^+ 转移，即：

$$2H^+ + Fe = Fe^{2+} + H_2 \uparrow \quad (2e)$$

氧化反应与还原反应是相反的过程，氧化还原反应总是同时发生，互相伴随，互相对立。

从得失电子的观点看，在反应过程中物质的原子或离子得到电子，此物质为氧化剂，氧化剂越容易接受电子，其氧化能力就越强；物质的原子或离子失去电子，此物质为还原剂，还原剂越容易失去电子，其还原能力越强。

六、盐类的水解

水解是指任何化合物遇水而分解的化学反应。盐的水解是指盐在溶液中，组成盐的离子与水电离出来的 H^+ 或 OH^- 结合生成弱电解质而改变了溶液的酸碱度。盐的水解是中和反应的逆反应：

$$\text{酸}+\text{碱}\underset{\text{水解}}{\overset{\text{中和}}{\rightleftharpoons}}\text{盐}+H_2O$$

由于形成盐的酸与碱的强弱不同，各种盐类水解进行的程度也有差别，其溶液的酸碱性质也不相同，下面分别讨论。

（一）弱酸强碱盐

弱酸强碱盐如 NaAc、Na_2CO_3、KCN 等，实验证明，这类盐溶液呈碱性，以 Na_2CO_3 为例，可说明其性质。Na_2CO_3 为强电解质，在水溶液里全部电离成 Na^+ 与 CO_3^{2-}，Na^+ 不能与 OH^- 结合成分子，更不能与 H^+ 结合，所以，Na^+ 不影响水的电离平衡。但是，CO_3^{2-} 能与水中的 H^+ 结合生成弱电解质 HCO_3^-，使溶液中 H^+ 离子浓度减少，水的电离平衡发生移动，向着生成 H^+ 和 OH^- 的方向移动。结果，溶液中 OH^- 浓度增大，$[OH^-]>[H^+]$，溶液呈碱性，pH>7。

用离子方程式表示上述过程为：

$$Na_2CO_3+2H_2O \rightleftharpoons 2NaOH+H_2CO_3$$

$$\updownarrow$$

$$H_2O+CO_2$$

Na^+ 未参加反应，可从反应式两边消去，得到离子方程式：

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 2OH^-$$

（二）强酸弱碱盐

强酸弱碱盐如 NH_4Cl、$Al_2(SO_4)_3$ 等，实验证明此类盐的水溶液呈现酸性。如：

$$NH_4Cl \rightleftharpoons NH_4^+ + Cl^-$$

$$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+$$

$$\updownarrow$$

$$NH_3 \cdot H_2O$$

离子方程式：$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O + H^+$

NH_4Cl 水解时，由于 NH_4^+ 与水电离的 OH^- 结合成弱电解质 $NH_3 \cdot H_2O$ 分子，这样溶液中的 OH^- 浓度减少，水的电离平衡发生移动，向生成 H^+ 与 OH^- 的方向移动，结果溶液中 $[H^+]$ 增大，使 $[H^+] > [OH^-]$，溶液呈酸性，$pH<7$。

（三）弱碱弱酸盐

弱碱弱酸盐如 NH_4Ac、NH_4CN 等，这类盐溶液的酸、碱性由弱酸弱碱的相对强弱来决定。例如，NH_4Ac 水解时，其反应可表示如下：

$$NH_4Ac \rightleftharpoons NH_4^+ + Ac^-$$

$$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+$$

$$\updownarrow \qquad \updownarrow$$

$$NH_3 \cdot H_2O \quad HAc$$

离子方程式：$NH_4^+ + Ac^- + H_2O \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O + HAc$

$$K_h = \frac{[NH_3][HAc][H^+][OH^-]}{[NH_4^+][AC^-][H^+][OH^-]} = \frac{K_w}{K_a K_b}$$

由于 $NH_3 \cdot H_2O$ 的 K_b 值与 HAc 的 K_a 值几乎相等，所以水解程度对 $[H^+]$、$[OH^-]$ 的影响基本相同，故溶液呈

中性。

若 $K_a > K_b$，溶液呈酸性；$K_a < K_b$，溶液呈碱性；$K_a = K_b$ 溶液呈中性。通常，弱酸弱碱盐水解的程度与弱酸强碱盐、强酸弱碱盐比较，较为强烈。

（四）酸式盐的水解

二元弱酸与强碱反应生成的酸式盐在水溶液中既发生电离又发生水解，如

$$NaHCO_3 \rightleftharpoons Na^+ + HCO_3^-$$

$$HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+$$

同时，　$HCO_3^- - H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$

溶液的酸碱性由碳酸的第二步电离常数 K_{a2} 与 HCO_3^- 的水解常数 K_h 的相对大小所确定，这里 $K_h > K_{a2}$，说明 HCO_3^- 的水解倾向大，溶液呈碱性。

（五）多元酸碱生成的盐

多元酸（碱）生成的盐是分步电离的。例如 $FeCl_3$ 在溶液中分三步电离。

$$FeCl_3 \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3Cl^-$$

$$Fe^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)^{2+} + H^+$$

$$Fe(OH)^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_2^+ + H^+$$

$$Fe(OH)_2^+ + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + H^+$$

当第一步水解发生后，溶液中产生了大量的 H^+，它能抑制后两步的水解，因此，$FeCl_3$ 的水解反应以第一步为主。同时，$Al_2(SO_4)_3$、Na_3PO_4 等在水溶液中也是分步水解的。通常，溶液温度越高，水解程度越大，水解后有沉淀或气体生成，则水解较彻底。由强酸与强碱所生成的盐都不发生水解作用，所以溶液显中性。

第二章　锅炉用水概述

水是世界上分布最广的物质，几乎占据着地球表面的四分之三，构成了洋、江、海、湖；此外，在高山上和地球南北两极，还常年有积雪和冰，地层中存在大量的地下水，大气中也有相当数量的水蒸气。地面水主要来自雨水，地下水主要来自地面水，而雨水又来自地面水和地下水的蒸发。因此，水在自然界中是不断循环的。

水在自然界循环的运动中是一种溶解能力很强的溶剂，能溶解大气中、地表面和地下岩层里边的许多物质，从而使天然水中不同程度地含有各种杂质。

水是人们日常生活与工业部门的生产过程中不可缺少的物质。由于水的用途不同，人们对水提出了各种不同的水质标准。如采用锅外处理的低压锅炉给水水质标准要求钙、镁离子总量不大于0.03 mmol/L。

第一节　天然水的特点及我国天然水的分布

一、天然水的特点

天然水中，雨、雪最为纯洁。但在下降过程中与大气中混有的各种杂质相遇，如氧、二氧化碳、氮、硫化氢和灰尘等，使水质受到污染。

（一）大气降水

大气降水是指大气圈中的水蒸气和由水蒸气冷凝并处于高度分散状态的细小水滴，它除含有 O_2、CO_2、N_2 及一些惰性气体外，还含有少量的离子组分。这些离子组分主要来自海水飞溅的细小盐晶、陆地飞扬的尘埃、火山灰的可溶性盐类以及人类释放的各种污染物。

由于大气降水在降落的过程中，对大气进行了“洗涤”，所以大气降水的离子组分不仅决定于大气降水本身的化学组成、降雨量大小以及空气中干杂质的种类与数量，而且还取决于降水时的物理条件，如降水形式（雨、雪）、气温、风向、云雨高度和雨前天气等。

大气降水的硬度一般不大于 70～100 μmol/L，含盐量一般不大于 40～50 mg/L。这种天然水体虽然纯度较高，适宜作为锅炉用水的水源，但难以收集，不能采用。

（二）江河水

江河水易受自然条件影响，是水圈中最为活跃的部分，其化学组分具有多样性与易变性。这是因为，江河水在时间与空间上都有很大的差异。通常，河水中悬浮物和胶体杂质含量较多，浊度高于地下水。我国幅员辽阔，大小河川纵横交错，自然地理条件相差悬殊。因而，各地区江河水的浊度相差很大。甚至同一条河流的化学组分在冬季与夏季、晴天和雨天可能有很大的变化，在上游与下游也有很大差异，浊度也相差很大。

我国黄土高原、黄河水及海河水系，水土流失严重，河水含沙量大。暴雨时，少则几 kg/m^3，多则几十、上百 kg/m^3。冬季浊度有时仅几十度至几百度。华东、华北和西南地区大部分河流，浊度均较低，平均浊度 50～400 度。

江河水的含盐量及硬度较低，含盐量一般在 50～

500 mg/L。江河水最大的缺点是易受工业废水、生活污水及其它各种人为污染，因而水的色、臭、味变化大，有毒或有害物质大量进入水体。水温不稳定，夏季常不能满足工业用水要求。

（三）湖泊及水库水

湖泊及水库水主要由河水补给，水质与河水类似。但由于湖水流动性小，储存时间长，经过长期自然沉淀，浊度较低，只有在风浪时浊度上升。水的流动性小，透明度高，又给水中生物特别是藻类的繁殖创造了良好的条件。因而，湖水一般含藻类较多，使水产生色、臭、味。因为湖水进出水交替缓慢，停留时间比河水长，当含有较多的氮与磷时，就会使湖水富营养化。一般认为，只要总磷与无机氮的含量分别超过20 μg/L和300 μg/L时。就认为水体已处于富营养化状态。由于湖水不断得到补给，又不断蒸发，故含盐量往往比河水高。按含盐量分，有淡水湖、微咸水湖和咸水湖，前两种基本上可作为工业用水水源，而后一种则完全不行。

（四）地下水

水在地层渗透过程中，悬浮物和胶体已基本或大部分除掉，水质清澈，且水源不易受到外界污染和气温影响，因而水质较稳定。由于地下水流经岩层时，溶解了各种可溶性物质，故水的含盐量通常高于地表水（海水除外）。至于含盐量的多少及盐类的成分，则取决于地下水流经地层的矿物质成分、地下水埋深和与岩石接触时间等。我国水文地质条件比较复杂，各地区地下水含盐量相差很大，但大部分在200～500 mg/L之间。一般情况下，多雨地区如东南沿海地区及西南地区，由于地下水受大量雨水补给，可溶性盐大部分早已溶失，故含盐量少；干旱地区如西北、内蒙古等地，地下水

含盐量较高。地下水在地层中不能通畅流动，溶解氧量很少。如果有机物在土壤中较多，把氧气消耗于生物后，就会进行厌氧分解，产生CO_2、H_2S等气体溶于水中，使水具有还原性。还原性的水可以溶解一些金属如铁、锰等，故地下水含铁、锰比地表水高。

对同一口井或同一井群来说，水质一般终年很稳定，很少受季节或外界条件的影响。但井群之间，水质往往差别很大。对于河床附近的浅井水，其水质情况常因季节或外界条件的影响而有较大的差别。因此，以地下水作为锅炉用水的水源时，其水质情况常随供水水源的改变而改变。

不同的水源有着各自的特征：

江河水由于水温和水质极不稳定，其水质随季节变化大，悬浮物和胶体杂质含量高，溶解氧高且游离的二氧化碳含量高，含盐量及硬度都较低。

地下水通常悬浮物和胶体杂质及细菌较少，水质和水温比较稳定，溶解氧低而游离的二氧化碳含量高，含盐量及硬度都较高，通常含有Fe^{2+}、Mn^{2+}等离子。

湖水则与流动的河水不同，微生物的影响比较明显。湖水中微生物及有机物的种类和数量，可因地点、气候条件、深度而不同，从而影响到某些化学成分（pH值、CO_2、铁、含盐量等）发生较大的变化。

海水由于长时期的蒸发浓缩作用，含有大量的溶解盐类，通常高达3.5%。而且，所含盐类以氯化钠和硫酸镁为主，钙、镁离子总和达到50～70 mmol/L，有时高达100～200 mmol/L。

总之，由于我国幅员辽阔，地质与气候条件复杂，使水质相差悬殊。所以，在确定锅炉用水水源时，摸清水源水质

及受外界影响的情况是相当重要的。

二、我国天然水分布的特点

我国年均降雨量为648.2 mm（1956～1976年平均值），水资源总量为$2.814\ 2\times10^{12}$ m³/年。其中河川年径流量为$2.711\ 5\times10^{12}$ m³/年。年径流量约占全球的5.8%，居世界第六位。

由于我国大部分降雨的来源是太平洋，所以形成东南多雨而西北较干旱的特点，大部地区的降雨集中在夏秋两季，而各年的变化较大，容易引起旱涝。

全国总的可分为四个水化学区域，这是由气候、地形、土壤、地质等各种条件决定的，它们的降水和经流水量、含沙量、含盐量、离子组成等水质特征都有各自不同的特点。

（一）潮湿区

包括东南沿海地区。降水量丰富而蒸发量小，因而径流量大。土壤层薄，多花岗岩地层，故河水含沙量低，混浊度也低，相当时间内混浊度不过数十 mg/L 甚至不到10 mg/L。土壤经多年淋溶，可溶化盐已流失。所以，潮湿区水的矿化度低、含盐量少、硬度相应也低，为极软水。

（二）湿润区

包括长江流域及其以南地区，黑龙江和松花江流域之间的地区。降水量充足而蒸发量不大，故径流量较多。矿化度一般在200 mg/L左右。湿润区水的硬度属软水。

（三）过度区

包括黄河流域及其以北地区，到辽河流域。降水量较少而蒸发量较大，故径流量较少，水资源贫乏。由于径流量少，相对有较大矿化度和硬度，过渡区的水为适度硬水。

（四）干旱区

包括内蒙古和西北地区，面积很大。降水量少而蒸发量强烈，造成径流量很低的干旱地带。矿化度时常达到1 000 mg/L升以上，硬度也高，属于硬水或极硬水。

水化学分区只能反映大致概况，实际上各局部地区水质的变化情况是复杂的。

第二节　天然水中的杂质

天然水中杂质的种类很多，但在一般情况下，它们都是由一些常见元素组成的酸、碱、盐之类的化合物，只有少量是呈单质或复杂化合物的形态。我们通常按这些杂质的分散态进行分类，水中杂质分类如表2-1。

表2-1　　水中杂质分类

<table>
<tr><td>粒径（mm）</td><td colspan="8">10^{-7}　10^{-6}　10^{-5}　10^{-4}　10^{-3}　10^{-2}　10^{-1}　1　10</td></tr>
<tr><td>分散体系</td><td colspan="2">真溶液</td><td colspan="2">胶体溶液</td><td colspan="4">悬浮液</td></tr>
<tr><td>外　观</td><td colspan="2">透　明</td><td colspan="2">光照下浑浊</td><td colspan="2">浑　浊</td><td colspan="2">肉眼可见</td></tr>
<tr><td rowspan="2">观测工具</td><td colspan="4"></td><td colspan="2">显微镜</td><td colspan="2"></td></tr>
<tr><td colspan="4">电子显微镜</td><td colspan="4"></td></tr>
<tr><td>运动特点</td><td colspan="2"></td><td colspan="3">布朗运动</td><td colspan="3">重力沉降</td></tr>
<tr><td rowspan="3">常用处理法</td><td colspan="2">离子交换</td><td colspan="2">超滤</td><td colspan="2">精密过滤</td><td colspan="2">自然沉降与过滤</td></tr>
<tr><td colspan="2">电渗析</td><td colspan="6" rowspan="2">混凝、澄清与过滤</td></tr>
<tr><td colspan="2">反渗透</td></tr>
</table>

根据此种分类法，天然水中的杂质可相应地分成悬浮物、胶体和溶解物质。以下介绍这些物质的概况。

一、悬浮物

悬浮物的颗粒较大，一般在10^{-4} mm以上。所以，它们在水中是不稳定的，在重力或浮力的作用下易于分离出来。比水重的悬浮物，如沙子和粘土之类的无机化合物，当水静置时或流速较慢时会下沉；比水轻的悬浮物，如动植物生存过程中产生的物质或死亡后腐败的产物，当水静置时会上浮。

二、胶体

胶体是指颗粒直径约为10^{-6}～10^{-4} mm之间的微粒。胶体颗粒在水中有布朗运动，它们不能靠静置的方法自水中分离出来。而且，胶体表面常因带电荷，使同类胶体之间存在同性电荷的斥力，不易相互粘合成较大的颗粒，所以，胶体的水溶液比较稳定。

胶体大都是由许多不溶于水的分子所组成的集合体。有些溶于水的高分子化合物也被看作胶体，因为它们的分子较大、具有与胶体相同的性质。在天然水中，属于前一种胶体的主要是铁、铝和硅的化合物。属于后一种的多是因动植物腐烂而成的有机胶体，其中主要是腐殖质。

三、溶解物质

溶解物质是指颗粒直径小于10^{-6} mm的微粒，它们大都以离子或溶解的气体状态存在于水中，现概述如下。

（一）离子态杂质

天然水中含有的离子种类甚多，但在一般的情况下，它们总是一些常见的离子。如按含量多少来分，可以将这些离子归纳为表2-2中的三类。其中第一类杂质的含量常最多，是工业水处理中需要净化的主要离子。下面重点介绍天然水中主要离子的来源。

1. 钙离子（Ca^{2+}）

表 2-2　　天然水中溶有离子的概况

类别	阳离子		阴离子		含量说明
	名称	符号	名称	符号	
Ⅰ	钙离子	Ca^{2+}	重碳酸根	HCO_3^-	几个 mg/L 至几十 mg/L
	镁离子	Mg^{2+}	氯离子	Cl^-	
	钠离子	Na^-	硫酸根	SO_4^{2-}	
	钾离子	K^+			
Ⅱ	铁离子	Fe^{3+}	氟离子	F	十分之几 mg/L 至几个 mg/L
	锰离子	Mn^{2+}	硝酸根	NO_3^-	
	铵离子	NH_4^+	碳酸根	CO_3^{2-}	
Ⅲ	铜离子	Cu^{2+}	硫氢酸根	HS^-	小于十分之一 mg/L
	锌离子	Zn^{2+}	硼酸根	BO_2^-	
	镍离子	Ni^{2+}	亚硝酸根	NO_2^-	
	钴离子	Co^{2+}	溴离子	Br^-	
	铝离子	Al^{3+}	碘离子	I^-	
			磷酸氢根	HPO_4^{2-}	
			磷酸二氢根	$H_2PO_4^-$	

钙离子是大多数天然淡水的主要阳离子，是火成岩、变质岩和沉积岩的基本组分。当水与这些矿物质接触时，这些矿物质会慢慢溶解，使水中含有钙离子，如石灰石（$CaCO_3$）和石膏（$CaSO_4 \cdot 2H_2O$）的溶解。$CaCO_3$ 在水中的溶解度虽然很小，但当水中含有游离的 CO_2 时，$CaCO_3$ 被转化为较易溶解的 $Ca(HCO_3)_2$ 而易于溶解水中，其反应为：

$$CaCO_3+CO_2+H_2O=Ca^{2+}+2HCO_3^- \quad (2\text{-}1)$$

$$CaSO_4\cdot 2H_2O=Ca^{2+}+2H_2O+SO_4^{2-} \quad (2\text{-}2)$$

上述反应说明，当天然水溶解方解石和白云石时，水中Ca^{2+}、Mg^{2+}的含量随大气中CO_2含量的增加而增加。在土壤与岩石中，由于植物根系的呼吸作用或微生物对死亡植物体的分解作用，使CO_2的分压比地面大气中CO_2的分压高10～100倍，所以地下水中Ca^{2+}的浓度一般比地表水高。

天然水体中含有较多的H^+离子时，可使$CaCO_3$、$CaSO_4\cdot 2H_2O$、$CaSO_4$同时溶解，使水中钙离子浓度大大超过HCO_3^-的浓度。

水中Ca^{2+}不仅能与有机阴离子形成络合物，而且能与HCO_3^-生成$Ca(HCO_3)_2$离子对。当水中SO_4^{2-}的含量超过1 000 mg/L时，可有50%以上的Ca^{2+}与SO_4^{2-}生成$CaSO_4$离子对。

不同天然水中钙离子的含量相差很大，一般在潮湿地区的河水中Ca^{2+}离子的含量比其它任何离子都高，在20 mg/L左右。在干旱地区的河水中，水中Ca^{2+}含量也较高。在封闭式的湖泊中，由于蒸发浓缩作用，可能会出现$CaCO_3$沉淀或$CaSO_4$沉淀，从而使水的类型由碳酸型变为硫酸型或氧化物型。

2. 镁离子（Mg^{2+}）

镁离子几乎存在于所有的天然水中，是火成岩镁矿物和次生矿及沉积岩的典型组分。当水遇到这些矿物质时，镁离子进入水中。如，$MgCO_3$会被游离的CO_2溶解，其反应为：

$$MgCO_3+CO_2+H_2O=Mg^{2+}+2HCO_3^- \quad (2\text{-}3)$$

一般，在天然水Mg^{2+}的含量较Ca^{2+}小，很少见到以Mg^{2+}为主要阳离子的天然水体。在淡水中Ca^{2+}是主要阳离

子，在咸水中Na^+是主要阳离子。在大多数天然水体中，Mg^{2+}的含量一般在1～40 mg/L。

3. 钠离子（Na^+）

钠主要存在于火成岩的风化产物和蒸发岩中，钠几乎占地壳矿物组分的25%，其中以钠长石中的含量最高。这些矿物在风化过程中易于分解，释放出Na^+，所以在与火成岩接触的地表水与地下水中普遍含有Na^+。在干旱地区岩盐是天然水中Na^+的主要来源，被岩盐饱和的水中Na^+含量可达150 g/L。

大部分钠盐的溶解度很高，所以，在自然环境中一般不存在Na^+的沉淀反应，也就不存在使水中钠离子含量降低的情况。Na^+在水中的含量在不同条件下相差非常悬殊，在咸水中Na^+离子含量可高达100 000 mg/L以上，在大多数河水中只有几 mg/L 至几十 mg/L，在赤道附近的河水中可低至1 mg/L左右。所以，在高含盐量的水中，Na^+是主要阳离子，如海水中Na^+含量按重量计占全部阳离子的81%。

4. 钾离子（K^+）

在天然水中K^+的含量远远低于Na^+，一般为Na^+含量的4%～10%。由于含钾的矿物比含钠的矿物抗风化能力大，所以，Na^+容易转移到天然水中来，而钾则不易从硅酸矿物中释放出来，即使释放出来也会迅速结合于粘土矿物中。

K^+在一般天然水中的含量不高，而且化学性质与Na^+相似。因此，在水质分析中常以（$Na^+ + K^+$）之和表示它们的含量，并取其加权平均值25作为两者的摩尔系数。

5. 亚铁离子（Fe^{2+}）

在天然水中除了以上四种阳离子之外，在一部分地下水中还含有Fe^{2+}。当含有CO_2的水与菱铁矿$FeSO_4$或FeO的

地层接触时，发生以下化学反应：

$$FeSO_4 = Fe^{2+} + SO_4^{2-}$$

$$FeO + 2CO_2 + H_2O = Fe^{2+} + 2HCO_3^-$$

从而使地下水中含有一定数量的二价铁离子。Fe^{2+}在地表水中含量很小，因为地下水暴露大气后 Fe^{2+}很快被水中氧氧化成 Fe^{3+}，进而形成难溶于水的 $Fe(OH)_3$ 胶体沉淀出来。

6. 碳酸氢根离子（HCO_3^-）和碳酸根离子（CO_3^{2-}）

HCO_3^- 是淡水的主要成分，它主要来源于碳酸矿物质的溶解。HCO_3^- 的含量也与水中 CO_2 的含量有关。

水中 CO_3^{2-} 含量与 $[H^+]$ 成反比，计算表明，当水的 pH <8.3 时，CO_3^{2-} 的含量也很少了，即在酸性与中性条件下不存在 CO_3^{2-}。

7. 硫酸根离子（SO_4^{2-}）

硫不是地壳矿物的主要成分，但它常以还原态金属硫化物的形式广泛分布在火成岩中。当硫化物与含氧的天然水接触时，硫元素被氧化成 SO_4^{2-}。火山喷出的 SO_2 和地下泉水中的 H_2S 也可被水中氧氧化成 SO_4^{2-}。另外，沉积岩中的无水石膏（$CaSO_4$）和有水石膏（$CaSO_4 \cdot 3H_2O$，$CaSO_4 \cdot 5H_2O$）都是天然水中 SO_4^{2-} 的主要来源。含有硫的动植物残体分解也会增加水中 SO_4^{2-} 的含量。

硫酸根在天然水中的含量是居中的阴离子，在一般的天然水中，$[HCO_3^-] > [SO_4^{2-}] > [Cl^-]$。在含有 Na_2SO_4、$MgSO_4$ 的天然咸水中，SO_4^{2-} 的含量可高达100 000 mg/L。

8. 氯根（Cl^-）

氯离子也不是地壳矿物中的主要成分，在火成岩的含氯矿物中主要是方钠石{$Na_8[Cl_2(AlSiO_4)]_6$}和氯磷灰石

$[Ca_6(PO_4)_3Cl_3]$，所以火成岩中的氯不会使正常循环的天然水体中含有很高的氯离子。

氯离子几乎存在于所有的天然水中，但其含量相差很大。在某些河水中只有几 mg/L，而在海水中却高达几十 g/L。由于氯化物的溶解度大，又不参与水中任何氧化还原反应，也不与其它阳离子生成络合物及不被矿物表面大量吸附，所以氯离子在水中的化学行为最为简单。

9. 硅（Si）

硅(SiO_2)是火成岩和变质岩中大部分矿物的基本结构单元，也是天然水中硅化物的基本结构单元。在锅炉水处理中，水中的硅均以 SiO_2 表示。由于硅化物在锅炉的金属表面上或者在汽轮机的叶片上形成沉积物后，非常难以清除，所以成为锅炉水处理中的重点清除对象。

（二）溶解气体

天然水中常见的溶解气体有氧（O_2）和二氧化碳（CO_2），有时还有硫化氢（H_2S）、二氧化硫（SO_2）和氨（NH_3）等。

天然水中 O_2 的主要来源是大气中的 O_2 的溶解，因为干空气中含有 20.95%的氧，水与大气接触使水体具有自充氧的能力。另外，水中藻类的光合作用也产生一部分的氧：$CO_2 \rightarrow O_2+C$，C 元素被吸收并放出氧气，消耗的 CO_2 以 $HCO_3^- \rightarrow CO_2+OH^-$ 的方式不断补充。但这种光合作用并不是水体中氧的主要来源，因为在白天靠这种光合作用产生的氧却在夜间的新陈代谢过程中消耗了。

由于水中微生物的呼吸、有机质的降解以及矿物质的化学反应都消耗氧，如水中氧不能及时补充，水中氧的含量可以降得很低。所以，地下水因不与大气相接触，氧的含量一般较少；而地表水的氧含量，因来源的不同而有较大的差别，

天然水的氧含量一般在0～14 mg/L之间。

天然水中CO_2的主要来源为水中或泥土中有机物的分解和氧化，也有因地层深处进行的地质过程而生成的。其变化在几mg/L至几百mg/L之间。其饱和浓度可以达到14～50 mg/L。地表水的CO_2含量常不超过20～30 mg/L，地下水的CO_2含量有时很高，有时达到几百mg/L，说明水中有机质降解时，一方面消耗了氧气，另一方面也产生了CO_2，使水中CO_2含量远远超过了与大气接触时的平衡CO_2量。

（三）微生物

在天然水中还有许多微生物，其中属于植物界的有细菌类、藻类和真菌类；属于动物界的有鞭毛虫、病毒等原生动物。另外，还有属于高等植物的苔类和属于后生动物的轮虫、绦虫、虾等。

第三节　碳酸化合物的存在形态与pH值的关系

一、碳酸化合物的存在形态

天然水中含有杂质的种类较多，似乎会给工业水处理问题带来困难。但事实表明，在世界各地，天然水中主要杂质的种类差不多是一致的，它们总是几种常见的化合物。所以，在研究工业水处理问题时，并不需要对水源水中的杂质进行定性分析，只需研究若干常见的化合物。本文主要介绍碳酸化合物。

天然水中碳酸化合物的来源有以下几个方面：空气中二氧化碳的溶解；水中动植物的新陈代谢和水中有机物的生物氧化；岩石土壤中碳酸盐和重碳酸盐的溶解等。

水中碳酸化合物通常有以下四种形式：溶于水的气体二氧化碳（CO_2）；分子态碳酸（H_2CO_3）；碳酸氢根（HCO_3^-）及碳酸根（CO_3^{2-}）。在水溶液中，这四种碳酸化合物之间有下列几种化学平衡：

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \tag{2-3}$$

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^- \tag{2-4}$$

$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-} \tag{2-5}$$

若把上述平衡式综合起来可以得到：

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^- \rightleftharpoons 2H^+ + CO_3^{2-} \tag{2-6}$$

利用上述关系式解决有关碳酸化合物的问题是有困难的，因为在进行水分析时，不能区分水中的CO_2和H_2CO_3，用酸碱滴定测得的游离的二氧化碳是二者之和（可表示成CO_2^*）。但实际上CO_2的形态占最主要的位置，而H_2CO_3的形态只占分子状态碳酸总量的1%以下，故把水中溶解的气体CO_2的含量作为游离碳酸的总量，不至于引起过大的误差，即分析中可以用$[CO_2]$或$[H_2CO_3]$代替游离碳酸的总量。

二、碳酸化合物的形态与pH值的关系

碳酸为二元弱酸，可进行分级电离。不同温度下有着不同的电离平衡常数，如在25℃时的平衡常数值为：

$$K_1 = \frac{f_1[H^+]f_1[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 4.45 \times 10^{-7} \tag{2-7}$$

$$K_2 = \frac{f_1[H^+]f_2[CO_3^{2-}]}{f_1[HCO_3^-]} = 4.69 \times 10^{-11} \tag{2-8}$$

式中 K_1——H_2CO_3的一级电离常数；

K_2——H_2CO_3的二级电离常数；

[ ]——表示相应的物质的浓度，mol/L；

f_1、f_{2^-} —分别表示1价和2价离子的活度系数。

三、pH、$[HCO_3^-]$ 和 $[CO_2^*]$ 的关系

对于 H_2CO_3 的一级电离常数 K_1 的表达式，用 $[CO_2^*]$ 代替 $[H_2CO_3]$ 时，将两边都取对数，并加以整理，则得：

$$pH = pK_1 + \lg[HCO_3^-] - \lg[CO_2^*] + \lg f_1 \quad (2\text{-}9)$$

对于稀溶液，$f_1=1$，$\lg f_1=0$，$pK=6.35$，故：

$$pH = 6.35 + \lg[HCO_3^-] - \lg[CO_2^*] \quad (2\text{-}10)$$

对于天然淡水来说，上式是一个很重要的关系式，因为这些水大都是碳酸盐型。而且，由于这些水的pH值一般都在8以下，水中 HCO_3^- 的浓度实际上就是水的碱度（JD），于是上式变成：

$$pH = pK_1 - \lg[JD] - \lg[CO_2^*] \quad (2\text{-}11)$$

此式指出了在淡水中，pH、JD和 $[CO_2^*]$ 三者之间的关系。

四、pH值和各种碳酸化合物相对含量之间的关系

如果水中碳酸化合物的总浓度为C mol/L，则：

$$C = [CO_2^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (2\text{-}12)$$

由式2-6可知，当C固定不变时，在平衡状态下，各种碳酸化合物之间应有一定的比例关系，这种比例关系决定于水中氢离子浓度，即决定于水中pH值。

根据式（2-7）、（2-8）、（2-12）可以求出：

$$[HCO_3^-] = \frac{C}{\frac{[H^+]}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{[H^+]}} \quad (2\text{-}13)$$

---

*：$[CO_2^*]$ 表示溶解在水中的二氧化碳浓度。

$$[CO_3^*]=\frac{C}{1+\frac{K_1}{[H^+]}+\frac{K_1K_2}{[H^+]}} \tag{2-14}$$

$$[CO_3^{2-}]=\frac{C}{\frac{[H^+]^2}{K_1K_2}+\frac{[H^+]}{K_2}+1} \tag{2-15}$$

根据（2-13）至（2-15）式，绘图 2-1。

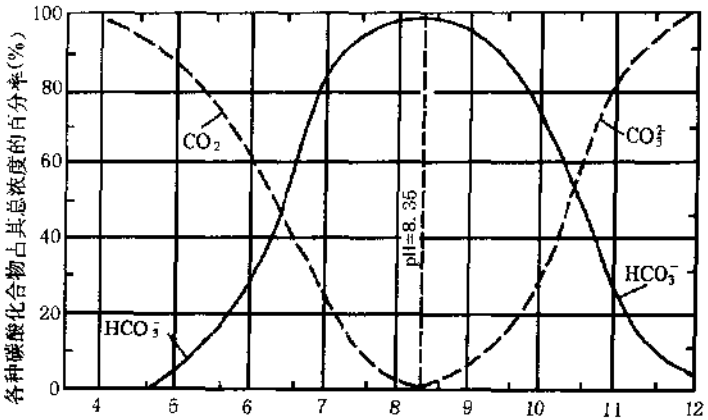


图 2-1　水中各种碳酸化合物的相对量和 pH 的关系（25℃）

图 2-1 指出，当 pH≤4.3 时，水中碳酸化合物基本上都是 CO_2；当 pH≥8.3 时，CO_2 没有了，CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 同时存在；当 pH≥10 以后，HCO_3^- 迅速减少。这些情况，是滴定碳酸盐碱度的理论基础。

第四节　锅炉用水的水源及其名称

一、锅炉用水的水源

锅炉用水首先对硬度提出严格的要求，因为在高温、高压条件下水垢生成是重要问题；其次是溶解氧，会造成设备腐蚀；油脂则会产生泡沫和促进结垢。因此，对锅炉用水的水源有一定的要求。锅炉用水的水源主要有二种，一种是地表水（主要是江河水、湖水）；另一种是地下水。一般来说，地表水含盐量、硬度、碱度及Cl^-都比地下水低一些，而悬浮物及有机物含量又比地下水高一些。

二、锅炉用水的名称

锅炉用水根据其部位和作用不同，可分为以下几种：

（一）原水

原水就是锅炉的水源水，或称生水。原水主要来自江河水，水库水，井水和城市自来水。

（二）给水

直接进入锅炉，被锅炉蒸发或加热的水称为锅炉给水，通常由生产回水和补给水两部分组成。

（三）生产回水

当蒸汽或热水的热能利用之后，其凝结水或低温水应尽量回收循环使用。这部分水称为生产回水。提高给水中回水所占的比例，不仅可以改善水质，而且可以减少生产补给水的工作量，降低成本。如果蒸汽热水在生产流程中已被严重污染，那就不宜回收。

（四）补给水

锅炉在运行中由于取样、排污和泄漏等要损失一部分水，

而且生产回水被污染不能回收利用，或无蒸汽凝结水时，都必须补充符合水质要求的水，这部分水叫补给水。补给水是锅炉给水中除去一定量的生产回水外，补充供给的那一部分。因为锅炉给水有一定的质量要求，所以补给水一般都要经过适当水处理。当锅炉不利于生产回水时，补给水即为给水。

（五）锅水

在锅炉本体的蒸发系统中流动着的水称为锅水。

（六）排污水

为了除去锅水中的杂质和悬浮性水渣，必须从锅炉的一定部位排放掉一部分锅水，即排污水。

（七）冷却水

锅炉在运行中因某种需要，将蒸汽冷凝用的水，称为冷却水。

第五节　水质不良对锅炉的危害

长期的实践使人们认识到，水质不良是影响锅炉安全、经济运行的重要因素之一。没有经过净化的天然水含有许多的杂质，这种水如果进入水汽系统，将会造成各种危害。具体表现在锅炉的腐蚀与结垢，现简述如下：

一、锅炉的结垢

如果进入锅炉或其它热交换器的水质不良，则经过一段时间运行后，在和水接触的受热面上，会生成一些固体附着物，这种现象称为结垢。这些固体附着物称为水垢。因为水垢的导热性能比金属差几百倍，而这些水垢又极易在热负荷很高的锅炉炉管中生成，所以，结垢对锅炉的危害性很大。它可使结垢部位的金属管壁温度过高，引起金属强度下降。这

样，在管内压力的作用下，就会发生管道局部变形、产生鼓包，甚至引起爆管等严重事故。水垢的生成还会减少受热管内流通截面，增加管内水循环的流动阻力，严重时甚至完全堵塞。这些就破坏了锅炉的正常水循环，妨碍锅炉内部的传热，降低锅炉的蒸发能力。

此外，锅炉受热面上的水垢，特别是管内水垢，难以清除，增加了维修费用，耗费人力、物力，使受热面受到损伤，降低锅炉的使用寿命，水垢在金属表面上若覆盖不均匀时，又导致局部腐蚀。

二、锅炉的腐蚀

锅炉的金属经常和水接触，若水质不良，则会引起金属的腐蚀。结果，使这些金属构件变薄、凹陷，甚至穿孔，更为严重的是腐蚀会使金属内部结构遭到破坏。并且被腐蚀的金属，强度会显著降低。锅炉金属的腐蚀不仅要缩短设备本身的使用期限，造成经济损失，同时还由于金属腐蚀产物转入水中，使水中杂质增多，从而加剧在高热负荷受热面上的结垢过程，结成的垢又会促进锅炉的腐蚀。此种恶性循环会迅速导致爆管等恶性事故。

三、汽水共腾

蒸汽锅炉锅筒内的水滴被蒸汽大量带走的现象，称为汽水共腾。一般蒸汽的含盐量可以被忽略，即在高压蒸汽中，也只含有少量的盐类。但在锅炉汽、水分界处产生泡沫或发生汽水共腾现象，蒸汽甚至能直接把泡沫带走，这样就引起蒸汽大量带水，造成蒸汽含盐量急剧增加。这些被带出的盐分在用汽设备中发生沉积，影响传热，损坏设备。从锅炉本身的运行来说，产生泡沫或汽水共腾，会使水位计内水位剧烈波动，甚至看不出水位；蒸汽管内有严重水汽现象，从而影

响锅炉安全运行。

第六节　工业锅炉用水主要评价指标

在各种工业生产过程中，由于水的用途不同，对水质的要求也不同。所谓水质是指水和其中杂质共同表现的综合特性。评介水质好坏的项目，称为水质指标。水质指标的表达方式是根据用水要求和杂质的特性而定的。

工业锅炉用水的水质指标有二种：一种是表示水中杂质离子的组成，如氯离子、钙离子、溶解氧等；另一种指标不代表某种纯物质，而是表示某些化合物之和或表征某种性能。这些指标是由于技术上的需要而专门拟定的，故称为技术指标，如硬度、碱度、含盐量等。

在各个部门中，由于水的用途不同，采用的指标也各有不同。对同一用途的水，因设备要求不同，制定不同的水质标准。根据工业锅炉用水的水质标准，现将几种主要水质指标叙述如下。

一、悬浮物

悬浮物是表征水中颗粒较大一类杂质的指标。由于这类杂质没有同一的物理和化学性质，所以，很难确切地表示出它们的含量。通常采用某些过滤材料分离水中不溶性物质（其中包括不溶于水的泥土、有机物、微生物等）的方法来测定悬浮物，单位为 mg/L。此法需要将水样过滤，滤出的悬浮物需经烘干和称量手续，操作麻烦，不易用作现场的监督指标。

在水质分析中，常用较易测定的“浊度”作为衡量悬浮物的指标。浊度是反应水中悬浮物含量的一个水质替代指标。

浊度测定方法是以难溶性的不同重量级配的硅化物（如白陶土、高岭土等）分散在无浊水中，所产生的光学阻碍现象为标准，单位为度或 mg/LSiO_2。

二、含盐量

含盐量是表示水中溶解盐类的总和。可以根据水质全分析的结果，通过计算求出。含盐量有两种表示方法：一是物质的量表示法，即将水中各种阳离子（或阴离子）均按带一个电荷的离子为基本单元，计算其含量（mmol/L），然后将它们全部相加；二是重量表示法，即将水中各种阴、阳离子的含量换算成 mg/L，然后全部相加。

三、溶解固形物

溶解固形物是水经过滤之后，那些仍溶于水中的各种无机盐类、有机物等，在水浴上蒸干，并在 105～110℃下干燥至恒重所得到的蒸发残渣称为溶解固形物，单位：mg/L。在不严格的情况下，当水比较洁净时，水中的有机物含量比较少，有时也用溶解固形物来近似地表示水中的含盐量。

四、电导率

衡量水中含盐量最简便和迅速的方法是测定水的电导率。表示水中导电能力的大小的指标，称作电导率。电导率是电阻的倒数，可用电导仪测定。电导率反映了水中含盐量的多少，是水纯净程度的一个重要指标。水越纯净，含盐量越小，电导率越小。水电导率的大小除了与水中离子含量有关外，还和离子的种类有关，单凭电导率不能计算水中含盐量。在水中杂质离子的组成比较稳定的情况下，可以根据试验求得电导率与含盐量的关系，将测得的电导率换算成含盐量。电导率的单位为 S/m 或μ S/cm。

五、硬度（YD）

硬度是指水中某些易于形成沉淀的金属离子，它们都是二价或二价以上的离子（如 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Fe^{3+}、Mn^{2+}等）。在天然水中，形成硬度的物质主要是钙、镁离子，所以通常认为硬度就是指这两种离子的量。钙盐部分包括：重碳酸钙、碳酸钙、硫酸钙、氯化钙；镁盐部分包括：重碳酸镁、碳酸镁、硫酸镁、氯化镁。钙盐部分称为钙硬度，镁盐部分称为镁硬度，总硬度（YD）等于二者之和。

（一）硬度可按水中存在阴离子种类分为碳酸盐硬度和非碳酸盐硬度。

1. 碳酸盐硬度（YD_T）是指水中钙、镁的重碳酸盐与碳酸盐的含量。天然水中碳酸根非常少，所以碳酸盐硬度看作是钙、镁的重碳酸盐硬度，此类盐的硬度在水沸腾时就从溶液中析出而产生沉淀，所以也叫暂时硬度。

2. 非碳酸盐硬度（YD_F）是指水中钙、镁的硫酸盐、氯化物等的含量。由于这种硬度在水沸腾时不能析出沉淀，也称永久硬度。

当水中 HCO_3^- 含量小于水中钙镁总量时，水的硬度有碳酸盐硬度和非碳酸盐硬度；当水中 HCO_3^- 含量大于水中钙镁总量时，水的硬度有碳酸盐硬度和过剩碱度（有时也称负硬度），对这种水质称为负硬水。

（二）硬度的表示方法有三种，现分述如下：

1. 用毫摩尔/升（mmol/L）表示

这是一种最常见的表示物质浓度的方法，而且是法定计量单位的基本单位。硬度、碱度和含盐量等水质指标，均以此表示水中物质浓度的大小，而且是以一价离子作为基本单元。对于二价离子（或分子）均以其 1/2 作为基本单元。同

样，对于三价离子（或分子）均以其1/3作为基本单元。这样，在用mmol/L表示水中各种物质浓度的时侯，在数值上就与过去习惯用的毫克当量/升（meq/L）表示法完全相同。

水的硬度定义为：

$$YD = \frac{n\left(\frac{1}{2}Ca^{2+}\right) + n\left(\frac{1}{2}Mg^{2+}\right)}{V}$$

式中 n（$1/2Ca^{2+}$）和 n（$1/2Mg^{2+}$）分别表示以（$1/2Ca^{2+}$），（$1/2Mg^{2+}$）为基本单元的物质的量，mmol或μ mol；V 为水样的体积，L。

2. 用‘度’表示

硬度的单位也有用‘度’表示的，如‘德国度’、‘英国度’等，它们都有不同的定义。我国在水质分析中经常采用德国度，用符号°G表示。它的定义是：当水样中硬度离子的浓度相当于10 mg/LCaO时称为1度。

$1°G = 10 \times 1/28\ mmol/L = 1/2.8\ mmol/L$

$1\ mmol/L = 2.8°G$

3. 用毫克/升 $CaCO_3$ 表示

有许多水质分析资料用mg/L $CaCO_3$ 表示水中硬度离子的含量。因为1/2 $CaCO_3$ 的摩尔质量为50 g，所以1 mmol/L相当于50 mg/L$CaCO_3$ 或50 ppm$CaCO_3$。

例 2-1 水分析结果为 $Ca^{2+} = 40.0$ mg/L，$Mg^{2+} = 24.3$ mg/L，试用各种方法表示其硬度。

解：$1/2Ca^{2+}$ 和 $1/2Mg^{2+}$ 的摩尔数分别为20 g和12.15 g，故

① $YD = [n(1/2Ca^{2+}) + n(1/2Mg^{2+})]/V$

$= 40/20 + 24.3/12.15 = 4.0$ mg/L

② $4.0\times2.8=11.2°G$

③ $4.0\times50=200\ mg/LCaCO_3$

六、碱度（JD）

碱度是表示水中能接受氢离子的一类物质的量。如溶液中 OH^-，CO_3^{2-}，HCO_3^- 及其他弱酸盐类。在天然水中的碱度主要是碳酸氢盐，有时还有少量的腐植酸质弱酸类。锅水中碱度主要以 OH^-、CO_3^{2-} 的形式存在。

根据水中的阴离子是 OH^-，CO_3^{2-} 还是 HCO_3^-，碱度可分为氢氧根碱度、碳酸根碱度、重碳酸根碱度。当水中同时存在有重碳酸根和氢氧根的时候，就发生如(2-16)式的化学反应：

$$HCO_3^- + OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O \qquad (2\text{-}16)$$

故一般说水中不能同时含有重碳酸根碱度和氢氧根碱度。

根据这种假设，水中的碱度可能有五种不同的形式：只有 OH^- 碱度；只有 CO_3^{2-} 碱度；只有 HCO_3^- 碱度；同时有 $OH^-+CO_3^{2-}$ 碱度；同时有 $CO_3^{2-}+HCO_3^-$ 碱度。

水中的碱度是用中和滴定法进行测定的，这时所用的标准溶液是 HCl 或 H_2SO_4 溶液，酸与各种碱度的反应是：

$$OH^- + H^+ \rightarrow H_2O \qquad (2\text{-}17)$$

$$CO_3^{2-} + H^+ \rightarrow HCO_3^- \qquad (2\text{-}18)$$

$$HCO_3^- + H^+ \rightarrow H_2O + CO_2 \qquad (2\text{-}19)$$

如果水中 pH 值较高，用酸滴定时，上述三个反应式 (2-17)、(2-18)、(2-19) 将依次进行。当用甲基橙作指标剂，因终点的 pH 值为 4.3，所以上述三个反应都可以进行到底，即表示水的全碱度，也叫甲基橙碱度；如用酚酞作指示剂，终点的 pH 值为 8.3，所以只进行 (2-17)、(2-18) 反应，即表示水的酚酞碱度，这时反应式 (2-19) 并不进行。因此，测定水中碱度时，所用的指示剂不同，碱度值也不同。

七、酸度

酸度是表示水中能与强碱（如 $NaOH$、KOH 等）发生中和作用的物质的量。可能形成酸度的物质有：强酸、强酸弱碱盐和弱酸。如 HCl、$FeCl_3$、H_2CO_3 等。水中这些物质对强碱的全部中和能力称为总酸度。

总酸度并不等于水中氢离子的浓度，水中氢离子的浓度常用 pH 值表示，是指呈离子状态的 H^+ 数量；而总酸度则表示中和滴定过程中可以与强碱进行反应的全部 H^+ 数量，其中包括原已电离的和将要电离的两个部分。天然水中，酸度的组成主要是弱酸，也就是碳酸 H_2CO_3，一般没有强酸酸度。

水中酸度的测定是用强碱标准溶液（如 $C_{NaOH}=0.100\ 0\ mol/L$）来滴定的。

八、有机物

天然水中的有机物一般是指腐植物质、水生物生命活动产物以及生活污水和工业废水的污染物等，其种类大约有 6 000多种。有机物的共同点是当进行生物氧化分解时，需要消耗水中的溶解氧，而在缺氧的条件下就会发生腐败发酵，恶化水质，破坏水体。水中有机物成分极其复杂，定性与定量都很困难。人们一般都是测定一些替代参数，代替有机物含量，原因就是如此。现将一些替代参数介绍如下。

（一）化学需氧量（COD）

利用需氧量来表示有机物多少的原理是基于有机物具有可氧化的共性。化学需氧量（COD）是指在一定条件下，采用一定的强氧化剂处理水样时，在水样中有机物、亚硝酸盐、亚铁盐、硫化物等所消耗的该氧化剂的量，计算时折合为氧的质量浓度，简写代号为 COD，单位用 mg/LO_2 来表示。它是表示水中还原性物质多少的一个指标，也可以作为衡量水

中有机物质含量多少的指标。化学需氧量越大，说明水体受有机物的污染越严重。

需氧量的大小与测定方法有很大关系，不同的测定方法对有机物氧化的程度不一样，所以，对需氧量的测定方法必须有严格的规定。常用的有高锰酸钾氧化法与重铬酸钾氧化法。如用重铬酸钾 $K_2Cr_2O_7$ 作氧化剂，在强酸加热沸腾回流的条件下，以银离子作催化剂，可对水中 80%～90%以上的有机物进行氧化，不能被完全氧化的是一些直链的、带苯环的有机物。但这种方法基本上能反映水中有机物的总量。如用高锰酸钾作氧化剂，只能氧化 70%的一些比较容易氧化的有机物，并且有机物的种类不同，所得的结果也有很大差别。高锰酸钾法，氧化率较低，但比较简单，在测定水样中有机物含量的相对比较值时，可以采用。重铬酸钾法，氧化率高，再现性好，适用于测定水样中有机物总量，它测得的值比用 $KMnO_4$ 测得的值大。

（二）生化需氧量（BOD）

生化需氧量是指在有氧的条件下，水中有机物与无机物进行生物氧化时所消耗溶解氧的质量浓度。单位也用 mg/L O_2 表示。构成有机体的有机物大多是碳水化合物、蛋白质和脂肪等，其组成元素是碳、氢、氧、氮等，因此不论有机物的种类如何，有氧分解的最终产物总是二氧化碳、水和硝酸盐。

生物氧化的整个过程一般可分为两个阶段，第一阶段主要是有机物被转化为无机二氧化碳、水和氨的过程；第二阶段主要是氨转化为亚硝酸盐和硝酸盐的过程。对于工业用水，因为氨已经是无机物，它的进一步氧化，对环境卫生的影响较小，所以，生化需氧量通常指第一阶段有机物氧化所需的

氧量。

有机物的有氧分解是生化反应，反应速度一般比化学反应慢，原因是除受到温度的影响外，还受时间的影响，所以在测定生化需氧量时，规定温度为20℃，在此温度下，地面水中有机物全部分解氧化约需100天才能完成，全过程需要的氧量称为总生化需氧量。对一般有机物来说，即使是只完成第一阶段的氧化分解过程，也需20天左右的时间，因此在实际应用中有一定困难。通常以5天作为测定生化需氧量的标准时间，称5天生化需氧量，用符号BOD_5表示。生化需氧量间接地表示出水中有机物的含量及其水体的污染程度。

（三）总有机碳（TOC）

总有机碳是指水中有机物的总含碳量，即将水样中的有机碳在900℃高温和加催化剂的条件下汽化、燃烧，这时水样中的有机碳和无机碳全部氧化成CO_2，然后利用红外线气体分析法分别测定总的CO_2量和无机碳产生的CO_2量，两者之差即为总的有机碳量。

第七节　给水与锅水监测的指标和意义

一、锅炉给水监测指标和意义

监督给水标准是为了防止锅炉给水系统腐蚀、结垢，在锅炉排污率不超过规定值的前提下，确保锅水水质合格，监测的指标和意义如下。

给水监测指标是悬浮物、总硬度、pH值、含油量和溶解氧五项。

（一）悬浮物

若不将水中悬浮物除去，悬浮物的存在会影响加药处理

除垢效果和锅外化学处理工艺的正常运行，故需对悬浮物作出规定。进行锅内加药处理时，原水经澄清后作为锅炉给水，一般情况下，要求悬浮物含量在20 mg/L左右；进行锅外化学处理时，原水经过滤后作为离子交换器的进水，其悬浮物在5 mg/L以下。因此，对不同处理方法分别规定了具体数值。

（二）总硬度

监测硬度的目的是防止锅炉和给水系统中生成钙、镁水垢，以及避免增加锅内加药处理的用药量和使锅水中产生过多的水渣。根据规定，一般锅炉，应尽量采用锅外化学处理。对于燃煤水管锅炉，出口蒸汽压力≤1.0 MPa、蒸发量≤2 t/h的水管锅炉，也可以采用锅内加药处理。采用锅内加药处理时，限制给水总硬度≤4.0 mmol/L；对于锅外化学处理则考虑采用离子交换处理，总硬度≤0.03 mmol/L。

（三）pH值

监督给水的pH值，目的是为了防止给水系统的腐蚀。由于我国各种水源的pH值一般都在7左右，以及尽可能减少低压锅炉的水处理系统的复杂性，规定了给水的pH值≥7.0。

（四）含油量

给水中如果有油，当它被带进锅内以后，一方面油质会附在炉管管壁上并受热分解而生成一种导热系数很小的附着物，危及炉管的安全；另一方面在锅水中生成的漂浮水渣，促进泡沫的形成，容易引起蒸汽品质的劣化。从上述两个方面考虑，规定给水含油量≤2 mg/L。此项指标若规定过严，不是给水除油费用高，就是限制了回水的回收而不经济。

（五）溶解氧

监测溶解氧的目的是为了防止锅炉本体、给水管道的腐

蚀，同时也是为了监督除氧器的除氧效果。

二、锅炉锅水监测指标和意义

对锅炉锅水水质监测的目的在于防止锅内结垢、腐蚀和产生蒸汽品质不良等问题。监测的指标和意义如下。

监测的水质指标有：总碱度、pH 值、溶解固形物、PO_4^{3-}和相对碱度五项。

（一）总碱度

锅水碱度太高时，可能引起水冷壁管的碱性腐蚀和应力腐蚀破裂，此外还可能使锅水产生泡沫而影响蒸汽品质；而锅水中保留一定的碱度，使之与钙、镁离子反应，可达到防止结垢的目的，如果锅水碱度太低，不利于防垢，所以需对锅水碱度加以监督。

（二）pH 值

根据规定，锅炉运行时，锅水 pH 值应控制在 10～12 之间。这是因为 pH 值低时，水对钢材的腐蚀性增强；其次，锅炉锅水中 PO_4^{3-} 与 Ca^{2+}的反应，只有在 pH 值足够高的情况下，才能生成容易排出的水渣，否则 pH 值太低，加磷酸盐处理，起不到防腐作用。但如果锅水 pH 值太高，锅炉水中游离的 NaOH 较多，容易引起碱性腐蚀。

（三）溶解固形物

监督此项目的目的是为了保证蒸汽品质。低压锅炉蒸汽被污染的原因，主要是送出的蒸汽常夹带一些锅水水滴，因此，锅水中的各种杂质，也被带进蒸汽中。当锅水含盐量增加，但未超过某一数值时，蒸汽的带水量基本不变；当锅水含盐量超过某一数值时，蒸汽的带水量急剧增加，蒸汽品质急剧恶化，这时的锅水含盐量称为临界含盐量。为了保证蒸汽品质，必须将锅水的含盐量限制在临界含盐量以下。而临界含盐量

的大小与锅炉的结构、负荷、水位及锅水中杂质组成等因素有关。

（四）PO_4^{3-}

锅炉水中应维持一定量的 PO_4^{3-}，目的是为了防止钙垢。锅水中 PO_4^{3-} 不能太高，过高时会生成 $Mg_3(PO_4)_2$ 水垢，而且导致锅水溶解固形物增加。因此锅水 PO_4^{3-} 的浓度以低一些为好，一般为 10～30 mg/L。

（五）相对碱度

相对碱度是表示锅水中游离 NaOH 含量与溶解固形物的比值。对于铆接或胀接锅炉，水中游离氢氧化钠含量过高会引起锅炉金属的苛性脆化，但研究表明，当相对碱度小于某一数值时，不会发生苛性脆化，因此，规定锅水的相对碱度应<0.2。

第八节　水质指标间的关系

在某些水质指标之间存在一定的制约关系，掌握此种关系，有利于解决下列问题：审查水质分析结果是否合理；推测溶液中阴阳离子可能形成的假想化合物；推算溶液中某种成分的含量。

一、阳离子与阴离子之间的关系

根据物质电中性的原则，正负电荷的总数相等。因此，水中各种阳离子与各种阴离子根据一价基本单元相等的原则，有如下关系式：

$$\Sigma C_{阳} = \Sigma C_{阴}$$

式中　$\Sigma C_{阳}$——一价基本单元各种阳离子浓度的总和，mmol/L；

$\Sigma C_{阴}$ ——一价基本单元各种阴离子浓度的总和，mmol/L。

由上式可以验算水质分析中阴、阳离子含量是否正确。

二、含盐量与溶解固形物之间的关系

含盐量是指水中各种阴、阳离子质量浓度的总和（mg/L），它可以比较正确地表示水中的溶解杂质。

在通常情况下，溶解固形物是表示含盐量的指标。但由于实验操作上的原因，实际上溶解固形物与含盐量并不相等，产生差别的主要原因：一是在过滤操作中，不属于溶解盐类的杂质如硅胶、铁铝氧化物及水溶性有机物等都能穿透滤纸而进入到水样中；二是在水样受热烘干时，水中的重碳酸根发生如下反应：

$$2HCO_3^- \longrightarrow CO_3^{2-} + CO_2\uparrow + H_2O\uparrow$$

由于 HCO_3^- 变成 CO_2 和 H_2O 挥发而损失，故含盐量与溶解固形物存在差别。溶解固体与含盐量有下列关系：

$$\text{溶解固形物} = \text{含盐量} - [1/2HCO_3^-] + [SiO_2] + [R_2O_3] + \text{灼烧减少固体}$$

三、硬度与碱度的关系

硬度是表示水中 Ca^{2+}、Mg^{2+} 等金属离子的含量；碱度是表示水中 OH^-、HCO_3^-、CO_3^{2-} 等阴离子的含量。在水溶液中硬度与碱度的成分都是以离子状态单独存在的，但出于判断水质及选择水处理工艺的需要，有时将它们组成假想的化合物。

（一）假想化合物的组成次序

假想化合物组成原则是根据水体在蒸发浓缩时，阴、阳离子形成化合物的溶解度由小到大的次序先后组合的。阳离

子按 Ca^{2+}、Mg^{2+}、$Na^{+}+K^{+}$的次序排列；阴离子按 HCO_3^-、SO_4^{2-}、Cl^-的次序排列。即首先组成假想化合物是 Ca^{2+}、Mg^{2+}与 HCO_3^- 组成 $Ca(HCO_3)_2$ 和 $Mg(HCO_3)_2$，原因是当水体受热时，它们容易转化成难溶的沉淀物 $CaCO_3$ 和 $Mg(OH)_2$，然后剩余的组成依次组合，如图 2-2 所示。

Ca^{2+}		Mg^{2+}		$Na^{+}+K^{+}$
HCO_3		SO_4^{2-}		Cl^-
$Ca(HCO_3)_2$	$Mg(HCO_3)_2$	$MgSO_4$		

图 2-2　水中离子的假想结合

（二）水中硬度与碱度的关系

1. 碱度＞硬度（以［H^+］物质的量浓度计）

当水中 Ca^{2+}、Mg^{2+} 与水中 HCO_3^- 结合生成 $Ca(HCO_3)_2$ 和 $Mg(HCO_3)_2$ 后，同时还存在 Na^+、K^+的碳酸氢盐，但没有非碳酸氢盐存在。此时，碱度减去硬度所得的差等于 Na^+、K^+的碳酸氢盐。这部分多出的 Na^+、K^+的碳酸氢盐碱度即所谓过剩碱度亦称为负硬度。

2. 碱度＝硬度（以［H^+］物质的量浓度计）

当水中 Ca^{2+}、Mg^{2+} 完全与水中 HCO_3^- 结合生成 $Ca(HCO_3)_2$和 $Mg(HCO_3)_2$，无 Na^+、K^+的碳酸氢盐，也没有非碳酸氢盐存在时，水中碱度与硬度相等。

3. 碱度＜硬度（以［H^+］物质的量浓度计）

此时有两种情况：一种是 $1/2Ca^{2+}\geqslant HCO_3^-$的钙硬水，此时水中有非碳酸盐硬度 $CaSO_4$、$MgSO_4$ 存在，但没有镁的碳酸盐硬度 $Mg(HCO_3)_2$。

另一种是 $1/2Ca^{2+}\leqslant HCO_3^-$的镁硬水，水中有镁的碳酸盐硬度 $Mg(HCO_3)_2$ 存在，但没有钙的非碳酸盐硬度存在，而有镁的非碳酸盐硬度 $MgSO_4$ 的存在。

但上述两种情况，无论是那种，水中都有非碳酸盐硬度存在，而没有 Na^+、K^+的碳酸氢盐存在。

（三）碱性水与非碱性水

天然水根据硬度与碱度之间的关系又可分为碱性水与非碱性水。

1. 碱性水　碱度大于硬度（JD＞YD）的水，称为碱性水，图 2-3 是这种水组成假想化合物的图解：

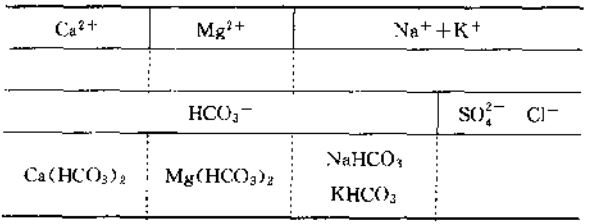
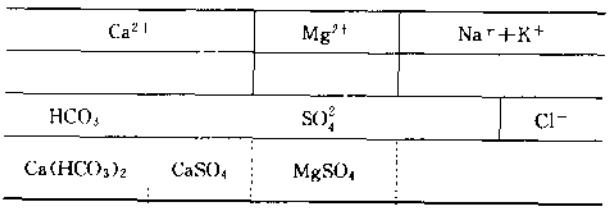


图 2-3　碱性水图解示意

2. 非碱性水　硬度大于碱度（YD＞JD）的水，称为非碱性水。在这种水中，除有碱性硬度外，还有非碱性硬度，没有过剩碱度。根据水中 Ca^{2+}、Mg^{2+}与 HCO_3^-的组合情况，又将非碱性水分为钙硬水与镁硬水如图 2-4 所示。



(a)

Ca^{2+}	Mg^{2+}		$Na^{+}+K^{+}$
HCO_3^-		SO_4^{2-}	Cl^-
$Ca(HCO_3)_2$	$Mg(HCO_3)_2$	$MgSO_4$	

(b)

图 2-4 非碱性水图解示意

(a) 钙硬水；(b) 镁硬水

例 2-2 某天然水的水质分析结果如下：

$HCO_3^-=2.5$ mmol/L，$1/2SO_4^{2-}+Cl^-=1.0$ mmol/L，

$1/2Ca^{2+}=1.8$ mmol/L，$1/2Mg^{2+}=0.5$ mmol/L，

其余为 $Na^+ + K^+$。

(1) 求该天然水中 $Na^+ + K^+$ 等于多少 mg/L？

(2) 指出该天然水的碱度、过剩碱度、碳酸盐硬度、钙的非碳酸盐硬度各为多少？

(3) 按水处理工艺分类，此水属什么类型的水？

解：(1) 根据 $\Sigma C_{阴}=\Sigma C_{阳}$

$$K^+ + Na^+ = (HCO_3^- + SO_4^{2-} + Cl^-) - (Ca^{2+} + Mg^{2-})$$
$$= (2.5+1.0) - (1.8+0.5) = 1.2 \text{ mmol/L}$$

(2) 碱度 (JD) $=2.5$ mmol/L

硬度 (YD_T) $=1.8+0.5=2.3$ mmol/L

过剩碱度 $=2.5-2.3=0.2$ mmol/L

非碳酸盐硬度 (YD_F) $=0$

(3) 因 $JD-YD_T=0.2>0$ 故此水为碱性水

四、碱度与相对碱度的计算

水中碱度是用硫酸中和的方法来测定的。采用的指示剂不同，碱度值的大小不同。

（一）酚酞碱度（$JD_{酚}$）

就是用酚酞作指示剂来测定水中的碱度，滴定的终点pH值为8.2～8.4。此时水样中OH^-全部反应生成H_2O，而CO_3^{2-}只能中和成HCO_3^-。在测定碱度时滴定反应式为：

$$OH^- + H^+ = H_2O$$

$$CO_3^{2-} + H^+ = HCO_3^-$$

相当于中和掉水中CO_3^{2-}的含量的1/2。根据所消耗的酸量计算的碱度为$JD_{酚}$。

$JD_{酚} = [OH^-] + 1/2\ [CO_3^{2-}]$，单位：mmol/L。

（二）甲基橙碱度（$JD_{甲}$）

就是用甲基橙作指示剂来测定水中的碱度，滴定的终点pH值为4.3。此时，水中OH^-几乎完全中和成H_2O，CO_3^{2-}和HCO_3^-几乎完全中和成H_2O和CO_2。测得的结果是水中全部碳酸盐和氢氧化物，所以甲基橙碱度又称为总碱度或全碱度。反应式为：

$$OH^- + H^+ = H_2O$$

$$HCO_3^- + H^+ = H_2O + CO_2$$

$$CO_3^{2-} + 2H^+ = H_2O + CO_2$$

在用酚酞作指示剂测完酚酞碱度之后，继续加入甲基橙指示剂，用标准酸滴定到终点，此时，溶液中由CO_3^{2-}转化为HCO_3^-和溶液中原有的HCO_3^-都得到中和。根据继续消耗的酸量计算的碱度值为JD_M，单位：mmol/L。

$$JD_M = 1/2\ [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-]$$

注意：JD_M值并不代表甲基橙碱度，而是：

$JD_M = JD_{甲} - JD_{酚}$，所以总碱度：$JD_{甲} = JD_M + JD_{酚}$

（三）相对碱度

为了防止锅炉发生苛性脆化腐蚀，对锅水制定了相对碱度的指标。它表示锅水中游离 NaOH 含量与溶解固形物的比值。

$$\text{相对碱度}=\frac{[\text{游离 NaOH}]}{[\text{溶解固形物}]}=\frac{[OH^-]\times 40}{[\text{溶解固形物}]}$$

$$=\frac{(JD_{酚}-JD_M)\times 40}{[\text{溶解固形物}]}$$

例 2-3　取水样 100 ml，加酚酞指示剂，用 0.050 0 mol/L的 HCl 溶液测定碱度。当溶液由红色转为无色时，消耗滴定液1.26 ml，用甲基橙作指示剂继续滴定，当溶液由黄色转变为橙红色时，又消耗滴定液8.26 mL，计算各碱度成分及总碱度。

解：$JD_{酚}=1.26\times 0.050\ 0/100=0.63$ mmol/L

$JD_M=8.26\times 0.050\ 0/100=4.13$ mmol/L

因 $JD_M>JD_{酚}$，由此可知水中含有 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 两种碱度成分。其含量为：

$$CO_3^{2-}=2JD_{酚}=2\times 0.63=1.26\ \text{mmol/L}$$

$$HCO_3^-=JD_M-JD_{酚}=4.13-0.63=3.5\ \text{mmol/L}$$

总碱度为：$JD=3.5+1.26=4.76$ mmol/L

例 2-4　锅水分析结果为：溶液固形物2 500 mg/L，甲基橙碱度14 mmol/L，酚酞碱度12 mmol/L，试计算锅水中相对碱度。

解：$JD_{酚}=12$ mmol/L　$JD_M=14-12=2$ mmol/L

$$\text{相对碱度}=[(JD_{酚}-JD_M)\times 40]/[\text{溶解固形物}]$$

$$=[(12-2)\times 40]/2\ 500=0.16$$

五、碱度与 pH 值的关系

pH 值是表征溶液酸碱性的指标，它反映水中 $[H^+]$ 或

[OH^-]的含量。碱度则除包括水中OH^-的含量以外，还包括CO_3^{2-}和HCO_3^-等碱性物质的含量。因而，两者之间既有联系，又有区别。它们的区别是，在相同碱度的条件下，由于溶液中组成碱度的成分不同，OH^-含量也不同，使pH值也不同。例如：

碱　度		pH
0.1 mol/L	NaOH	13
0.1 mol/L	$NH_3 \cdot H_2O$	11
0.1 mol/L	$NaHCO_3$	8.3

pH值与碱度的联系是由于水中存在着以下的平衡关系式：

$$H_2O = OH^- + H^+$$

$$HCO_3^- = H^+ + CO_3^{2-}$$

$$HCO_3^- + OH^- = CO_3^{2-} + H_2O$$

所以，任何水溶液中HCO_3^-、CO_3^{2-}、OH^-、H^+等四种离子都是同时存在的。测定总碱度时所用去的酸量与水中原有的H^+含量之和必然等于水中存在的三种碱性离子浓度之和，即：

$$JD + [H^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-]$$

由水的电离平衡式可得

$$[OH^-] = \frac{K_W}{[H^+]}$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_2[HCO_3^-]}{[H^+]}$$

$$[HCO_3^-] = \frac{\left[JD + [H^+] - \frac{K_W}{[H^+]}\right]}{1 + \frac{2K_2}{[H^+]}}$$

式中 JD——溶液的总碱度（mmol/L）；

[ ]—— 各离子的浓度；

K_w ——水的离子积；

K_2 ——碳酸的二级电离常数。

只要测出溶液的总碱度 JD 和 pH 值，就可根据上述三式精确计算求得三种碱度。

六、氯化物与溶解固形物的关系

氯化物是表示水中氯离子的含量。由于氯离子的测定方法比较简单，所以在锅炉水质分析中，通常通过监测氯离子的含量来间接控制溶解固形物含量。这是因为锅炉在运行过程中，锅水中的 Cl^- 既不挥发，也不会呈固体析出。所以氯离子的浓缩情况，可以代表整个锅水的浓缩倍率 K，即

$$K = \frac{[Cl^-_{锅}] - [Cl^-_{给}]}{[Cl^-_{给}] - [Cl^-_{汽}]}$$

式中 $[Cl^-_{锅}]$、$[Cl^-_{给}]$、$[Cl^-_{汽}]$分别表示锅水、给水、蒸汽中氯离子浓度。

由于给水中的氯离子浓度相对于锅水中的氯离子很小，可以忽略不计；蒸汽中的氯离子浓度相对于给水中的氯离子浓度也很小，也可以忽略不计。因此，锅水中的浓缩倍率可改为：

$$K = \frac{[Cl^-_{锅}]}{[Cl^-_{给}]} = \frac{[锅水溶解固形物]}{[给水溶解固形物]}$$

上式也可换算成：

$$\frac{[给水溶解固形物]}{[Cl^-_{给}]} = \frac{[锅水溶解固形物]}{[Cl^-_{锅}]}$$

在原水水质稳定的情况下，给水的溶解固形物与氯离子浓度的比值接近一个常数。当锅水碱度合格时，即可表示为：

$$\kappa=\frac{[\text{锅水溶解固形物}]}{[Cl^-_{锅}]}$$

该常数也称为“固氯比”。通过此比值，可以把难于及时测定的锅水溶解固形物控制指标，转化为易于测定的氯离子控制指标，以便及时指导锅炉排污。将锅水浓度限定在一定范围内，可获得良好的蒸汽品质和保证锅炉的安全运行。

例 2-5　测得某锅水的溶解固形物含量为2 500 mg/L，氯离子浓度为500 mg/L。则“固氯比”$\kappa=2\ 500/500=5$。如果这是一台1.3 MPa的水管锅炉，锅水的溶解固形物要求小于3 500 mg/L。则：

$$\text{氯离子控制标准}=[\text{锅水溶解固型量}]/\kappa=3\ 500/5$$
$$=700\ \text{mg/L}$$

也就是说，对于这台锅炉，只要运行中控制锅水中氯离子浓度小于700 mg/L，就等于控制溶解固形物小于3 500 mg/L。

第九节　工业锅炉的水质管理

一、水处理工作任务

工业锅炉水处理工作，就是采用有效措施，保证锅炉的汽、水品质，防止锅炉结垢、腐蚀及汽水共腾等不良现象。

（一）锅炉防垢

锅炉运行时，为了防止水垢及其附着物的生成，保证锅炉设备的安全、经济运行，需作以下几个方面的工作：加强锅炉水处理，保证锅炉给水符合给水水质标准；加强锅内处理的管理，保证锅水水质符合锅水水质标准；加强锅炉的运行管理，减少给水含铁量，保证锅炉在无垢、无沉积物下运行，合理排污、及时排除水渣。

（二）锅炉防腐

锅炉防腐包括运行锅炉的防腐及停用期间的保护。对于设有除氧装置的锅炉，主要监督除氧装置的除氧效果；对于没有除氧装置的锅炉，需视锅炉的腐蚀情况，向给水或锅水中投加防腐蚀药品。尤其要重视热水锅炉的防腐蚀工作。

（三）汽水监督

锅炉运行时，根据国家规定的标准，对锅炉给水、锅水以及蒸汽等进行化学分析，检查汽水品质是否符合要求，这项工作对锅炉的安全运行起着保护作用，对任何类型的锅炉都是十分必要的。

（四）化学清洗

锅炉的化学清洗包括新建锅炉、运行锅炉两类。对于低压锅炉，新建锅炉清洗主要是煮炉，因新安装的锅炉，在锅筒和炉管内积留尘土和油污，影响锅炉的传热和锅炉锅水水质，需用一定浓度的碱液，在加热条件下将这些积尘物清洗掉。

二、工业锅炉的水质管理

在锅炉运行过程中，因水质不良出现的问题，并不象锅炉某些构件出现问题那样，立即明显的暴露出来，故锅炉水处理常常不被重视。水质不良对锅炉的危害是一个累积的过程，需经过一定时间才能被发现，这时其结果已经无法挽回。为了防患于未然，对工业锅炉必须加强水质管理，其中包括技术管理及经济管理。

（一）技术管理

建立岗位责任制，因炉、因地制订严格的规章制度；明确水处理及水质监督人员与司炉人员职责分工；建立各种报表和技术档案。

（二）经济管理

在水处理范围内，对药品消耗、制水成本等各项指标，应逐月核算。在保证水质前提下，做到低消耗。

第十节　中华人民共和国国家标准

中华人民共和国国家标准（GB1576—1996）

低压锅炉水质（Water quality for low pressure boiler）

代替 GB1576　85

1　主题内容与适用范围

1.1　主题内容

本标准规定了锅炉运行时的水质要求。锅炉房设计时应根据锅炉的参数、用途及水质选用适当的水处理方法，并配备适当的水处理设备。

1.2　适用范围

本标准适用于额定蒸汽压力小于等于 2.5 MPa 的以水为介质的固定式蒸汽锅炉，也适用于额定热功率大于等于 0.1 MW、额定出水压力大于等于 0.1 MPa 的以水为介质的固定式热水锅炉。

本标准不适用于直流锅炉。

2　水质标准

2.1　蒸汽锅炉的给水应采用锅外化学水处理。额定蒸发量小于等于 2 t/h，且额定蒸汽压力小于等于1.0 MPa的蒸汽锅炉也可采用锅内加药处理。但必须对锅炉的结垢、腐蚀和水质加强监督，认真做好加药、排污和清洗工作。

2.1.1　蒸汽锅炉采用锅内加药水处理时，水质符合表

1-1 的规定。

2.1.2 蒸汽锅炉采用锅外化学水处理时，水质应符合表 1-2 的规定。

表 1 1

项　目	给　水	锅　水
悬浮物 mg/L	≤20	
总硬度 mg/L①	≤4	
总碱度 mg/L②		8～26
pH（25℃）	≥7	10～12
溶解固形物 mg/L③		<5 000

注：①硬度的基本单元为 C（$1/2Ca^{2+}$、$1/2Mg^{2+}$），下同；

②碱度的基本单元为 C（OH^-、HCO_3^-、$1/2CO_3^{2-}$），下同；

③如测定溶解固形物有困难时，可采用测定氯离子（Cl^-）的方法来间接控制，但溶解固形物与氯离子（Cl^-）的比值关系应根据试验确定。并应定期复试和修正此比值关系。

表 1 2

项　目		给　水			锅　水		
额定蒸汽压力 MPa		≤1.0	>1.0 ≤1.6	>1.6 ≤2.5	≤1.0	>1.0 ≤1.6	>1.6 ≤2.5
悬浮物 mg/L		≤5	≤5	≤5			
总硬度 mmol/L		≤0.03	≤0.03	≤0.03			
总碱度 mmol/L	无过热器				6～26	6～24	6～16
	有过热器					≤14	≤12
pH（25℃）		≥7	≥7	≥7	10～12	10～12	10～12
溶解氧 mg/L①		≤0.1	≤0.1	≤0.05			

* 表 1-1～表 1-3 的序号指国家标准的序号。

续表

项目		给水			锅水		
溶解固形物 mg/L	无过热器				<4 000	<3 500	<3 000
	有过热器					<3 000	<2 500
SO_3^{2-} mg/L						10～30	10～30
PO_4^{3-} mg/L						10～30	10～30
相对碱度 $\left(\frac{\text{游离 NaOH}}{\text{溶解固形物}}\right)$						<.02	<0.2
含油量 mg/L		≤2	≤2	≤2			

注：①当锅炉额定蒸发量大于等于 6 t/h 的锅炉如发现局部腐蚀时应采取除氧措施。对于供汽的锅炉给水含氧量应小于等于 0.05 mg/L。

2.2 热水锅炉的水质标准应符合表 1-3 的规定。

表 1-3

	锅内加药处理③		锅外化学处理	
	给水	锅水	给水	锅水
悬浮物 mg/L	≤20		≤5	
总硬度 mmol/L	≤1		≤0.6	
pH (25℃)	≥7	10～12	≥7	10～12②
溶解氧 mg/L ①			≤0.1	≤0.1
含油量 mg/L	≤2		≤2	

注：①锅炉额定热功率大于等于 4.2 MW 时应除氧，额定热功率小于 4.2 MW 的锅炉应尽量除氧。

②通过补加药剂使锅水 pH 值控制在 10～12。

③锅炉额定热功率小于等于 2.8 MW 的热水锅炉可以采用锅内加药处理，但必须对锅炉的结垢、腐蚀和水质加强监督，认真做好加药工作。

2.2.1 热水锅炉给水应进行锅外处理，对于额定功率小于等于2.8 MW的热水锅炉可采用锅内加药处理，但必须对锅炉的结垢、腐蚀和水质加强监督、认真作好加药工作。

2.2.2 锅炉额定功率大于等于4.2 MW时，热水锅炉给水应除氧，额定功率小于4.2 MW的热水锅炉给水应尽量除氧。

2.3 余热锅炉的水质指标应符合同类型，同参数锅炉的水质要求。

水质检验方法应按附录（补充件）执行。

第十一节 修订说明

一、修订过程

GB 1576低压锅炉水质标准自1979年制定并于1985年修订以来已有多年，在此期间，各有关单位均一致肯定了该标准对我国低压锅炉的安全经济运行起了积极的作用。该标准虽经过1985年的修订，但在执行过程中还是发现存在某些不足需要改进，某些项目规定的指标需要进一步研究和修改，使该标准能更符合实际并进一步发挥其作用。为此国家有关管理部门组织安全监察部门、高等院校、设计、研究院所、部分锅炉厂、水处理设备厂进行讨论，并参考ISO（国际标准）、BS（英国标准）、JIS（日本标准）、原苏联、原联邦德国等有关标准的基础上，对标准进行了修订。

二、原标准中需要修改、变动的项目和指标说明

（一）按照GB 3101《有关量、单位和符号的一般原则》的规定，采用法定计量单位。

本标准中的硬度和碱度计量单位由毫克当量/升

(meg/L)改为毫摩尔/升（mmol/L）。在采用毫摩尔/升（mmol/L）的法定计量单位时，参考了GB 12145《火力发电机组及蒸汽动力设备水汽质量标准》中的规定，也采用和定义硬度和碱度的计量单位为：

$$1\ \text{mmol/L} - 1\ \text{meg/L}$$

式中　硬度的基本单元为C（$1/2Ca^{2+}$、$1/2Mg^{2+}$）

碱度的基本单元为C（OH^-、HCO_3^-、$1/2CO_3^{2-}$）

因此标准中硬度和碱度的数值计算公式、制配方法和原标准完全相同，不必作实质性的改变，只需将毫克当量/升（meg/L）改为毫摩尔/升（mmol/L）即可。

（二）根据GB 1.1-87《标准化工作导则，标准编写的基本规定》，增加了主题内容、适用范围，其中：

1. 主题内容

与原标准1.1基本一致，但对低压锅炉的设计、制造和改造部门提出了在设计和制造时应充分考虑到执行本标准时锅炉的结构应能与之相适应的具体要求。

2. 适用范围

与原标准基本一致，仅将蒸汽锅炉与热水锅炉分别列出，并注明其适用的参数。

（三）锅炉的划分

原标准中按锅炉的燃料（燃用固体燃料、油、气）、锅炉结构（锅壳锅炉、水管锅炉、水火管组合锅炉）及锅炉类型（蒸汽锅炉、热水锅炉）来区分不同锅炉的水质指标的。然而在原标准中已考虑到锅外化学处理的锅炉水质指标与燃料无关，且在锅炉的设计和运行中已证明燃油锅炉的炉膛容积热负荷为290 kW/m^3，而燃煤锅炉的炉膛容积热负荷为250～290 kW/m^3，因此燃煤锅炉炉膛受热面上的局部热密度与燃

油锅炉受热面热流密度较为接近，相差无几，故在这次修订中未按燃料种类来划分锅炉的水质指标。

在原标准中还将锅炉按结构分为锅壳式锅炉（包括立式管锅炉、立式火管锅炉、卧式内燃锅炉等）、水管锅炉、水火管组合式锅炉三类。因此原分类方法存在着交驻部分。此外，从原标准的1.2条和2.2条中也可看出，额定蒸发量≤2 t/h、额定出口蒸汽压力<1.0 MPa的锅炉允许采用锅内加药处理的方法。并给予规定水质的具体指标，它与锅炉的类型无关。故在本次修订中明确规定额定蒸发量≤2 t/h、额定出口蒸汽压力≤1.0 MPa的锅炉可采用锅内加药处理，并且不按锅炉的类型来划分水质指标，而是按锅炉的额定出口蒸汽压力来规定锅炉的水质指标。

（四）给水硬度指标的说明

1. 锅内加药处理的给水硬度指标

有的单位提出采用锅内加药处理时的给水硬度指标在原标准的基础上予以放宽到4～6 mmol/L，理由是有些地区的原水硬度已达6 mmol/L，这样就只要采用初步的澄清或过滤处理再加入能除去硬度的药剂就可为锅炉给水用。考虑到锅内加药处理时采用了有效药剂，在给水硬度为3～4 mmol/L的时候，可以达到防垢的效果。只要能切实加强管理和对水质的监督，认真做好加药，排污和清洗工作，能使锅炉生长垢厚度控制在1 mm/a以下，所以这次修订时将锅内加药处理时的给水硬度指标修改为4 mmol/L。如再将此值提高即放宽给水硬度的话，则所需加入锅内的药剂数量增加很大，由此而产生的后果是使锅水的总溶解固形物大量增加，势必提高锅炉的排污率，这对锅炉的安全和经济运行均是不利的。

2. 锅外化学（软化）处理

采用锅外化学（软化）处理时锅炉给水硬度指标本修订时不予变动。虽有单位提出“79 标准”规定0.04 meg/L（按法定计算标准为0.04 mmol/L）也能达到防垢目的，没有因此而产生事故。考虑到我国现在普遍采用的锅外化学（软化）处理方法即是离子交换方法。一般情况下是完全可以使经离子交换处理后的硬度在0.03 mmol/L以下的，而且国际上对该项指标的要求也越来越严，目的是要尽量降低锅炉给水的残余硬度，防止锅炉结生水垢，我们在向国际标准靠拢和尽可能降低锅炉给水残余硬度以利于不结生水垢的原则下，这次修订不予放宽和变动了。

（五）锅水碱度指标的说明

锅水碱度对锅炉设备的结垢、腐蚀和蒸汽品质均有重大的影响，碱度过高则易引起锅炉设备的碱性腐蚀和苛性脆化，并且易使锅水起泡及汽水共腾，恶化蒸汽品质。但是锅水碱度过低，必须慎重考虑，适当的给予规定具体指标。

锅水碱度下限值的说明：

不少单位提出原标准中锅水碱度上限值定得太低，导致锅炉的排污量增大，锅水碱度规定了上限值是为了防止锅炉设备发生碱性腐蚀、苛性脆化和发生汽水共腾，保证蒸汽品质。考虑到额定工作压力$p\leqslant 1.0$ MPa的小型低压锅炉锅水碱度指标的上限值放宽到26 mmol/L。同样理由，对于锅炉工作压力p为1.0 MPa$<p\leqslant$1.6 MPa和1.6 MPa$<p\leqslant$2.5 MPa的无过热器锅炉的锅水碱度上限值分别修改为24 mmol/L和16 mmol/L。因有过热器的锅炉主要是用于发电机组或特殊用户，为防止蒸汽品质恶化导致蒸汽轮机叶片结盐垢造成不应有的事故，理应严格控制这类有过热器锅炉的锅水碱度上限值，这次修订时该项指标不予变动。

(六)锅炉给水除氧与否的界限划分及给水中溶解氧指标的说明

1. 蒸汽锅炉给水除氧的说明

原标准要求额定蒸发量＞2 t/h的锅炉其给水均要除氧处理，并规定了具体指标。该项指标自1985年修订以来，虽也有不少额定蒸发量为4 t/h的锅炉配置了各种除氧设备，投运后也取得一定的效果，但由于我国的蒸发量为4 t/h及以下锅炉拥有量极大，在我国目前的技术水平和管理状况下要求蒸发量为4 t/h及以下的锅炉均配置有效的除氧设备难以做到，况且在经济上也难以承受，因而在实际上，大部分蒸发量为4 t/h的锅炉均未配置除氧设备，考虑到上述实际情况，这次修订时，就更改为要求蒸发量≥6 t/h的锅炉给水应予除氧，其它锅炉给水应尽量除氧，采用除氧措施和设备的锅炉，其给水含氧量（溶解氧）的值仍按原标准规定不变。

2. 热水锅炉的除氧指标说明

据各地热水锅炉用户和锅炉管理部门的反应，热水锅炉的氧腐蚀现象屡有产生，且程度较为严重，这是由于热水锅炉给水未进行除氧处理所致。根据上述热水锅炉氧腐蚀现象严重并参考了国外同类标准，在这次修订时采用锅外化学处理的热水锅炉给水规定溶解氧的指标。并规定其溶解氧的含量为≤0.1 mg/L。考虑到小容量的热水锅炉一般采用锅内加药处理为多，而所加的药剂均为混合性药剂即由能防垢和防腐蚀的多种原药配制而成。由于其中含有足够的除氧、防腐蚀原料成分，因此能在一定程度上达到防腐要求。为简化这类小容量热水锅炉的管理和监督程序，其锅水及给水（补给水、循环水）的含氧量指标就不再具体规定了。

热水锅炉给水除氧与否的界限划分参考蒸汽锅炉给水除

氧与否的界限执行，即热水锅炉额定功率≥4.2 MW时应除氧，额定功率<4.2 MW的热水锅炉给水应尽量除氧。

（七）热水锅炉水质指标的划分

通过对我国北方地区的调查，我国目前设计并生产的出口水温大于95℃的热水锅炉在实际运行中很少超过该温度，一般均在95℃以下运行。原标准中规定出口水温<95℃的热水锅炉均采用锅内加药处理不尽合理，鉴于上述情况，这次修订时就不按出口水温划分。而改为按水处理方法划分，这样就较合理。

今后对大容量的热水锅炉水质指标应进一步研究和试验。

（八）附录A

溶解氧的测定方法如靛蓝二磺酸钠葡萄糖比色法等。并结合采用法定计量单位，对计算公式的表达方法及试剂配制方法进行了适当的调整。

第三章　锅炉基本知识

锅炉是一种承压的能量转换设备。它通常是通过煤、油、天然气等燃料在炉膛内燃烧释放出热能，再通过传热过程把热能传递给水，使温度较低的水变为温度较高的水，直接用于取暖等；或使水转变成蒸汽，蒸汽直接供给工业生产中所需热能，或通过蒸汽动力机械转换为机械能，或通过汽轮发电机转换为电能。所以，锅炉的作用就是有效地把燃料中的化学能转换为热能。

锅炉是由“锅”和“炉”两部分组成，“锅”是密闭承压部分，其内介质是水和蒸汽，一般包括的部件有：锅筒、水冷壁、集箱、对流管束、下降管、烟管、过热器、省煤器等；“炉”是燃烧燃料的部分，主要包括燃烧设备、炉膛、炉墙、炉拱、钢架护板等。

第一节　锅炉的分类及型号

一、锅炉的分类

我国的锅炉种类极为繁多，很难用统一方法进行分类，以下介绍几种常用的分类方法。

1. 按本体结构可将锅炉分为火管锅炉和水管锅炉两大类。前者是烟气在管内流动，汽水在管外流动的锅炉；后者则是汽水在管内流动，烟气在管外冲刷的锅炉。目前应用较多的快装锅炉是水、火管兼有的混合结构形式。

2. 按锅筒布置方式可分为立式锅炉和卧式锅炉。立式锅炉的锅筒是垂直布置的；卧式锅炉又根据锅筒的布置方式分为横锅筒锅炉、纵锅筒锅炉、纵横锅筒锅炉和立锅筒锅炉。

3. 按锅炉压力可分为低压（<2.5 MPa）锅炉、中压（2.5～6.0 MPa）锅炉和高压（>6.0 MPa）锅炉。目前在动力锅炉中还有超高压（14 MPa）锅炉和亚临界（17 MPa）锅炉。工业锅炉则多属于低压锅炉，中压锅炉为数很少。

4. 按锅炉的蒸发量可分为小型（20 t/h 以下）锅炉、中型（20～75 t/h）锅炉和大型（75 t/h 以上）锅炉。工业锅炉均属于中小型锅炉。

5. 按燃烧方式可分为层燃炉、室燃炉、沸腾炉和旋风炉。对于层燃炉又可按其炉排型式分为以下几种：固定炉排（手烧炉）、链条炉排、振动炉排、往复炉排、翻转炉排、双层炉排和下饲炉排等锅炉。

此外，有按燃料品种分为燃煤锅炉、燃油锅炉、燃气锅炉和废热锅炉等。有按输出介质状态分为蒸汽锅炉和热水锅炉；有按锅炉的组装形式分为快装（整装）锅炉、组装锅炉和散装锅炉；也有按用途分类为电站锅炉、工业锅炉、采暖或生活用锅炉；按水汽循环形式可分为自然循环锅炉和强制循环锅炉等。

二、锅炉型号

我国工业锅炉产品型号由三部分组成，各部分之间用短横线相连。型号的第一部分表示锅炉和燃烧设备的型式。共分三段，第一段用两个汉语拼音字母代表锅炉总体型式（见表 3-1、表 3-2）；第二段用一个汉语拼音字母代表燃烧设备（见表 3-3）；第三段用阿拉伯数字表示蒸汽锅炉额定蒸发量为若干 t/h 或热水锅炉额定热功率为若干 MW。各段应连续

书写，互相衔接。

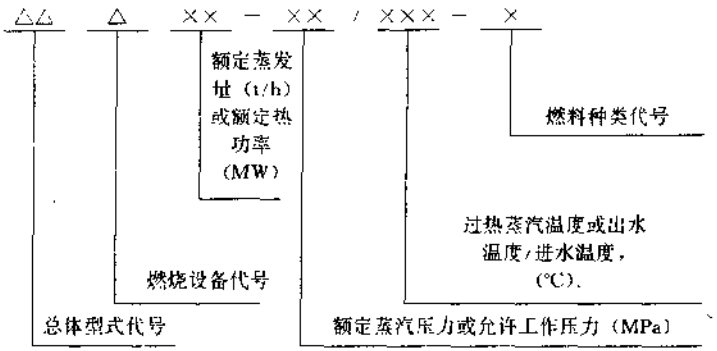


表 3-1　　锅壳锅炉总体型式代号

锅壳锅炉总体型式	代　号
立式水管	LS（立水）
立式火管	LH（立水）
卧式外燃	WW（卧外）
卧式内燃	WN（卧内）

注：卧式水火管快装锅炉总体型式代号为 DZ。

表 3-2　　水管锅炉总体型式代号

水管锅炉总体型式	代　号
单锅筒立式	DL（单立）
单锅筒纵置式	DZ（单纵）
单锅筒横置式	DH（单横）
双锅筒纵置式	SZ（双纵）
双锅筒横置式	SH（双横）
纵横锅筒式	ZH（纵横）
强制循环式	QX（强循）

表 3-3　　燃烧设备代号

燃烧设备	代号
固定炉排	G（固）
固定双层炉排	C（层）
活动手摇炉排	H（活）
链条炉排	L（链）
往复炉排	W（往）
抛煤机	P（抛）
振动炉排	Z（振）
下饲炉排	A（下）
沸腾炉	F（沸）
室燃炉	S（室）

注：抽板顶升采用下饲炉排的代号。

型号的第二部分表示介质参数。共分两段，中间以斜线相连。第一段用阿拉伯数字表示额定蒸汽压力或允许工作压力为若干 MPa；第二段用阿拉伯数字表示过热蒸汽温度或出水温度和进水温度为若干℃。蒸汽温度为饱和温度时，型号的第二部分无斜线和第二段。

型号的第三部分表示燃料种类。以汉语拼音字母代表燃料种类，同时以罗马数字代表燃料品种分类与其并列（见表 3-4）。如同时使用几种燃料，主要燃料放在前面。

工业锅炉如为汽水（热水、开水）两用或三用锅炉，以锅炉主要功能来编制产品型号，铭牌上用中文说明。

表 3-4　　燃 料 种 类

燃料品种	代　号
Ⅰ类劣质煤	LⅠ
Ⅱ类劣质煤	LⅡ
Ⅰ类无烟煤	WⅠ
Ⅱ类无烟煤	WⅡ
Ⅲ类无烟煤	WⅢ
Ⅰ类烟煤	AⅠ
Ⅱ类烟煤	AⅡ
Ⅲ类烟煤	AⅢ
褐　煤	H
贫　煤	P
型　煤	X
木　柴	M
稻　糠	D
甘蔗渣	G
柴　油	YC
重　油	YZ
天然气	QT
焦炉煤气	QJ
液化石油气	QY
油母页岩	YM
其它燃料	T

例 3-1　WNG1　0.7　A Ⅲ

表示卧式内燃固定炉排，额定蒸发量为 1 t/h，额定工作压力为 0.7 MPa，蒸汽温度为饱和温度，燃用Ⅲ类烟煤的蒸汽锅炉。

例 3-2　DZL4　1.25　W Ⅱ

表示单锅筒纵置式或卧式水火管快装（铭牌上用中文说明）链条炉排，额定蒸发量为 4 t/h，额定工作压力为 1.25 MPa，蒸汽温度为饱和温度，燃用Ⅱ类无烟煤的蒸汽锅炉。

例 3-3　SZS10　1.6/350　YZQT

表示双锅筒纵置式室燃，额定蒸发量为 10 t/h，额定工作压力为 1.6 MPa，过热蒸汽温度为 350℃，燃重油或燃天然气两用，以燃重油为主的蒸汽锅炉。

例 3-4　SHS20　2.5/400　H

表示双锅筒横置式室燃，额定蒸发量为 20 t/h，额定工作压力为 2.5 MPa，过热蒸汽温度为 400℃，燃用褐煤煤粉的蒸汽锅炉。

例 3-5　QXW2.8　1.25/90/70　A Ⅱ

表示强循环往复炉排，额定热功率为 2.8 MW，允许工作压力为 1.25 MPa，出水温度为 90℃，进水温度为 70℃，燃用Ⅱ类烟煤的热水锅炉。如采用管架式（或角架式）结构，可在铭牌上用中文说明，以示其锅炉特点。

第二节　主要类型锅炉的结构

工业锅炉水处理《低压锅炉水质》GB1576-1996 标准中规定了各种参数的锅炉水质指标。了解各类锅炉的结构有利于水处理工作的进行。现将主要类型锅炉的结构介绍如下：

一、立式水管锅炉

立式水管锅炉是指炉膛、受热面及水循环系统均被包在立式壳内的一种锅炉。它是目前应用比较广泛的一种锅炉。此类锅炉的特点是：体积小，占地面积小，结构紧凑；压力较低，一般在 1.27 MPa 以下；蒸发量较小，一般在 1 t/h 以下；没有重型炉墙，运输方便；炉膛小，水冷程度大，只能燃烧优质煤。

锅炉分为三部分：最下部分为炉膛，其周围为容水空间；最上部分的下部分为容水空间，上部分为容汽空间．蒸汽从顶部引出；中间部分为很多直水管，通过这些小管将上、下两部分容水空间连通。水管中有一根粗的管子称为下降管。

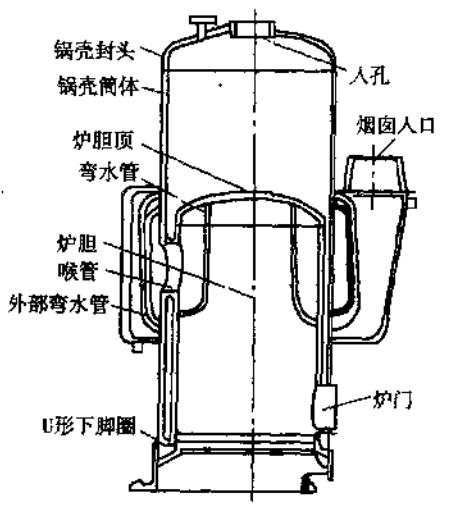


图 3-1　立式水管锅炉，型号 LSA0.2—0.4

锅炉运行时，烟气从炉膛向上流至水管外边，由于设立了挡烟隔墙，烟气只能在水管外横向冲刷管壁，并旋转，然后从烟囱排出。这样的布置，改善了水管的传热。锅内的水受热变成汽水混合物，从水管上升，在上部进行汽水分离，蒸汽聚集于汽空间而向外引出，水再经下降管向下流动而形成水循环。

此类锅炉的优点是：烟气流程长，受热面积多；水循环较为合理，升压快，比同容量的其它锅炉热效率高；水垢较易清除，换管方便。

二、卧式快装锅炉

卧式快装锅炉是卧式纵锅筒三回程水火管锅炉的一种。这种锅炉既有水管（水冷壁管和后棚管）又有烟管，是水、火管组合式锅炉。因为它是在制造厂装配完成后出厂，到使用现场后在简单的基础上即可较快地完成安装工作，故称快装锅炉。由于制造厂的工艺条件比较好，所以能全面保证锅炉的质量。应用比较广的 KZL 型见图 3-2，其结构是由锅筒、前管板、后管板、烟管、水冷壁管、下降管、后棚管、水冷壁集箱和下降箱组成。烟气流程为燃烧火焰直接辐射水冷壁管和锅壳下部，高温烟气从锅炉后部一侧进入第一束烟管，由后向前流入前烟箱，再转入第二束烟管，由前向后流入后烟室进入烟囱排出。有的烟管布置是上下两束，烟气流动先上后下。水分为三个循环回路。一组是锅筒下部的锅水经下降管进入集箱分配给水冷壁管吸收炉膛辐射热后，形成汽水混合物向上流动进入锅筒，形成一组水循环回路；另一组是后棚管受热不同，受热强的管内锅水向上流入锅筒，受热弱的管内锅水向下流动进入集箱再分配给强的后棚形成一组水循环回路；还有一组是第一束烟管周围的锅水受热强，锅水向

上流动，第二束烟管周围的锅水受热弱，锅水向下流动，在锅筒内形成循环。

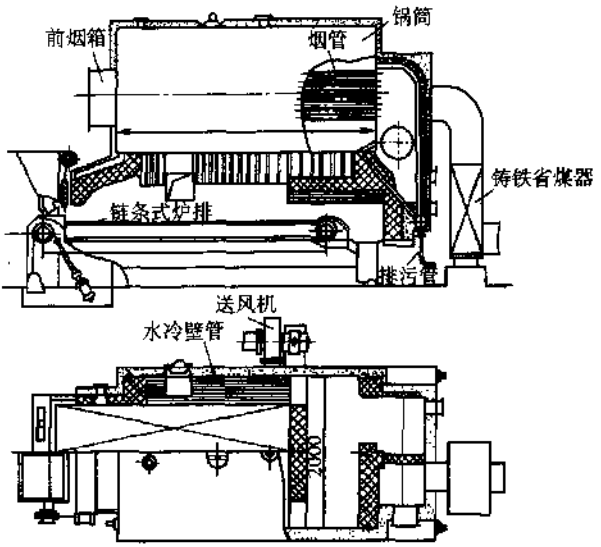


图 3 2　KZL（Ⅱ）型锅炉

此类锅炉的优点是：结构紧凑体积小，占地面积小，安装方便费用低；热效率高，节约燃料，升火出汽快，金属耗量低；缺点为对水质要求较高，清理水垢、检修不便；烟管内容易积灰，对煤种要求高。

三、水管锅炉

水管锅炉是指在锅筒外面增加受热面，烟气在受热管子外部流动，水或蒸汽在管子内部流动的一种蒸汽锅炉。这类锅炉的特点是：受热面的布置比较合理，有较大的辐射吸热比例；燃烧设备布置不受结构限制；锅筒直径相对较小，且不直接受火、安全性较好。目前容量在 4 t/h 以上的国产蒸汽

锅炉大多采用水管锅炉的结构形式。

水管锅炉型式繁多，构造各异，但其共同点都是由水冷壁管、锅筒、集箱、对流管束和下降管及省煤器等构件组成的锅炉整体。目前，在工业锅炉中，双锅筒锅炉应用较多。如图 3-3 所示。

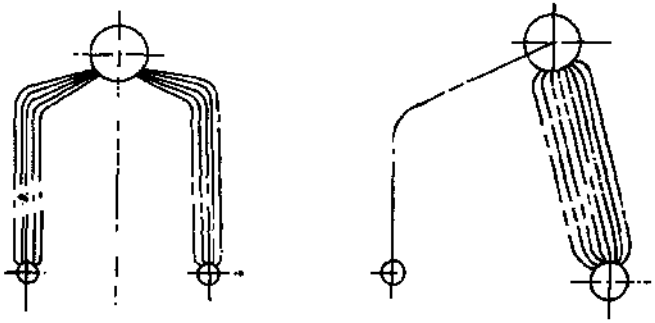


图 3-3　水管锅炉结构形式

(a) 单锅筒弯水管锅炉　(b) 双锅筒弯水管锅炉

四、直流锅炉

直流锅炉与自然循环的锅炉相比直流锅炉没有汽包。其工作原理见图 3-4。

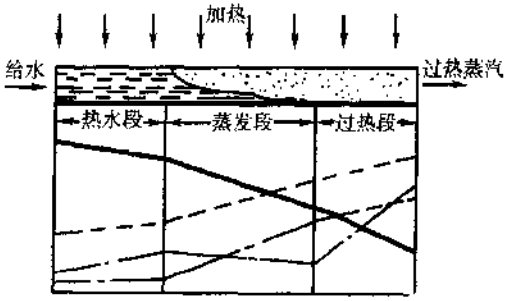


图 3-4　直流锅炉工作原理

给水在给水泵压头的作用下进入锅炉。先在热水段加热，温度逐渐升高，到达饱和温度后，进入蒸发段，在到达过热点时全部蒸发变成干饱和蒸汽。然后进入过热段，温度逐渐升高，成为有一定过热度的过热蒸汽。给水顺序通过各段受热面，全部蒸发直至变成了过热蒸汽，其水加热段、蒸发段和过热段之间不像自然循环锅炉那样有固定的部件来实现，各段之间没有明显的分界线，随着工作状况的变化还会有一定的前移或后退。

直流锅炉与自然循环锅炉由于工作原理不同，在结构和运行方面也各有不少差别。直流锅炉的特点是：金属耗量少；不受锅筒工作压力的限制；制造、安装、运输方便；蒸发受热面的布置比较自由；启动和停炉快。

第三节　锅炉的水汽循环

水循环对锅炉安全运行具有很重要的意义，锅炉金属受热面在高温条件下工作，如果没有连续不断流动的汽水混合物冷却，则管壁温度会很快升高，当温度超过了管子金属的耐温极限时，管壁就可能发生鼓包、裂纹甚至爆管。

一、锅炉水循环的原理

锅炉水循环示意图见图 3-5。在上锅筒和下联箱之间联接两根竖立的管子，使锅筒、管子、联箱组成循环系统。将水注入上锅筒，使循环系统的水位达到上锅筒的中心点。循环系统的左边为加热立管（示意水冷壁管），循环系统的右边为不加热立管（示意下降管）。经过一段时间加热后，左边管内的水温开始升高，最后达到沸腾状态，形成汽水混合物，向上流动。右边管子的水则向下流动，通过下联箱流入左立管。

只要左立管不停加热，汽水混合物就不断向上流动，所以此管称为上升管；而右管内的水也就不断向下流动，称为下降管。这样，锅筒、下降管、下集箱及上升管便组成了一个回路。水在回路里连续不断地循环，这个过程称为水循环。形成水循环的原因是由于左立管内的水加热变成汽水混合物，密度变小了，比重变小了；而右立管内的水是冷的，密度较大，比重也较大，这样，两管之间产生了密度差，即比重差，水就从右立管向左立管连续不断地流动。这种依靠水的比重差而发生的循环流动，称为自然循环。

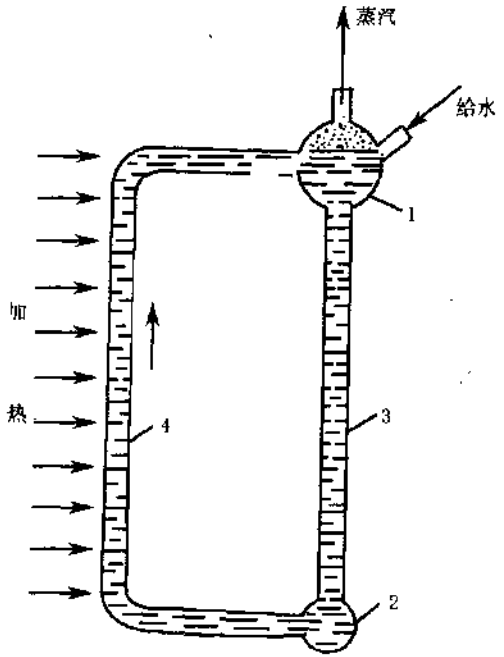


图 3-5 锅炉自然循环原理

1 锅筒 2 联箱 3 下降管 4 上升管

二、水冷壁管的水循环

锅炉的水冷壁暴露在炉膛中，吸收炉膛中高温火焰的辐射热，管子里有一部分水变成蒸汽，而下降管布置在炉外或炉墙之中，基本上不受热。这样便形成了比重差，水就从上锅筒经下降管流入下集箱，再经下集箱流入水冷壁，最后，水冷壁管中的汽水混合物向上流入上锅筒，经锅筒中的汽水分离装置后，饱和蒸汽引出锅筒，水留在锅筒内的水空间，继续参加循环。

三、对流管束的水循环

整个对流管束都吸收烟气的热量，没有单独不吸热的下降管。在这种情况下，对流管束中的水如何流动，哪部分下降，哪部分上升，这就要看这些对流管束相对吸收热量的多少。根据烟气流动方向，在前面烟道的管束，因烟温高吸收热量多，管束中产生的蒸汽多；在后面的管束，因烟温低吸收热量相对少。这样，高温区管束中的汽水混合物的密度小，水由下锅筒向上流入上锅筒；低温区管束中的水或汽水混合物的密度大，水由上锅筒向下流入下锅筒。结果就形成了低温区管束为下降管，高温区管束为上升管，使水循环流动。

四、锅炉的汽循环

锅炉的蒸汽系统比较简单，它由分汽缸、蒸汽管道及其阀门配件所组成。分汽缸起稳压缓冲调节及分配蒸汽的作用，它与主蒸汽管及送至各用户（或车间）的蒸汽分管相连。主蒸汽管有单母管和双母管两种。

第四章　锅炉的腐蚀与保护

据统计，全世界每年因腐蚀而损失的金属约占总产量质量分数的10%，一个工业发达的国家每年仅由于金属腐蚀的直接损失就占全年国民经济总产值质量分数的4%，由腐蚀引起的停产、物料流失、更换设备、产品污染、环境污染、人身中毒、着火爆炸以及新技术不能及时工业化等间接损失往往比直接损失要大得多。美国国家标准局的调查结果表明，美国1975年的腐蚀损失为700亿美元，我国每年的腐蚀可能达二三百亿元。

在整个腐蚀损失中，锅炉的腐蚀损失数额庞大，不可忽视，在著名的Uhlig调查中，1949年美国锅炉的直接腐蚀损失为0.66亿美元，占整个腐蚀损失质量分数的1.22%。1996年，美国锅炉的直接腐蚀损失为3亿美元，占整个腐蚀损失质量分数的3%，由锅炉被迫停用引起的间接损失包括停产和不能生产的人工损失则更大。对现代锅炉来说，不定期停用的损失可能达每天二三百美元。在我国，每年锅炉腐蚀损失可能达3亿元以上。

锅炉及其管道的腐蚀会影响锅炉及热力系统安全和经济运行。比如省煤器因腐蚀穿孔和给水泵叶轮的腐蚀、损伤等，都会造成事故停炉；发生在金属表面的均匀腐蚀，导致运行锅炉发生故障，以致使锅炉提前报废，或缩短其使用年限；而且给水系统的腐蚀产物若被带入锅炉，还会污染锅水，引起锅炉内部的结垢和腐蚀。

全国各行各业都蒙受着腐蚀造成的损失。腐蚀是无声无息的，很容易被人们忽视，但它不但使人们经济上受到损失，并且威胁生产安全，可以酿成灾难性事故。所以防止锅炉系统金属的腐蚀，是锅炉水处理工作者一项重要的工作。

第一节　金属腐蚀概论

一、金属腐蚀的分类

（一）金属腐蚀的定义

广义的定义是由于材料与环境反应而引起材料的破坏或变质称为腐蚀。对于金属材料来说，腐蚀是指金属表面和周围介质发生化学或电化学作用，而遭到破坏的现象。例如铁器生锈和铜器长铜绿就是钢铁和铜发生腐蚀的结果。

金属腐蚀一般是从外到里发展，外表变化通常表现为溃疡斑、小孔、表面有腐蚀产物或金属材料变薄等；内部变化主要是指金属的机械性能、组织结构发生变化，如金属变脆、强度降低、金属中某种元素的含量发生变化或金属组织结构发生变化。

（二）金属腐蚀的分类

金属腐蚀按其腐蚀过程的机理不同，可分为电化学腐蚀和化学腐蚀两大类。

1. 电化学腐蚀是指金属表面与介质发生至少一种电极反应的电化学作用而产生的破坏。在电化学腐蚀过程中有电流产生，金属在潮湿环境或者在水中，易发生这类腐蚀。如锅炉中常见的氧腐蚀、酸性腐蚀等都属于电化学腐蚀。

2. 化学腐蚀是指金属表面与介质间发生纯化学作用，即不包括电极反应的作用而产生的破坏。在化学腐蚀过程中没

有电流产生，而是金属表面和其周围的介质直接进行化学反应，使金属遭到破坏。如过热蒸汽对锅炉过热器管内壁的腐蚀是属于化学腐蚀。

金属腐蚀还可按腐蚀形态划分为均匀腐蚀和局部腐蚀；按温度划分为高温腐蚀和低温腐蚀；按介质的种类划分为大气腐蚀、土壤腐蚀及海水腐蚀等。

二、电化学基本知识

(一) 电极电位

金属具有独特的结构形式，它的晶格可以看成是由许多整齐地排列着的金属正离子和正离子之间游动着的电子组成。如将铁浸入水溶液中，在水分子的作用下铁以铁离子的形式转入溶液中，并且有等电量的电子留在金属表面上。其转化过程可表示如下：

$$Fe + H_2O \longrightarrow Fe^{2+} \cdot H_2O + 2e$$

（金属）　（在溶液中）（在金属上）

发生了这种过程后，金属表面带有负电，水溶液则带正电。这样，在金属表面和此表面相接的溶液之间就形成了双电层，如图 4-1 所示。

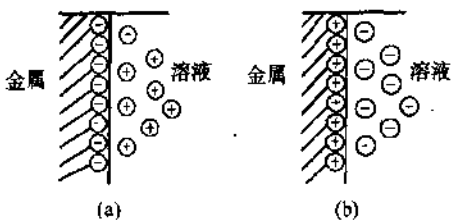


图 4-1　双电层示意图

(a) 金属带负电荷　(b) 金属带正电荷

由于金属表面和溶液间存在双电层，所以有电位差，这种电位差称为该金属在此溶液中的电极电位。可用能斯特公式表示其大小：

$$\varphi=\varphi^{\circ}+\frac{RT}{nF}\ln C$$

式中 φ——金属的电极电位，V；

φ°——金属的标准电极电位，V；

R——气体常数，8.314 J/k·mol；

T——绝对温度，K；

n——金属离子的价数；

F——法拉地常数（96 500），库仑/mol；

C——金属离子的浓度，mol/L。

金属标准电极电位是指将金属浸在含有该金属离子浓度（活度）等于1 mol/L的溶液中的电极电位。

（二）气体电极

气体电极是指当把某些贵金属浸入不含有自己附离子的溶液中时，这些金属的表面能够吸附一些分子、原子或离子。如果这些吸附的物质是气体，而且这种气体能进行氧化还原反应，那么就有可能建立起一个表征此气体的电极电位，这种电极称为气体电极。如

$$H_2 \rightleftharpoons 2H \rightleftharpoons 2H^{+}+2e$$

这一平衡电极电位称为氢电极电位。

（三）平衡电位与非平衡电位

当某金属与溶液中该金属离子建立起如下平衡时

$$Me \rightleftharpoons Me^{+}+e$$

这个电极产生一稳定的电极电位，该电位称为平衡电位或可逆电位，这种电极称为可逆电极。该电极电位可由实验

测定与用能斯特公式计算。

假如将金属浸入溶液中，除了有这种金属的离子外还有别的离子也参加电极过程即电极上失去电子的是靠某一过程，而获得电子则靠另一过程。如

$$Me^{+} + e \rightleftharpoons Me^{+} + e$$

和

$$H^{+} + H_2O + e \rightleftharpoons 1/2H_2 + H_2O$$

这样，在电极上得失电子的两种过程是不可逆的，这种电极称为不可逆电极。不可逆电极所表现出来的电位叫非平衡电位或不可逆电位。不可逆电位不能用能斯特公式计算。

（四）原电池与腐蚀电池

将锌片与铜片浸入一电解质中，当达到平衡后，锌、铜和溶液界面都分别建立起双电层。但由于这两种金属转入溶液中的能力不一，在锌片上聚集的电子比铜片上多，所以当用导线将两者连接时，就会发现有电流通过。此时，锌片上的电子通过导线流向铜片，原有双电层的平衡被破坏了，锌片上的锌离子将继续转入溶液。这个过程一直进行到锌片全部溶解为止，这种由化学能转变为电能的装置，称为原电池。它是由正、负极，电子，溶液组成的。

当某种金属和水溶液相接触时，由于金属的组织以及和金属表面相接触的介质不可能是完全均匀的，因此在金属的某两个部分会形成不同的电极电位，所以也会组成原电池。这种原电池是使金属发生电化学腐蚀的根源，称为腐蚀电池。如金属中夹带有杂质，金属的晶粒和晶界之间有能量的差别，金属加工时各部分的变形和内应力不同，金属所接触的溶液组成有差异，以及金属表面有差别和光照不均匀等。

在实际情况下，当金属遇到侵蚀性水溶液时，由于其化学的不均匀性，常常会在金属的若干部分形成许多肉眼观察

不出来的小型腐蚀电池，这种小型电池称为微电池。金属遭到电化学腐蚀，大都是由于这些微电池作用的结果。

（五）原电池的电动势

电动势是原电池两极间的最大电位差。电动势是原电池产生电流并使之流通的驱动力。其值可表示为：

$$E=\varepsilon_{阳}+\varepsilon_{阴}+\varepsilon_{液界}+\varepsilon_{接触}$$

式中 $\varepsilon_{阳}$ ---- 阳电极与其溶液之间的电位差，V；

$\varepsilon_{阴}$ 阴电极与其溶液之间的电位差，V；

$\varepsilon_{液界}$ ——两溶液相接触时的电位差，V；

$\varepsilon_{接触}$ ——两极各与不同金属接触时(此处为导线)的电位差，V；

ε ——表示各电位差的绝对值。

当用相对值 ϕ 表示：

$$E=\phi_{阳}+\phi_{阴}+\phi_{液界}+\phi_{接触}$$

因 $\phi_{液界}$ 可用盐桥使之减少，而 $\phi_{接触}$ 的值较小，故：

$$E=\phi_{阳}+\phi_{阴}=氧化电位+还原电位$$

（六）极化与去极化

原电池或腐蚀电池在开路状态下（即没有电流流通时），阳阴两极的电位差，称为该电池的电动势。在电路接通有电流通过时，腐蚀电池的电位差比原来的电动势有显著的降低。这时阴极电位变得更负，阳极电位变得更正；如两极的电位值互相接近，电位差也就降低了。这种电极电位的变化，称为极化。图 4-2 所示为电池闭合前与闭合后因电极极化而使电极电位改变的情况。

从图中可以看出，当电池接通后，阴极电位变低（称为阴极极化），阳极电位变高（称为阳极极化），阴极和阳极的电位差变小。

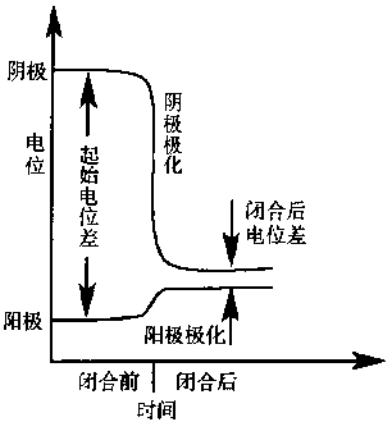


图 1-2 电极极化使电极电位改变的情况

去极化是指促使原电池或腐蚀电池极化作用的减少或消除。

极化作用可使金属的腐蚀过程变慢，有时竟可使腐蚀过程完全停止。

去极化作用使腐蚀电池极化作用减小或消除，这时，腐蚀电池的电位差增大，因而可加速金属的腐蚀。

通常，在腐蚀电池中阳极极化的程度不大，只有当阳极上因腐蚀产物的积累使金属表面状态发生了变化，产生了所谓钝态的情况下，才显示出显著的极化。而在阴极部分，假使接受电子的物质不能迅速地扩散，或者阴极反应产物不能很快地排走，则由于金属传送电子的速度很快，由阴极传送过来的电子就会堆积起来，就会产生严重的阴极极化。由于发生极化作用，腐蚀电流的强度即行降低，腐蚀过程的进行就要缓慢得多。

所以，在发生电化学腐蚀的条件下，溶液中必定有易于接受电子的物质，它在阴极上接受电子，起消除阴极极化的作用。此种作用常称为去极化，起去极化作用的物质称为去极化剂。例如，当水溶液的pH值低时，水中H^+浓度大，此时H^+就是去极化剂，它的去极化作用如下反应式所示：

$$2H^+ + 2e \rightarrow 2H \rightarrow H_2$$

这种H^+充当去极化剂发生的金属腐蚀过程，称为氢去极化腐蚀。当水中有溶解氧（O_2）时，水中O_2可以成为去极化剂，氧的去极化作用为：

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$$

这种水中溶解氧（O_2）充当去极化剂，发生的金属腐蚀过程称为氧的去极化腐蚀。

（七）保护膜

保护膜是指那些具有抑制腐蚀作用的膜。通常此膜为腐蚀产物，它能将金属与周围介质隔离开来，使腐蚀速度降低，有时甚至可以保护金属不遭受进一步腐蚀。并不是所有的腐蚀产物膜都能起到良好的保护作用，腐蚀产物必须具备下列性质才能起到保护作用。

1. 必须是致密的，即没有微孔，腐蚀介质不能透过；
2. 能将整个金属表面全部完整地遮盖住；
3. 不易从金属上脱落。

（八）金属腐蚀速度的表示

金属的腐蚀速度一般有两种表示方法。

1. 腐蚀质量表示法

金属的腐蚀速度可以用样品腐蚀后质量的减少来评定。即单位时间内，在单位面积上腐蚀掉的金属质量。通常以$g/m^2 \cdot h$为单位，可用下式计算：

$$V=\frac{m_1-m_2}{St}$$

式中 V —— 由样品重量减少求得的腐蚀速度，$g/m^2 \cdot h$；

m_1 —— 原样品的质量，g；

m_2 —— 样品腐蚀后的质量，g；

S —— 原样品的表面积，m^2；

t —— 腐蚀时间，h。

2. 腐蚀深度表示法

金属的腐蚀速度可用单位时间内腐蚀的深度来表示。通常以 mm/a 为单位。这种方法主要用来比较各种介质的浸蚀性。因为当两种金属密度不同时，按质量计算若其腐蚀速度相等，它们的腐蚀深度显然是不等的。密度大的金属，其腐蚀深度要浅一些。因此，为了表示腐蚀的危害性，用腐蚀深度来评定腐蚀速度更为适当。它可以根据上式计算的 V_w 按下式换算。

式中 V_h —— 按腐蚀深度表示的腐蚀速度，mm/a；

$$v_h=\frac{v_w}{\rho}\times\frac{24\times365}{1\,000}=8.76\frac{v_w}{\rho}$$

ρ —— 金属的密度，g/cm^3；

$24\times365\cdot1\,000$ —— 单位换算因素。

例 4-1 某钢铁材料制成的试片经预处理后称得其重量为 10.535 5 g，该试片浸入某使用介质 1 小时后，取出并经清除表面附着的腐蚀产物和清洗干燥后，称出其重量为 10.528 3 g，试计算 V_w 和 V_h。（该试片的尺寸为 30 mm×15 mm×3 mm，该钢铁材料的密度为 7.8 g/cm^3）。

解：已知 $m_1=10.535\,5$ g，$m_2=10.528\,3$ g，$t=1$ 小时

$$S=(30\times15+15\times3+30\times3)\times2=1170\times10^{-6}m^2$$

$$V_w = (m_1 - m_2) / St$$
$$= (10.535\ 5 - 10.528\ 3) \times 1\ 170 \times 10^{-4} \times 1$$
$$= 6.151\ g/m^2 \cdot h$$
$$V_a = 8.76\ V_w/\rho = 8.76 \times 6.151/7.8 = 6.91\ mm/a$$

第二节　影响电化学腐蚀的因素及防止方法

在锅炉给水系统中发生的腐蚀都属于电化学腐蚀，所以我们重点介绍有关电化学腐蚀的知识。

一、影响电化学腐蚀的因素

影响电化学腐蚀的因素主要包括金属本身的内在因素和周围介质的外在因素。内因主要表现在金属的种类、结构、金属中含有的杂质及存在其内部的应力，一但设备制好后，内因就确定了；外因主要表现在水中的含盐量、溶解氧量、pH值、温度与水的流速等，外因成为影响金属腐蚀的主要因素，我们对其进行重点讨论。

（一）溶解氧量

氧是一种去极化剂，会引起金属的腐蚀。在一般条件下，氧的浓度越大，金属的腐蚀越严重。但在某种特定条件下，金属受溶解氧腐蚀的结果会在其表面产生保护膜，从而减缓腐蚀速度。此时，水中溶解氧的浓度越大，产生保护膜的可能性也就越大，所以，会使腐蚀减弱。

（二）pH值

水的pH值对金属的腐蚀产生极大的影响。pH值低就是水中H^+离子浓度大，此时H^+离子充当去极化剂，产生的腐蚀称为氢去极化腐蚀。当水中溶解氧引起金属腐蚀时，pH值

的改变对腐蚀产生的影响，可用实验所得到的结果（如图 4-3）来说明。

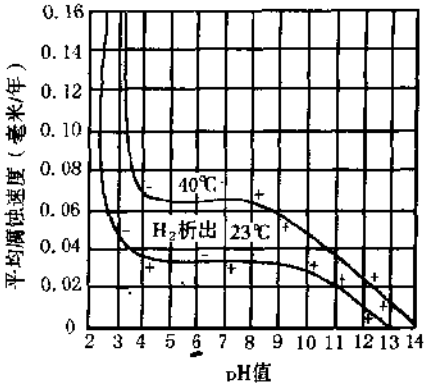


图 4-3　pH 值和平均腐蚀速度的关系

1. 当 pH 值很低时，也就是在含有氧的酸性溶液中，pH 值越低，金属腐蚀速度越大。这是因为在低 pH 值时，铁的腐蚀主要是由于 H^+ 离子的去极化作用而引起的。

2. 当 pH 值在中性点附近时，曲线成水平直线状，即腐蚀速度受 pH 值的变化很小，这是因为此时发生的主要是氧的去极化腐蚀，水中溶解氧的扩散速度决定了金属的腐蚀速度，而与 pH 值的关系不大。

3. 当 pH 值较高时，即 pH 大于 8 以后，随着 pH 值的增大，腐蚀速度降低，这时因为 OH^- 离子浓度增高时，在铁的表面形成保护膜。

（三）温度

一般情况下，在密闭系统中，温度越高，腐蚀速度越快。这是因为，温度升高时，各种物质在水中的扩散速度加快和

电解质水溶液的电阻降低，这些都会加速腐蚀电池阴、阳两极的电极过程，使腐蚀速度加快。如果钢铁的腐蚀过程是在开口体系中发生，那么温度升高到一定值时，腐蚀速度会下降。这是因为温升会使气体在水中的溶解度降低。当温度到达水的沸点时，由于气体在水中的溶解度为零，就不再有溶解气体的腐蚀。因此，在这系统中，温度开始上升时，腐蚀速度加快，当温度高于70℃时，腐蚀速度急剧下降，如图4-4所示。

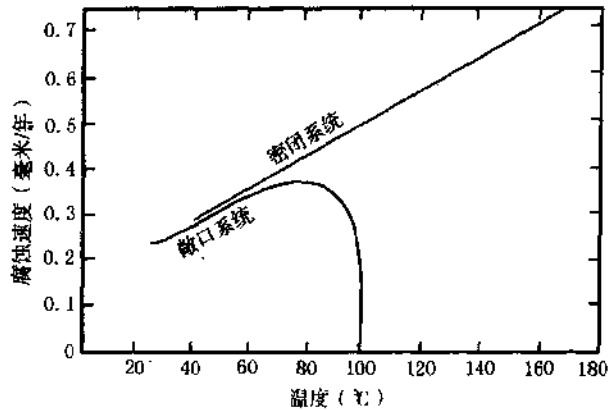


图 1-1　温度对钢在水中腐蚀速度的影响

（四）水中盐类的含盐量和成分

一般来说，水的含盐量越高，腐蚀速度越快。因为水的含盐量越高，水的电阻就越小，腐蚀电池的电流就越大。

但当水中含有CO_3^{2-}和PO_4^{3-}时，就会在铁的阳极区生成难溶的碳酸铁和磷酸铁保护膜，从而降低铁的腐蚀速度。如果水中含有Cl^-时，由于Cl^-离子容易被金属表面所吸附，并

置换氧化膜中的氧，形成可溶性氯化物，所以能破坏氧化物保护膜，加速金属的腐蚀过程。

在一定的条件下，氯化镁能够在锅水中水解形成与铁起作用的盐酸。此时形成的氯化亚铁再与氢氧化镁相互反应重新出现氯化镁：

$$MgCl_2+2H_2O=Mg(OH)_2\downarrow+2HCl$$

$$Fe+2HCl=FeCl_2+H_2\uparrow$$

$$FeCl_2+Mg(OH)_2=Fe(OH)_2+MgCl_2$$

所以腐蚀不断进行。

（五）水的流速

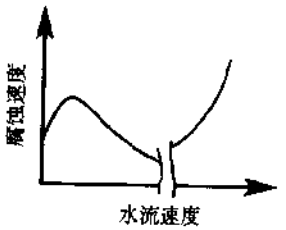


图 4-5　水的流速与腐蚀速度的关系

一般说来，水流速度越大，水中各种物质扩散速度也越快，从而使腐蚀速度加快。

在空气中氧进入水溶液而引起腐蚀的敞口式设备中，当水的流速达到一定数值时，多量的氧会使金属表面形成保护膜。所以，腐蚀速度减慢；但当水的流速很大时，由于水流的机械冲刷作用，保护膜遭到破坏，腐蚀速度又会增高，见图 4-5。

（六）热负荷

热负荷越高，保护膜越容易受到破坏，即加快了金属的腐蚀速度。其主要原因是在高热负荷下，保护膜容易被破坏，这一方面是由于热应力的影响；另一方面，也是由于金属表面上生成的蒸汽泡对膜的机械作用。此外，还发现随着热负荷的增高，铁的电位有降低的现象。

二、防止电化学腐蚀的方法

金属的电化学腐蚀是由于金属和周围介质接触时形成的腐蚀电池引起的。为了使金属不受腐蚀，主要办法是设法消除产生腐蚀电池的各种条件。大体上说，这可从金属设备的材料选择、提高金属材料的耐蚀性、改善金属材料的表面状态和减少金属材料接触的周围介质的浸蚀性等方面着手。

（一）金属材料的合理选用

金属材料本身的耐蚀性，主要与金属的化学成分、金相组织、内部应力及表面状态有关，还与金属设备的合理设计与制造有关。从防止金属腐蚀的角度看，无疑应选用耐蚀性强的材料，但是金属材料的耐蚀性能是与它所接触的介质有密切关系的。现在为止，还没有找到一种对一切介质都具有耐蚀性的金属材料，所以应根据金属周围介质的性质来选用金属材料。在工业实践中，选用金属材料时，除了应考虑它的耐蚀性外，还要考虑它的机械强度、加工特性和材料价格等方面的因素。

（二）水质调节

同金属相接触的介质，对金属材料的腐蚀的影响，在某些情况下是可以改变的，也就是说，通过改变介质的某些特性，可以减缓或消除介质对金属的腐蚀作用。例如，锅炉给水的除氧处理，就是为除掉锅炉给水对金属的腐蚀。又例如，在锅炉化学清洗时，在除垢用的酸液中加入少量的缓蚀剂等药品，就可以大大减少酸液对锅炉钢材的腐蚀。

对于已经建成投入使用的锅炉设备及其水汽系统等金属构件，设备和系统的金属材料已经确定了。主要是从水处理和水质调节的角度，也就是从介质处理的角度，来讨论如何减少或防止锅炉在热力系统中金属的腐蚀。

（三）形成表面保护膜

金属腐蚀产物有时覆盖在金属表面上，形成一层膜。这种膜对腐蚀过程的影响很大，因为它能把金属与周围介质隔离开来，使腐蚀速度降低，有时甚至可以保护金属不遭受进一步腐蚀。但是，并不是所有的腐蚀产物膜都可以起到良好的保护作用。通常，金属表面是否形成良好的保护膜，是影响锅炉材料在使用介质中耐蚀性的一个重要因素。

（四）特殊的保护方法

在一些特殊场合，可以采用特殊的保护方法。如电化学保护技术中的阴极保护方法可用于防止或减缓凝气器铜管的腐蚀。

第三节　应力腐蚀

应力腐蚀是金属材料在应力和腐蚀介质共同作用下产生的腐蚀。从广义上说，应力腐蚀包括应力腐蚀破裂和腐蚀疲劳。它是一种危险的腐蚀形式，常常引起设备的突然断裂、爆炸，造成人身和财产的巨大损失。所以，应力腐蚀引起了广大腐蚀工作者的重视。但是，由于应力腐蚀是一个十分复杂的问题，它的破坏机理尚未完全弄清楚，还有待今后进一步研究。

锅炉等热力设备发生的应力腐蚀主要有：应力腐蚀破裂、碱脆、氢脆和腐蚀疲劳。

一、应力腐蚀破裂

金属材料的应力腐蚀破裂，是指金属在拉应力和特定的腐蚀介质共同作用下所产生的破裂。应力腐蚀破裂已成为电力、化工、石油、核能等工业部门设备的一种重要腐蚀形式。

应力腐蚀破裂的特点是：大部分表面实际上未遭破坏，只有一部分细裂纹穿透金属和合金内部。应力腐蚀破裂能在常用的设计应力范围之内发生，因此后果严重。

（一）应力腐蚀破裂发生的条件

1. 力学条件

应力腐蚀破裂只有在拉应力作用下才会发生，而压应力是不会产生的，它反而可以减轻甚至抑制应力腐蚀破裂的出现。拉应力的来源主要有：金属部件在制造和安装过程中产生的残余应力；设备运行时产生的工作应力；温度变化产生的热应力；因生成的腐蚀产物体积大于所消耗的金属体积而产生的组织应力。

2. 材料条件

只有当金属材料在所处的介质中对应力腐蚀破裂敏感时，才会产生应力腐蚀破裂。金属材料敏感性的大小决定于它的成分和组成。成分的微小变化往往引起敏感性的显著变化，一般认为纯金属不会产生应力腐蚀破裂，但近来发现，99.99%的高纯铁及99.99%的高纯铜也会发生应力腐蚀破裂。合金组织的变化，包括晶粒大小的改变、金相组织中缺陷的存在等，它们都直接影响金属材料对应力腐蚀破裂的敏感性。在所处介质中不敏感的金属材料，即使受应力的作用也不会发生应力腐蚀破裂。

3. 环境条件

一定的金属材料只有在特定的介质环境中才会发生应力腐蚀破裂，其中起重要作用的是某些特定的阴离子、络离子。如奥氏体不锈钢在溶液中，只有几mg/L的氯离子就能引起应力腐蚀破裂。

合金发生应力腐蚀破裂时，其均匀腐蚀往往是很小的。如

用低碳钢的锅煮氯化钠时，可以发生严重的均匀腐蚀，但不发生应力腐蚀破裂；而用来煮硝酸钠时，则发生严重的应力腐蚀破裂。煮锅开裂成碎裂块后，却未发生锈蚀。在一般情况下，合金的均匀腐蚀率超过 0.125～0.25 mm/a，就很少发生应力腐蚀破裂。

（二）应力腐蚀破裂的发展过程

应力腐蚀破裂的发展过程可以分为破裂的形成、扩展、断裂三个阶段：

1. 裂纹的形成　形成期的长短取决于合金的性质、环境特性和应力大小，一般在材料使用以后两、三个月到一年期间发生，短的仅几分钟，长的可达数年甚至更长。腐蚀对裂纹的最初形成起着主要作用，常常可以看到，应力腐蚀的裂纹是从蚀孔底部开始的。

2. 裂纹的扩展　在裂纹的前沿存在着拉应力，而拉应力的作用可撕裂保护膜，使裂纹端部保护膜受到破坏和不能修复，裂纹得以继续扩展。

3. 断裂　裂纹扩展时，金属受力的截面减小，单位截面上承受的拉应力增大，直至断裂。

（三）应力腐蚀破裂的形态特征

金属应力腐蚀破裂为脆性断裂。断口的宏观特征是，裂纹源及裂纹扩展区因介质的腐蚀作用而呈黑色或灰黑色，突然脆断区的断口常有放射花样或人字纹。断口的微观特征比较复杂，它与合金成分、应力状态、金相结构和介质条件有关。破裂的形态有沿晶、穿晶和混合几种。

（四）应力腐蚀破裂的影响因素

影响应力腐蚀破裂的主要因素有：合金成分及有关的冶金因素、力学因素和环境因素。

合金成分及有关的冶金因素的影响主要表现在合金成分对应力腐蚀破裂的敏感性影响相当大。许多元素是有害的，如氮、磷、铋等会降低合金抗腐蚀破裂的能力。但硅、镍等加入合金后，可以提高其抗应力腐蚀破裂的能力。

力学因素的影响主要表现在应力的改变对破裂时间的影响。一般当应力增大时，破裂时间缩短。在不同的水平下进行应力腐蚀实验，即测试材料在每一应力水平下的断裂时间，可以得到应力腐蚀破裂的临界值。当应力低于这个数值时，材料不会发生应力腐蚀破裂。当然，临界应力值与温度、合金成分和环境组分有关。

环境因素的影响主要表现在环境的温度、成分、浓度和pH值等影响合金对应力腐蚀破裂的敏感性。在一般情况下，环境温度愈高，合金愈容易发生应力腐蚀破裂；环境的成分直接影响合金应力腐蚀破裂的敏感性，应力腐蚀破裂发生在各种水溶液中也发生在某些液态金属、熔盐、高温气体和非水有机液中；环境的pH值对应力腐蚀破裂有重要影响。酸性溶液对低碳钢的硝脆起加速作用，因此，凡是水溶液呈酸性的硝酸盐类都能促进硝脆。值得注意的是，在研究pH值对应力腐蚀破裂影响的时候，不仅要注意整体溶液的pH值，而且要注意处于裂纹尖端溶液的pH值。因为，裂纹尖端溶液的pH值与整体溶液的pH值不同，一般小2～3个单位。

二、锅炉的碱脆

碱脆是指碳钢在NaOH水溶液中产生的应力腐蚀破裂。它是在浓碱和拉应力联合作用下产生的，受腐蚀碳钢产生裂纹，本身不变形，但发生脆性断裂。所以，碳钢的这种应力腐蚀破裂称为碱脆，又称为苛性脆化。大多数蒸汽锅炉的水冷壁和联箱是用低碳钢制造的，锅炉运行时，如果在水冷壁

和联箱的局部位置出现游离的浓碱，又受到拉应力的作用，就会产生碱脆。

（一）锅炉碱脆的特点

锅炉碱脆是应力腐蚀破裂的一种，它具有应力腐蚀破裂的一般特点；同时，它是碳钢在锅炉运行的条件下发生的，所以，它又有某些特点。一方面碱脆经常出现在铆接锅炉的铆接处和胀管锅炉的胀接处；另一方面在破裂的部位，钢板不发生塑性变形，因此碱脆与过热出现的塑性变形有区别。裂纹附近的金属保持原有的机械性能，如强度、塑性、屈服点等都不发生变化；裂纹断口处常有黑色的Fe_3O_4，这是和机械断裂不同的，机械断裂的断口有金属光泽。

（二）锅炉碱脆产生的条件

锅炉碱脆产生的条件是：锅水中含有游离的NaOH，锅水产生局部浓缩；受拉应力的作用。上述三个条件缺任何一个都不会产生碱脆。

通常，锅炉材料大多是碳钢，而碳钢在一定介质中对应力腐蚀破裂是敏感的，所以，产生应力腐蚀破裂的第一个条件是具备的；如果锅炉补给水的碳酸盐碱度过高，水处理不当，使锅水产生较高的游离NaOH，锅水具有明显的侵蚀性，这样，特定介质这个条件也是具备的；再加上锅炉受到拉应力作用，就会使锅炉遭受应力腐蚀破裂。

（三）锅炉碱脆的影响因素

影响锅炉碱脆的因素为：碳钢的成分、金相组织、热处理、锅水成分、应力大小等，现分别讨论如下。

1. 碳钢成分　碳钢的含碳量对碱脆有重要影响。随碳含量的下降，碱脆敏感性下降。

2. 热处理的影响　热处理可降低钢中的内应力，使钢具

有合适的组织，降低钢对碱脆的敏感性。

3. 锅水成分的影响　锅水对锅炉碱脆的影响有两种情况，一种是锅水所含的成分使钢的电位离开碱脆的敏感电位，那么，它就能抑制碱脆。另一种是锅水某一物质使钢的电位移至碱脆的敏感电位范围，那它就促进碱脆。如在锅水中加入 $NaNO_3$，可以抑制碱脆；加入铅的氧化物，能促进碱脆。

（四）锅炉碱脆的危害性

锅炉碱脆是一种十分危险的腐蚀形式，对锅炉的安全运行和操作人员的安全造成严重的威胁。其危害性主要表现在：

1. 裂纹是由锅炉内部的接触面向外发展的，初始的裂纹肉眼不易发现；当肉眼发现时，锅炉已处于临近爆炸或发生爆炸的危险。

2. 裂纹的发展速度不是与时间成一般线性关系的，而是加速发展。所以，常常不到检修的时候就已经造成严重事故。

3. 管子发生裂纹后，修复工作困难，裂纹不能补焊，而必须割除或换新的钢管或钢板。

（五）锅炉碱脆的防止方法

防止锅炉产生碱脆的方法就是消除腐蚀产生的条件。主要表现为两个方面：一方面是降低锅炉部件所受的拉应力，即从改变锅炉部件的连接方式、改善锅炉的结构和安装方法和保持锅炉良好的运行状况等三个方面来实现。另一方面是消除锅水的侵蚀性，即保持相对碱度小于 0.2。通常采用的措施是控制给水碱度或降低锅水 NaOH 含量。

三、锅炉的氢脆

氢脆是氢扩散到金属内部使金属产生脆性断裂的现象。氢脆产生的裂纹，在断口上看往往是灰色的，基体上显出白色的亮区。氢脆裂纹很少分支，几乎是单方向的裂纹扩展。氢

脆会使设备发生严重损坏，由于这种损坏往往没有先兆，不易引起人们警觉，所以，一但发生，常常引起灾难性事故。

氢脆与应力腐蚀破裂的区别：

氢脆不属于应力腐蚀破裂，其主要区别是：应力腐蚀破裂是金属阳极产生的破裂，氢脆是由于阴离子吸氢造成的脆性损坏。因而，可以用外加电流进行极化的方法来区别应力腐蚀破裂与氢脆。在应力的作用下，外加电流阳极极化能加速破裂的为应力腐蚀破裂，外加电流阴极极化能加速破裂的为氢脆。

（一）氢脆产生的部位

锅炉腐蚀时，如果阴极过程为氢去极化，那就有氢脆的危险。如锅炉运行时，凝结水中漏入海水，导致锅水 pH 值下降，水冷壁管可能产生氢脆、出现裂纹和脆性断裂，有的部位还出现脱碳现象。锅炉进行酸洗时，在未清除的垢下，也有可能产生氢脆。

（二）氢脆的防止方法

防止氢脆产生的主要方法是：改善水质，减少金属的腐蚀，使阴极产生的氢量下降；在金属材料中加入某些氢扩散率很低的合金元素，减少氢脆的敏感性。

四、锅炉的腐蚀疲劳

金属在腐蚀介质和交变应力（方向变换的应力或周期应力）同时作用下产生的破坏称为腐蚀疲劳。没有腐蚀介质作用，单纯由于交变应力作用使金属发生的破坏称为机械疲劳。

（一）腐蚀疲劳与应力腐蚀破裂的区别

金属的腐蚀疲劳与金属的应力腐蚀破裂所产生的破坏，有许多相似之处，常常难以区分，但仔细分析还是容易区分的。它们之间的区别是：

1. 从应力条件看，应力腐蚀破裂是在拉应力下产生的，而腐蚀疲劳是在交变应力下产生的。

2. 从介质条件看，应力腐蚀破裂是在特定的介质中才会发生，而腐蚀疲劳的产生不需要特定的介质。

3. 从金属条件看，应力腐蚀破裂一般在合金中产生，而腐蚀疲劳不仅在合金中产生，而且在纯金属中也产生。

4. 从裂纹特点看，应力腐蚀破裂有主裂纹，又有分支裂纹，有沿晶、穿晶或混合形式的裂纹，而腐蚀疲劳有多条裂纹，一般很少分支或分支不明显，多是穿晶裂纹，断口常有贝纹。

（二）腐蚀疲劳产生的部位

锅炉腐蚀疲劳产生的部位是：锅炉的集汽联箱，即联箱的排水孔处。其原因可能是：管板连接不合理，为直角连接，使蒸汽中的冷凝水和热金属周期接触，产生交变应力；或安装不合理，使冷凝水集中于底部，不能排出，造成腐蚀疲劳的条件。

锅炉启动频繁，启动或停用使锅炉水中含氧量较高，造成锅炉设备的点蚀，这些点蚀坑在交变应力的作用下就会变为疲劳源，产生腐蚀疲劳。

（三）腐蚀疲劳的防止方法

防止腐蚀疲劳的方法主要有：降低交变应力。如锅炉的启、停次数不要太频繁，锅炉的负荷不要波动太大，锅炉结构和安装要合理，避免产生交变应力；降低介质的腐蚀性，减少锅水和蒸汽中的 Cl^-、S^{2-} 等腐蚀性成分的含量；做好停用锅炉的保护，避免金属表面产生点蚀。

第四节　锅炉给水系统金属的腐蚀

锅炉给水系统金属的腐蚀主要是指给水中溶解氧及溶解二氧化碳的腐蚀。这是因为：虽然锅炉给水系统中流动着的水较干净，但往往溶有若干氧和二氧化碳，这二种气体是引起金属腐蚀的主要原因。又因给水系统中的设备和管道是由钢铁制成，所以我们主要讨论钢铁的腐蚀。

一、溶解氧腐蚀

锅炉运行时，氧腐蚀通常发生在给水管道、省煤器、补给水管等设备中。

（一）原理

铁受水中溶解氧的腐蚀是一种电化学腐蚀，铁和氧形成两个电极，组成腐蚀电池，铁的电极电位总是比氧的电极电位低，所以在铁氧腐蚀电池中，铁是阳极，遭到腐蚀；氧作为去极化剂发生还原反应。反应式如下：

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e \quad (氧化反应)$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^- \quad (还原反应)$$

上述反应所产生的腐蚀称为氧去极化腐蚀，或简称氧腐蚀。

铁受到溶解氧腐蚀后产生 Fe^{2+}，它在水中进行的二次反应为：

$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$$

$$4Fe(OH)_2 + 2H_2O + O_2 \rightarrow 4Fe(OH)_3$$

$$Fe(OH)_2 + 2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2O$$

因生成的 $Fe(OH)_2$ 不稳定，容易进一步发生反应，最终的产物是 Fe_3O_4。

（二）腐蚀特征

当钢铁受到水中溶解氧腐蚀时，常常在其表面形成许多小型鼓包，其直径自 1 mm 至 20～30 mm 不等，这种腐蚀称为溃疡腐蚀，如图 4-6 所示。



图 4-6　氧腐蚀电池示意图

由于腐蚀产物是由不同化合物组成，鼓包表面的颜色由黄褐色到砖红色不等，次层是黑色粉末状物，这些都是腐蚀产物。当将这些腐蚀产物清除后，便会出现因腐蚀而造成的陷坑。

氧腐蚀的推动力是氧的浓度，即腐蚀坑内外氧浓度不同形成的浓差电池。在腐蚀坑底部，由于受腐蚀产物的阻挡，氧难以到达金属表面，加之腐蚀产物中低价铁对氧的消耗，使坑底金属表面处氧的浓度低于坑外金属表面的氧浓度。缺氧的腐蚀坑内成为阳极区，富氧的坑外钢铁表面电位高，成为阴极区。腐蚀坑内氢氧根消耗，水的 pH 值降低，形成局部的酸性微区，该处氢离子浓度不同于整体溶液的 pH，也将产生局部地区的酸腐蚀。

（二）氧腐蚀的部位

在给水系统中发生氧腐蚀的部位，决定于水中溶解氧的含量和设备的运行条件。一般氧腐蚀多产生于开口的水箱、给水管路、省煤器等处。当给水中氧的含量很高时，也能对炉管、过热器和蒸汽管路产生腐蚀。

二、游离二氧化碳的腐蚀

（一）原理

从腐蚀电池的观点来说，二氧化碳腐蚀就是水中含有酸性物质而引起的氢去极化腐蚀。此时，溶液中：

$$CO_2+H_2O \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$$

阴极　$2H^+ + 2e \rightarrow 2H \rightarrow H_2$

阳极　$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$

CO_2 溶于水虽然只显弱酸性，但当它溶在很纯的水中时，还是会显著地降低其 pH 值。如当每升纯水中溶有 1 mgCO_2 时，水的 pH 值便可由 7.0 降低到 5.5 左右。值的注意的是，弱酸的腐蚀性不能单凭 pH 值来衡量，因为弱酸只有一部分电离，所以随着腐蚀的进行，消耗掉的氢离子会被弱酸的继续电离所补充，因此，pH 值就会维持在一个较低的范围内，直至所有的弱酸电离完毕。

（二）腐蚀特征

钢材受游离 CO_2 腐蚀而产生的腐蚀产物都是易溶的，在金属表面不易形成保护膜，所以其腐蚀特征是金属均匀变薄。这种腐蚀虽然不一定会很快引起金属的严重损伤，但由于大量铁的腐蚀产物带入锅内，往往会引起锅内结垢和腐蚀等许多问题。

（三）腐蚀部位

工业锅炉的 CO_2 腐蚀主要来源于补给水中。补给水中含有碳酸化合物如 HCO_3^-、还有少量 CO_2 及 CO_3^{2-}，这些碳酸化合物，进入给水系统后，有一部分首先被除氧器除去。在除氧器中，按理应将游离的二氧化碳全部除去，但实际运行中做不到，时常有少量游离二氧化碳残存；HCO_3^- 可以一部分或全部分解，所以，除氧器以后给水中含有的碳酸化合物主要是 CO_3^{2-} 和 HCO_3^-，它们进入锅炉后会全部分解，放出 CO_2。

$$2HCO_3^- \rightarrow CO_2\uparrow + H_2O + CO_3^{2-}$$

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightarrow CO_2\uparrow + 2OH^-$$

对于用软化水作为补给水的锅炉，在除氧器以后的给水管道中，一般没有游离 CO_2 的腐蚀，因为化学软化水有足够的碱度，水质具有缓冲性，因此给水通过除氧器后的 pH 值，还不至于降得很低。至于对蒸馏水、H-Na 离子交换水，特别是用化学除盐水作为补给水时，由于水中残留有少量游离 CO_2 就会使 pH 值低于 7，如有的厂甚至会达到 6 左右，因此，在除氧器后的设备中也会发生游离 CO_2 腐蚀。

三、同时有氧和二氧化碳的腐蚀

在给水系统中，若同时含有 O_2 和 CO_2 时，会显著加速钢的腐蚀。这是因为 O_2 的电极电位高，易形成阴极，侵蚀性强；CO_2 使水呈微酸性，破坏保护膜。这种腐蚀特征往往是金属表面没有腐蚀产物，而是随着 O_2 含量的多少，呈或大或小的溃疡状态，且腐蚀速度很快。

在回水系统和热网水系统中，都有可能发生 O_2 和 CO_2 同时存在的腐蚀。对于给水泵，因其是除氧器后的第一个设备，所以当除氧不彻底时，更容易发生这类腐蚀，因为在这里还具备两个促进腐蚀的条件：温度高、轴轮的快速转动使保护膜不易形成。

在用除盐水作为补给水时，由于给水的碱度低、缓冲性小，所以一旦有 O_2 和 CO_2 进入给水中，给水泵就会发生这种腐蚀。此时，在给水泵的叶轮和导轮上均会发生腐蚀，一般腐蚀是由泵的低级部分至高级部分逐渐增加的。

类似的腐蚀也会发生在给水是含氧的酸性水的情况下。例如，当水的离子交换设备和除氧器控制不好，以致有时给水呈酸性且含有氧时，腐蚀就非常严重。

第五节　锅炉汽水系统金属的腐蚀

锅炉运行时，锅内水汽的温度和压力比较高或很高，炉管管壁担负着很大的传热任务，设备的各部分常受到很大的应力，而且由于给水中杂质在锅炉内发生浓缩和析出的过程，在锅内常集积有沉积物，这些因素都会促进腐蚀，并使腐蚀问题复杂化。

如果锅炉汽水系统发生了较严重的腐蚀，那么由于锅内高温高压的作用，就容易导致锅管破裂。所以防止锅炉汽水系统的腐蚀，是一个重要的问题。

一、氧腐蚀

在正常条件下，锅内汽、水中溶有的氧量微小，并且往往在省煤器中就消耗完了，所以，锅内一般都不会发生氧腐蚀。但在下列特定条件时有可能发生氧腐蚀。

1. 除氧器工作不正常。在实际运行中，如除氧器工作不正常，有可能使给水中的溶解氧带入锅炉内。首先造成省煤器端口的腐蚀，随着其含氧量的增大，腐蚀可能延深到省煤器的中部或末部，直至锅炉的下降管也可能遭到腐蚀。

2. 锅炉在基建和停用期间，如没有采取适当的保护措施，大气就会进入锅炉，由于大气中含有氧和水分，就会使其发生氧腐蚀。而且，锅炉停用时发生的氧腐蚀，常常在整个水、汽系统内都有，特别容易发生在积水放不掉的部分，这和运行中发生的氧腐蚀常常局限于某些部位不同。

二、沉积物下的腐蚀

当锅炉表面附着水垢或水渣时，在其下面所发生的腐蚀，称为沉积物下的腐蚀。在正常运行条件下，锅炉金属表面上

常覆盖着一层 Fe_3O_4 膜，其反应为：

$$3Fe+4H_2O \xrightarrow{约>300℃} Fe_3O_4+4H_2$$

这样形成的 Fe_3O_4 膜是致密的，具有良好的保护性能。但是如果 Fe_3O_4 膜被破坏，那么金属表面就会暴露在高温的锅水中，极容易受到腐蚀。促使 Fe_3O_4 膜破坏的一个重要因素，是锅炉锅水的 pH 值不合适。

当炉水的 pH 值低于 8 或大于 13 时，保护膜都因溶解而遭到破坏，反应如下：

锅水 pH<8 时：

$$Fe_3O_4+8H^+ \longrightarrow 2Fe^{3+}+Fe^{2+}+4H_2O$$

锅水 pH>13 时：

$$Fe_3O_4+4NaOH \longrightarrow 2NaFeO_2+Na_2FeO_2+2H_2O$$

当 pH 值低于 8 时，腐蚀加快的原因是由于 H^+ 起了去极化的作用，而且此时反应产物都是可溶性的，不易形成保护膜。当 pH 值高于 13 时，腐蚀加快的原因是金属表面上的 Fe_3O_4 膜因溶于溶液中遭到破坏而引起的。

在一般的运行条件下，低压锅炉锅水的 pH 值保持在 10-12 之间，锅炉金属表面的保护膜是稳定的，不会发生腐蚀。

但当金属表面有沉积物时，情况就会发生变化。首先，由于沉积物的传热性很差，使得沉积物下的金属管壁的温度升高，因而渗透到沉积物下面的锅水会发生急剧蒸浓的作用。浓缩的锅水由于沉积物的阻碍，不易和处于炉管中部的锅水混均，其结果是沉积物下锅水中各种杂质浓度变得更高。在锅水高度浓缩的条件下，其水质会与浓缩前完全不同，沉积物下浓溶液会具有很强的侵蚀性，致使锅炉金属遭到腐蚀。

（一）碱性腐蚀

碱性腐蚀是指当锅水中有游离的 NaOH，并在沉积物下会因锅水浓缩而形成很高浓度的 OH^-，使 pH 值增加而产生的腐蚀。其反应示为：

$$Fe+2NaOH=Na_2FeO_2+H_2$$

碱性腐蚀大都发生在锅炉的受热面，外形呈皿状腐蚀坑，小的有 5×(10～20)mm²，大的有(20～40)mm²×(40～100)mm²。坑内的腐蚀产物主要成分为磁性氧化铁，呈黑色，表面有一层氧化铁。在腐蚀产物中夹带有水垢或盐类的浓缩物。

碱性腐蚀大都发生在以单纯钠离子交换为补给水的情况。因为当锅水中有 $NaHCO_3$ 和 Na_2CO_3 时，它们会在锅炉内分解，产生游离的 NaOH。如果锅水中有 $Ca(HCO_3)_2$ 时，会与 Na_3PO_4 反应：

$$3Ca(HCO_3)_2+2Na_3PO_4\rightarrow 6NaOH+6CO_2\uparrow+Ca_3(PO_4)_2\downarrow$$

也会产生 NaOH。游离的 NaOH 在沉积物下浓缩可达到相当高的浓度，而导致碱性腐蚀。

（二）酸性腐蚀

如锅水中含有杂质 $MgCl_2$ 和 $CaCl_2$，在沉积物下会发生以下反应：

$$MgCl_2+2H_2O\rightarrow Mg(OH)_2\downarrow-2HCl$$

$$CaCl_2+2H_2O\rightarrow Ca(OH)_2\downarrow+2HCl$$

反应的结果都生成 HCl，并有 $Mg(OH)_2$ 与 $Ca(OH)_2$ 沉积物生成，因此在沉积物下可积累很高的 H^+ 浓度，从而导致 H^+ 离子对金属的去极化反应，称为沉积物下的酸性腐蚀。

阳极反应：　　$Fe\rightarrow Fe^{2+}+2e$

阴极反应：　　$2H^++2e\rightarrow H_2$

由于阴极反应发生在沉积物下，生成的 H_2 受到沉积物的阻

得不能很快地扩散到汽水混合区域，因此促使金属管壁和沉积物之间积累多量氢。这些氢有一部分可能扩散到金属内部，和碳钢中的碳化铁发生如下反应：

$$Fe_3C+2H_2\rightarrow 3Fe+CH_4$$

因而造成碳钢脱碳，金相组织受到破坏。并且由于反应产物CH_4会在金属内部产生压力，使金属组织逐渐形成裂纹。

酸性腐蚀往往发生于大部分锅炉管壁上，而且是均匀减薄，没有明显的凹坑。而碱性腐蚀往往只发生于少数几根炉管，而且有明显的凹坑，坑内有腐蚀产物，并突起呈丘状。

防止沉积物下的腐蚀主要是防止炉管上形成沉积物，保持锅炉受热面的清洁，并且严格控制锅水的水质，消除锅水的侵蚀性。

三、水蒸气腐蚀

当过热蒸汽温度高达450℃时（此时，过热蒸汽管壁温度约500℃），蒸汽就被迫和碳钢发生反应；在450～570℃之间，它们的反应生成物为Fe_3O_4

$$3Fe+4H_2O\rightarrow Fe_3O_4+4H_2$$

当温度达到570℃以上时，反应生成物为Fe_2O_3，即：

$$Fe+H_2O\rightarrow FeO+H_2$$

$$2FeO+H_2O\rightarrow Fe_2O_3+H_2$$

这两种化学反应所引起的腐蚀都属于化学腐蚀，这一化学腐蚀过程叫水蒸气腐蚀。当产生这种腐蚀时，管壁均匀变薄，腐蚀产物常常呈粉末状或鳞片状，多半是Fe_3O_4。发生的部位一般在汽水停滞部分和蒸汽过热器中。

防止腐蚀的方法，是消除锅炉中倾斜度较小的管段，以保证正常的汽水循环；对于过热器，如温度过高，应采用特种钢材制成。

第六节　锅炉氧腐蚀的防止

运行设备的氧腐蚀，关键在于形成闭塞电池。凡是促使闭塞电池形成的因素，都会加速氧腐蚀；反之，凡是破坏闭塞电池形成的因素，都会降低氧的腐蚀速度。各种因素对氧腐蚀所起的作用，要具体分析。

一、锅炉氧腐蚀的影响因素

（一）氧的浓度

在发生氧腐蚀的条件下，氧浓度增加，一般能加速金属的腐蚀。

（二）pH 值的影响

当 pH＜4 时，腐蚀速度增加，主要是由于 H^+ 去极化加速了腐蚀反应速度；

当 pH＝4～10 时，腐蚀速度几乎不随溶液 pH 值的变化而变化，因为在这个 pH 范围内，溶解氧的浓度没有改变。

当 pH＝10～13 时，腐蚀速度下降，因为在这个 pH 值范围内，钢的表面能生成较完整的保护膜，从而抑制了氧的腐蚀。

当 pH＞13 时，由于腐蚀产物变为可溶性 $HFeO_2^-$，腐蚀速度再次上升。

（三）水的温度

在密闭系统中，当氧的浓度一定时，水温升高，阴、阳极反应速度增加，腐蚀加快。在开口系统中，由于溶解氧的影响，在80℃以下，温度升高使氧扩散速度增加起主要作用，腐蚀速度增加；在80℃以上时，氧的溶解速度下降迅速，它对腐蚀速度的影响超过了氧扩散速度增快所产生的作用，故腐

蚀速度下降。

（四）水中离子

水中不同离子对腐蚀速度的影响差别很大，通常水中的H^+、Cl^-和SO_4^{2-}对腐蚀起加速作用；水中的OH^-浓度不太大时，对腐蚀起抑制作用。溶液中由于各种离子共存，判断它们对腐蚀是起促进作用还是抑制作用，应综合分析。

（五）水的流速

在一般情况下，水的流速增加，氧的腐蚀速度加快。

二、锅炉氧腐蚀的防止

从锅炉氧腐蚀的影响因素中可以看出，氧的浓度是主要因素。要防止氧腐蚀，主要的方法是减少水中溶解氧的含量。

本节主要讨论对给水进行除氧，使给水的含氧量降低到最低水平的方法主要有热力除氧法与化学除氧法。热力除氧法是采用热力除氧器将水中溶解氧除去，它是给水除氧的主要措施。化学药剂法除氧是在给水中加入还原剂除去热力除氧后给水中残留的氧，它是给水除氧的辅助措施。

（一）热力除氧法

1. 原理

根据亨利定律，一种气体在液相中的溶解度与在气液分界面上气相中的平衡分压成正比。在敞开设备中，提高水温可使水面上蒸汽的分压增大，其它气体的分压下降，则这些气体在水中的溶解度也下降，因而不断从水中析出。水温达到沸点时，水面上水蒸气的压力和外界压力相等，其它气体的分压则为零。此时，溶解在水中的气体全部逸出。

利用亨利定律，在敞开设备中将水加热到沸点，使水沸腾，这样水中溶解的氧就会解析出来。这就是热力除氧的原

理。由于二氧化碳在水中的溶解度也同样是随水温提高而降低，因此，当水温到达沸点时，水中二氧化碳气体同样被解析出来。所以，热力法不仅可除去水中溶解氧，也能同时除去大部分溶解二氧化碳气体、氨及硫化氢等腐蚀性气体。

热力除氧过程还可以促使水中的重碳酸盐分解。因为重碳酸盐和CO_2之间存在平衡关系：$2HCO_3^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O + CO_2$，除氧过程中也把$CO_2$除去了，使反应向右方移动，即重碳酸盐分解。温度愈高，水沸腾时间愈长，加热蒸汽中游离CO_2浓度愈低；则重碳酸盐的分解愈高。

在热力除氧器中，为了使氧解析出来，除了必须将水加热至沸点以外，还需要在设备上创造必要条件使气体能顺利地从水中分离出来。因为水中溶解氧必须穿过水层和气水界面，才能自水中分离出来，所以要使解吸过程能较快地进行，就必须使水分散成小水滴，以缩短扩散路程和增大气水界面。热力除氧器，就是按照将水加热至沸点和使水流分散这两个原则设计的一种设备。

热力除氧也有它的缺点：如蒸汽耗量较多；由于给水温度提高了，影响烟气废热的利用；负荷变动时不易调整等。

2. 除氧器类型

热力除氧器的功能是把要除氧的水加热到除氧器工作压力相应的沸腾温度，使溶解于水中的氧和其它气体解析出来。

热力除氧器按其工作压力不同，可分为真空式、大气式和高压式三种。真空式除氧器的工作压力低于大气压力。大气式除氧器的工作压力稍高于大气压力，常称为低压除氧器，高压式除氧器的工作压力比较高，常称为高压除氧器。

热力除氧器按结构形式分为：淋水盘式、喷雾填料式、膜式等。

(1) 淋水盘式除氧器

淋水盘式除氧器的主要构成为除氧头和贮水箱。除氧器的除氧过程主要是在除氧头中进行的，凝结水、各种疏水和补给水，分别由上部的管道进入，经过配水盘和若干层筛状多孔盘，分散成许多股细小的水流，层层下淋。加热蒸汽从除氧头下部引入，穿过淋水层向上流动。这样，当水和蒸汽接触时就发生水的加热和除氧过程。从水中析出的氧和其它气体随着一些多余的蒸汽自上部排汽阀排走。经除氧的水流入下部贮水箱中。其结构见图 4-7

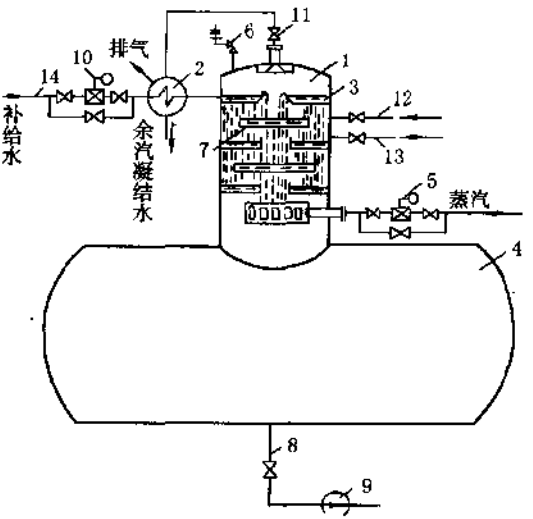


图 4-7 淋水盘式除氧器

1—除氧头；2 余气冷却器；3—多孔盘；4 贮水箱；5 蒸汽自动调节器；6— 安全门；7 —配水盘；8 降水管；9 给水泵；10—水位自动调节器；11 排气阀；12 —主凝结水管；13 高压加热器疏水管；14 补给水管

从理论上来讲，水经过除氧器后是可以将水中氧除尽的，但实际上要做到始终将氧除得很完全是困难的，特别是采用淋水盘式除氧器时，因为除氧器的运行条件并不能一直保持水中的氧扩散到蒸汽中的过程进行完毕。

为了增强除氧效果，有时在贮水箱内靠下部装一根蒸汽管，管上开孔或者加装几只喷嘴，用来送入压力较高的蒸汽，使此贮水箱内的水一直保持着沸腾的状态，这种装置称为再沸腾装置。由于采用了这种措施，使贮水箱内水温能保持着沸点，且有使蒸汽泡穿过水层的搅拌作用，所以可以做到将水中残余的气体解吸出来。再沸腾用汽量一般为除氧器加热用蒸汽的10%～20%，如果运行条件许可，也可以更大一些。

采用了再沸腾装置后，因为水在贮水箱中经过长时间的剧烈沸腾，可促进水中碳酸氢盐的分解过程，故可以减少水中碳酸化合物的总含量（通常换算成总CO_2量表示）。此外，当运行中由于某些原因造成有氧漏过除氧头时，装有再沸腾装置的贮水箱，可以使出水中含氧量仍保持较小。但设备装有再沸腾装置后，会使运行复杂化，例如易发生振动和除氧器并列运行时水位波动大。

淋水盘式除氧器对于运行工况变化的适应性较差；同时，因为除氧器中汽和水进行传热、传质过程的表面积小，因此除氧效果差。

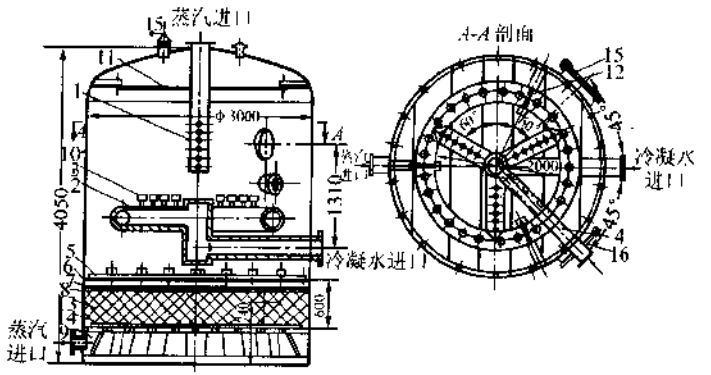
（2）喷雾式除氧器

喷雾除氧器是在将水喷成雾状的情况下进行热力除氧的一种设备。它的工作原理是当水成雾状时，有很大的表面积，非常有利于氧从水中逸出。在实际运行时，喷雾式除氧器往往不能获得良好的除氧效果，出水中含氧量一般在50～100 mg/L，这是由于水在除氧过程中，大约有90%溶解气体变成

小气泡逸出，其余10%要靠扩散作用，自水滴内部扩散到水滴表面后，才能被水蒸汽带走。当水呈雾状时，对于水中小汽泡的逸出是很有利的，因为气泡通过的水层很薄，但对于溶解气体的扩散过程却很不利，因为微小的水滴具有很大的表面张力，溶解气体不容易扩散通过小水滴的表面。为此，喷雾式热力除氧器应结合其它除氧方式，才能保持其效果良好。

(3) 喷雾填料式除氧器

喷雾填料式除氧器是一种行之有效的除氧器，其结构如图4-8所示。它的原理为将水通过喷嘴喷成雾状，在喷嘴上面设有上进气管，引入加热用蒸汽，通过蒸汽和水雾的混合，达



技术规范

工作压力：0.57 MPa；工作温度：162℃；

出力：535 t/h；进水温度：145.8℃

图4-8 喷雾填料式除氧器结构图

1—进气管；2—环形配水管；3—10 t/h喷嘴；4—软水进水管；5—淋水管；6—支承管；7—滤板；8—支承卷；9—进汽室；10—筒身；11—挡水板；12—吊攀；13—不锈钢Ω填料；14—滤网；15—弹簧安全阀；16—人孔

到水的加热和初步除氧过程。经过初步除氧的水往下流动时和填料层相接触，使水在填料表面成水膜状态，在填料层下面装有下进气管，在这里又引入蒸汽。因而，当这部分蒸汽向上流动时，和填料层中的水相遇便进行了再次除氧。

喷雾填料式除氧器中所用填料应该用不腐蚀而且不会污染水质的材料制成，主要有Ω形、圆环形和蜂窝式等多种，其中以Ω形不锈钢散填料的效果最好。

由于送入除氧器的水经喷头分散成细小的水滴而除氧效果好。通常只要加热蒸汽压力合适，汽量足够，水经喷头的雾化程度好，则在雾化区内就能较快地把水温提高到与工作压力相应的沸点，大约95%的溶解氧就可从水中移出。并且水在填料层中又被分散成极薄的水膜，使水中残留的溶解氧进一步逸去。这类除氧器的出口水溶解氧可降到10 μg/L以下。喷雾填料式除氧器的优点是：除氧效果好，当负荷与水温在很大范围内变动时，它都能适应；设备结构简单，检修方便，和现有的其它热力除氧器相比，同样出力的设备其体积小；除氧器中的水和加热蒸汽混合速度快，不易产生水击现象等。

要保持喷雾除氧器良好的除氧效果，在运行中必须注意以下两点：负荷应维持在额定值的50%以上，若负荷过低，因雾化效果差，出水质量会下降；为了适合负荷的变化，工作汽压不宜小于0.08 MPa（表压）。

3. 提高除氧器效果的措施

除氧器的除氧效果是否良好，决定于设备的结构和运行工况。除氧器的结构，主要应能使水和汽在除氧器内分布均匀，流动通畅及水汽之间有足够的接触时间。这些因素由于在设计此种设备时已经考虑到了，所以除发生异常情况外，通

常不作检查。要提高除氧器的运行效果只有从运行工况来考虑。

(1) 被除氧的水一定要加热到除氧器工作压力相应的沸点。实验表明：如果水温低于沸点1℃，出水溶氧量就会增加大约0.1 mg/L。为保证水能被加热到沸点，必须注意调节进汽量与进水量，以确保除氧器内的水保持沸腾状态。实际上用人工进行调节很难保证除氧效果始终良好，为此，在除氧器上通常应安设进汽与进水的自动调节装置。

(2) 解吸出来的气体应能通畅地排走。如果除氧器中解吸出来的氧和其它气体不能通畅地排走，则由于除氧器内蒸汽中残留的氧量较高，就会影响到水中氧扩散出去的速度，会使除氧器内蒸汽中氧分压加大，从而使水的残留含氧量增大。

排气时不可必避免的会有一些蒸汽被一起排出，如果片面强调减少热损失，关小排气阀，那么会使给水中残余氧含量增大，这是不适合的。相反，任意开大排气阀也是不必要的，因为这只能造成大量热损失，并不会使含氧量进一步降低。所以，排气阀的开度，应通过调节实验来确定。

(3) 在除氧器水箱内装沸腾装置，使水在水箱内也能始终保持沸腾状态。此种装置形式有：在水箱底部或中心线附近沿水箱纵向装一根进蒸汽管，在管上装喷嘴。

(4) 在除氧器的除氧头筒壁周围装挡水环，或在添料层上部加装挡水淋水盘，沿筒壁下泄的水与加热蒸汽充分接触而增加除氧效果。

(5) 如果补给水是补入除氧器的，应该尽可能地均匀地补入，因补给水含氧量高，水温低，如大量补入或补入量波动幅度大，均使除氧效果变差。

(6) 为使进水雾化更充分，要合理地设计和布置雾化喷嘴。

(7) 在雾化区内可加装二次蒸汽管，以使雾化区内有充足的加热汽源。

为了解掌握除氧器的运行特性，确定除氧器较佳运行条件，需对除氧器进行调整试验。包括除氧器的温度、压力、除氧器的负荷、进水温度、排气量及补给水等。

4. 除氧器的异常情况

(1) 理想运行工况与安全保证

除氧器内应装有仪表与自动装置。最基本的自动调节器应包括：压力自动调节器与水位自动调节器，以保持稳定的本体温度，防止亏水与满水。除氧器出口应装有连续测定的氧量表。

安全门是高压除氧器的安全保证，动作必须灵活并定期校验。由于除氧器承压表面大，壳体较薄，超压的允许裕度小，当超压严重时能产生灾难性的后果，故而必须使其符合标准。

(2) 除氧器压力温度异常

要使除氧器出水合格，最基本的要求是把除氧水加热到饱和温度。除氧器的加热蒸汽使用的是汽轮机抽汽。在机组负荷过低时抽汽不足可使除氧器达不到饱和温度，负荷波动过大也有一定影响。此时出水含氧量很难低于 0.1 mg/L。

在除氧器压力的允许限度内，尽量使运行压力维持得高一些（能降低出水含氧量）。除氧器虽已达到饱和温度，但是压力温度过低，出水含氧量也有可能不合格。

(3) 除氧器本身震动或水汽管路水击

除氧器超过设计出力过大时，由于其通水和通汽截面有限，能引起本体震动。进入除氧器的水温过低，瞬间流量过大，会使蒸汽在除氧器上凝结，破坏了除氧器的正常通风，也

能引起本体震动。

轻度的震动能听到沉闷的响声，较严重时可察觉到除氧器晃动，严重时还能感到构筑物颤动。由于除氧器内水汽流通被扰乱，或因温度降低自外界吸入了空气，出水含氧量将升高。

当对除氧器操作不当时，能引起管道水击，发出尖锐的"劈拍"声，有时也能影响出水含氧量的合格。

(4) 其他

除氧器结构不合理，难以保证出水含氧量合格。有一台淋水盘式除氧器出水溶氧不合格，排汽门略开大即喷水。检查后发现是因水汽流通受阻造成的。经改造后不再喷水，出水含氧量合格。

由于除氧器内温度较高，又有一定的氧和二氧化碳分压，本身很容易产生腐蚀。当除氧器失修时，淋水盘倾斜偏流，筛孔堵塞溢流，淋水盘塌落等，都能妨碍正常除氧，增加出水含氧量。

5. 调整试验

为了摸清除氧器的运行特性，制定其最优良的运行条件，必须进行除氧器的调整实验。在进行此试验以前，应做好下列准备工作：查看各种水样是否都能采取，如除氧器下部能否采取刚除过氧的水样；检查各种水流是否都有表计指示，如凝结水、补给水、蒸汽等有无流量表以及其它必要的温度计和压力表等，必要时加装取样装置和测量仪表。对所有的取样装置及测量仪表都应加以校检，例如取样器的引出管是否用耐腐蚀的不锈钢或紫铜制成，冷却效果能否符合要求，各表计的指示是否正确等。试验前，还应拟定好具体的计划和组织好人员，准备好试验用的药品和仪器。

除氧器调整试验的目的，是为了求得良好除氧效果的运行条件，对于淋水盘式除氧器，还应保证不发生水击现象。水击就是由于除氧器内水汽的流通不畅、或者因水温变动过剧，而发生的冲击现象。水击易使设备遭到损伤。

除氧器调整试验通常所要求取的运行条件是：

(1) 除氧器内的温度与压力。除氧器内的温度与压力和进汽量有关，可在额定负荷下进行试验，求取除氧器内温度和压力的允许变动范围。

(2) 负荷。在允许的温度与压力范围内，求取除氧器最大和最小允许负荷。

(3) 进水温度。在除氧器的允许温度、压力和额定负荷下，变动其进水温度，以求取最适宜的进水温度范围。

(4) 排汽量。在允许的温度与压力下，求取其不同负荷下的排汽阀开度，以寻求最适宜的排汽量。

(5) 补给水率。在允许温度、压力和额定负荷下，求取其最大的允许补给水率。

(6) 其它。此外，还可以对进水含氧量和贮水箱水位的允许值进行试验。

(二) 真空除氧

真空除氧的原理和热力除氧的原理相似，也是利用水在沸腾状态时气体的溶解度接近于零的特点，除去水中所溶解的氧和二氧化碳等气体。由于水的沸点和压力有关，在常温下可利用抽真空的方法使之呈沸腾状态，以除去所溶解的气体。当水的温度一定时，压力愈低（即真空愈高），则水中残余的氧及二氧化碳含量愈少。

真空式除氧器的结构如图 4-9 所示。水由除氧器塔上部进入，经喷头使之在全部断面上喷成雾状，再经中部填料呈

水膜下流。而由水中解吸出的氧、二氧化碳等气体由塔体顶部被抽气装置抽出体外。

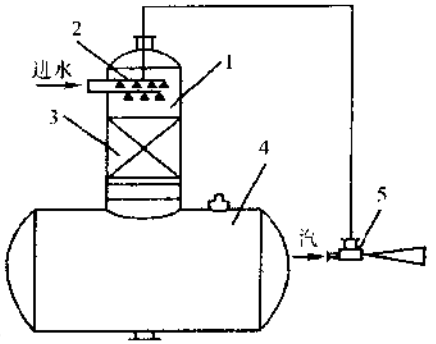


图 4-9 真空式除碳器

1 除氧塔；2 喷头；3 填料；4—贮水箱；5—喷射器

为达到良好的除氧效果，在真空式除氧器的结构上和运行中必需注意以下几点：

1. 喷头

它是除氧塔中的关键部件，其喷水细度对除氧效果影响较大。喷头的数量应与除氧器的出力相适应，喷头数量过多，雾化效果不好；喷头数量过少，则水流通过的阻力增大。现在用的喷头，每只喷水量为 0.7 h/t，压力降为 0.2 MPa。为了防止喷头被堵塞而影响喷水量，在除氧器进水管上应装过滤器。

2. 填料

填料的作用主要是加强传质，可用不锈钢Ω环，只要保证填料层有一定高度，即可获得良好的除氧效果。

3. 抽气装置

抽气装置有多种：蒸汽喷射器，水喷射器，水环式真空泵等。选用抽气装置的抽气能力应与处理水量相适应。

4. 进水温度

进水温度应比除氧器运行真空下相对应的饱和温度高3～5℃，以保证除氧效果。一般进水温度应在15℃以上。当要求深度除氧时，可用预热法提高进水温度，以降低设备的必要真空。

5. 系统严密性

整个系统应严密不漏气，管道应尽可能采用焊接，法兰间以用胶垫为好，抽气管愈短愈好。

由于真空除氧器是在低温条件下运行，具有节能的优点，因此国外应用较早。我国自六十年代开始试验研究，随着设计、调试、运行经验的累积，使这一技术日趋成熟，在锅炉水处理中的应用也日益增多。

（三）解吸除氧

使含有溶解氧的水与不含氧的气体强烈混合，以达到除氧的目的，称为解吸除氧。

解吸除氧的装置，如图4-10所示。含溶解氧的水用水泵1以0.3～0.4 MPa压力送至喷射器2，靠其抽吸作用把由反应器7来的无氧气体（N_2+CO_2）吸入，并与水混合形成乳状液。此时水中氧气即开始向气体中扩散，并经扩散器3和混合管4进入解吸器（除氧筒）5。在此进行汽水的分离，档板6用以改善分离过程，减少水汽携带。含氧气体（$N_2+CO_2+O_2$）经解吸器气空间通往反应器7，它是一根两端封死的钢管，其中装满木碳，放在温度500～600℃锅炉烟道中或其它加热设备中（如电炉等）。在反应器中气体与灼热的木碳相遇，木碳与氧作用形成CO_2，故从反应器出来的是无氧气体。上述

过程是反复进行的。除氧后的水由解吸器流入水箱8，为了减少与空气的接触面积，水箱内放有木质浮板9，几乎将整个水面盖住。气体通往反应器的管道上装有汽水分离器10，它可将气体带出的水滴分出，并经水封箱11排掉。

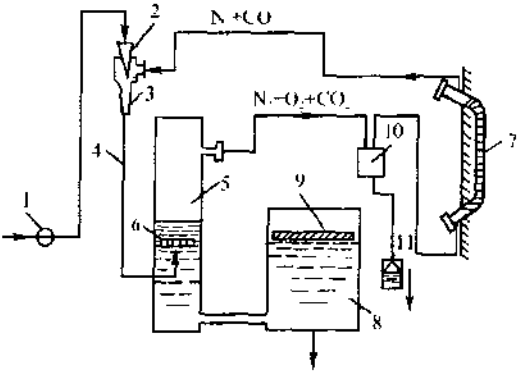


图 1-10　解吸除氧装置

1　水泵　2　喷射器材　3—扩散器　4　混合管
5—解吸器　6—挡板　7—反应器　8—水箱
9—浮板　10—气水分离器　11—水封箱

除氧过程中木碳逐渐消耗，需定期（一般3～5 d）增添一次。为便于装填木碳和排出碳灰，反应器两端应露出烟道外，并采用便于拆卸的法兰连接。反应器宜垂直或倾斜放置（不小于45℃），而不允许平放。因平放时木碳耗损后会将反应器上部空间露出，气体将直接经此处流过，影响除氧效果。

解吸除氧的效果与下列因素有关：

1．水压

喷射器前水压越高，吸入的无氧气体越多，除氧效果越好。实践证明，当水压大于0.3 MPa时，甚至冷水（25℃）也

能得到良好的除氧效果。

2. 水温

水温高，扩散过程强烈，除氧效果好。但水温过高，会使喷射后汽化，影响除氧效果。一般水温在 40～50℃之间为宜。

3. 烟温

反应器的温度条件对除氧效果影响很大。反应器内各种还原物质所需的最低温度为：木碳 500℃；焦碳 600℃；无烟煤 750℃；钢屑 800℃，装有两种还原物质的反应器应使用合金钢管。

4. 解吸器中水位

水位高时，解吸器水柱的附加阻力增大，喷射器吸入的无氧气体减少，除氧效果减低。通常运行时应使水位不超过解吸器高度的一半。

解吸除氧器的优点：

设备易制造，省钢材，操作简单，费用低，只需木碳，不需其它化学药品，给水温度低。

解吸除氧器的缺点主要是影响除氧效果的因素多。例如：反应器周围温度、木碳含水分、负荷变化、水压、水温、解吸器水位波动等均影响除氧效果；另外，此法只能除氧，而不能除其它气体，并且除氧后水中 CO_2 含量增加；若水箱水面密封不好，又常使除氧后的水与空气接触，发生吸氧现象，故解吸除氧的使用不广泛。

（四）化学药剂除氧

将化学药剂加入水中与水中氧起化学反应，而除去氧气的方法称为化学除氧。

由于是向给水中加入化学药剂，所以增加了给水的含盐

量，一般很少被单独地用于处理给水，只作为给水加热除氧后进行的辅助除氧措施，除去水中剩余的、为数不多的溶解氧。常用的化学除氧药剂有：联胺、亚硫酸钠、二氧化硫及氢氧化亚铁等。

1. 亚硫酸钠

(1) 亚硫酸钠的性质与原理

亚硫酸钠是白色或无色结晶，密度 1.56 g/cm^3，易溶于水。它是一种还原剂，能和水中的溶解氧反应生成硫酸钠，反应方程式为：

$$2Na_2SO_3+O_2\rightarrow 2Na_2SO_4$$

按上述反应式计算，要除去 1 mg/L 的氧，至少需要 7.9 mg/L 的 Na_2SO_3，对于结晶状 $Na_2SO_3\cdot 7H_2O$ 需要 16 g。为使反应进行得比较彻底，通常在锅水中要维持 20～40 mg/L的过剩量。

亚硫酸钠加药量 (G) 可按下式计算：

$$G=\frac{C_{O_2}+\beta}{\epsilon}$$

式中 C_{O_2} ——水中含氧量，mg/L；

β ——亚硫酸钠过剩量，mg/L；

ϵ ——工业亚硫酸钠 ($Na_2SO_3\cdot 7H_2O$) 的纯度；

β的值通常取 3～4 mg/L。

使用的亚硫酸钠溶液的浓度为 2%～10%。

亚硫酸钠和氧反应的速度与温度、pH 值、氧浓度、Na_2SO_3 的过剩量有关。温度高，反应速度快，除氧率也高。水的 pH 值对反应速度影响很大，pH 值高的水中，反应速度较低；中性水中，反应速度最高；水中 Ca^{2+}、Mg^{2+} 以及 Mn^{2+}、Cu^{2+} 等离子对反应有催化作用，而当水中含有

机物及 SO_4^{2-} 离子，会显著降低反应速度。如水中的耗氧量从 0.2 mg/L 增加到 7.0 mg/L 时，反应速度降低 1/3 还多。

（2）亚硫酸钠加药系统

典型的加药系统如图 4-11 所示。反应剂加入溶解箱 1，经加水搅拌后，溶液转入溶液箱 3 中，然后再用给水调整至所需浓度，经转子流量计 4，由活塞泵将亚硫酸钠溶液压进锅炉或给水母管中。

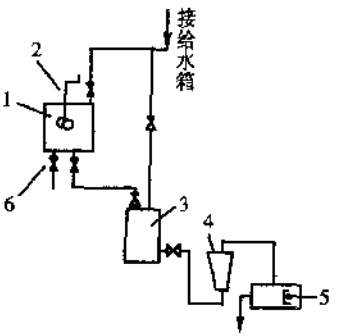


图 4-11　亚硫酸钠加药系统

1—溶解箱　2—搅拌器　3—溶液箱

4—转子流量计　5—泵　6　排水阀门

亚硫酸钠适用于中低压锅炉的除氧处理。据研究报导，在锅炉工作压力不超过 6.86 MPa 时，锅水中 Na_2SO_3 浓度不超过 10 mg/L，亚硫酸钠不会在锅炉内产生有害化学物质。当压力超过 6.86 MPa 时，亚硫酸钠会发生高温分解，以及水解而产生 H_2S、SO_2、NaOH 等物质，引起锅炉腐蚀。

加亚硫酸钠除氧，设备简单，操作方便，除氧效果也好。

但加亚硫酸钠处理时，亚硫酸钠与氧反应生成硫酸钠，因而使锅水的总溶解固形物增加，导致排污量增加，蒸汽品质也可能受到影响。因此，很少单独加亚硫酸钠除氧，多与其它除氧法配合使用，作补充除氧。

2. 联胺处理

联胺（N_2H_4）又称为肼，在常温下是一种无色液体，易溶于水，它和水结合成稳定的水合联胺（$N_2H_4 \cdot H_2O$），水合联胺在常温下也是一种无色液体。

联胺容易挥发，空气中的联胺蒸气对呼吸系统和皮肤有侵害作用，所以，空气中的联胺蒸气量不允许超过 1 mg/L；联胺能在空气中燃烧，其蒸气量达 4.7%（按体积计），遇火便发生爆炸；联胺水溶液呈弱碱性；联胺与酸可形成稳定的盐；联胺受热分解。其分解产物可能是 NH_3、H_2、N_2；在碱性溶液中，联胺是一种很强的还原剂，它可以和水中溶解氧直接反应把氧还原，反应如下式：

$$N_2H_4 + O_2 \longrightarrow N_2 + 2H_2O$$

N_2H_4 遇热会分解：

$$3N_2H_4 \longrightarrow N_2 + 4NH_3$$

联胺和氧的直接反应是个复杂的反应。为了使联胺与水中溶解氧的反应能进行得较快和较为完全，必须了解水的 pH 值、水温、催化剂等对反应速度的影响。

联胺在碱性水中才显强还原性，它和氧的反应速度与水中的 pH 值的关系密切，水的 pH 值在 9～11 之间时，反应速度最大。因而，若给水的 pH 值在 9 以上，有利于联胺除氧反应。温度愈高，联胺与氧的反应速度愈快。水温在100℃以下时，此反应速度很慢；水温高于150℃时，反应很快。但是若溶解氧量在 10 μg/L 以下时，实际上联胺与氧不再发生反应，

即使提高温度也无明显效果。

给水采用联胺处理时，应保持剂量稳定。含有联胺的蒸汽不宜作生活用。低压锅炉给水除氧很少用联胺。高压（电站）锅炉多采用联胺作为除氧剂。

联胺有毒、易挥发燃烧，所以在运输、贮存、使用时应当小心。

联胺处理与亚硫酸钠处理的比较：

低温时，联胺与氧的反应速度很慢，而亚硫酸钠与氧的反应速度快。高温时，联胺和亚硫酸钠与氧的反应速度都快。但除氧效率方面，联胺不如亚硫酸钠。

亚硫酸钠处理使锅炉水溶解固形物增加，联胺处理时，联胺与氧的反应，以及过剩联胺在锅炉高温条件下的分解都不产生固形物，因而不会使锅炉水中含盐量增加。

联胺对锅炉钢铁及铜合金表面有钝化作用，对金属的腐蚀有缓蚀作用。

3. 钢屑除氧

钢屑除氧是使含有溶解氧的水流经装钢屑的过滤器，由于钢屑被氧化，而将水中的溶氧除去，其反应为：

$$3Fe+2O_2 \longrightarrow Fe_3O_4$$

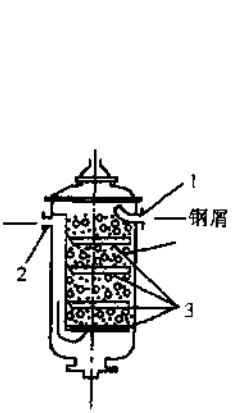
水温愈高，则反应速度愈快。因此，增加水温可减少水与钢屑的接触时间，提高过滤速度。此外，水温高时，还不易带出铁锈，水温一般都在70℃以上。

钢屑的材料可用0～6号碳素钢，钢厚度一般为0.5～1.0 mm，长度为8～12 mm，要采用新切削的钢屑，合金钢屑不宜采用。

表面被污染的钢屑在使用前应先用碱液（如2%NaOH或Na_3PO_4）除油，用热水冲去碱性液后，再用2%～3%HCl

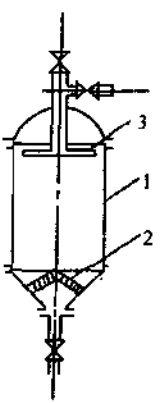
酸洗，最后再用热水冲洗。钢屑装入过滤器后要压紧，通常钢屑添充密度在 0.8～1.0 t/m³ 范围内。由反应式计算可知，除掉 1 kg 氧约需 2.6 kg 钢屑。水在钢屑过滤器中的流速，与水中含氧量有关，水中含氧量愈高，流速应愈慢，当含氧量为 3～5 mg/L 时，滤速可取 25～75 m/h。

钢屑过滤器可分为两类：一类是独立式钢屑除氧器，如图 4-12 所示。此类除氧器应用较多，为了强化这类除氧器的工作，可定期地（如每月一次）从其下部通入饱和蒸汽，并随后用水冲洗。另一类为装设在水箱内部的附设型钢屑除氧器，由于这种除氧器水流过钢屑各部不易均匀，故除氧效果难以保证。



(1)

1—进水口；2—出水口；
3—多孔隔板



(2)

1—圆筒形壳体；2—多孔板；
3—排水管

图 4-12　独立式钢屑除氧器

钢屑除氧设备简单，维修容易，运行费用小。但除氧效果与水温和水中杂质有很大关系，水温过低或氢氧根碱度过大都会使除氧效果变坏，并会带入水中铁锈。一般情况下，钢屑除氧可使水的含氧量降至 0.1～0.2 mg/L。

4. 新型除氧剂

由于亚硫酸钠及联胺等目前常用的除氧剂，在使用过程中都有局限性及不足。特别是发现联胺有一定毒性，并怀疑它可能是致癌物，目前在食品加工方面，已禁止食品直接与联胺接触。因而，从健康和安全考虑，也为了消除使用联胺与亚硫酸钠的不足。自七十年代以来，国内外对开发新的除氧剂，包括用于锅炉给水中的除氧剂的研究进行得较多。

目前已见报导的新型除氧剂有：N，N-二乙基羟胺、碳酸肼、胺基乙醇胺、对苯二酚、甲基乙基酮肟、二甲基酮肟、复合乙醛肟和异抗坏血酸钠等。这些新型除氧剂一般均有除氧速度快、除氧效率高，能将金属高价氧化物还原成低价氧化物，并具有钝化金属的性能。且毒性比联胺小得多，或者是无毒的。

在国外，尤其在美国或西欧，新型除氧剂已在发电厂、造纸厂、钢铁厂和化工厂中使用。在锅炉运行条件下，它们的除氧活性与联胺、亚硫酸钠不相上下，甚至更好。在金属钝化作用、毒性以及热分解等性能方面则更优于联胺与亚硫酸钠。它们比较好的钝化性能使锅炉中的金属氧化物量减少，降低了锅炉运行过程中的结垢和腐蚀倾向。用作锅炉保护药剂，也能获得良好效果，并在锅炉再启动时，能更快投入运行。

新型除氧剂目前价格比较贵。但随生产工艺的进步，广泛应用后需求量的增大，新型除氧剂的生产成本和售价也会调整。

（五）催化树脂除氧

采用除氧剂等物理除氧法和化学药品的化学除氧法，一般投资大、能源消耗高、运行费用昂贵，而且有些化学药品还有一定的毒性。

催化离子交换树脂是将水溶性的钯覆盖到强碱阴树脂上，形成钯树脂。当含溶解氧的水加入氢气后通过钯树脂时，在低温下也能发生反应生成水：

$$O_2 + 2H_2 \xrightarrow{Pd} 2H_2O$$

催化离子交换树脂去除水中溶解氧的优点：

1. 氢气非常便宜且需要量很少；

2. 氢气加入水中的方法简单易行；

3. 氢气与水中溶解氧既使在低温下也可迅速和完全地反应；

4. 氢气与氧气反应的产物是水，不会带入任何杂质；

5. 反应后不产生任何盐类，因此可以在除盐水中去除溶解氧，例如可去除火电厂锅炉补给水、凝结水中的溶解氧；

6. 在水中存在含盐类或其它杂质时，可仅去除水中溶解氧；

7. 设备简单，操作方便；

8. 投资及运行费用均低于其他除氧方法，处理后水中残留溶解氧在 10 μg/L 以下；

催化树脂还可以来去除海水中的氧，防止海上石油钻井装置的氧腐蚀。此方法可使海水中溶解氧由 8 mg/L 降至 7～11 μg/L。

第七节　停用锅炉的腐蚀与保护

一、停用锅炉保护的必要性

（一）停用腐蚀

锅炉等热力设备停运期间，如果不采取有效的保护措施，水汽侧的金属表面会发生强烈腐蚀，这种腐蚀称为停用腐蚀，其本质属于氧腐蚀。

（二）停用锅炉保护的必要性

停用腐蚀是金属损坏的最主要形式之一，在很多情况下，停用时锅炉遭受的腐蚀强度大大超过工作时的腐蚀。如锅炉由制造厂到安装工地的运输存放、安装调试、设备例行检修、计划性停用备用、采暖锅炉与设备的季节性停用、事故或其他临时停用等都有可能产生停用腐蚀。

特别是热网锅炉在夏季有很长的停炉时间，空气中的氧及水蒸气凝结产生的水膜使锅炉极易产生停用腐蚀。尤其是在湿热地区，停用腐蚀较其他季节和地域严重。在沿海地区由于海雾的影响，设备表面有含盐分很高的液膜，使腐蚀程度加重。

（三）停用腐蚀产生的原因

当锅炉停用以后，外界空气必然会大量进入锅炉水汽系统。此时，锅炉虽已放水，但在炉管金属的内表面上往往因受潮而附着一薄层水膜．空气中的氧便溶解在此水膜中，使水膜中饱含溶解氧，所以很易引起金属的腐蚀。若停用后未将锅内的水排放或因有的部位水无法放尽，使一些金属表面仍被水浸润着，则同样会因空气中大量的氧溶解在这些水中，而使金属遭到溶解氧腐蚀。总之，停用腐蚀的主要原因是水

汽系统内部有氧气及金属表面潮湿，在表面形成水膜。

（四）停用腐蚀的特点

锅炉的停用腐蚀主要是耗氧腐蚀。表现为全面锈蚀，腐蚀产物以高价氧化铁为主。腐蚀严重时，也常出现皿状腐蚀和孔蚀，但其腐蚀产物仍以高价铁为主。其与氧腐蚀相比，各有其特点。

停用腐蚀时的氧腐蚀，与运行时的氧腐蚀相比，在腐蚀部位、腐蚀严重程度、腐蚀形态、腐蚀产物颜色、组成等方面都有明显的不同。因为停炉时，氧可以扩散到各个部位，因而几乎所有的部位均会发生停炉氧腐蚀，它往往比锅炉运行时因给水除氧不彻底所引起的氧腐蚀严重的多。

停用时氧腐蚀的主要形态是点蚀。停用时氧浓度比运行时大，腐蚀面积广。停用时温度低，所以形成的腐蚀产物表层常显黄褐色，其附着力低、疏松、易被水带走。而运行炉，由于水温较高，则管壁腐蚀产物比较坚硬。

（五）停用腐蚀的影响因素

影响锅炉停用腐蚀的因素，对放水停用的设备类似大气腐蚀中的情况，有温度、湿度、金属表面水膜成分和金属表面清洁程度等。对充水停用的锅炉，金属浸于水中，影响因素有水温、水中溶解氧含量、水的成分以及金属表面的清洁程度。下面综合概述一下这些因素：

1．湿度

对放水停用的设备，金属表面的潮气对腐蚀速度影响很大。因为在有湿分的大气中，金属的腐蚀都是表面有水膜时的电化学腐蚀。大气中温度高，易在金属表面结露，形成水膜，造成腐蚀增加。在大气中，各种金属都有一个腐蚀速度呈现迅速增大的温度范围。湿度超过一临界值时，金属腐蚀

速度急剧增加；而低于此值，金属腐蚀很轻或几乎不腐蚀。对钢、铜等金属此‘临界相对湿度’值在50%～70%之间。当锅炉内部相对湿度小于30%时，铁可完全停止生锈。实际上如果金属表面在无强烈的吸湿剂沾污，相对湿度低于60%，铁的锈蚀即停止。

2. 含盐量

水中或金属表面水膜中盐分浓度增加，腐蚀速度增加。特别是氯化物和硫酸盐含量使腐蚀速度上升很明显。

3. 金属表面清洁程度

当金属表面有沉积物或水渣时，金属表面易结露或残留水分，保持潮湿；又妨碍氧扩散进去，所以沉积物或水渣下面的金属电位较负，成为阳极；而沉积物或水渣周围，氧容易扩散到金属表面，电位较正，成为阴极。由于这种氧浓度差异的原电池存在，使腐蚀速度增加。

（六）停用腐蚀的危害

停用腐蚀的危害主要表现在以下二个方面：

1. 在短期内停用设备即遭到大面积腐蚀，甚至腐蚀穿孔；

2. 加剧锅炉运行时的腐蚀。停用腐蚀的腐蚀产物在锅炉启动时，进入锅炉，促使锅炉锅水浓缩，腐蚀速度增加，以及造成炉管内摩擦阻力增大，水质恶化等。

二、我国有关停用锅炉的有关规定

我国有关锅炉停用保养的规定文件

（一）中华人民共和国劳动部《热水锅炉安全技术监察规程》（劳锅字［1991］8号）第146条：“对备用或停用锅炉及除污器内的水垢、污物、泥渣清除，然后采取防腐措施，并定期对锅炉内部进行检查，以保证防腐措施有效，采用湿法保养的锅炉还应有防冻措施。”锅炉停用后，应及时清理受热

面管子表面和烟道中沉积的烟灰和污物，对长期停用的锅炉还将附属设备清刷干净。

（二）中华人民共和国劳动人事部颁布的《蒸汽锅炉安全技术监察规程》第188条规定：对备用或停用的锅炉，必须采取防腐措施，做好保养工作。

（三）《火力发电厂热力设备停（备）用阶段的防锈蚀导则》，是为搞好火力发电厂热力设备停（备）用阶段的防锈蚀保护、保持安全经济运行特别制定的。

三、全国停用锅炉的规律

锅炉是生产和公民生活中的重要设备，被广泛应用于国民经济的各个领域，正如前面所述，我国对停用锅炉的防腐控制已有明确规定。但在停炉保养上还存在很大问题，这既有管理上的问题，也有技术上的不完善、不尽如人意，从而造成锅炉使用寿命严重缩短，同时也危及了安全生产。这一局面必须改变。据调查电厂锅炉和10 t/h以上的工业锅炉，一般都采用一定的措施进行停用保养；中小型锅炉的停用保养存在相当大的问题。基本上不保养或保养不当，而其数量占我国锅炉质量分数的80%左右，其造成的浪费是相当惊人的。

我国现拥有锅炉近40万台，这些锅炉随地区和种类、用途的不同，其停用规律也因之而异。从地域上看南方与北方存在不同的分布规律。我国幅员辽阔，南北气候差异很大。南方四季温暖无须冬季取暖御寒，北方冬季冰天雪地，采暖锅炉是保障人民生活不可缺少的热力设备。在北方蒸汽锅炉、热水锅炉并用。由于寒冷，大部分热水锅炉专用于采暖，每年只采暖期运行五个月左右，其余的时间完全处于停用状态，停用时间占全年总时间质量分数50%还多，蒸汽锅炉主要用于

工业生产，少部分用于采暖，作为应用单位的主要动力来源。这类锅炉因正常的维修停用及事故停用、备用。每年也有相当长的时间处于停运状态，其停用规律因地、因时而异，我国南方锅炉绝大部分是用于生产的蒸汽锅炉，蒸汽锅炉的停用保护问题就更显得突出。例如，某公司动力车间的两台KZ24—8B锅炉，为了保证供汽质量连续生产，在正常情况下只使用其中的一台，两台交替使用。某印染厂的四台SZS10—13B锅炉，每年只在冬季使用，其余时间都处于停用状态。某地区采取电厂锅炉集中供热，受热单位锅炉长年备用。某炼油厂的SHS20—25锅炉，每年仅运行三周，全年大部时间处于停用状态。

北方和南方在锅炉数量上也有所不同，所谓南轻北重。北方多重工业基地，加之冬季采暖，锅炉数量多，蒸发量大。南方轻工业比例较重，冬季无采暖，锅炉数量少，蒸发量也较小。例如，在全国29省、自治区、直辖市中，占地仅19万平方公里的辽宁省1990年锅炉统计数字就达近4万台，几乎占到全国锅炉总数的十分之一。

目前，全国在役锅炉80%以上存在停用期，也就是有三十多万台存在停用期，如不加保护，每年腐蚀金属浪费达数亿元，对于我们这个并不富裕的国家，这种现象必须改变，停用期间的腐蚀破坏不仅会缩短锅炉的使用寿命，而且会形成运行的隐患，威胁国家财产和人民生命的安全。

四、停用锅炉的保护方法的分类及选择原则

（一）分类

为保证锅炉设备的安全经济运行，锅炉在停用与备用期间，必须采取有效的防腐蚀措施，以避免或减轻停用腐蚀。按照保护方法或措施的作用原理，停用保护方法可分为三类：

1. 阻止空气进入锅炉水汽系统内部，其实质是减少金属腐蚀剂氧的浓度。

2. 降低锅炉水汽系统内部的湿度，其实质是防止金属表面凝结水膜，形成电化学腐蚀电池。

3. 使用缓蚀剂，减缓金属表面的腐蚀。

（二）选择停用保护方法的原则

在选择停用保护方法时，主要根据以下原则：

1. 锅炉参数与类型

首先要考虑锅炉的类别。对水质要求比较高的锅炉，只能采用挥发性药品保护，如联胺和氨或冲氮保护。其次是考虑锅炉参数，通常对水汽系统结构复杂的锅炉，停用放水后，有些部位不易放干，所以不宜采用干燥剂法。

2. 停用时间的长短

停用时间不同，所选用的方法也不同。对热备用状态的锅炉，必须考虑能随时投入运行，因此所采用的方法不能排掉锅水，也不能改变锅水成分，所以一般采用保持蒸汽压力法。对于短期停用机组，要求短期保护以后能投入运行，锅炉一般采用湿式保护。

3. 选用保护方法时，要考虑现场条件。

现场条件包括设计条件、给水的水质、环境温度和药品来源等。如采用湿式保护的各种方法时，在寒冷地区均需考虑药液的防冻。

在选择停用保护方法时，必须充分考虑锅炉的特点，才能选择出合适的药品或恰当的保护方法。也只有充分考虑到需要保护的时间长短，才能选择出既有满意的防锈蚀效果，又方便锅炉启停的保护方法。

五、锅炉停用保护方法

锅炉停用保护方法较多，这里介绍几种常用的效果较好的方法。

锅炉停用保护方法分为：干式保护法、湿式保护法及联合保护法。

干式保护法有：热炉放水余热烘干法、负压余热烘干法、邻炉热风烘干法、干燥剂去湿法、充氮法、气相缓蚀剂法等。

湿式保护法有：氨水法、氨-联胺法、蒸汽压力法、给水压力法等。

联合保护法有：充氮或充蒸汽的湿式保护法。

（一）热炉放水余热烘干法

热炉放水是指锅炉停运后，压力降到0.5～0.8 MPa时，迅速放尽锅内存水。利用炉膛余热烘干受热面。若炉膛温度降到105℃时，锅内空气湿度仍高于70%，则锅炉点火继续烘干。此法适用于临时检修或小修锅炉时，停用期限一周以内。

（二）负压余热烘干法

锅炉停运后，压力降到0.5～0.8 MPa时，迅速放尽锅炉内存水，然后立即抽真空，加速锅内空气排出湿气的过程，并提高烘干效果。应用此法保护适用于锅炉大、小修时，停用期限可长至三个月。

（三）邻炉热风烘干法

热炉放水后，将正在运行的邻炉热风引入炉膛，继续烘干水汽系统内表面，直到锅内空气湿度低于70%。此法适用于锅炉冷态备用，大、小修期间，停用一个月以内。

（四）干燥剂去湿法

应用吸湿能力强的干燥剂，使锅内金属表面保持干燥。应

用时，先热炉放水、烘干，除去水垢和水渣，放入干燥剂（如无水氯化钙、生石灰、硅胶等）。此法常用于中小型机组。

（五）充氮法

当锅炉压力降到0.3～0.5 MPa时，接好充氮管，待压力降到0.05 MPa时，充入氮气并保持压力0.03 MPa以上。氮气本身无腐蚀性，它的作用是阻止空气漏入锅内。此法适用于长期冷态备用锅炉的保护。停用期限可达3个月以上。

（六）气相缓蚀剂法

锅炉烘干，锅内空气湿度小于90%时，向锅内充入气化了的气相缓蚀剂。充至排气口pH>10，停止充气，封闭锅炉。此法适用于冷态备用锅炉。一般适用于中长期停用保护。实际经验报导，有的机组用此法保护可达一年以上。

气相缓蚀剂，如碳酸环已铵、碳酸铵等，它们具有较强的挥发性，溶入水后能解离出具有缓蚀性能的保护性基团的化合物。气相缓蚀剂应具有如下的基本特点：化学稳定性高；有一定蒸汽压，以保证被保护设备的各个部位，缓蚀剂能保留较长时间；在水中有一定溶解度；有较高的防腐能力。

（七）蒸汽压力法

有时锅炉因临时小故障或外部电负荷需求情况而处于热态备用状态，或锅炉处于停用状态，需采取保护措施，并且锅炉必须准备随时再投入运行，所以锅炉不能放水，也不能改变锅水成分。在这种情况下，可采用蒸汽压力法。其方法是：锅炉停运后，用间歇点火方法，保持蒸汽压力大于0.5 MPa，一般使蒸汽压力达0.98 MPa，以防止外部空气漏入。此法适用于一周以内的短期停用保护，耗费较大。

（八）给水压力法

锅炉停运后，用除氧合格的给水充满锅内，并保持给水

压力 0.5～1.0 MPa 及溢流量，以防空气漏入。此法适用于停用期一周以内的短期停用锅炉的保护。保护期间定期检查锅内水压力和水中溶解氧含量，如压力不合格或溶解氧大于 7 μg/L，应立即采取补救措施。

（九）氨水法

锅炉停运后，放尽锅内存水，用氨溶液作防锈蚀介质充满锅炉，防止空气进入。使用的氨液浓度为 500～700 mg/L。氨液呈碱性，加入氨，使水碱化到一定程度，有利于钢铁表面形成保护膜，可减轻腐蚀。因为浓度较大的氨液对铜合金有腐蚀。因此，使用此法保护前应隔离接触的铜合金部件。解除设备停用保护、准备再启动锅炉，在点火前应加强锅炉本体到过热器的反冲洗。点火后，必须待蒸汽中氨含量小于 2 mg/kg时，方可送汽。此法适用于停用期为一个月以内的锅炉。

（十）氨—联胺法

锅炉停运后，把锅内存水放尽，充入加了联胺并用氨调节 pH 值的给水。保持水中联胺过剩量 200 mg/L 以上，水的 pH 值 10～10.5。此法保护锅炉，其停用期限可达三个月以上。所以适用于长期停用、冷态备用或封存的锅炉保护。当然也适用于三个月以内的停用保护。在保护期，应定期检查联胺浓度与 pH 值。

应用联胺—氨法保护的机组再启动时，应先将联胺—氨水排放干净，并彻底冲洗。锅炉点火后，应先向空排气，直至蒸汽中氨含量小于 2 mg/kg 时方可送汽，以免氨浓度过大而腐蚀铜管。对排放的联胺—氨保护液，要进行处理后才可排入河道，以防污染。

由于联胺—氨液保护时，温度为常温，所以联胺的主要

作用不是直接与氧反应而除去氧，而是起阳极缓蚀剂或牺牲阳极的作用，因而联胺的用量必须足够。

（十一）联合保护法

这应该是一种最主要的保护形式。因单靠一种保护方法很难卓有成效的防止锅炉的停用腐蚀。联合保护法中最常用的充氮或充蒸汽的湿式保护法。其方法是：在锅炉停运后，先完成锅内换水、充入氮气，并加入联胺与氨，使联胺量达200 mg/l.以上，水的pH值达10以上。氮压保持0.03 MPa以上。若保护期长，则联胺量还需增加。很显然，这种保护法虽然较复杂，但这种联合保护方法比其它各种单一保护方法会效果更好。

（十二）TH901半干缓蚀保护法

TH901半干缓蚀保护法是国内外最先进、最有效的方法，它代表了停用锅炉腐蚀保护的一种新概念，解决了锅炉行业一个长期没有彻底解决的难题，它的应用明显地优于传统的“干法”和“湿法”保护。它主要用于停用锅炉和其它停用待用黑色金属容器的防腐领域。

TH901保护剂渗透力极强，缓蚀半径大，采用极易挥发药剂组成，同时还配有吸湿剂，药剂挥发成分在金属表面形成保护膜，与腐蚀介质隔离以达到保护金属，防止腐蚀的作用，无须除氧、干燥步骤。不仅保护处于气相中的金属，而且保护处于液相中的金属。同时对无垢及垢下金属均有保护作用，缓蚀效率达99%以上。一次加药无须监测与补药，保护期限达二年以上。加药全过程只需几十分钟时间，由于单位体积用量小，因此总体成本较低，只有干法保护的1/5，湿法保护的1/7。

它的具体步骤如下：

1. 将锅炉的水全部放掉，消除沉积在锅炉水汽系统内的水渣及残留物。

2. 当水汽系统内表面较清洁时，在联箱与锅炉中加药，加量按 1 kg/m³ 水容积计算，联箱与锅筒投药量按1：6或1：7的比例。

3. 加药部位：从人孔、手孔用托盘盛放药剂，选择锅筒、联箱内可均匀挥发的部位放置。

4. 加药完毕立即关闭与锅炉本体相连接水汽系统各个阀门，使之严密并保持与外界隔绝状态。

5. 如果锅炉内部局部潮湿，可适量加一些吸湿剂。

注意事项：

此药剂易挥发，有刺激性气味，使用时应带好防护用具，并需二人以上配合操作；如果是生活用蒸汽锅炉，使用前先将药剂气味驱除后再使用蒸汽。

第五章　水垢的形成与防止

在锅炉内受热面水侧金属表面上生成的固态附着物被称作为水垢。水垢是一种牢固附着在金属表面上的沉积物，它对锅炉的安全经济运行有很大的危害，结生水垢的现象是锅炉水质不良所引起的一种故障。

第一节　水垢的特性

锅炉内的水垢，其外观、物性和化学组成等特性因水垢的生成部位不同、水质不同及受热面热负荷不同等原因而有很大差异。如：有的水垢坚硬，有的水垢松软；有的水垢致密，有的水垢多孔；有的紧紧与金属连在一起，有的与金属联系较疏松。水垢的颜色也各不相同。为了研究水垢产生的原因，找出防垢的方法，除了应该仔细观察各部位水垢的外观特征外，最重要的是确定水垢的化学组成。

一、水垢的分类

水垢的化学组成虽然非常复杂，但往往以某种化学成分为主。如：直接使用天然水或自来水的热力设备和小型低压锅炉，其水垢的主要成分是碳酸钙等钙镁化合物。以一级钠离子交换软化水作补给水的普通中、低压锅炉，其炉内水垢的主要成分是碳酸钙、硫酸钙和硅酸钙等成分。以二级钠离子交换软化水作补给水的普通高压锅炉，常因为补给水除硅不完全等原因，炉管内生成以复杂硅酸盐为主要成分的水垢。

以除盐水作补给水的高压和超高压炉，给水中的杂质主要是系统金属结构材料的腐蚀产物，炉管内水垢的化学成分往往是以铁、铜为主。

通常，将水垢按其主要化学成分分为四类：碳酸盐水垢、硅酸盐水垢、硫酸盐水垢和混合水垢等。

二、水垢的分析

水垢不是一种简单的化合物，而是由多种化合物组成的混合物，其化学组成一般比较复杂。确定水垢的化学成分应进行成分分析和物相分析。

（一）成分分析

通常用化学分析的方法确定水垢的化学成分。水垢的化学分析结果，一般以高价氧化物的重量分数表示。用高价氧化物表示水垢的化学成分，既便于计算，分析结果又接近于水垢中各物质存在的真实情况。水垢中各种物质主要是以金属氧化物和各种盐类物质存在的。大多数金属氧化物都是碱性氧化物，如 Na_2O、CaO、MgO 和 CuO 等。大多数非金属氧化物都是酸性氧化物，如 SO_3、CO_2、SiO_2 和 P_2O_5 等。酸性氧化物和碱性氧化物可以化合生成盐，如 $CaO+CO_2\rightarrow CaCO_3\downarrow$。

当然，这种表示方法也会带来偏差。例如，水垢中的铁可能以 Fe_3O_4 或 FeO 存在，铜可能以 Cu_2O 或 Cu 存在，但化学分析结果都以它们的高价氧化物 Fe_2O_3 或 CuO 表示，这就会使分析结果偏大。为了校正偏差，在分析过程中要进行水垢的灼烧增减量的测定。即，在高温（850～900℃）下先灼烧垢样，冷却后再称重，求灼烧前后水垢试样的重量增加或减少，称为灼烧增量或灼烧减量。灼烧会使水垢中的低价氧化铁、金属铜等氧化成高价氧化物，从而增重：$4Fe_3O_4+O_2\rightarrow$

$6Fe_2O_3$ 和 $2Cu+O_2 \rightarrow 2CuO$。灼烧还会使水垢中含有的有机物、油脂等燃烧，变成 CO_2 气体逸出；还能使水垢中的碳酸盐分解，逸出 CO_2 气体：$CaCO_3 \rightarrow CaO+CO_2\uparrow$。所以，含有有机物、油脂和碳酸盐的水垢在灼烧后会减量。测定灼烧减量，对于研究水垢的组成是有益的。一般来说，水垢化学分析的结果中把各种成分的重量百分数相加后，再减去灼烧增量或加上灼烧减量，应该在95%～100%的范围内。否则，表明化学分析的项目未做全或有遗漏，或者表明化学分析时有较大的误差。

（二）物相分析

物相分析可鉴定水垢中各种物质的化学形态，这对于研究水垢生成的原因是有益的。水垢的物相分析通常采用X射线衍射仪。X射线衍射仪是利用结晶物质都有其独特的晶体结构类型，它的晶胞大小、晶胞中所含原子、离子或分子的数目以及它们在晶胞中所处的相对位置也各具特征，在X射线的照射下呈现出具有衍射特征的物相图。对于化学元素成分相同而原子之间结构不同的物质，一般的化学分析法无法区别，但经过X射线衍射所得到的物相图上的衍射数据却是各不相同的。因此，可以用X射线衍射来区别。即使几种晶体混在一起，也能在物相图中分别鉴别出来。国际上已经对几十万种晶胞编制了一套X射线衍射数据卡片。使用时，只要用X射线衍射仪测得水垢的衍射数据，再去查对ASTM（美国材料试验学会标准）卡片，就可得知水垢或其它被测物质各组分的化学式、习惯用名及有关的结晶学数据。用X射线衍射仪进行物相分析，有快速、可靠和样品用量少等优点。

三、水垢的危害

水垢的导热性一般都很差。不同的水垢因其化学组成不

同、内部孔隙或缝隙不同、水垢内各层次结构不同等原因，导热性也各不相同。各种水垢的导热系数如表 5-1 所示。水垢的导热系数大约仅为钢材导热系数 1/10～1/100。这就是说，假设有 0.1 mm 厚的水垢附着在金属壁上，其热阻相当于钢管加厚了几 mm 到几十 mm。水垢的导热系数很低是水垢危害性大的主要原因。

表 5-1　　钢和各种水垢的平均导热系数

名　称	导热系数 λ [W/（m·℃）]
钢　材	46.40～69.60
碳　黑	0.069～0.116
氧化铁垢	0.116～0.232
硅酸钙垢	0.058～0.232
硫酸钙垢	0.58～2.90
碳酸钙垢	0.58～6.96

水垢的危害可归纳如下：

（一）水垢会降低锅炉和热交换设备的传热效率，增加热损失　这是因为水垢的导热性差，严重阻碍传热所致。有人估算，锅炉的水冷壁管内结垢 1 mm 厚，燃煤消耗量大约增加 10%。

（二）水垢能引起锅炉水冷壁管的过热，导致管子鼓包和爆管事故。锅炉的水垢常常生成在热负荷很高的水冷壁管上，因水垢的导热性很差，导致金属管壁局部温度大大升高。当温度超过了金属所能承受的允许温度时，金属因过热而蠕变，强度降低。在管内工作压力下，金属管会发生鼓包、穿孔和破裂，引起锅炉的爆管事故。

（三）水垢能导致金属发生沉积物下腐蚀。锅炉水冷壁管内有水垢附着的条件下，从水垢的孔、缝隙渗入的锅水，在沉积的水垢层与管壁之间急剧蒸发。在水垢层下，锅水可被浓缩到很高的浓度。其中，有些物质在高温高浓度的条件下会对管壁金属发生严重的腐蚀，如NaOH等。结垢、腐蚀过程相互促进，会很快导致水冷壁管的损坏，以致锅炉发生爆管事故。

（四）水垢结生得太快太多，迫使锅炉不得不提前检修。因为锅炉或热力设备结垢后，安全运行的时间缩短，为了保证生产的安全，避免生产中突然发生事故，不得不把锅炉或热力设备停下来，进行检修检查，并用化学清洗的方法清除水垢。这样，就减少了锅炉或热力设备的利用时数。检查或除垢工作还会增加设备检修工作量和检修费用，延长停用检修时间，造成巨大经济损失。

综上所述，水垢对锅炉和热力设备的安全、经济运行有很大影响，必须重视结垢问题，实现锅炉和热力设备的长期无垢运行。为此，应该研究热力设备内水垢形成的物理化学过程，提出防止各种水垢的方法。

第二节　水　　渣

除了水垢以外，在锅炉和热力设备的水中，还会析出一些固体物质，这些固体物质有的以悬浮状态存在于水中，也有的以沉渣和泥渣状态沉积在热力设备水流流动滞缓的各个部位。这些呈悬浮状态和沉渣状态的物质被称为水渣。

一、水渣的组成

水渣的组成与水垢一样，也比较复杂，通常是许多化合

物的混合物。其中，主要有 $CaCO_3$、$Mg(OH)_2$、$Mg(OH)_2 \cdot MgCO_3$、$Mg_3(PO_4)_2$、$Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6$、$3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ 及 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 等。由于各种水渣的化学组成和形成过程不同，有的水渣不易粘附于锅炉金属的受热面上，在锅炉水中呈悬浮状态，可借排污排出炉外，这种水渣有碱式磷酸钙 $Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6$ 和蛇纹石水渣 $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ 等；有的水渣易粘附于受热面上，经过焙烧可形成软垢，这种水渣有氢氧化镁 $Mg(OH)_2$ 和磷酸镁 $Mg_3(PO_4)_2$ 等。

低压锅炉常以锅炉内部加碳酸钠为主要防垢手段，这种热力设备中组成水渣的主要物质是碳酸钙 $CaCO_3$、碱式碳酸镁 $Mg(OH)_2 \cdot MgCO_3$ 和氢氧化镁 $Mg(OH)_2$ 等。

二、水渣的危害

锅水中的水渣过多，一方面会影响锅炉的蒸汽品质，另一方面会堵塞炉管，甚至于会转化成水垢。所以，必须通过锅炉排污的办法及时将水渣排出炉外。

第三节　水垢的形成与防止

一、钙、镁水垢

（一）钙、镁水垢的特性

在钙、镁水垢中，以钙镁盐类为主，有时可达 90%以上。按其成分又可分为碳酸盐水垢、硫酸盐水垢、硅酸盐水垢和混合垢四种。

1. 碳酸盐水垢

其主要成分是钙、镁的碳酸盐，以碳酸钙为主，可达 50%以上。这种水垢常在给水管路、热交换设备、省煤器、水冷壁管和下联箱中生成，可以溶解在盐酸中。运行锅炉，由于

锅水碱性很强，而且处于剧烈的沸腾状态，碳酸钙常以水渣的形式析出。

2. 硫酸盐水垢

其主要成分是硫酸钙，常占50%以上，这种水垢坚固、密实，主要在锅炉本体和省煤器中生成。

3. 硅酸盐水垢

其主要成分是硅酸钙和硅酸镁，如以二氧化硅计可占20%以上。这种水垢最坚硬、致密、不溶于盐酸，通常在锅炉受热强度最大的部位生成，如水冷壁管、汽包底部和省煤器等。

4. 混合水垢

这种水垢通常是上述各种水垢的混合物，不易指出哪种水垢是主要的。表5-2给出了各种钙、镁水垢的定性鉴别方法。

表5-2　　各种钙、镁水垢的定性鉴别方法

水垢的主要成分	外观	鉴别方法
碳酸盐	白色	加盐酸可溶解，有大量气泡生成，酸溶液中剩余残渣很少
硫酸盐	黄色	加盐酸后缓慢溶解，向溶液加氯化钡后，生成大量白色沉淀
硅酸盐	灰白色	在热盐酸中可缓慢溶解，溶解过程中有砂粒样物质。用Na_2CO_3可在800℃熔融，也溶于氢氟酸

（二）钙、镁水垢的形成

当锅水中钙、镁盐类的离子浓度超过它的溶度积时，就会从锅水中结晶析出并附着在受热面上。锅水中钙、镁盐类的离子浓度超过溶度积的原因有以下几个方面：

1. 给水进入省煤器和锅炉以后，水温逐渐升高，某些钙、镁盐类在水中的溶解度就会下降，达到饱和后，如再继续升高温度，就会有结晶析出。图 5-1 显示了几种 $CaCO_3$ 与 $Mg(OH)_2$ 在水中的溶解度与温度的关系

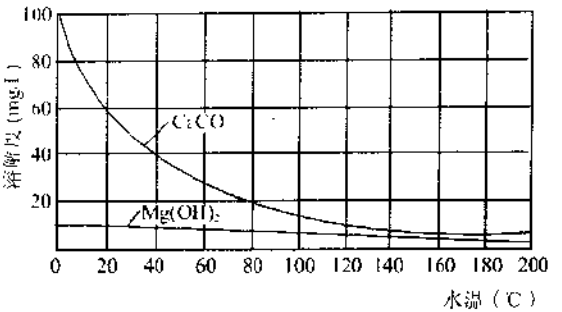


图 5-1 $CaCO_3$ 与 $Mg(OH)_2$ 在水中的溶解度与温度的关系

2. 由于锅炉不断蒸发、浓缩，某些盐类的浓度达到一定值时，就会有结晶析出。

3. 水在锅炉内被加热的过程中，水中的重碳酸盐就会受热分解，使易溶盐类转变成难溶盐类结晶析出：

$$Ca(HCO_3)_2 \xrightarrow{\triangle} CaCO_3\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow$$

$$Mg(HCO_3)_2 \xrightarrow{\triangle} Mg(OH)_2\downarrow + 2CO_2\uparrow$$

水中析出的盐类物质，可能成为水垢，也可能成为水渣，这不仅决定于它的化学成分和结晶形态，而且还与析出时的条件有关。

锅炉若采用一级钠离子交换水作补给水，则软化水中的残余硬度是给水含有钙、镁化合物的主要来源。

二、硅酸盐水垢

（一）硅酸盐水垢的特性

这种水垢的主要成分是铝、铁的硅酸化合物，其中往往含有40%～50%的SiO_2，25%～30%的铝和铁的氧化物以及10%～20%的NaOH。所以其化学成分和结构与一些天然的矿物质基本相同，如钠辉石（$Na_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 4SiO_2$）、方沸石（$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$）和钠沸石（$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 2H_2O$）等。

（二）硅酸盐水垢的形成

锅炉给水中铝、铁的化合物和硅酸主要来自于补给水和凝汽器泄漏的冷却水。关于硅酸盐水垢形成的过程，目前有两种看法：一种认为，硅酸盐水垢是在高热负荷的炉管管壁上从高浓缩的锅水中直接结晶出来的；另一种认为，在高热负荷的作用下，粘附于锅炉管金属表面上的一些附着物相互之间发生化学作用生成的：

$$Na_2SiO_3 + Fe_2O_3 \rightarrow Na_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot SiO_2$$

为了防止产生硅酸盐水垢，应尽量降低给水中的硅化合物、铝和其它金属氧化物的含量。

三、氧化铁垢

氧化铁垢的主要成分是铁的氧化物，其次还有少量的金属铜、铜的氧化物及钙、镁、硅和磷酸盐。氧化铁垢大都发生在大型锅炉热负荷最高的喷燃器和燃烧带附近的管壁上，但低压锅炉运行控制不当，也会在水冷壁管、烟管等部位形成氧化铁垢。

氧化铁垢的外表面往往呈咖啡色，内层呈灰色，垢下常有少量白色盐类，铜及铜的氧化物在铁垢中是均匀分布的。

关于氧化铁垢的形成过程目前也有两种看法：一种认为，

当锅炉金属遭受碱性腐蚀、汽水腐蚀或停用腐蚀时，产生的金属腐蚀产物在锅炉运行过程中直接转化为氧化铁垢；另一种认为，锅水中铁的化合物主要呈胶态氧化铁，并带有正电荷，而热负荷很高的锅炉金属表面都呈负电性，在静电引力的作用下，带正电荷的氧化铁向显负电性的金属表面聚集，便形成氧化铁垢。如上所述，形成氧化铁垢的主要原因是给水和锅水中含铁量过高，另外还与锅炉的热负荷有关。

第六章　锅内加药处理方法及其排污

第一节　概　　述

一、基本原理

（一）防垢机理

锅内加药处理是向锅内投加合适的药剂，与锅水中结垢物质（主要是钙、镁盐类）发生化学或物理化学作用，生成松散的水渣，通过锅炉排污，达到防止或减轻锅炉结垢和腐蚀的目的，这一过程即为锅内加药处理。

关于锅内加药防垢机理有多种解释，简要归纳如下：锅内加药的化学物理作用的实质是，针对水垢形成的原理和过程，通过向锅内加入药剂，有效地控制锅水中的离子平衡，抑制晶体沉淀物的生长与粘结，使之形成流动性的水渣而排除，从而防止或减缓水垢的形成。同时获得一定的防腐效果。

（二）关于“软化”含义的说明

锅内加药软化与离子交换软化有质的区别：离子交换软化是在锅外除去硬度物质，加药软化是在锅内改变硬度物质的微观结构和宏观形态；前者完全是化学作用，后者是化学与物理的作用均存。

加药软化与离子交换软化的共同点：都以防垢为目的，都是直接或间接地去掉硬度物质，都有化学作用。

虽然加药软化与离子交换软化有质的区别，但从防垢意

义上讲，具有相同的功能。明确加药“软化”的含义以示区别加药的其它功能，如防腐、降碱、清洗等。

二、锅水中沉淀物的形态及改变的方法

（一）锅水中沉淀物的形态

锅炉运行时锅水中形成沉淀物的现象是不可避免的，但是在不同的外界条件下，可能生成多种形态的沉淀物质，这些物质沉积在锅炉传热面上时，即生成水垢，若悬浮在锅水中成为水渣。水渣有流动性好和流动性差之分，流动性好的水渣可通过排污除掉，流动性差的水渣易在锅炉热负荷高或锅水循环缓慢的地方沉积下来，再次形成水垢，称为二次水垢。

在锅炉运行中，应当设法使锅水生成的沉淀物是粘附性差流动性好的水渣，为此目的，就必须进行锅内加药处理。

（二）改变锅水中沉淀物形态的方法

为使沉淀物不形成水垢而形成水渣，需采取以下手段：

1. 创造条件使水垢转变成水渣。例如碳酸盐在锅水 pH 值较低时，容易沉积在受热面上，形成水垢。当控制锅水的 pH 值在 10～12 时，碳酸钙沉淀在碱剂的分散作用下，悬浮在锅水中形成水渣。

2. 向锅水中引入形成水渣的结晶核心；投加表面活性较强的物质；破坏某些盐类的过饱和状态；以及吸附水中形成的胶体或微小悬浮物。

3. 投加高分子聚合物，使其在锅内与 Ca^{2+}、Mg^{2+} 等离子发生络合或螯合反应，减少锅水中的 Ca^{2+}、Mg^{2+} 浓度，使它们难以达到溶度积，延缓沉淀物的生成。例如腐植酸钠和聚合磷酸盐处理，就起到了这种作用。

4. 创造锅炉受热面的清洁条件，阻碍水垢结晶萌芽的形

成。例如新安装的锅炉进行煮炉，长期停用的锅炉在运行前进行化学清洗，就能够起到这种作用。

5. 使沉淀析出的固体微粒表面与受热金属表面具有相同的电荷，或使受热金属表面形成电中性绝缘层。从而破坏它们之间的静电作用。例如拷胶和腐植酸钠等有机药剂就是起着这种作用。

6. 有效地控制结晶的离子平衡，使锅水易结垢离子向着生成水渣方向移动。通常使用的纯碱处理和磷酸盐处理即属此例。

7. 创造有利于水循环和加速水循环的条件，以破坏水垢晶体的沉积过程。例如，在锅炉设计及安装水平管段和角度较小的管段时，防止出现水循环不良的死角。

三、使用特点

（一）锅内加药处理法设备简单，投资小，操作方便，运行维护容易，使用得当，可以收到较好的防垢效果。

（二）锅内加药处理法是最基本的水处理方法，又是锅外化学处理的继续和补充。经过锅外化学处理以后还可能有残余硬度，为了防止锅炉结垢和腐蚀，仍需补加一定的水处理药剂。

（三）锅内加药处理法使用的配方需与给水水质匹配，给水硬度过高时，将形成大量水渣，加快传热面结垢速度。因而一般不适用于高硬度水源。

（四）锅内加药处理法对环境几乎没有什么污染，它不象离子交换等水处理法，处理掉天然水多少杂质，再生后还排出多少杂质，而且还排出大量剩余再生剂和再生后的产物。而锅内加药处理方法是将水中的主要杂质变成不溶于水的泥垢，对自然界不会造成污染。

四、适用范围

前苏联曾建议在 1.5 MPa 以下的锅炉，符合下列条件时，可采用锅内加药处理方法。

（一）没有水冷壁管的锅炉；

（二）没有过热器的锅炉；

（三）在运行中能保证可靠地排除锅内的水渣；

（四）锅内形成的水渣不会影响锅炉的安全运行。

美国资料介绍，采用锅内加药处理方法，其条件如下：

（一）锅炉压力＜0.898 MPa；

（二）锅炉蒸发量＜9 t/h；

（三）锅炉补给水率＜20%。

我国 GB1576—96《低压锅炉水质》标准规定，额定蒸发量小于等于 2 t/h，且额定蒸汽压力小于等于 1.0 MPa 的蒸汽锅炉以及额定功率小于等于 2.8 MW 的热水锅炉也可采用锅内加药处理。

锅炉单位水容积愈小，在局部形成水垢的危险性愈大，甚至少量的沉积物也会对锅炉的正常运行带来严重障碍。所以有些资料提出，锅内加药处理的适用范围应限制在单位水容积在 50 L/m^2 以上的锅炉。但是，随着水处理技术的不断发展，特别是新型水处理药剂的出现，锅内加药处理法对数量众多的小型锅炉有着非常广阔的前途。

第二节　锅内加药处理方法常用药剂

一、国内常用水处理药剂的种类

（一）防垢剂（软水剂）

主要是用来消除给水中的硬度，其中的碱性药剂是使它

转变成为水渣；也有的属于能改变水渣的生质，使其不易在蒸发面上粘附成为水垢。

1. 碱性药剂：主要有火碱（NaOH）、纯碱（Na_2CO_3）和磷酸盐（磷酸三钠和六偏磷酸钠）等。

2. 有机胶体：主要有栲胶和腐植酸钠等。

3. 水质稳定剂：主要有有机膦酸盐（如乙二胺四甲叉膦酸等）和有机羧酸盐（如聚马来酸酐等）。

（二）降碱剂

主要是用来降低给水或锅水中的碱度，以防止汽水共腾和苛性脆化。

降碱剂主要有磷酸、磷酸二氢钠、草酸和硫酸胺等。

（三）缓蚀剂

主要是用来防止锅炉金属（水侧）的腐蚀。缓蚀剂主要有亚硫酸钠、亚硝酸钠等。

（四）消沫剂

主要是用来防止锅水发生起沫或汽水共腾，可提高蒸汽质量。消沫剂主要有酰胺类消沫剂（二硬酯酰乙二胺）和聚醚酯型消沫剂（如聚氧乙烯、聚氧丙烯、甘油二硬酯酸酯，简称GPES—2）。

（五）防油垢剂

主要是用来吸附锅水中的油脂，以防止难以清除的含油水垢的结生。防油垢剂主要有活性碳、胶体、石墨和木炭粉等。

二、国内常用水处理药剂的性能

（一）氢氧化钠（NaOH）

氢氧化钠俗称火碱、烧碱和苛性钠，是一种白色的固体，吸水性强，极易溶于水而放出大量的热量。有强烈的腐蚀性，

是一种强碱。NaOH 的主要作用是：

1. 能有效地消除给水中的碳酸盐硬度

$$Ca(HCO_3)_2+2NaOH\rightarrow CaCO_3\downarrow+Na_2CO_3+2H_2O$$

$$Mg(HCO_3)_2+4NaOH\rightarrow Mg(OH)_2\downarrow+2Na_2CO_3+2H_2O$$

$$MgSO_4+NaOH\rightarrow Mg(OH)_2\downarrow+Na_2SO_4$$

$$MgCl_2+2NaOH\rightarrow Mg(OH)_2\downarrow+2NaCl$$

从上述反应可以看出，只有非碳酸盐硬度才消耗碱剂，而碳酸盐硬度与氢氧化钠作用后，除生成 $CaCO_3$、$Mg(OH)_2$ 沉淀外，还同时生成了等量的 Na_2CO_3，防止一些物质在金属表面上结生水垢。

锅水中存在大量的 $CaCO_3$ 质点与大量的（OH^-）互相吸附而使 $CaCO_3$ 质点带负电荷，这样不但可以阻止 $CaCO_3$ 互相合并长大，同时还可以阻止带负电荷的 $CaCO_3$ 质点，向带有同性电荷的锅炉金属表面附着，从而防止 $CaCO_3$ 水垢的结生。

2. 保持锅水的碱度，防止锅炉腐蚀

当锅水中的（OH^-）保持一定的浓度时（pH＝9.5～11.5），锅炉金属表面生成的保护膜就比较稳定，从而可以阻止氧对锅炉金属的腐蚀。

（二）碳酸钠（Na_2CO_3）

碳酸钠俗称纯碱和苏打。工业用的无水碳酸钠是白色的粉末，易溶于水，水溶液呈强碱性。Na_2CO_3 的主要作用是：

1. 能有效地消除给水中的钙硬度，其主要化学反应如下：

$$CaSO_4+Na_2CO_3\rightarrow CaCO_3\downarrow+Na_2SO_4$$

$$CaCl_2+Na_2CO_3\rightarrow CaCO_3\downarrow+2NaCl$$

2. 在锅炉内碳酸钠可以部分地水解为 NaOH，因此具有氢氧化钠的作用。

$$Na_2CO_3+H_2O \xrightarrow{\text{压力温度}} 2NaOH+CO_2\uparrow$$

其水解率是随锅炉压力增高而增大的。

当压力超过 5.0 MPa 时，碳酸钠全部水解，因此高压锅炉中的钙离子不能用碳酸钠来消除。

3. 能消除给水中的镁硬度，其化学反应如下：

$$MgSO_4+Na_2CO_3 \rightarrow MgCO_3+Na_2SO_4$$

$$MgCl_2+Na_2CO_3 \rightarrow MgCO_3+2NaCl$$

生成的 $MgCO_3$ 可以水解成为 $Mg(OH)_2$ 沉淀，即：

$$MgCO_3+H_2O=Mg(OH)_2\downarrow+CO_2\uparrow$$

4. 保持锅水的碱度，即加入碳酸钠后，增加碳酸根浓度，使钙离子生成 $CaCO_3$ 水渣，而不易结成 $CaSO_4$ 水垢。

所以采用单一的纯碱处理时也可以近似地取得同时投加 NaOH 和 Na_2CO_3 的效果。

（三）磷酸三钠（$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$）

磷酸三钠亦称磷酸钠，为白色晶体，在干燥的空气中能风化，加热至100°C时，会失去结晶水而成为无水物。溶于水，水溶液呈碱性，磷酸钠的主要作用是：

1. 能沉淀给水中的钙和镁盐

$$3CaSO_4+2Na_3PO_4 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2\downarrow+3Na_2SO_4$$

$$3CaCl_2+2Na_3PO_4 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2\downarrow+NaCl$$

$$3MgSO_4+2Na_3PO_4 \rightarrow Mg_3(PO_4)_2\downarrow+Na_2SO_4$$

$$3MgCl_2+2Na_3PO_4 \rightarrow Mg_3(PO_4)_2+NaCl$$

2. 增加泥垢的流动性

磷酸三钠和给水中的钙和镁盐类生成沉淀的 $Ca_3(PO_4)_2$ 和 $Mg_3(PO_4)_2$ 是具有高度分解的胶体颗粒，在锅水中，能作为结晶晶核，使 $CaCO_3$ 和 $Mg(OH)_2$ 在其周围析出，不易在

金属表面附着，生成了流动性较强的泥垢。

在锅炉存在一定碱度的条件下，Na_3PO_4 和 NaOH 一起，能使钙硬度生成一种流动性很强的泥垢（羟灰石），其反应如下：

$$10Ca(HCO_3)_2+6Na_3PO_4+2NaOH$$
$$=Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6\downarrow+10Na_2CO_3+10H_2O+10CO_2\uparrow$$

$Mg_3(PO_4)_2$ 水渣比较粘，易结成再生水垢，但锅水中含有 $NaSiO_3$ 时，即能生成流动性较强的蛇纹石泥垢。其反应如下：

$$Mg_3(PO_4)_2+6Na_2SiO_3+6H_2O\rightarrow 3MgO\cdot 2SiO_2\cdot 2H_2O+2Na_3PO_4+6NaO$$

3. 能使硫酸盐和碳酸盐等老水垢疏松脱落

特别是清除没有经过水处理而结生的老水垢尤为显著，主要是因为磷酸钙比硫酸钙和碳酸钙更容易生成。

4. 防止锅炉金属腐蚀

因为 Na_3PO_4 能在金属表面形成磷酸铁的保护膜，而起到防止锅炉金属腐蚀的作用。

（四）磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)与磷酸二氢钠(NaH_2PO_4)

其作用与磷酸三钠相似，为白色晶形固体，只是它能降低锅水碱度，所以当给水中钠钾碱度较高时，宜采用磷酸氢二钠或磷酸二氢钠来代替磷酸三钠，其化学反应如下：

$$Na_2HPO_4+NaHCO_3\rightarrow Na_3PO_4+H_2O+CO_2\uparrow$$
$$NaH_2PO_4+NaHCO_3\rightarrow Na_3PO_4+H_2O+CO_2\uparrow$$

（五）六偏磷酸钠[$(NaPO_3)_6$]

六偏磷酸钠俗称磷酸钠玻璃。是磷酸钠聚合体的一种，为玻璃状固体，质地很坚硬，在水中溶解度很大，但溶解速度较慢，水溶液具有弱酸性。它有较强吸湿性，潮解后变粘，水

解后生成磷酸二氢钠，其作用是：

1. 可以消除由于水质硬度大而引起的给水系统注水器堵塞的故障。

因六偏磷酸钠在水中能与钙及镁离子生成较为稳定的络合离子，即$[Ca_2(PO_3)_6]^{2-}$和$[Mg_2(PO_3)_6]^{2-}$，而且即使水中存在有较多的其它阴离子，也不足以破坏络合离子而使钙和镁离子沉淀出来，在注水器中结生水垢。这样可以保证在给水的正常温度下，也不致于发生给水系统产生水垢而堵塞。

2. 可以代替磷酸钠的作用：六偏磷酸钠在酸性或碱性溶液中都可以水解为磷酸二氢钠。

$$(NaPO_3)_6+6H_2O\rightarrow 6Na_3H_2PO_4$$

当六偏磷酸钠在锅炉中遇到氢氧化钠时能生成磷酸钠，故可以起到磷酸钠的作用。

$$(NaPO_3)_6+12H_2O\rightarrow 6Na_3PO_4+6H_2O$$

因此在配制防垢剂时要防止六偏磷酸钠与氢氧化纳直接混合。

（六）栲胶

栲胶又称为血料。主要成分为单宁（占 6%左右），是棕红色非晶体形粉末。栲胶的主要作用是：

1. 在金属表面生成电中性绝缘层

栲胶中的单宁酸能与锅炉金属生成电中性的单宁酸铁，阻止了离子化的金属表面与形成水垢的盐类间的静电吸引作用，使水垢不易吸附于锅炉各部分。

2. 阻止结晶的生成

栲胶属于有机胶体，它可以包围在结垢物质的结晶体周围，形成隔离薄膜，阻止结晶体的生长。

3. 能使老水垢疏松脱落

栲胶具有较强的渗透能力，单宁酸与老水垢作用，可使其疏松脱落。

4. 能吸收水中的溶解氧

栲胶中的主要成分单宁，在碱性介质中具有很强的吸氧能力（因单宁能水解为没食子酸，而没食子酸是良好的吸氧剂），如橡碗单宁，经测定每克单宁可以吸收 89～206 mg 的溶解氧，从而可以减少氧的腐蚀。

（七）腐殖酸钠

腐殖酸钠是一种复杂的多相芳香族有机物。黑褐色颗粒状，它没有固定的分子结构和分子量，可溶于水，水溶液呈棕色弱碱性，相对密度 1.2～1.4。腐殖酸钠的主要作用是：

1. 软化水的作用

腐殖酸钠在碱性条件下，它的羧基或酚羟上的钠离子，可以与水中的钙、镁离子进行离子交换，生成腐殖酸钙和镁沉淀，使水质得到软化。

2. 增加泥垢的流动性

腐殖酸钠胶溶物对钙和镁盐的分解、吸附、络合等作用结果，不但阻止了晶体的增长，而且所生成的水渣粘度小，流动性增强，很易随排污排除。

3. 缓蚀作用

腐殖酸钠在碱性条件下，可与锅炉金属生成一层黑色的保护膜，且结构紧密，覆盖均匀，附着力强，是一种良好的缓蚀保护膜。

4. 使老水垢疏松脱落

腐殖酸钠有较强的渗透作用，它能渗透到水垢和金属接触面上，与钙和镁盐发生复分解作用，使老水垢与金属表面的附着力降低而脱落。

总之，大量的科学实验证明，在防垢、缓蚀、提高蒸汽品质等方面，腐殖酸钠比栲胶有着更加显著的效果。

（八）水质稳定剂

目前用于低压锅炉锅内加药处理的有机水质稳定剂主要是有机聚膦酸盐（如乙二胺四甲叉膦酸，胺基三甲叉膦酸等）和有机聚羧酸盐（如聚丙烯酸钠，水解聚马来酸酐等）。它们都属于高分子聚合物，其中有机聚磷酸盐不易水解，并具有较好的化学稳定性。聚羧酸盐在水中会发生部分电离，生成氢离子和负离子聚合物。这两种药剂有协同效应，无论是在冷却水中还是在锅内加药处理中，都是以复合作用效果较好。

1. 有机聚磷酸盐的阻垢机理是：

（1）螯合作用

有机聚磷酸盐与锅水中的Ca^{2+}和Mg^{2+}生成稳定的螯合物，因而降低了水中的Ca^{2+}和Mg^{2+}的浓度。

（2）开尔文效应

有机聚磷酸盐不仅能与锅水中的Ca^{2+}和Mg^{2+}形成稳定的螯合物，而且还能和已形成的$CaCO_3$晶体中的Ca^{2+}形成稳定的螯合物，从而使大的$CaCO_3$晶体变小，而$CaCO_3$的小晶体被此螯合物包围后，使其难于发生有效碰撞长大。而小颗粒的$CaCO_3$结晶在水中溶解性较大，从而提高了晶体颗粒溶解性的效应。在结晶学上称为开尔文效应。

（3）晶格歪曲作用

有机聚磷酸盐对垢层晶格的生长起干扰作用。使水垢晶体发生畸变，结晶就不能继续生长。

2. 有机聚羧酸盐的主要作用是：

（1）凝聚和分解作用

有机聚羧酸盐在水中离解的聚羧酸阴离子，碰到锅炉中有 $CaCO_3$ 晶体小颗粒时，就会发生物理和化学吸附，从而改变了晶体表面的电荷分布，使 $CaCO_3$ 晶体间发生静电排斥作用而不能合并长大，同时也难于再在带负电荷的锅炉金属上附着结为水垢。

另外，当吸附产物扩散到有机聚羧酸盐浓度高的区域时，还会把吸附的粒子传递给其他聚羧酸分子，使总结果呈现分解平均的情况，就使 $CaCO_3$ 始终以小晶体悬浮于锅水中，提高了结晶颗粒的溶解性，减少了形成垢层所需晶核的数量，抑制了水垢的结生。

(2) 晶格歪曲作用

有机聚羧酸盐也能歪曲垢层晶格，从而阻止垢的生长。

(3) 再生自解脱膜作用

有机聚羧酸盐能在传热面上形成一种与垢层共沉淀的膜，这种膜增长到一定程度就会破裂，并带着一定大小的垢层一同离开传热面，这就是再生自解脱膜。这样有机聚羧酸盐不但有阻垢作用，同时还具有良好的除垢作用。

第三节　几种常用的锅内加药水处理方法

锅内加药水处理的方法很多，但经过实践检验，比较成熟的方法主要有以下几种：

一、天然碱处理

我国一些地区的地下水是碱性水，含有较高的负硬度 ($NaHCO_3$)，如果总硬度≤3.5 mmol/L，碱度与硬度的相对量也合适，则锅内不加任何药剂，利用原水中的碱亦可防止

锅炉结垢。

（一）其防垢原理是：这种碱性水在煮沸状态下 $NaHCO_3$ 分解产生 CO_3^{2-} 和 OH^- 碱度，$Ca(HCO_3)_2$、$Mg(HCO_3)_2$ 分解生成 $CaCO_3$ 与 $MgCO_3$，$MgCO_3$ 将进一步分解为 $Mg(OH)_2$ 而形成水渣，借排污排掉。反应式为：

$$2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2\uparrow$$

$$Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$$

$$Mg(HCO_3)_2 \rightarrow MgCO_3 + CO_2\uparrow + H_2O$$

这样就可利用分解产生的 Na_2CO_3 对锅炉进行纯碱处理。

天然碱处理事实上是对于含负硬度的天然水不经处理，利用天然水负硬度的特点，达到防垢目的。一般不需任何投资，只要加强锅水监测，就能使锅炉安全可靠的运行。

（二）天然碱处理的条件

1. 蒸发量≤2 t/h，压力<1.0 MPa；

2. 原水碱度<4 mmol/L，且原水的 JD－YD＝1.5～2.5 mmol/L.

二、加碱处理

在锅炉给水中加一定的碱进行处理，所加的碱有纯碱（Na_2CO_3）、磷酸三钠（$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$）、六偏磷酸钠[$(NaPO_3)_6$]及火碱（NaOH）等，应用最为普遍的是纯碱和磷酸三钠，由于氢氧化钠（NaOH）的贮存及加药都不方便，一般很少采用。

（一）加纯碱

1. 基本原理

往锅水中投加 Na_2CO_3，其作用是：一是维持锅水一定的碱度；二是增加锅水中 CO_3^{2-} 的浓度。根据溶度积规则，当锅

水中[Ca^{2+}]或[Mg^{2+}]和[CO_3^{2-}]的乘积达到其溶度积时，便可生成难溶的 $CaCO_3$ 和较难溶的 $MgCO_3$，$MgCO_3$ 又可以在碱性条件下进一步水解成更难溶的 $Mg(OH)_2$。其化学反应如下式：

$$Ca^{2+}+CO_3^{2-}\rightarrow CaCO_3\downarrow$$

$$Mg^{2+}+CO_3^{2-}\rightarrow MgCO_3$$

$$MgCO_3+H_2O\rightarrow Mg(OH)_2\downarrow+CO_2\uparrow$$

由于上述化学反应，锅水中的碳酸盐类基本上转变为 $CaCO_3$ 和 $Mg(OH)_2$ 沉淀。因为在一般的天然水中，Ca^{2+} 的含量要比 Mg^{2+} 多，所以生成 $CaCO_3$ 的数量比 $Mg(OH)_2$ 多。

据有关资料介绍，上述物理化学过程中，以生成 $CaCO_3$ 的水垢为例，可用以下平衡关系描述：

$$Ca^{2+}+CO_3^{2-}\rightleftharpoons CaCO_3\rightleftharpoons CaCO_3\rightleftharpoons CaCO_3\rightleftharpoons CaCO_3\rightleftharpoons CaCO_3$$

溶液　过饱和溶液　结晶核　无定形物　结晶

即如果锅水中[Ca^{2+}]和[CO_3^{2-}]乘积达到碳酸钙的溶度积时，平衡很快向右移动，生成碳酸钙的饱和溶液、过饱和溶液，最后以结晶状的碳酸钙析出。因为碳酸钙是一种离子晶格，所以可以形成坚硬的水垢。如果这时改变碳酸钙的析出条件，就可以避免生成坚硬的水垢而生成松软的水渣。

2. 适用范围

(1) 纯碱法适用于压力 $p<1.3$ MPa 和容量较小的锅炉；

(2) 用于火管、水管、卧式三回程快装锅炉，也有用于蒸发量大于 4 t/h 的水管锅炉；

(3) 最好用于总硬度小于 4 mmol/L 的给水水质。因为原水总硬度过大时，在锅内产生较多的水渣，淤积于锅炉汽包底部和联箱中，产生不良后果。但若没有条件采用锅外水处

理时，只要运行中加以严格控制，纯碱法的适用范围可适当放宽。

经各地区不同炉型长期使用结果证明，如果锅水碱度为8～20 mmol/L、pH 值为 10～12 的条件下，防垢效果普遍良好。

（二）磷酸三钠

1. 基本原理

磷酸三钠防垢处理就是用加磷酸盐溶液的办法，使锅水中经常维持一定量的磷酸根（PO_4^{3-}）。在锅炉水沸腾和碱性较强（锅水的 pH 值一般在 10～12 范围内）的条件下，锅水中的钙离子与磷酸根会发生下列反应：

$$10Ca^{2+}+6PO_4^{3-}+20H^- \rightarrow 3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2 \downarrow$$

（碱式磷酸钙）

生成的碱式磷酸钙是一种松软的水渣，易随锅炉排污排除，且不会粘附在锅内形成二次水垢。

因为碱性磷酸钙一般是非常难溶的化合物，它的溶度积很小，所以当锅水中保持有一定量的过剩 PO_4^{3-} 时，可以使锅水中的钙离子（Ca^{2+}）浓度非常小，以至在锅水中它的浓度与 SO_4^{2-} 浓度或 SiO_3^{2-} 浓度的乘积不会达到 $CaSO_4$ 或 $CaSiO_3$ 的溶度积，这样锅内就不会有钙垢生成。

且生成的产物磷酸钙与磷酸镁是一种具有高度分散力的胶体颗粒，使已形成的钙、镁盐在其周围析出，变得细小分散，不致附着在金属表面上产生水垢。

2. 适用范围

（1）水中总硬度＜4 mmol/L；

（2）锅炉蒸发量＜4 t/h 的小型锅炉；

（3）任何压力的汽包锅炉锅外水处理后的锅内补充处理。

因为磷酸三钠的水解不受温度、压力的影响。

（4）当给水平均硬度＜1.5 mmol/L，但二氧化硅的相对含量超过30%时，若采用常用的纯碱法，容易产生硬质的硅酸盐水垢，而且结垢速度很快。在这种情况下，若采用磷酸盐或再适当配以少量栲胶可取得较好的防垢效果。

三、有机防垢剂处理

有机防垢剂可分为二大类，一类为天然有机物，一类为合成有机物。天然有机物中使用最多的是栲胶（橡碗栲胶、栗木栲胶、红根皮栲胶、落叶松栲胶等）和腐植酸钠。合成有机物使用最多的是有机膦和聚羧酸类药物。

（一）橡碗栲胶法

本世纪30年代，在美、英、日、前苏等国已将栲胶用于锅炉水处理。并公认它是一种有效的锅炉水处理药剂。我国铁路部门早就用栲胶作机车软水剂的成分。橡碗栲胶用于低压锅炉水处理，就是在机车软水剂和榨木水处理的基础上发展起来的。

1．基本原理

它的主要成分是丹宁，大约占70%左右，其简单分子式为：$C_{41}H_{30}O_{28}$，是多元酚羧酸的衍生物。其性质主要表现在：丹宁味苦涩，溶于水后形成弱酸性胶体溶液，胶核带负电，具有吸附与凝聚作用；丹宁易氧化，特别在碱性条件下更易吸氧；丹宁能与水中钙、镁等离子发生络合反应，生成络合物的沉淀。

其防垢原理：一方面丹宁在锅炉金属表面生成丹宁酸铁保护膜，消除金属表面与致垢物之间的静电吸引作用，抑制了钙、镁盐类在金属表面的附着，防止水垢的生成。另一方面丹宁与水中的钙、镁离子生成络合物，阻止锅水中钙、镁

离子以水垢的形式沉析。同时由于丹宁的凝聚作用，使结垢物变成水渣，而随排污排除，防止水垢的产生。

2. 适用范围

(1) 火管锅炉和蒸发量在 4 t/h 以下的小型锅炉；

(2) 蒸发量大于 10 t/h，压力为 1.3 MPa 锅炉的锅外处理后的锅内补充处理。

(二) 有机膦酸盐

含膦的有机阻垢剂于本世纪 70 年代初在工业上开始大规模的应用。其具有剂量低，化学性能稳定、阻垢性能好、耐高温、不易水解和降解及易与其他类型阻垢剂产生协同效应等优点。

根据其分子结构，分为 N-C-P 型和 O-C-P 型两类。前者如氨基三甲叉膦酸盐(ATMP)、乙二胺四甲叉膦酸盐(EDTMP)、三乙撑四胺六甲叉膦酸盐(TETHMP)；后者如羟基乙叉二膦酸盐(HEDP)、二氯甲叉二膦酸盐(Cl_2MDP)等。

其阻垢机理为：有机膦酸盐能与 Ca^{2+}、Mg^{2+} 等致垢物质形成稳定的螯合物，从而防止了水溶液中碳酸钙沉淀的析出，而且还可以夺取原有碳酸钙晶体中的 Ca^{2+}，生成稳定的螯合物，阻碍碳酸钙晶体的碰撞长大。另外，有机膦酸盐能使碳酸盐晶体结构发生畸变，晶格扭曲和错位，不能有序的排列而抑制了晶体的发育。也就是说，对固相碳酸盐晶体的生长起着干扰作用，从而避免水垢的形成。

四、复合防垢剂处理法

复合防垢剂，是根据各种防垢剂的不同作用，将两种以上的防垢剂，按照一定的比例复合配制，以发挥更好的防垢效果的一种防垢剂。

通常认为，此法用于非碱性水地区，当给水平均硬度为

1.5 mmol/L（也有的单位使用到 6 mmol/L 以下），二氧化硅含量较高，蒸发量 4 t/h，压力 1.3 MPa 以下锅炉做锅内加药处理，一般都可以得到较好的效果。

常用的有以下几种：

（一）纯碱——磷酸盐复合防垢剂

（二）磷酸盐——烧碱复合防垢剂

（三）纯碱　栲胶复合防垢剂

（四）纯碱——腐植酸钠复合防垢剂

（五）四钠复合防垢剂　由碳酸钠、磷酸钠、氢氧化钠和腐植酸钠等四种药剂组成。

（六）三钠一胶复合防垢剂　由碳酸钠、磷酸钠、氢氧化钠和栲胶等四种药剂组成。

在锅炉内加入复合防垢剂，使锅炉不结垢，无腐蚀，这是由于复合防垢剂中各种成分的多种效能的综合作用的结果，我们以三钠一胶复合防垢剂为例说明复合防垢剂的防垢机理。

三钠一胶是指碳酸钠、磷酸钠、氢氧化钠及栲胶。其各自的作用现分述如下：

1. 碳酸钠　在锅水沸腾条件下，与钙生成水渣状碳酸钙，而不粘附在锅炉的受热面上。从而防止硫酸钙与硅酸钙水垢的生成。

2. 磷酸钠　与水中的钙反应生成分散状的磷酸钙，当锅内$[PO_4^{3-}]$和$[OH^-]$较大时，还可生成水渣状的碱式磷酸钙，可使老垢脱落，并与锅炉内的金属表面作用，生成磷酸亚铁保护膜，防止腐蚀。

3. 氢氧化钠　主要去除水中的镁硬度，生成水渣状的氢氧化镁沉淀；使细小分散的碳酸钙稳定，碳酸钙因吸附OH^-

而表面带负电，从而不易互相粘结，处于分散、稳定状态，而且带有负电荷的碳酸钙微粒不易被锅炉金属表面吸附而结垢；使锅炉保持一定的碱度，防止金属酸性腐蚀。

4. 栲胶　可在金属表面上生成丹宁酸铁的保护膜，防止腐蚀；使锅水中悬浮的杂质和水渣凝聚，形成大颗粒絮状物，沉积于锅炉下部；栲胶与水中氧化合，防止氧的去极化腐蚀。

加药时，将几种碱剂与栲胶混在一起，用60℃左右的温水溶解，过滤弃去栲胶中的杂质，然后加入锅水系统中。

五、其它方法

（一）吸附法

1. 石墨

石墨，其主要成分是碳(C)，密度 2.25 g/cm^3 结晶形态，质软且滑腻感。

石墨是一种吸附剂，它能吸附水中的钙、镁盐类，石墨用于水处理，起的是物理作用，并不参加化学反应。

石墨因本身颗粒较小，有很大的表面活性，对于锅水中的胶体粒子，具有很强的吸附力。吸附后与结垢物质形成以"C"为核心的大粒集团，在水中产生共沉现象，借排污排出锅外。

用于水处理中的石墨，一般要求其含碳量大于 65%，并且片状比柱状的好，颗粒大小在 140 目以下，最好是 200 目。

2. 烟灰

烟灰是煤在高温燃烧过程中，粉碎的煤粒，经过热解、分化、膨泡后被气流带出的一种呈网状结构的碳质颗粒。这种具有活性、大表面积的碳质颗粒，在高温高压的锅水中，不分解也不参与化学反应，只具有对结垢物质（已沉的将沉的）胶体、油脂和气体有很好的吸附力。

（二）物理法

物理法就是不加药剂而是由于物理原因改变水本身以及所含杂质的结垢性质，来达到锅炉不结垢或少结垢的目的。如磁水器、热力软化法、高频改水器、电子除垢仪等。

1. 磁水器　磁水器的防垢作用是由于水在磁场的作用下改变的水分子和水中离子以及由这些离子所形成化合物的晶格结构，从而改变了水中钙、镁离子的析出条件，使之不易在受热面上产生坚硬的水垢，形成松散的水渣，容易用排污的方法排除。

2. 高频改水器　高频改水器处理水的原理是：让水以一定的流速通过电子高频振荡器所产生的高频电场，从而改变水中结垢物质的性质，使其在锅水中生成粘结性和附着力都很低的松散水渣，用排污排出锅外，以达到防止水垢生成的目的。

对于物理法处理水的效果和使用条件，还没有得出肯定的结论，因此有待于进一步研究。

（三）化学与热能综合法

化学与热能综合法是在水中加入石灰和纯碱作为基本软化剂，以少量磷酸三钠为辅助软化剂，同时通入蒸汽加热，并加入沉淀剂白矾，使水中形成硬度的物质，一部分于锅外沉淀，一部分于锅内沉淀，随排污排出。

第四节　常用水处理药剂药量计算

水处理药剂的用量一般需要根据原水的硬度、碱度和锅水需维持的碱度或药剂浓度及锅炉排污率大小等来确定。通常无机类药剂可按化学反应物质的量进行计算；而有机类药剂（如栲胶、腐殖酸钠、磷酸盐或羧酸盐等水质稳定剂）则

大多按实验数据或经验用量进行加药。本节主要介绍氢氧化钠、碳酸钠、磷酸三钠的用量计算。

一、氢氧化钠和碳酸钠加药量计算

（一）空锅上水时给水所需加碱量

$$X_1 = (YD - JD + JD_G)MV \qquad (6\text{-}1)$$

式中 X_1——空锅上水时，需加的NaOH或Na_2CO_3的量，g；

YD——给水总硬度，mmol/L；

JD——给水总碱度，mmol/L；

JD_G——锅水需维持的碱度，mmol/L；一般当不加水质稳定剂时，维持在12～18 mmol/L；如同时加水质稳定剂，则维持在8～12 mmol/L；考虑到点火运行后锅水将涨缩，故在计算时，可取锅水标准的下限值进行计算；

V——锅炉水容量，t；

M——碱性药剂的摩尔质量，用NaOH为40 g/mol；用Na_2CO_3为53 g/mol；

（二）锅炉运行时给水所需加碱量

1. 对于非碱性水可按下式计算：

$$X_2 = (YD - JD + JD_G P)M \qquad (6\text{-}2)$$

式中 X_2——每吨给水中需加的NaOH或Na_2CO_3的量，g/t；

P——锅炉排污率，一般为5%，不超过10%；

其余同上式。

如果NaOH和Na_2CO_3同时使用，则在上述各公式中应分别乘以其各自所占的质量分数。如NaOH的用量占总碱量的η%，则Na_2CO_3占$(1-\eta)$%，两者的比例应根据给水水质而定。一般对于高硬度水、碳酸盐硬度高或镁硬度高的水质，宜多用NaOH，而对于以非碳酸盐硬度为主的水质，特别是硫

酸根含量较高时，应以加 Na_2CO_3 为主，少加或不加 NaOH。

2. 对于碱性水，也可按（6-2）式计算，但如果当 JD_G 以标准允许的最高值代入后，计算结果仍出现负值，则说明原水的钠钾碱度较高，将会引起锅水碱度超标，宜采用偏酸性药剂，如 Na_2HPO_4、NaH_2PO_4 或其它偏酸性水质稳定剂。

二、磷酸三钠（$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$）用量计算

磷酸三钠在锅内处理的软水剂中，一般用来作水渣调节剂和消除残余硬度用。当单独采用锅内水处理时，通常加药量不按化学反应式计算，而是按经验用量计算；当采用离子交换软化或除盐处理时，则按化学反应式计算。

（一）直接用原水进行锅内水处理时的磷酸三钠用量

1. 空锅上水时磷酸三钠用量（Y_1）的经验计算式：

$$Y_1 = (65 + 5YD)V \quad (g) \tag{6-3}$$

2. 锅炉运行时磷酸三钠用量（Y_2）的经验计算式：

$$Y_2 = 5YD \quad (g/t) \tag{6-4}$$

（二）采用软化水或除盐水时的磷酸三钠用量

1. 空锅上水时磷酸三钠用量（Y_1'）可按下式计算：

$$Y_1' = 4(28.5YD_C + e)V/\varepsilon \quad (g) \tag{6-5}$$

式中 4——$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ 与 PO_4^{3-} 的摩尔质量比；

YD_C ……给水的残余硬度，mmol/L；

28.5——使 1 mol($1/2Ca^{2+}$)变成 $Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6$ 所需 PO_4^{3-} 的质量，g/mol；

e——锅水应维持的 PO_4^{3-} 量，mg/L；GB1576—1996 标准规定为：10～30 mg/L；

ε——工业磷酸三钠（$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$）的纯度，一般为 92%～98%；

其余同上式。

2. 锅炉运行时磷酸三钠用量（Y_2'）可按下式计算：

$$Y_2' = 4(28.5\,YD_C + eP)/\varepsilon \quad (g/t) \qquad (6\text{-}6)$$

式中符号同上述各式。

三、常用有机类药剂的用量

有机类防垢剂一般每吨水的经验用量如下：

1. 栲胶：5～10 g/t；

2. 腐殖酸钠：每 1 mmol/L 的给水硬度投加 3～5 g/t；

3. 水质稳定剂：根据不同的水质，确定水质稳定剂的用量，一般在 1～10 mg/L。

上述各式的加药量仅为理论计算值，实际运行时，由于各种因素（如锅炉负荷、实际排污率大小等）的影响，加药后锅水的实际碱度有时与欲控制的碱度会有一定的差别，这时应根据实际情况，适当地调节加药量和锅炉排污量，使锅水指标达到国家标准。

例 6-1　某工厂蒸发量为 1 t/h 的锅炉，水容量为2.6 t。给水采用锅内加药处理，测得原水的平均硬度为3.6 mmol/L，碱度为 2.1 mmol/L，若要求维持锅水碱度为 12 mmol/L，锅炉排污率控制为 6%，锅炉每班实际运行时间为 7 小时，问空锅上水时和每班运行时需加氢氧化钠、碳酸钠、磷酸三钠及栲胶各多少（其中要求氢氧化钠占总碱量的 20%）？

解：（1）空锅上水时的防垢剂用量：

$$NaOH\ 用量 = (YD - JD + JD_G)MV\eta$$
$$= (3.6 - 2.1 + 12) \times 40 \times 2.6 \times 0.2 = 281\ g$$

$$Na_2CO_3\ 用量 = (YD - JD + JD_G)MV(1 - \eta)$$
$$= (3.6 - 2.1 - 12) \times 53 \times 2.6 \times 0.8 = 1\,488\ g$$

$$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O\ 用量 = (65 + YD5)V$$
$$= (65 + 3.6 \times 5) \times 2.6 = 216\ g$$

栲胶用量$=5V=5\times2.6=13$ g

(2) 运行时每班需加的防垢剂量：

由于运行时给水量可近似看作锅炉蒸发量与排污水量之和，故运行时每班给水量 Q 为：$Q=1\times(1+6\%)\times7=7.4$ t

NaOH 用量$=(YD-JD+JD_CP)MQ\eta$

$=(3.6-2.1+12\times6\%)\times40\times7.4\times0.2=131$ g

Na_2CO_3 用量$=(YD-JD+JD_CP)MQ(1-\eta)$

$=(3.6-2.1+12\times6\%)\times53\times7.4\times0.8=697$ g

$Na_3PO_4\cdot12H_2O$ 用量$=5YDQ=3.6\times5\times7.4=133$ g

栲胶用量$=5Q=5\times7.4=37$ g

例 6-2　某厂锅炉蒸发量为 4 t/h 的锅炉，水容量为 7.5 t。给水采用离子交换软化处理，测得软水平均残余硬度为0.02 mmol/L，要求维持锅水 PO_4^{3-} 15 mg/L，若锅炉排污率为 5%，每班实际运行6 h，求空锅上水时和每班运行时需加的磷酸三钠量？(磷酸三钠纯度为 95%)

解：(1) 空锅上水时磷酸三钠量：

$Y_1'=4(28.5\ YD_C+e)V\ /\varepsilon$

$=4\times(28.5\times0.02+15)\times7.5\div0.95=492$ g

(2) 运行时每班磷酸三钠加药量：

每班给水量$=4\times(1+5\%)\times6=25.2$ t

$Y_2'=4(28.5\ YD_C+eP)Q/\varepsilon$

$=4\times(28.5\times0.02+15\times0.05)\times25.2\div0.95=140$ g

即空锅上水时需加 492 g 磷酸三钠，运行时每班需加 140 g。

第五节　锅内加药处理的加药方法及装置

一、锅内加药处理的加药方法

（一）加药方法

1. 间断加药和连续加药。

间断加药是每间隔一定时间，向给水或锅水中加药一次的方法。这种方法不需复杂的加药设备，加药方便，操作简单。但在锅炉运行过程中，锅水的药液浓度变化很大，会出现某些水质指标过低或过高的现象，给锅水监督带来麻烦，所以这种方法仅适合于低压小容量的锅炉。

连续加药是药液以一定浓度，连续地加到给水或锅水中的方法。这种方法是将药剂先配制成一定浓度的溶液，通过加药装置进行定量加药。所以锅水的药液浓度始终保持均匀，水质指标保持平稳。但需要一套加药设备。

2. 锅外加药和锅内加药。

锅外加药是将药剂加入水箱（池）中，有干法和湿法之分。

锅内加药是将药剂直接加入锅炉的省煤器或汽包内的方法。这种方法适用于没有设置水箱（池）或需准确定量加药的锅炉。对于在空气中不稳定的药剂也适宜这种方法。

（二）防垢剂的配制

锅炉使用的防垢剂，是根据水质、炉型、蒸汽（热水）用途、运行参数，选择组成防垢剂的药剂品种，然后根据用水量的大小，经过计算，再配制成粉状的、液态的或固态的成品。

1. 粉状防垢剂的配制

将规定数量的三钠一胶药剂，经磨细，混合均匀，即为成品。如短期使用，可不需严格包装；长期存放时，需用密封包装，因为氢氧化钠与空气中二氧化碳接触时，容易发生如下反应而变质。

$$2NaOH+CO_2 \rightarrow Na_2CO_3+H_2O$$

粉状药剂容易制作，在水中易溶解，运送、使用也比较方便。

2. 块状防垢剂的配制

与粉状防垢剂的配制方法相同，只是在混合均匀后，用水调成糊状，然后用模型压制成一定的形状，待风干、凝固后即成块状。配制时所用的纯碱不要有结晶水（用面碱不用水碱），如果成块强度较差，容易破碎时，可以将 $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ 进行烘烧，使其失去结晶水，将失去结晶水药品重新结晶，就会形成比较牢固的块状。

块状药剂，运输、保存方便，但在使用时较为麻烦，需预先将块状磨碎，否则溶解很慢。

磷酸钠结晶水含量与温度关系见表 6-1：

表 6-1　　磷酸钠结晶水含量与温度关系

温度℃	结晶水含量
常温	$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$
55～65℃	$Na_3PO_4 \cdot 10H_2O$
65～75℃	$Na_3PO_4 \cdot 6H_2O$
121～212℃	$Na_3PO_4 \cdot 5H_2O$
212℃以上	Na_3PO_4

3. 液体防垢剂的配制

先将防垢的各种成分分别配制成一定浓度的溶液，然后按规定数量，将各溶液混合在一起。

液体防垢剂，对于湿法加药，使用方便，稀释时溶解迅速，但运输和储存非常不方便。

各种溶液一般配制成如下浓度：

Na_3PO_4 溶液	15%～20%
Na_2CO_3 溶液	15%～20%
NaOH 溶液	5%～10%
栲胶	25%～30%

（三）加药的间隔时间

对于低压小容量锅炉，采用间隔加药方法较多，加药时间一般应根据给水水质来确定。水质差，加药需要多，间隔时间要短一些，反之，间隔时间可以长一些。一般按下式计算：

$$T = \frac{(JD_{高} - JD_{低})V}{Q_{给}(YD - JD + JD_{高}P)}$$

式中 T——间隔加药时间，h；

$JD_{高}$——锅水允许的最大碱度，mmol/L；

$JD_{低}$——锅水允许的最低碱度，mmol/L；

$Q_{给}$——锅炉给水量，t/h；

V——锅炉正常运行时的水容积，m^3；

P——锅炉的排污率，%。

在实际处理中，给水硬度＜4.0 mmol/L 时，一般每班加药一次；给水硬度＞4.0 mmol/L 时，一般每班加药二次。

二、加药装置及系统

（一）水箱加药装置及系统

水箱间断加药是一种最简单的加药方法。其装置及系统如图 6-1 所示。

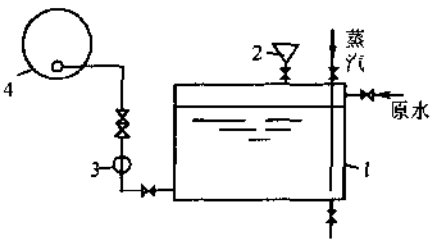


图 6-1　水箱间断加药系统

1—水箱；2— 加药漏斗；3—给水泵；4—锅炉

水箱连续加药是用定量加药箱连续向水箱内加药，加药箱的容积一般按小时用量计算。其装置及系统如图 6-2 所示。

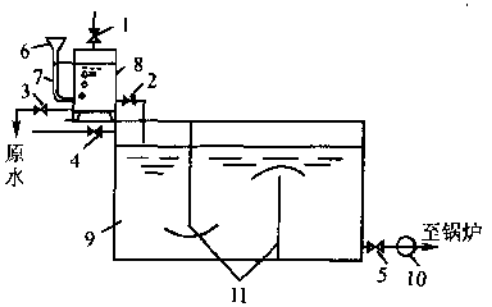


图 6-2　水箱连续加药装置及系统

1—通空气阀；2—加药阀；3—排污阀；4—进水阀；

5—出水阀；6—加药漏斗；7—玻璃液位计；8—加药箱；

9—水箱；10　给水泵；11—挡板

（二）给水泵加药装置及系统

给水泵低压侧加药系统如图 6-3 所示。

采用给水泵低压侧加药时，给水硬度不应过高，否则容易在管道产生沉积物，或在省煤器内形成水垢。

给水泵高压侧加药系统是利用给水压力加药，其系统如图 6-4 所示。

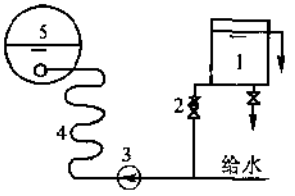


图 6-3　给水泵低压侧加药系统
1—药剂溶液箱；2—药剂流量调节阀；3—给水泵；4—省煤器；5—锅筒

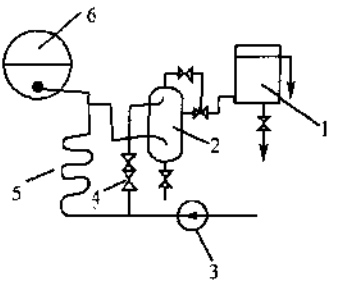


图 6-4　给水泵高压侧加药系统
1—药剂溶液箱；2—加药罐；3—给水泵；4—流量调节器；5—省煤器；6—锅筒

加药地点离锅筒的距离应大于给水管径，以便在药剂进入锅炉前与给水混合均匀，并消除局部温度差。

给水泵高压侧加药系统也可安装成如图 6-5 所示的简易系统。

（三）活塞泵加药装置及系统

活塞泵加药装置及系统如图 6-6 所示。

该系统具有加药均匀，使锅水中维持较稳定的药剂浓度，便于调节，维护方便等优点。但系统较复杂，设备投资较大，

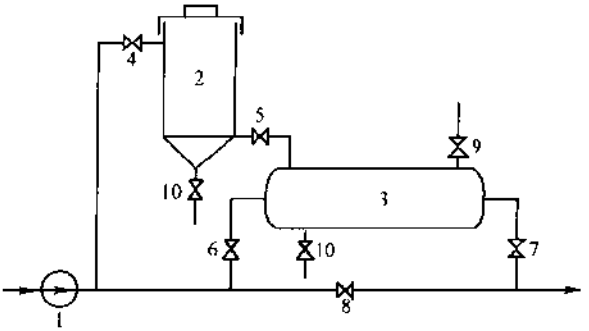


图 6-5　给水泵高压侧简易加药系统

1--给水泵；2　溶药箱；3　加药罐；4--稀释水阀；
5—药液出口阀；6、7--旁路阀；8 -给水管阀；9- 通空气阀；10—排污阀

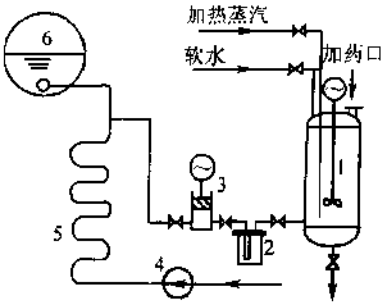


图 6-6　活塞泵加药系统图

1　电动机械搅拌器；2—过滤器；
3—活塞加药泵；4—给水泵；5—省煤器；6—锅筒

（四）注水器加药装置及系统

注水器加药装置及系统如图 6-7 所示。可在输送给水时，通过注水器向锅内进行加药。

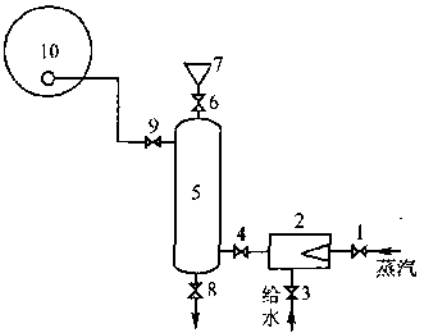


图 6-7　注水器加药装置及系统

1—蒸汽阀；2--注水器；3　注水器进水阀；4--水、汽出口阀；5—加药罐；6—进药阀；7--加药漏斗；8· 排污阀；9　锅炉进水阀；10—锅筒

第六节　锅内加药处理应注意的问题

一、先除垢后防垢

采用锅内加药处理前，应将锅炉内老垢清除，以免锅炉运行后，造成大量水垢脱落，引起水循环通路与排污管路堵塞。

二、运行控制与管理

采用锅内加药处理除对水源水质有严格要求外（如硬度≤4.0 mmol/L），还应经常注意水源水质，如硬度、碱度和氯根的变化情况。运行中要控制锅水水质在标准的范围内，并检查锅炉防垢效果以及观察排污水清、浊情况。

三、锅炉排污

锅内加药处理都必须注意排污。如果排污不当，锅内沉积水渣过多，将会影响锅炉水循环或在锅炉受热面上生成二

次水垢。因此锅内加药处理必须通过排污，使锅水水质维持在水质标准范围之内。采用间断加药方法时，一般应先排污再加药。

四、定期停炉检查

锅内加药处理效果如何，只有在停炉检查时才能看到，所以，一般锅炉运行4～6个月时，应停炉检查防垢效果。根据实际情况调整锅内加药量和排污方式，并及时清除锅内水渣。

五、水处理方法的选择

各用炉单位应根据设备条件、对蒸汽品质的要求及水处理材料的来源等不同情况，本着因炉、因水、因地制宜的原则，合理地选择水处理方法。

第七节　锅炉的排污

一、概述

含有杂质的给水进入锅内以后，随着锅水的不断蒸发浓缩，水中的杂质浓度逐渐增大，当达到一定限度时，就会给锅炉带来不良影响，为了保持锅水水质的各项指标控制在标准范围内，就需要从锅内不断地排除含盐量较高的锅水和沉淀的泥垢，再补入含盐量低而清洁的给水，而这一过程称为锅炉的排污。

二、排污的目的和意义

（一）排污的目的

1. 降低锅水的含盐量，避免因锅水含盐量过高带来的危害，使锅水水质各项指标，始终控制在国家标准要求的范围内。

2. 排掉在锅内形成的水渣，防止水渣在某一部位的聚集

和形成二次水垢，影响锅炉的安全运行。

3. 排掉锅水表面的油脂和泡沫。

（二）排污的意义

1. 锅炉排污是水处理工作的重要组成部分，是保证锅炉水质达到标准要求的重要手段。

3. 实行有计划的和科学的排污，保持锅水水质良好，是减缓或防止水垢结生，保证蒸汽质量和防止锅炉金属腐蚀的重要措施。

三、排污方式的划分

排污方式的划分有两种方法：一是按照排污的位置及其功能来划分，分为底部排污和表面排污两大类。前者主要用来排除底部沉积物，后者主要用来降低表面浓缩物。另一种是按照排污的时间性来划分，分为定期排污和连续排污，前者间歇式进行，后者连续式排放。

比较两种划分方式，前者更为合理、科学，结合锅炉设备和实际使用状况，将排污方式划分为以下三种更为全面和具体。

（一）表面连续排污。它以降低锅水表面浓缩物为主要功能，上汽包排污阀门常开。它需要配置专用容器——扩容器或膨胀器，用以热量回收。一般用于对水质要求较严，吨位稍大（≥10 t/h）的水管锅炉。

（二）表面定期排污。它与表面连续排污比较，都以降低表面浓缩物为主要功能，不同点在于它以定期间歇式进行。上汽包排污阀门不常开。表面连续排污条件不具备的较小吨位（8 t/h～2 t/h）的水管锅炉，大都采用此方式。表面连续排污作业不正常时往往也以定期的方式代替。

（三）底部定期排污。它与表面定期排污比较，都是定期

间歇方式进行。不同的是它以排除底部沉积物为主要功能。

四、锅炉的排污装置

（一）连续排污装置

连续排污装置，见图 6-8。

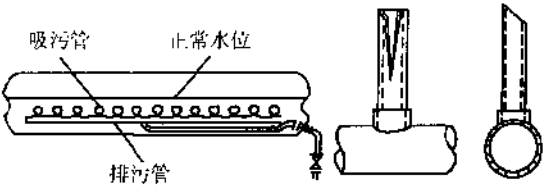


图 6-8　连续排污装置

此装置一般采用 28～60 mm 的钢管做排污管，其上均匀开孔以连通吸污管（直径略小于排污管，上有椭圆形截口和斜劈形开口），其装置位置与汽包纵向一致，吸污管端一般在正常水位下 80～100 mm 处。设置此主要有二：一是由于此处连续蒸发，锅水浓缩含盐量较高，二是此处可避免排污时将蒸汽带走。

为了减少因连续排污失去的水量和热量，一般将连续排污水引进扩容器，在其中由于压力突然降低，可使部分排污水变成蒸汽，这些蒸汽可加以利用。排污水还可通过热交换器进行热量交换后排出。

（二）定期排污装置

定期排污装置，见图 6-9。

此装置设置在下锅筒底部，用以排除在下锅筒底部的水渣。在有水冷壁管的下联箱底部设有定期排污管道，以排除联箱底部的水渣。排污管道的管径通常在 50 mm 以上。

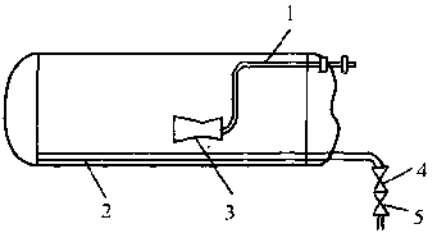


图 6-9　定期排污装置

1　扩散管；2　定期排污管；3 —扩散器；4—慢开阀；5—快开阀

定期排污时间间隔较长，排出的水量相对较少，热量也不多，对此，一般都没有利用。但为了避免排污时产生的噪音或烫伤事故，有的加装扩容器进行降压降温后排至地沟。

第八节　锅炉排污的控制

锅炉排污既是锅炉运行调节的组成部分，又是水质管理的重要环节。对于低压锅炉来说，控制锅炉排污是锅水达标的重要手段。

一、锅炉排污控制

（一）排污控制方法

锅水水质几个主要项目（总碱度、pH 值、溶解固形物）的达标主要通过排污，特别是表面排污来控制。实施的具体环节包括：按照锅炉排污装置的类型，结合化验监督的取样、分析、对照过程，确定排污程序、时机和次数。现介绍如下：

1. 对于具有底部定期排污和表面排污两种装置的锅炉：底排每班至少一次；表面排污阀门保持一定开度。每隔 1～2 h 取锅水水样一次，分析总碱度、pH 值、溶固物（氯离子）与

标准相对照，如某项超标（上限），则适当加大表面排污阀门开度（或补以底排），再取样、分析、对照，直至各项合格。

2. 对于只具有底部排污而无表面排污装置的锅炉：方法同1，不同的是需表排时以底排代替，且监测项目和分析次数较少（只分析总碱度、pH值，每隔4～5 h一次）。

（二）锅水取样点位置

锅水取样点应当从锅筒汽水分界面（线）附近引出。因为此处是锅水浓缩、杂质浓度最高的地方，取样最具代表性。取样点的引出方法有两种：

1. 对于一般双锅筒锅炉，应当从表面排污管或同一水平的加药管接出取样支管，然后引至取样冷却器。

2. 对于无表面排污装置的单锅筒锅炉，则应当从水位表放水管接出取样支管，然后引至取样冷却器。

二、排污质量要求

在实施排污控制过程中，为了取得好的排污质量，应遵循下列原则：

1. 应将给水碱度控制在较低值，锅水碱度控制在较高值，以便使排污率降低到较小值。

2. 按标准规定，排污率一般控制在5%～10%。

3. 正确运用不同的排污装置，发挥各自的功能，排污次数依据水质分析确定，底排每班至少一次，并首先进行。

4. 多次、少量、均衡。次数多一些，每次量少一些，间隔时间均匀一些，底排的各个点都要排到。

尽量在低负荷时排，注意监视水位。阀门要全开，先排的后关，后排的先关。

5. 正确取样、分析，对照。锅水取样点应从汽水分界面处引出，取样时温度≤40℃。

三、排污率的确定与宏观控制

不懂排污或排污过少会导致水质恶化，危害设备安全，盲目排污或排污过多会造成能源的浪费。因而必须掌握合理排污的原则和方法。

（一）排污率的确定

锅炉排污量的大小常以排污率来表示，排污率就是排污水量占锅炉蒸发量的质量分数，可用下式表示：

$$P = \frac{D_P}{D} \times 100\% \tag{6-7}$$

式中 P——排污率，%；

D_P——排污水量，t/h；

D——锅炉蒸发量，t/h。

在实际运行中，由于排污水量难以测定，通常排污率由水质分析结果来计算，其原理和方法如下：

如果某物质较稳定，无论在给水或锅水中都既不析出，也不分解，由物料平衡关系可知，该物质随给水带入锅内的量等于随排污水排走的量与饱和蒸汽带走的量之和。即：

$$Q_{给} S_{给} = DS_{汽} + D_P S_{污} \tag{6-8}$$

式中 $Q_{给}$——锅炉给水量，t/h；

$S_{给}$——给水中某物质的含量，mg/L；

$S_{汽}$——饱和蒸汽中某物质的含量，mg/L；

$S_{污}$——排污水中某物质的含量，mg/L；

又因进出锅炉的水、汽量是平衡的，可引出式：

$$Q_{给} = D + D_P \tag{6-9}$$

由（6-7）、（6-8）、（6-9）各式可推出下式：

$$P = \frac{S_{给} - S_{汽}}{S_{污} - S_{给}} \times 100\% \qquad (6\text{-}10)$$

对于低压锅炉而言，一般锅水中所含的各物质中氯离子最为稳定，且测定方便，而碱度或溶解固形物含量常因药剂加入及水渣的形成而变化。因此低压锅炉通常以测定氯离子含量来计算排污率，并指导锅炉的排污。由于排污水排出的是锅水，故上式中 $S_{污}$ 可以用锅水中 Cl^- 含量来代替，又由于蒸汽中带走的杂质含量往往很小，在计算中可忽略不计，这样（6-10）式可改写成下式：

$$P = \frac{Cl^-_{给}}{Cl^-_{锅} - Cl^-_{给}} \times 100\% \qquad (6\text{-}11)$$

式中 $Cl^-_{给}$——给水中氯离子含量，mg/L；

$Cl^-_{锅}$——锅水中氯离子含量，mg/L。

在实际应用中，如果 $Cl^-_{锅}$ 以要求控制的氯离子含量代入，则计算所得为需控制的排污率，可用以指导锅炉的排污量；如果 $Cl^-_{锅}$ 以实际测得的氯离子含量代入，则计算所得为锅炉运行中实际的排污率，可用来检查排污率是否合适，或用于锅内水处理加药量的计算。

例 6-3　某厂型号为 DZL2—13 的锅炉，采用锅外水处理。如测得给水 $Cl^-=30$ mg/L，锅水 $Cl^-=580$ mg/L，锅水的溶解固形物含量 $RG=4\ 200$ mg/L，问该锅炉实际排污率为多少？若要使锅水溶解固形物含量达到国家标准，则排污率宜控制多少？如果锅炉每 4 小时排污一次，每次排污水量至少应多大？

解：（1）实际排污率为：

$$P_{实} = \frac{Cl^-_{给}}{Cl^-_{锅} - Cl^-_{给}} \times 100\% = \frac{30}{580 - 30} \times 100\% \approx 5.5\%$$

(2) GB1576—1996 标准规定，该锅炉的锅水溶解固形物含量应<3500 mg/L。根据锅水的溶解固形物与氯离子含量成比例的关系，可得锅水应控制的氯子含量，即：

$$RG_{锅}/Cl^-_{锅} = RG_{标}/Cl^-_{标};$$

$$Cl^-_{标} = (580 \div 4200) \times 3500 \approx 483 \text{ mg/L}$$

则应控制的排污率为：

$$P_{实} = \frac{Cl^-_{控}}{Cl^-_{锅} - Cl^-_{给}} \times 100\% = \frac{30}{483 - 30} \times 100\% \approx 6.6\%$$

即：要使锅水溶解固形物含量达到国家标准，排污率宜控制在略大于 6.6%

(3) 每 4 小时排污一次时，每次排污水量至少应达到的量为：

∵ $P = D_P/D$ ∴ 每次排污水量 $= 0.066 \times 2 \times 4 = 0.53$ t

即每隔 4 小时排污时，排污水量应大于 0.53 吨，才能使锅水浓度达到国家标准。

有的地区原水碱度较高，当锅炉给水采用软化处理后，锅水碱度往往会很高，这时如果靠增加锅炉排污来降低锅水碱度，就很可能会降低锅炉热效率，增加燃料消耗，因此可通过排污率的测定，确定是否需要采取降碱处理，一般低压锅炉排污率控制在 5～10%为好。

例 6-4 某单位型号为 SHL10—1.6/350 的锅炉，给水采用钠离子交换软化处理，并加适量磷酸三钠作锅内补充处理。所用的原水中：碱度 $= 2.0$ mmol/L，$Cl^- = 26$ mg/L；当锅水碱度达到国家标准（即 $JD_G \leqslant 14$ mmol/L）时，测得锅水的 $Cl^- \leqslant 166$ mg/L，问此时锅炉的排污率是否合适？

解：由于加入磷酸三钠后，会增加锅水碱度，而软水中的残余硬度又会因生成水渣而消耗部分碱度．因此排污率不

能根据碱度来计算，而应根据所测得的氯离子含量进行计算，即：

$$P_{实}=\frac{Cl^-_{给}}{Cl^-_{实}-Cl^-_{给}}\times 100\%=\frac{26}{166-26}\times 100\%\approx 18.6\%$$

计算结果表明锅炉排污率高达 18.6%，需改进处理方法（如将磷酸三钠改成磷酸二氢钠，或给水采用 H -Na 离子交换等降碱处理）来达到既降低锅水碱度，又不使排污率过高之目的。

（二）蒸发倍数（K）

含有溶解物质的水，进入锅炉后，随着锅水的不断蒸发，逐渐浓缩达到锅水溶解固形物的最大允许量。此时锅水的蒸发倍数（K），就是所允许的最大蒸发倍数。根据物料平衡原理得到：

$$Q_{给}\,RG_{给}=Q_{排}\,RG_{锅}+Q_{汽}\,RG_{汽}$$

由于蒸汽中的溶解固形物可忽略不计，因而锅水最大蒸发倍数 K 为：

$$K=\frac{Q_{给}}{Q_{排}}=\frac{RG_{锅}}{RG_{给}} \qquad (6\text{-}12)$$

式中 $Q_{给}$— 锅炉的给水量，t/h；

$Q_{排}$— 锅炉的排污水量，t/h；

$RG_{锅}$— 锅炉溶解固形物的最大允许量，mg/L；

$RG_{给}$— 给水带入锅内的溶解固形物，mg/L。

（三）由已知排污率到排污阀开启时间的推算

已知排污率 P，排污量也就知道了。又已知某压力下某种口径的排污阀全开时每秒钟的排污量，就可以推算出排污阀开启时间总秒数。表 6-2 表示排污阀门全开时每 10 秒钟排水量，单位：L 或 kg。

表 6-2　　排污阀门全开时每 10 秒钟排污量

排污阀管径(mm) \ 锅炉压力(MPa)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
5	5.1	7.2	8.8	9.3	11.1
8	12.5	17.6	22.0	24.8	27.7
10	20.4	28.7	34.7	39.7	45.0
15	45.0	64.0	79.0	79.0	100.0
20	77.0	110.0	135.0	154.0	125.0
25	126.0	181.0	217.0	250.0	277.0
30	177.0	250.0	303.0	345.0	385.0
40	323.0	455.0	555.0	670.0	715.0
50	506.0	715.0	833.0	1000.0	1110.0

例 6-5　一台压力 1 MPa、蒸发量为 2 t/h 的锅炉，已知最大排污率为 10%，排污阀口径 ϕ30 mm，试计算阀门每班开启总秒数。

解：每班(8 小时)最大排污量=10%×2 t/h×8 h=1.6 t。

每秒钟可排污量，查表得：250 kg×0.001 t/kg÷10 s=0.025 t/s。

则阀门开启时间=1.6 t÷0.025 t/s=64 s。

（四）排污阀开启时间的分配原则

阀门开启的分配可按照排污点数和化验次数均匀分配。如已知排污阀开启时间 64 秒，共 3 个排污点，每个点排污约 21 秒，如每班化验两次，则每次每点排污约 11 秒。

这个分配方法不是绝对的，还要参考排污点位置、化验的结果和取样的时间等因素。

（五）允许排污率的限定条件

允许排污率系指国家节能部门所限定的排污率最大值：10%。

（六）排污量的宏观控制

所谓排污量的宏观控制，就是按照计算的最大排污率，推算出排污阀门开启时间，然后将每班开启总秒数按排污点数和化验次数尽可能均匀分配。依次实施排污，就能够在保证水质达标的同时，有效地控制排污率。

综上所述，正确实施排污控制和排污指导，包括质量要求和数量要求两个方面，质量方面是要使排污有效地发挥降低表面浓缩物和去除底部沉积物两个功能，使锅水水质达到标准要求；数量方面是要在允许范围内有效地实现对排污量的宏观控制。总原则是：在水质达标情况下，尽量减少能量损失。

第九节　燃油燃气锅炉的自动排污和手动排污

不少燃油燃气的锅炉，尤其是进口锅炉常带有自动排污的装置。通常自动排污是通过装置中的电导仪对锅水中的电导率（或溶解固形物含量）进行连续监测来控制的，即当锅水浓度达到或超过所设定的某个值时，锅炉的表面排污阀就会自动打开，排放出一定量的高浓度锅水。装置中对锅水浓度的设定和排污流量的大小可根据水质标准的要求和实际水质情况进行设定并加以调节。一般自动排污为表面间歇排污，

主要用来控制锅水中的溶解固形物含量。对于锅水中水渣的排除，仍需要手动进行底部排污。

有的进口锅炉（如贯流式锅炉）由于水容积很小而蒸发速率很高，在锅炉负荷较大的情况下，自动排污量不能过大。为了快速降低锅水浓度，并防止水渣累积而堵塞细小的管子，要求每天手动将锅水全部排掉（换水）一次。在这种情况下，应注意排污换水对锅炉腐蚀的影响，尤其是间歇运行的锅炉，全排换水宜在开始运行之前进行。曾有发现，有的仅在白天运行，晚上停用的贯流式锅炉，采用每天停炉时就将锅水全排换水，结果运行不到一年，即发生严重腐蚀，其原因就是换水后大量的溶解氧进入锅水中对金属产生了腐蚀，且热态锅炉的突然冷却易引起金属的应力腐蚀。而采用每天在锅炉点火前排污换水的，由于运行时溶解氧很快随蒸汽蒸发而逸出，使得锅水中溶氧含量极少，经检查基本上未发现腐蚀。

第七章　水的预处理

第一节　概　　述

一、预处理的目的

一般天然水中往往含有较多的悬浮物和胶体物质，如不首先除去，将会影响后阶段的锅炉水处理效果．例如进入离子交换器，将污染树脂，降低其交换容量，甚至影响出水质量；含有悬浮物和胶体物质的水如直接进入锅炉，易使锅内结生泥垢，堵塞管道阀门等；若水中含有有机物的胶体，进入锅炉则易使锅水起泡，从而恶化蒸汽品质；也有的原水中硬度含量很高，如直接进行锅内加药处理或锅外化学处理，不但难以使水质达到国家标准，而且很不经济。因此在水处理工艺中，应首先除去水中的悬浮物和胶体物质，使水得到澄清，或者预先除去部分硬度，这就是水的预处理目的。

二、预处理的一般工艺

水的预处理工艺流程一般包括：混凝、沉淀（软化）、澄清和过滤。当水源直接取自较浑浊的天然水时，应首先进行混凝处理。水的混凝处理就是通过加入混凝剂，使水中细小的悬浮物和胶体颗粒转变为大颗粒状沉淀物而下沉，如在民间生活中常用明矾来澄清浑浊的水，实际上就是一种混凝处理。沉淀软化主要是指将高硬度的水用适当的沉淀剂，使钙、镁离子转变为难溶化合物而沉淀析出，从而降低水中的硬度。这种将杂质经沉淀后澄清除去的方法统称为沉淀处理。

原水经混凝处理后，虽然其中大部分悬浮物和胶体可以被除去，但仍难免会残留少量细小的悬浮颗粒，需进一步用过滤的方法除去。一般低压锅炉的补给水水源，大都取自城镇自来水供水网，由于经过自来水厂的预处理，其水质大都已澄清，一般情况下基本上能满足下一步的水处理工艺要求。但有的地方有时也会出现自来水的澄清度不够，其浊度大于离子交换器的运行要求，或有的离子交换器对进水浊度要求较高，需在进离子交换器之前，预先采用过滤或精密过滤处理。

上述水的预处理工艺流程中，也可以单独采用某种预处理工艺。在实际工作中，应根据原水水质和下一步水处理的要求，选择合适的工艺流程及相应设备。

第二节　水的混凝处理

一、混凝原理

水中的悬浮物，在水的流速很慢或静置的情况下会自行沉降下来，但悬浮物的沉降速度因其性质和颗粒大小的不同而有很大的差别。颗粒越小，沉降越慢，当颗粒小到胶体直径时，就基本上不会自行沉降了。这是由于胶体颗粒本身太小，在水分子运动的作用下，不断地作无规则的高速折线运动，即“布朗运动”，使这些微小颗粒均匀地扩散在水中，不会因重力而下沉；而且同类胶体往往带有相同电荷，彼此之间存在着电性斥力，阻止了胶体微粒在碰撞中相互接近，从而使胶体物质一直保持着微粒状态而悬游在水中；胶体不易沉降的另一原因，是胶体颗粒的溶剂化作用，即其表面由于离子的水合作用，有一层水分子紧紧地包围着，称为水化层，它阻碍了胶体颗粒间的接触，使得胶体在热运动时不能彼此

结合，从而保持微粒悬浮不沉。胶体的“布朗运动”和同电荷性及溶剂化作用，是胶体保持稳定的因素。

天然水中一般混杂着各种颗粒大小不一的悬浮物和胶体，如单独采用自然沉降法或直接用普通过滤法往往不能除尽细小的悬浮杂质和胶体，因此在实际工作中，需经混凝处理后再进行过滤。混凝的作用就是在混凝剂的作用下，降低胶体颗粒的表面电荷，破坏其稳定性，使相互碰撞的微小颗粒能粘结成大的絮状颗粒从水中沉淀下来。这种使胶体颗粒失去稳定性的过程叫做脱稳。

以常用的硫酸铝混凝剂为例，它是一种易溶于水的电解质，当投入水中时，它首先电离成 Al^{3+} 和 SO_4^{2-} 离子，由于 Al^{3+} 为高价正离子，可大大增加水中的正离子浓度，从而给带负电荷的胶粒（一般天然水中的胶体颗粒几乎都带负电荷）创造了吸附反离子的有利条件。同时 Al^{3+} 还能发生水解作用，生成带正电荷的 $Al(OH)_3$ 胶体，它与带负电荷的胶粒发生异性电相吸与电中和作用，逐渐凝聚成粗大的絮状物，然后在重力的作用下沉降。

$$Al_2(SO_4)_3 \rightarrow 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-}$$

$$Al^{3+} + H_2O \rightarrow Al(OH)_2^{+} + H^{+}$$

$$Al(OH)^{2+} + H_2O \rightarrow Al(OH)^{2+} + H^{+}$$

$$Al(OH)_2^{-} + H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + H^{+}$$

混凝后之所以能除去水中的悬浮物和胶体，其原因和过程很复杂，除了混凝剂本身发生的凝聚作用外，还伴随有许多其它物理化学作用，主要有以下几方面：

1. 吸附作用。当氢氧化铝形成胶体时，会吸附水中原有的胶体杂质，这是混凝处理所以能除去水中胶体杂质的重要原因。

2. 中和作用。在上述吸附过程中，当两种胶体所带电荷相反时，由于异性电荷相吸和电中和作用，使得颗粒间能在运动中碰撞而粘结。另外，刚投入混凝剂时所生成的 Al^{3+} 也有中和天然水中带负电胶体的作用。

3. 表面接触作用。当水中悬浮物含量较高时，有的悬浮物也可以成为凝絮的核心，即凝絮会在悬浮物的表面上形成。

4. 网捕作用。由于混凝剂胶体在聚沉过程中相互结成了长链，起了架桥作用，组成了许多网眼，使凝聚的絮状沉淀物如一个过滤网下沉，卷扫水中胶体颗粒，形成共沉淀。

二、影响混凝效果的因素

混凝过程包括：电离、水解、形成胶体、吸附和聚沉等许多过程，因此影响混凝效果的因素也很多。现以铝盐为例，分述如下。

（一）水的 pH 值

水中的 pH 值对混凝过程的影响非常大。天然水在加入 $Al_2(SO_4)_3$ 混凝剂时，水中的 pH 值会有所降低，这是由于 $Al_2(SO_4)_3$ 水解成 $Al(OH)_3$ 时会不断产生 H^+，增加水的酸度。由于 $Al(OH)_3$ 是典型的两性氢氧化物，水的 pH 值太高或太低都会促使其溶解，不但使水中残留的铝离子含量增加，而且影响混凝效果。一般当 pH 值在 5.5～7.5 范围时，水中残留的铝离子含量较少。

另外，pH 值对水中有机物的形态也有一定的影响。当 pH 值较低时，水中的有机物如腐殖质成为带负电的腐殖酸胶体，这时易通过混凝处理除去；当 pH 值较高时，它会转化成溶解性的腐殖酸盐，使除去效果较差。一般用铝盐去除腐植质的最适宜 pH 值为 5.5～6.5。

由于天然水中含有各种不同的盐类和有机胶体，当进行混凝处理时，所需的最佳pH值是无法估算的。不同的水质，最佳的pH值各不相同；即使是同一水源，在不同的季节，其最佳pH值也会改变。用铝盐作混凝剂时，最佳的pH值一般介于6～7.8之间，但具体最佳的pH值，应通过实验来确定，并在原水水质发生变化而影响混凝效果时，及时进行调整。

如果原水的碱度太低，在混凝处理时不足以抵消混凝剂水解所产生的酸性，则会使加药后水的pH值低于最佳值，这时可用添加碱的办法来调节水的pH值。一般添加的碱，可用烧碱、纯碱或石灰。添加的碱量，以混凝处理后，出水的残留碱度保持0.3～0.5 mmol/L为宜，具体可按下式估算：

$$m_J = m_N + 0.4 \quad JD \tag{7-1}$$

式中 m_J——所需添加的碱量，$C(OH^-)$mmol/L；

m_N 混凝剂用量，$C(1/3Al^{3+})$mmol/L；

0.4——出水需保留的碱度，取0.3～0.5 mmol/L的平均值；

JD——原水的全碱度，mmol/L(HCO_3^-)。

如果计算结果m_J为负值，则说明无需加碱。

（二）混凝剂的用量

混凝剂的加入量也是影响混凝效果的重要因素。当混凝剂加入量不足时，不能完全起到脱稳作用，出水中剩余浊度较大；当加入量过大时，由于水中的胶体颗粒吸附了过量的混凝剂，引起胶体颗粒电荷性改变，出现再稳现象，以致出水中的剩余浊度重新增加。因此，只有当混凝剂的加入量适当时，才能起到良好的脱稳作用，即可产生快速凝聚，使出水剩余浊度急剧降低。

由于混凝过程并不是一种单纯的化学反应，因此所需的

加药量不能根据计算来确定，而应根据具体情况做专门的实验求得最适宜的加药量。当水质发生季节性变化时，也应进行实验，相应地调整加药量。

根据我国的情况，一般天然水的适宜加药量大都为0.1～0.5 mmol/L，如用 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 则相当于 10～50 mg/L。一般，水中的悬浮物和胶体物含量愈高，所需的混凝剂量就愈大；但有时由于水中有机物较多或色度较大，虽然悬浮物较少，所需的混凝剂量却反而较多；也有的时候，当水中胶体含量很少时，因悬浮的胶体颗粒少，碰撞机会不多，也需要投加大量的混凝剂才能有较好的澄清效果。

（三）水温

用铝盐作混凝剂时，水温对混凝效果有较大影响。当水温很低（如低于5℃）时，铝盐的水解速度极其缓慢，混凝作用显著降低；水温在 5～15℃时，产生的凝絮细而松散，不易沉淀；继续升高水温，不但可加快离子的扩散速度，促进混凝剂的化学反应，而且生成的凝絮较紧密，易于沉淀，可大大提高混凝效果。用铝盐对天然水进行混凝处理时，最佳水温为 25～30℃。

用铁盐作混凝剂时，水温对混凝效果的影响不大。

（四）水和混凝剂的混合速度

在混凝处理过程中，一般开始时的混合速度要大，以后逐渐减慢。混凝剂刚投入水中时，需要高速混合，这是因为混凝剂在水中的水解和形成胶体的速度很快，所以要快速搅拌混合才能生成大量小颗粒的氢氧化物胶体，并使其迅速地扩散到水中的各个部分，及时与水中的杂质起作用。同时为了使脱稳的胶体颗粒相互碰撞后成为粗大的絮状物，也要求有一定的混合速度。一般投入混凝剂到开始搅拌的时间越长，

混凝沉淀的效果就越差。通常混合时的流速应大于 1.5 m/s，混合时间一般不大于 2 min。

混合以后，下一步是凝絮的形成和长大，这时应适当降低搅拌速度，否则凝絮不易长大和沉淀，而且会打碎已形成的凝絮。

（五）原水水质

当天然水中含有大量分子较大的有机物（如腐殖质）时，它们会吸附在胶体的表面上，使得胶体颗粒之间不容易聚集，结果使混凝的效果变坏。在这种情况下，可采用加氯或加臭氧的办法，来破坏这些有机物。

（六）接触介质

当进行混凝或其它沉淀处理时，如果在水中保持有一定数量的泥渣层，则可以加快沉淀速度，使沉淀过程更完全。在这里泥渣起接触介质的作用，即在其表面上起着吸附、催化以及泥渣颗粒作为结晶核心等作用。因此，一般用来进行混凝或其它沉淀处理的设备，大都设计成有泥渣层的。

三、混凝剂和助凝剂

（一）混凝剂

在预处理工艺中一般最常用的混凝剂为铝盐，其次是铁盐。不过近年来，无机高分子混凝剂——聚合铝和聚合铁也得到了广泛的应用。

1. 铝盐。可用作混凝剂的铝盐有多种，如 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$（硫酸铝）、$Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$（明矾）、$NaAlO_2$（铝酸钠或称偏铝酸钠）。

在工业水处理系统中，常用的混凝剂是硫酸铝，因为它的含铝量比明矾高。工业产品硫酸铝是白色晶体，其水溶液呈酸性，腐蚀性很强。

铝酸钠的水溶液呈碱性，故它适用于原水碱度不足的情况下和硫酸铝共同使用。加药时应先加铝酸钠，后加硫酸铝。二种药剂的配合比，应按混凝时能获得最佳 pH 值来决定。

2. 聚合铝。水处理工艺中常用的聚合铝是聚氯化铝（简称 PAC），它是由碱式氯化铝聚合而成的无机高分子化合物。

由于聚合铝加到水中时可直接形成高效能的聚合离子，不需经水解和聚合反应，因此它具有以下许多优点：①适用范围广。对于低浊度水、高浊度水、有色水和某些工业废水等，都有优良的混凝效果，而且低温时效果仍稳定，克服了一般铝盐低温时混凝效果差的缺点；②用量少。按 Al_2O_3 计，其用量可减少到硫酸铝的 1/2～1/3；③操作容易。一般 pH 值为 7～8 都可取得良好的效果；④形成凝絮快；⑤加药量过多也没有害处。

3. 铁盐。常用作混凝剂的铁盐一般为 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$（硫酸亚铁），也可用 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$（氯化铁）或 $Fe_2(SO_4)_3$（硫酸铁）等。

硫酸亚铁又名绿矾，是一种绿色透明的晶体。在存放过程中，由于其中部分 Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} 而常带棕色。它的水溶液呈酸性，有较强的腐蚀性。

用铁盐作混凝剂时，其水解、胶体的形成和混凝等过程与铝盐相似。但当用硫酸亚铁作混凝剂时，必须在混凝过程中将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 才能得到较好的混凝效果。通常，当水的 pH 值在 8.5 以上时，Fe^{2+} 就易于被水中的溶解氧氧化成 Fe^{3+}，而当 pH 值较低时，完成此过程的速度缓慢，混凝效果就差。所以它常和石灰处理（参考下一节）一起进行。

虽然铁盐所适用的 pH 值范围较广，但只有当 pH 值高于 9 时，残留的铁离子含量才非常小。另外，当 pH 值＞6.0 时，

Fe^{3+}会和腐植酸生成不沉淀的有色化合物，所以当处理含有有机物的原水时，不宜用铁盐作混凝剂。

用铁盐进行混凝处理的优点是：生成凝絮的相对密度比氢氧化铝大，且混凝效果不受温度影响。

4. 聚合硫酸铁。聚合硫酸铁是近年来发展起来的一种新型混凝剂。运行结果表明：聚合硫酸铁的混凝能力较强；除色和除有机物的效果比铁盐好；加药量低于一般铁盐；对于低温度和低浊度的水，也能取得良好的混凝效果。聚合硫酸铁无毒，经它处理的水中未曾发现有残留铁量过高的现象，且处理后的水符合国家饮用水的标准。

5. 铁、铝盐。由于用铝盐作混凝剂时，受温度的影响很大，每当冬季水温低时，原水如不经过预热，混凝处理就会发生困难。为了克服这一缺点，可以采用铁盐、铝盐作混合混凝剂，即在水中先后加入氯化铁和硫酸铝进行混凝处理。$FeCl_3$和$Al_2(SO_4)_3$加入量的比例，一般取1∶1(以不带结晶水的化合物质量计)。

(二) 助凝剂

在水的混凝处理中，为了提高混凝效果，除了投加混凝剂外，往往还需加入一种称为助凝剂的辅助药剂。助凝剂可分为下列几种类型：1)起调节水中pH值作用的酸碱类物质；2) 起破坏有机物和氧化作用的氧化剂物质；3) 起增大凝絮颗粒体积和密度，充当凝絮骨架作用的物质。

1. 有机高分子絮凝剂

有机高分子絮凝剂既可单独作混凝剂又可作助凝剂用，是一种水溶性的化合物，其分子呈链状，由大量的链节组成。它们有的在水中可以电离，属于高分子电解质，根据絮凝剂基团电离后所带电荷的性质，分为阴离子型和阳离子型：高

分子絮凝剂在水中电离后，如化合物的链节上带许多负电荷的，称阴离子型絮凝剂；如链节上带正电荷的，则称为阳离子型絮凝剂。在水中不电离的称非离子型絮凝剂，它是一种无离子化基团的高分子化合物，主要起架桥凝聚作用。

在我国，目前使用最广的有机高分子絮凝剂为聚丙烯酰胺(常称三号絮凝剂)，常作为助凝剂与其它混凝剂一起使用。当处理低浊度水时，宜先投加其它混凝剂，使杂质颗粒先行脱稳，待混凝约经30秒后再加聚丙烯酰胺，使产生絮凝作用；当处理浊度较高的水时，宜先加聚丙烯酰胺，使它能充分发挥吸附作用，然后加其它混凝剂，使其余胶粒脱稳和絮凝。

在使用有机高分子絮凝剂时，搅拌速度不宜过快，否则会打碎絮凝体，使高分子链折回到已被吸附胶体的另一吸附位上，从而起不了架桥作用。另外，有机高分子絮凝剂应避免过量加药，以防脱稳的胶体再稳，影响混凝效果。有机高分子絮凝剂的最适宜加药量应通过试验求得。聚丙烯酰胺的投加量一般不超过1 mg/L。

在商品聚丙烯酰胺中有时会含有少量未聚合的丙烯酰胺单体，这种单体是有毒的，我国规定饮用水中单体丙烯酰胺的最高允许含量为0.01 mg/L。此外，有机高分子絮凝剂的价格较贵，这些都影响了它的推广应用。

2. 电化学混凝

在上述化学混凝过程中，需要在水中投加一定量的混凝剂，从而使出水中的阴离子含量增加。为了避免这一缺点，近年来研究应用了电化学混凝。

电化学混凝的过程是，将金属铝或铁作为阳电极置于被处理的水中，然后通以直流电，此时阳电极会进行电化学溶解，溶解下来的Al^{3+}或Fe^{3+}起的作用与化学混凝基本相同。

电化学混凝的优点为，凝絮形成快且不易被打碎，不受pH值影响，缺点为电能消耗大。为此，常常在水中加少量硫酸铝后再通电，这样可保留其优点而降低耗电量。

电化学混凝的效果与水的pH值、水温、水中所含离子的组成及电流密度等都有一定的关系。其装置运行的参考数据为：电流密度2 mA/cm^2、Al^{3+}剂量3 mg/L。其处理后的效果大致可达到：出水浊度小于10 mg/L；色度降低80%；总硬度降低15%～20%；含铁量降低60%；含硅量降低70%；溶解氧降低50%。

在电化学混凝设备的运行过程中，电极表面会生成沉淀物。为了消除这些沉淀物，可定期倒换正负电极。也可设置能移动的刷子清除之。

第三节　水的沉淀软化处理

一、沉淀软化处理概述

水的沉淀软化法就是通过在水中加入化学药剂，使水中的钙、镁离子转变成难溶于水的化合物而沉淀出来，从而降低水的硬度。在化学沉淀软化法中，最常用的药剂是石灰(CaO)，因为它价格低，资源广。但石灰在投加时易粉末飞扬，有工作条件差、运行人员劳动强度大等缺点。另外，市售石灰大都纯度较低，常含大量渣子，易使设备产生堵塞和磨损的问题。

沉淀软化法除了用石灰作沉淀剂外，根据水质情况，还可采用：石灰—纯碱法、石灰—氯化钙法、石灰—纯碱—磷酸三钠法、氢氧化钠法等等。

二、石灰沉淀软化处理

(一) 石灰软化处理的原理

石灰在水中溶解反应后成为熟石灰[$Ca(OH)_2$]，石灰软化处理就是在水中加入适量的$Ca(OH)_2$，并使其首先与水中游离的CO_2反应，然后多余的石灰再与水中的$Ca(HCO_3)_2$及$Mg(HCO_3)_2$反应，生成难溶于水的沉淀物而除去：

$$CO_2+Ca(OH)_2\rightarrow CaCO_3\downarrow+H_2O$$

$$Ca(HCO_3)_2+Ca(OH)_2\rightarrow 2CaCO_3\downarrow+2H_2O$$

$$Mg(HCO_3)_2+2Ca(OH)_2\rightarrow Mg(OH)_2\downarrow+2CaCO_3\downarrow+2H_2O$$

从上述反应可以看出，经石灰处理后，水的碳酸盐硬度和碱度同时得到了降低。至于非碳酸盐硬度，用石灰是无法消除的，因为虽然石灰也可与镁的非碳酸盐硬度作用，生成$Mg(OH)_2$沉淀，但同时却生成了等物质量的钙的非碳酸盐硬度，其反应式如下：

$$MgCl_2+Ca(OH)_2\rightarrow Mg(OH)_2\downarrow+CaCl_2$$

$$MgSO_4+Ca(OH)_2\rightarrow Mg(OH)_2\downarrow+CaSO_4$$

因此，石灰处理适用于高碱度、高硬度的原水。

(二) 石灰处理的沉淀过程

从理论上来讲，石灰处理后水中的碳酸盐硬度可降低到只有$CaCO_3$的溶解度量，但实际上$CaCO_3$在水中的残留量常高于理论量。这是由于石灰处理时，生成的沉淀物常常不能完全形成大颗粒，其中有些呈胶体状态残留于水中。特别是当水中存在有机物时，它们吸附在胶体颗粒上，起保护胶体的作用，使这些胶体在水中更稳定，这种现象对于下步的水处理工艺也是不利的。因此石灰处理工艺中的重要问题就是组织好沉淀过程，促使其完全沉淀。

促使沉淀完全，常采用的措施有两种：一种是利用先前析出的沉淀物（称为泥渣），作为接触介质，就像本章第二节所述的接触介质促进沉淀一样；另一种是在石灰处理的同时，

进行混凝处理。混凝处理之所以能改进石灰处理的沉淀过程，是因为：混凝过程可以除去某些对沉淀过程有害的有机物；混凝处理所形成的凝絮可以吸附石灰处理所形成的胶体，形成共沉淀；混凝处理还可除去水中悬浮物并减少水中胶态硅的含量，提高水的澄清效果。石灰处理中所用的混凝剂，一般为铁盐（如 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$），因为此时水的 pH 值较高。

（三）石灰的用量

在运行中，石灰用量要掌握适当，不能太多或太少，太少会使反应不完全，太多会使水中残留有 $Ca(OH)_2$，结果都会造成出水中残留的硬度和碱度偏高。由于石灰处理时实际发生的反应很复杂，前面所述的反应式只不过是其中主要的反应，在运行中影响石灰添加量的因素也较多，因此石灰的最适宜加药量不能按理论来估算，而要用调整试验来求取。不过，在进行设计工作或拟订试验方案时，需要预先知道石灰加药量的大概值，可按下式估算：

$$G_{SH} = (28/\varepsilon)\{[1/2CO_2] + [1/2Ca(HCO_3)_2] + 2[1/2Mg(HCO_3)_2] + \alpha\} \quad (7\text{-}2)$$

式中 G_{SH}——处理每吨水所需的石灰投加量，g/t；

28——1/2CaO 的摩尔质量，g/mol；

ε——石灰中 CaO 纯度；

$[1/2CO_2]$、$[1/2Ca(HCO_3)_2]$、$[1/2Mg(HCO_3)_2]$——分别为这些化合物在原水中的浓度，mmol/L；

α——完全反应所需的石灰过剩量，一般可取 0.2 mmol/L(1/2CaO)。

当同时加入铁盐混凝剂时，铁离子与原水中的 HCO_3^- 会发生如下反应：

$$Fe^{3+} + 3HCO_3^- \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow + 3CO_2$$

反应的结果是原水中的 HCO_3^- 减少，CO_2 增多。下面举例来说明。

例 7-1　原水分析结果为 $CO_2=11$ mg/L，$1/2Ca^{2+}=5.5$ mmol/L，$1/2Mg^{2+}=2.2$ mmol/L，$HCO_3^-=6.2$ mmol/L，铁盐混凝剂加药量为 0.3 mmol/L($1/3\ FeCl_3$)，如市售石灰的纯度为 60%，试估算石灰的投加量。

解：设铁盐混凝剂先与原水中的 HCO_3^- 反应，则：

$$1/3Fe^{3+}+HCO_3^-\rightarrow 1/3Fe(OH)_3\downarrow+CO_2$$

由反应式可知，0.3 mmol/L($1/3FeCl_3$)将使水中 HCO_3^- 减少 0.3 mmol/L，CO_2 增加 0.3 mmol/L，而 $1/2CO_2$ 则增加 $0.3\times2=0.6$ mmol/L，又因水中的 HCO_3^- 总是先与 Ca^{2+} 结合，余下的量才与 Mg^{2+} 结合，故加铁盐后水中各组份含量为：

$$1/2CO_2=11/22+0.6=1.1\ \text{mmol/L};$$

$$[1/2Ca(HCO_3)_2]=5.5\ \text{mmol/L};$$

$[1/2Mg(HCO_3)_2]=6.2-0.3-5.5=0.4$ mmol/L；[其余 1.8 mmol/L($1/2Mg^{2+}$)为非碳酸盐硬度]

如取石灰过剩量为 0.2 mmol/L($1/2CaO$)，则：

$$\begin{aligned}G_{SH}&=(28/\varepsilon)\{[1/2CO_2]+[1/2Ca(HCO_3)_2]\\&\quad+2[1/2Mg(HCO_3)_2]+\alpha\}\\&=28\div0.6\times(1.1+5.5+2\times0.4+0.2)\\&\approx355\ \text{g/t}\end{aligned}$$

即石灰处理时，每吨水约需投加 355 克石灰。

三、其它沉淀软化处理

如上所述，石灰处理只能降低水中的碳酸盐硬度，而不能降低非碳酸盐硬度和过剩碱度。为此，还可采用下述沉淀软化法。

（一）石灰-纯碱

这种方法是在水中同时投加石灰和纯碱。加石灰的处理目的和以上所述的相同，加纯碱处理的目的是降低非碳酸盐硬度。其反应式如下：

$$\begin{matrix}CaSO_4\\CaCl_2\end{matrix}+Na_2CO_3\rightarrow CaCO_3\downarrow+\begin{matrix}Na_2SO_4\\2NaCl\end{matrix}$$

$$\begin{matrix}MgSO_4\\MgCl_2\end{matrix}+Na_2CO_3+Ca(OH)_2\rightarrow CaCO_3\downarrow$$

$$+Mg(OH)_2\downarrow+\begin{matrix}Na_2SO_4\\2NaCl\end{matrix}$$

因此，用这种方法，可同时降低碳酸盐硬度和非碳酸盐硬度，水的软化程度比单独用石灰处理时要高，总残留硬度甚至可降至 0.3～1.0 mmol/L。对于低碱度、高硬度的原水，宜采用此方法。

采用石灰 纯碱法处理时，处理每吨水所需的纯碱用量（G_{CJ}）可按下式估算：

$$G_{CJ}=(YD_F+D_N+\alpha)53/\varepsilon \quad g/t \qquad (7\text{-}3)$$

式中 YD_F——原水的非碳酸盐硬度，mmol/L；

D_N——混凝剂加入量，mmol /L；

α——纯碱的过剩量，一般可取 0.5～1.2 mmol/L（1/2 Na_2CO_3）；

53——1/2 Na_2CO_3 的摩尔质量，g/mol；

ε——纯碱中 Na_2CO_3 的纯度。

（二）石灰—氯化钙处理

这个方法可用来降低水中的负硬度。加石灰处理的目的和以上相同，降低负硬度（即过剩碱度）的反应式如下：

$$\begin{matrix}2NaHCO_3\\2KHCO_3\end{matrix}+CaCl_2+Ca(OH)_2\rightarrow 2CaCO_3\downarrow+\begin{matrix}2NaCl\\2KCl\end{matrix}+2H_2O$$

采用石灰—氯化钙法时，处理每吨水的氯化钙用量（G_{1G}）可按下式估算：

$$G_{1G} = (JD - YD - e)55.5/\varepsilon \quad g/t \qquad (7\text{-}4)$$

式中 JD——原水的总碱度，mmol/L；

YD——原水的总硬度，mmol/L；

e——所需保留的碱度，一般为1～1.5 mmol/L；

55.5——$1/2CaCl_2$的摩尔质量，g/mol；

ε——$CaCl_2$纯度。

如果计算结果$G_{1G} \leqslant 0$，则说明无需加氯化钙。

（三）热法石灰—纯碱—磷酸盐处理

此法是用石灰和纯碱对加热至80～100℃的水进行初步沉淀处理，反应原理同上。为了改善沉淀条件，可同时向水中加入铝盐作混凝剂。由于经这种初步处理的水，硬度还不能降得很低，为了进一步降低硬度，可用磷酸三钠进行补充处理，其离子反应式如下：

$$3Ca^{2+} + 2PO_4^{3-} \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 \downarrow$$

$$3Mg^{2+} + 2PO_4^{3-} \rightarrow Mg_3(PO_4)_2 \downarrow$$

经此法处理后水的残留硬度可降至0.35～0.7 mmol/L。

第四节 沉淀处理的设备及其运行

一、沉淀处理的设备

沉淀处理的设备可分为沉淀池和澄清池两类。运行时，池中不带悬浮泥渣层的设备称沉淀池，带泥渣层的称澄清池。

沉淀池是一种用来使浑水中悬浮物进行沉降分离的池子，结构很简单。当生水中悬浮物的含量较大（>3000 mg/

L）时，可用沉淀池来进行预处理。沉淀池也可用来进行混凝或做其他加药沉淀处理，但这时，应将加有药品的水先通过混合器和反应器，再进入沉淀池，所以用沉淀池进行混凝或沉淀软化预处理时，系统的附属设备较多，一般用在产水量很大时的预处理。澄清池是利用悬浮泥渣层与水中杂质颗粒相互碰撞、吸附、粘合，以提高澄清效果的一种沉淀设备。利用澄清池进行沉淀处理时，药品和水的混合、反应、沉淀物分离等许多作用都在此池内进行，因此其处理系统只有加药设备和澄清池两部分，当要求产水量不太大时，该系统在投资和运行方面都较优越。由于锅炉的用水量不太大，所以一般均采用澄清池系统进行预处理。

澄清池的种类很多，这里只介绍运行比较稳定的机械搅拌加速澄清池。这种设备通常是由钢筋混凝土构成，横断面呈圆形，内部有搅拌装置和各种导流隔墙，如图 7-1。其运行流程如下：原水由进水管 1 进入截面为三角形的环形进水槽 2，通过槽下面的出水孔或缝隙均匀地流入澄清池的第一反应室（又称混合室）3，在这里由于搅拌器上叶片的搅动，进水和大量回流泥渣混合均匀；第一反应室中夹带有泥渣的水流被搅拌器上的涡轮提升到第二反应室 4，在这里进行凝絮长大的过程；然后，水流经设在第二反应室上部四周的导流室 5 进入分离室 6；在分离室中，由于其截面较大，故水流速度很慢，凝絮沉降，使泥渣和水分离，分离出的水流入澄清池上部的集水槽 7，这样出水处便可均匀地集取到所需的澄清水。至于加药，当用作混凝处理时，混凝剂可直接加至进水管中，也可加在水泵吸水管或配水槽中，这可根据具体运行效果而定。当用混凝剂和石灰处理时，石灰可加至进水槽中，混凝剂可加至第一反应室中。

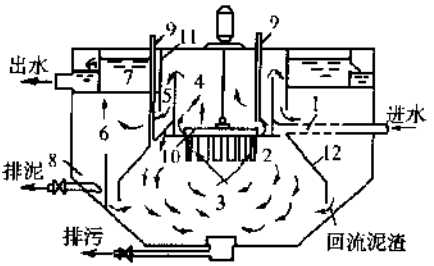


图 7-1　机械搅拌加速澄清池

1—进水管；2—进水槽；3—第一反应室（混合室）；
4—第二反应室；5—导流室；6—分离室；7—集水槽；
8—泥渣浓缩室；9—加药管；10—机械搅拌器；11—导流板；12—伞形板

在此设备中泥渣的流动情况为：由分离室分离出来的泥渣一部分回流到第一反应室，随进水流动；另一部分进入泥渣浓缩室，定期排走。澄清池底部设有排泥管，供排空之用。

机械搅拌器的结构是上部为涡轮，下部为叶片。涡轮的结构与作用类似于泵，它是用来将夹带有泥渣的水提升到第二反应室。其提升能力除了与其转速有关外，还可以用改变开启度（即涡轮与第二反应室底板间的距离）的办法来调整。叶片是用来搅拌的，搅拌速度可根据需要进行调节。

在第二反应室和导流室中设有导流板，其目的是缓和搅拌器提升水流时产生的旋流现象，减轻对分离室中水流的扰动，有利于泥渣和水的分离。有的在第一反应室伞形板的下部也装设了导流板。

此外，在环形进水槽上部还设有排气管，以排除进水带入的空气。

这种澄清池的出水悬浮物一般可低于 10 mg/L。

二、澄清池的运行

各种澄清池虽然都是带有泥渣运行的设备，但不同类型的澄清池都有其自己的运行特点，因此，这里只对它们运行的共同点作一概述。

（一）运行前的准备工作

澄清池在投入运行前，必须先做好各项准备工作。新池或经检修后启动时，应把池内打扫干净，并检查有关设备运行的各部分是否完好；配制好各种合适浓度的药液，并预先作好各种药剂最佳加药量的试验，及加药器的加药量调节试验。

（二）启动

当各项准备工作完成后，就可向澄清池中灌水。此时，有的澄清池应考虑是否会有因浮力或应力等原因而损害设备本身的情况，并采取适当措施。

当澄清池由空池投入运行时，首先需要在池内积累泥渣。在这个阶段中，应将进水速度减慢，如水流量为额定流量的1/3或1/2，并适当加大混凝剂的投加量，如加入正常情况下2至3倍的药量，当泥渣层形成后，再逐步增大进水速度至水流量为额定量，减少混凝剂加药量为正常值。为了加速泥渣的形成，在这一阶段也可投加一些粘土，以帮助泥渣的形成。

（三）运行

澄清池的运行，实际上就是进水、加药和出水、排泥呈动态平衡的过程，运行操作就是控制好这种动态平衡，使其保持在最佳条件下工作。

运行中要控制的主要环节是排泥量和泥渣循环量。此外，间歇运行、负荷变动、水温波动和空气的混入等因素，都会影响运行的效果。

1. 排泥量和泥渣循环量。为了保持澄清池中泥渣的平衡，必须定期自池中排除一部分泥渣。排泥量要掌握适当，如排出量不够，会出现反应室和分离室中泥渣层不断升高或出水变浑等现象；如排泥量过多，则会使反应区泥渣浓度过低，以致影响沉淀效果。排泥的间隔时间与泥渣的形成量有关，可由运行经验决定。为了保持泥渣循环式澄清池的各个部分有合适的泥渣浓度，可调节其泥渣循环量，以达到最佳的澄清效果。

2. 间歇运行。由运行经验得知，澄清池如暂时停止运行（例如停 3 小时以内），那么在其启动时无需采取任何措施，或只要经常搅动一下，以免泥渣被压实即可。但如停运时间稍长（例如 3～24 小时），则由于泥渣易被压实，有时甚至有腐败现象，因此恢复运行时，应先将池底污泥排出一些，然后增大混凝剂投加量，减少进水量，等出水水质稳定后，再逐渐调整至正常状态。如停运时间较长，特别是在夏季，泥渣容易腐败发臭，故在停运时应将池内泥渣排空。

3. 水温变动。进水水温如有改变，特别是水温升高较快时，会因高温水和低温水之间密度的差异，产生对流现象，从而影响出水水质。

4. 空气混入。对于澄清器，由于其水流的方向一直是由下往上的，因此当水中夹带有空气时，就会形成气泡上浮搅动泥渣层，使泥渣随出水带出，影响水质。对于水力循环澄清池等，水流要经过两次转折再进入分离室，故一般情况下气泡不会带入泥渣层。

（四）监督和调整

澄清池在运行中需要监督的有两个方面：一个是出水水质，另一个是澄清池各部分的运行工况。

澄清池出水水质的监督项目，根据处理方式的不同而有所不同，一般混凝处理需测定：浊度、pH 值、耗氧量、铝或铁离子残留量等。如进行混凝-石灰处理，则除上述项目外，还应监测硬度和碱度等。

运行工况的监督项目有：清水层的高度，反应室、泥渣浓缩室和池底等部位的悬浮泥渣量等。此外，还应记录好进水的流量，加药量、水温、排泥时间、排泥门的开度等各个参数。

当澄清池投入运行后，为了摸清其最佳的运行工况，可在运行一段时间后进行调整试验。调整试验所要解决的问题一般有两个：一是最佳加药量，另一是最佳运行条件。在各种具体条件下，由于澄清池的类型、原水水质、投加药品等不同，澄清池的工作情况各不相同。为此，对各澄清池的运行条件不能统一规定，而应通过调整试验和积累经验，求得最佳的运行条件。

第五节　过滤处理

天然水经过混凝处理后，虽然已将其中大部分悬浮物除掉，从外观上看也常常是澄清的，但实际上水中仍免不了残留有少量细小的悬浮颗粒，需一步过滤除去，否则，当进行离子交换处理时，会污染树脂，妨碍交换器的运行。锅炉给水处理系统中，常采用粒状滤料的过滤方法，因为这种方法的设备比较简单，且当滤层失效后易于用反洗的方法恢复其过滤能力。

一、过滤原理

过滤的作用就是通过适当的滤层较为彻底地除去水中的

悬浮物杂质。经过研究，一般认为过滤是表面吸附和机械阻留等的综合结果。首先，当水开始自上部进入滤层时，水中部分悬浮物由于吸附和机械阻留作用，被滤层表面截留下来。此时，悬浮物之间会彼此发生重叠和架桥等作用，所以过了一段时间后，在滤层表面就好象形成了一层附加的滤膜。在以后的过滤中，这层滤膜就会起主要的过滤作用，这种过滤过程称为薄膜过滤。

在实际过滤运行中，起过滤作用的不仅是滤层的表面，事实上当水流进入滤层中间时，也会因吸附和混凝的结果起到截留悬浮物的作用。

二、滤料的选择

用作滤料的物质，应具备以下条件：化学性能稳定，不影响出水水质；机械强度良好，使用中不碎裂；粒度大小适当，均匀性好。此外，还应价廉，便于取材。常用的滤料有石英砂、无烟煤、大理石等。

（一）滤料的化学稳定性

为了试验滤料的化学稳定性，可在一定条件下，分别用中性溶液（可采用浓度为 500 mg/L 的 NaCl 溶液）、酸性溶液（可用 HCl 配成 pH 值约为 2 的水溶液）、碱性溶液（可用 NaOH 配成 pH 值约为 12 的水溶液）将滤料浸泡 24 h 左右，以观察此水溶液被污染的情况。一般，石英砂适用于中性和酸性的水，而不能用于例如石灰处理的碱性水，因为 SiO_2 会溶解。石灰处理时，可用无烟煤或半烧白云石作滤料。

（二）滤料的粒径和不均匀系数

1. 粒径。滤料的粒径有两种表示法：平均粒径 d_{50}，是指有 50%（按质量计）的滤料能通过的筛孔孔径；有效粒径 d_{10}，表示有 10%（按质量计）的滤料能通过的筛孔孔径。

不同的滤料和不同的过滤工况，对滤料粒径有不同的要求，使用时应根据具体情况选取，不宜过大或过小。粒径过大时，细小的悬浮物会穿过滤层，而且在反洗时难以使滤层充分松动，造成反洗不彻底，以致沉积物和滤料结成硬块，并由此产生水流不均匀，出水水质降低和过滤器很快失效的现象；粒径过小，则水流阻力大，过滤时滤层中水头损失也增加得很快，从而缩短过滤周期，反洗水的消耗量也就会相对增加。

2. 不均匀系数。对滤料粒度的均匀性常用不均匀系数K_{80}来表示，它是指80%（按质量计）的滤料能通过的筛孔孔径（d_{80}）与10%的滤料能通过的筛孔孔径（d_{10}）之比，即：$K_{80}=d_{80}/d_{10}$。

滤料颗粒的大小不均匀，有两种不良的后果：一是使反洗操作困难，如反洗强度太大会带出微小颗粒，而反洗强度太小又不能松动下部滤层；二是易使过滤情况恶化，颗粒大小不匀通常意味着有细小的滤粒，这些细小的滤粒往往会集中在滤层的上面，结果造成污物都堆积在滤层表面，使水头损失增加得很快，过滤周期变短。

一般当用石英砂或大理石作滤料时，有效粒径可采用0.35 mm，不均匀系数应不大于2；当用无烟煤时，有效粒径可采用0.6 mm，不均匀系数应不大于3。

三、影响过滤运行的因素

过滤设备的运行情况是：运行时水流从上向下通过滤层，除去水中的悬浮物；当水流通过滤层的水头损失（又称压力降）达到允许值或出水浊度开始超过允许值时，为了恢复其截污能力，要用快速水自下而上进行反洗，以清除滤层中在运行时所截留的泥渣和因滤料碎裂所生成的粉末；反洗后再

用水自上而下正洗至出水浊度合格，然后再投入下一循环的过滤运行。因此，过滤运行呈循环状，由过滤、反洗和正洗三个步骤组成一个周期。两次反洗之间的实际运行时间称为过滤周期。

过滤的运行效果，通常由两个方面来评价：一是出水水质，往往用浊度来表示；二是滤层的截污能力，又称泥渣容量。它是指在保持滤池出水水质合格的条件下，在整个过滤周期中，单位体积的滤料所能截留的泥渣质量。

水的过滤处理与水的混凝处理一样，也是一个比较复杂的物理化学过程。因此，影响过滤效果的因素也很多，主要有滤速、反洗和水流的均匀性等，分述如下。

（一）滤速

过滤时的滤速（v）可按下式计算：

$$v = Q/S \quad \text{m/h} \tag{7-5}$$

式中 Q——过滤器的出力，m^3/h；

S——过滤器的过滤截面积，m^2。

由此式可知，这里的滤速并非指水通过滤料间孔隙时的速度，而是假定滤料不占有空间时水通过滤池的速度，是表示滤池中水流快慢的一种相对数据。

过滤过程是过滤层由上至下逐渐被水中悬浮物饱和的过程。因此，滤速的大小不仅影响到悬浮物向滤料表面的输送，而且对已被滤料所吸附的悬浮物有水力剪切的作用。如果滤速太快，水力剪切作用大于吸附作用，就会使出水浊度上升，水头损失增加，缩短过滤周期。如果滤速过慢，则意味着过滤器单位面积的出力减少，如要达到一定出力，就得增大过滤面积，使设备变得庞大，且增加投资。因此，过滤器的最佳过滤速度应根据滤料特性和进出水的水质条件等，通过调

试确定。在过滤已经过混凝和澄清处理的水时，滤速一般为10～12 m/h。

过滤时最大允许滤速主要决定于滤料的粒径。粒径愈小，允许的滤速愈小。

（二）反洗

运行中过滤效果的好坏，可用测定出水浊度来监督。但这个指标不能表示滤层截污的进展情况，因为在过滤运行时，出水浊度的变动规律性不强，当运行到出水浊度显著增大时，滤层往往已经受到严重污染，如果这时才反洗，将难以使滤层冲洗干净。因此，在运行中确定过滤器是否需反洗的实际监督指标并不是浊度，而是水流通过滤层的水头损失，这是因为过滤运行中水头损失的变动较明显，而且压力的测量也比较简单。

当过滤器运行到水头损失（即压差）达到一定值时，就应停止运行，进行反洗。过滤器不能运行至压差过大后才反洗的原因是：水头损失很大时，要达到一定出力，必须增大进水压力，这样易造成滤层破裂，大量水流就会从裂纹处穿过，破坏过滤作用，使出水水质很快变差。在实际运行中，应将过滤器压差控制在比造成滤层破裂时的压差低很多。这样，可避免因滤层受污染过多，而使反洗不易彻底，造成滤料结块等不良后果。

反洗时水流速度的大小可用“反洗强度”来表达，其单位是L/（m^2·s），表示每秒钟内流过每平方米过滤截面的反洗水量（L）。反洗强度应掌握适当，既要足以使滤层充分松动，使颗粒间能相互碰撞和摩擦，同时冲走泥渣和微小的滤料碎末，又不至于将正常的滤料颗粒带走。

在各种具体运行条件下，最适宜的反洗强度应通过实验

求得。因为它与滤料颗粒的粒径和密度，以及水温等许多因素有关，很难估算。一般来说，石英砂的反洗强度为 15～18 L/（m^2·s）；而无烟煤因密度较小，反洗强度为 10～12 L/（m^2·s）。

反洗时，由于水流快速向上流动，使得滤料颗粒松动，滤层发生膨胀。滤层膨胀后所增加的高度与膨胀前的高度之比称为滤层膨胀率，这是用来衡量反洗强度的一个指标。一般滤层的膨胀率为 25%～50%，反洗时间为 5～10 min。

为了提高反洗效果，减少反洗用水，有些过滤设备还装设有压缩空气管道，以便借助压缩空气把滤料搅动起来。

（三）水流的均匀性

过滤设备在过滤或反洗的过程中，都要求沿滤层截面各部分的水流分布均匀，否则，就会影响其发挥最大的效能。然而，由进水总管进入的水，在通过滤池的各个部位时，由于所流经路程远近不同，所以沿途压力损失总有差别，这样也就不可能做到各部分的水流绝对平均。

在过滤设备中，对水流均匀性影响最大的是配水系统（或称排水系统）。配水系统是指安置在滤层下面，过滤时收集经过滤的水，反洗时用来送入冲洗水的装置。为了使水流均匀，配水系统的设计必须合理。

四、过滤设备

粒状介质的过滤设备种类很多，下面简要介绍常用的几种。

（一）单流式压力过滤器

单流式压力过滤器又称单流式机械过滤器。它的结构和运行方法如下：

1. 结构。这种过滤器是一个密闭的立式圆柱形钢制容器，

其结构如图 7-2。过滤器内填装有合适的滤料，并设有进水装置、配水系统，有的还装有进压缩空气的装置。器外设有各种必要的管道、阀门和仪表等。

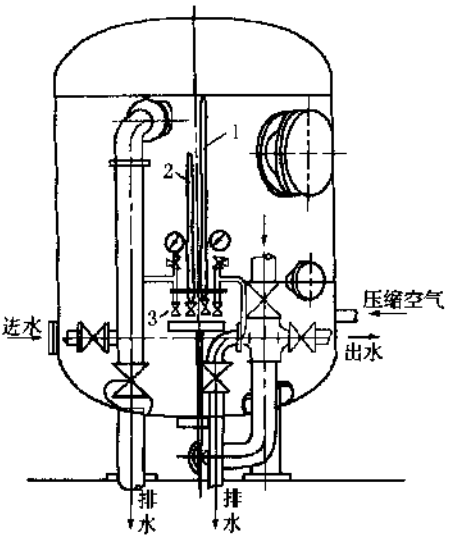


图 7-2　单流式机械过滤器

1—空气管；2—监督管；3—采样阀

在单流式机械过滤器中，为了反洗时滤层膨胀的需要，进水装置与滤层之间需留有一段空间。由于运行时此空间一直充满着水，可以起促进水流均匀的作用，因此这类过滤器的进水装置一般比较简单，如大都在进水管出口端设置一个口向上的漏斗。

过滤器中配水系统是一个重要的部件，它的作用除了保证水流在滤层中分布均匀外，还可防止滤料泄漏。配水系统

的类型较多，目前常用的有：排水帽式、支管开缝式和滤布式（穿孔板夹铺滤布或支管包滤布）等。

2. 使用。普通单流式过滤器运行流速一般为 8～10 m/h。当它运行至水流通过滤层的压力降达到规定值时，需停止运行，进行反洗。此时，应先将过滤器内的水排放到滤层上缘为止（可从过滤器上监督管中的流水情况来判断），然后送入强度为 18～25 L/（m^2·s）的压缩空气，搅动吹洗 3～5 min 后，在继续供给压缩空气的同时，向过滤器内送入反洗水，其强度应使滤层膨胀 10%～15%。反洗水送入 2～3 min 后，停送压缩空气，继续用水反洗 1～2 min，此时反洗水的强度应增至使滤层膨胀率达到 40%～50%。最后，用水正洗，直至出水合格，又可开始过滤运行。

单层过滤器中装载的滤料一般是粒径为 0.6～1.2 mm 的石英砂，滤层高约 0.7 m。其允许压力降约为 49 kPa，但过滤器不可运行至此极限值。一般刚反洗干净时，水流通过滤层的压力降约 4.9 kPa，周期运行到压力降为 20～30 kPa 时，就应进行反洗。除了按水流通过滤层的压力降来确定是否需要反洗外，也可以按一定的运行时间来进行反洗。不管按何种方法确定，其允许的运行周期都应通过调整试验求得。

（二）多层滤料过滤器

普通单流式过滤器，在反洗的冲洗下，滤料自然按“上细下粗”排列。因此这种过滤器主要是利用滤层表面的薄膜作用进行过滤，而下层滤料大都未能发挥其过滤作用，因此它的平均截污能力低，运行周期短，而且滤层的水头损失增加很快。为了改善这种情况，设计了多层滤料过滤器。目前使用的多层滤料过滤器，多数为双层或三层滤料。

1. 双层滤料过滤器。它的结构与普通过滤器相同，只是

在滤床中分层安放着两种不同的滤料。上层为相对密度小、粒径大的滤料，下层为相对密度大、粒径小的滤料。通常采用的是：上层为无烟煤（相对密度 1.5～1.8），下层为石英砂（相对密度 2.65 左右）。由于它们的相对密度差别较大，因此即使无烟煤颗粒的粒径较大，反洗后仍能处于颗粒较小的石英砂的上面。这样，可使整个滤层的颗粒形成“上粗下细”的排列，这对过滤非常有利。

双层滤料过滤器能否达到良好的运行效果，关键是反洗时两种滤料能否良好分层。为了在反洗时不使两种滤料混层，必须适当选择两种滤料的粒径。实践表明，当无烟煤的相对密度为 1.5 时，最大的煤粒粒径与最小的石英砂粒径之比，应不大于 3.2。在实际应用中，很难做到两种滤料完全不混层，一般要求控制混层厚度小于 10 cm 即可。

普通的石英砂过滤器可直接改为双层滤料过滤器，此时可将其上层 200～300 mm 高度的最小颗粒取走，使余下的石英砂表面层的颗粒粒径为 0.65～0.75 mm，然后再装入粒径为 1.0～1.25 mm 的无烟煤滤料。这样，过滤时水中大部分悬浮物就会渗入无烟煤颗粒间的孔隙中，并得以截留，剩余的可被下层石英砂所阻留。

2、三层滤料过滤器。三层滤料床的原理和结构与双层床相似，它相当于在双层滤料床下面加了一层相对密度更大，颗粒更小的滤料。常采用的大密度滤料有：石榴石、磁铁矿或钛铁矿等，它们的化学性质稳定，其中石榴石的密度为 4.2 g/cm^3，磁铁矿的密度为 4.7～4.8 g/cm^3。

三层滤料的粒径范围一般为：上层的无烟煤 0.8～2.0 mm；下层的大密度滤料 0.2～0.5 mm；中层的石英砂粒径可根据上下两种滤料的条件确定，要求无明显混杂。各层

滤料的厚度在总厚度中所占比例可根据进水水质情况确定，一般为：下层滤料约占 5%～10%；中层滤料约占 25%～35%；上层滤料约占 60%～65%。

双层滤料过滤器虽然比单层的截污能力大、流速高（一般为 12～16 m/h），但由于下部石英砂的粒径较大，为防止悬浮物穿过滤层，滤速还是不能过大。而在三层滤料过滤器中，由于滤料的粒径从上至下由大到小地排列，而且下层的滤料粒径小、表面积大，滤层的截污能力可得到充分发挥，因而其滤速可提高到 30 m/h 以上，仍可有效地防止悬浮物的穿透。因此，这类过滤器的优点为滤速高，截污能力大，过滤周期长，出水水质好，而且对于进水浊度高和浊度波动大的水源适应性也比较强，它的水流阻力与普通过滤器的相当。

（三）无阀滤池

无阀滤池因其没有阀门而得名，它的结构形式很多，有压力式的，也有重力式的。压力式和重力式无阀滤池的结构原理是相同的，下面以重力式无阀滤池为例，作一介绍。

1. 组成部分。重力式无阀滤池的组成如图 7-3 所示，它的主体自上而下分成三部分：即冲洗水箱、过滤室和集水室。此外，还有进水装置和冲洗用的虹吸装置等。

2. 过滤流程。原水通过进水槽由 U 形进水管送入过滤室，过滤后的水汇集到下部集水室，再由连通管上升至上部冲洗水箱。当此水箱水满后，便开始向外送水。

无阀滤池反洗后刚投入运行时，滤层较清洁，虹吸管内外的水位差（即滤池的水头损失）在初期一般只有 200 mm 左右。随着过滤的进行，滤料截留的杂质渐增，滤层中的阻力也随之增大，但因进水流量不变，所以虹吸上升管中的水位便自动地慢慢上升，这样使得滤层上面的水压增加，克服了

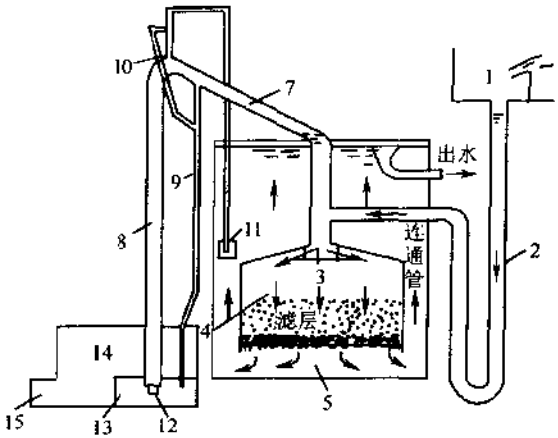


图 7-3　重力式无阀滤池

1—进水槽；2—进水管；3—挡板；4—过滤室；
5—集水室；6—冲洗水箱；7—虹吸上升管；8—虹吸下降管；
9—虹吸辅助管；10—抽气管；11—虹吸破坏管；12—锥形挡板；
13—水封槽；14—排水井；15—排水管

滤层中增加的阻力。因此，滤池基本上保持等速过滤的状态。

3. 自动冲洗过程。当虹吸上升管中的水位上升到虹吸辅助管上端管口时，水便会从辅助管中急速下落，落下的水流对抽气管接入处的空气同时产生了抽吸作用。由于抽气管上端与虹吸管顶部相通，因此，主虹吸管（虹吸上升管和虹吸下降管的总称）中的空气便通过抽气管被不断抽走（随水流到排水井后逸入大气），从而使主虹吸管产生了负压，这时虹吸上升管和下降管的水位均迅速上升，当这两股上升的水流汇合后，便形成了虹吸。虹吸的流量约为滤池进水量的 5～6 倍，此时不但进水管来的水被带入虹吸管，而且过滤室中的

水也立即被虹吸管抽走，冲洗水箱中的水迅速倒流至滤层中，这样便形成了自动反冲洗。随着反冲洗的进行，冲洗水箱的水位不断下降，当水位降到虹吸破坏管的管口以下时，空气便大量由破坏管进入虹吸管，虹吸作用即被破坏，冲洗结束，再次开始过滤。

无阀滤池从开始过滤到虹吸管中开始抽气之间的时间，称为工作周期，它一般在十几小时到几十小时之间。反洗时，虹吸形成时间约 2～3 min，冲洗时间约 4～5 min。

无阀滤池也可采用双层或三层滤料，其过滤效果与压力式过滤器基本相同。它的优点是：结构简单、造价低、运行管理方便。缺点是：虹吸管必须很高，以使其中形成的水头压力与滤池失效时的阻力相适应；装铺和更换滤料较困难；反洗后，不能进行正洗排水，这对过滤初期的出水水质会有些影响。

第六节　其它过滤方式

一、混凝过滤

当原水中悬浮物含量不大时，可以不设沉淀设备，直接在滤池中进行混凝和过滤。由于此法是将沉淀澄清和过滤处理两个操作单元合在一起，故又称为一次澄清或一次净化。混凝过滤有两种作法：一种是当加有混凝剂的水中生成微小絮状物时，将水引入过滤器，这称为微絮凝过滤；另一种是在絮状物生成之前，水已到达滤层中，水中胶体和滤料凝聚在一起，此法称为凝聚过滤。

混凝过滤按水流方向的不同可分为直流式和接触式两种，简要分述如下。

（一）直流混凝过滤

简称直流混凝，它的方法就是将混凝剂投加到一般滤池的进水管道内。为了保证混凝剂在进入滤池前能很好地与水混合，并完成水解过程，加药地点应设在原水进入滤池前的一定距离处。当加有混凝剂的水进入滤池时，因流速大减，于是在水层中开始形成凝絮。然后，凝絮和滤料颗粒的接触，大大加速了混凝过程，其作用正和澄清池中以泥渣作为接触介质相同。用这种混凝方法时，其加药量可以比用澄清池混凝时少，因为它只是用来消除水中杂质的稳定性，使它们易于粘附在滤料颗粒的表面。

直流混凝过滤时，由于水中形成的沉淀物全部进入滤池，滤池的负担较大，所以当进水中悬浮物含量较大时不宜采用。一般直流混凝可用于悬浮物含量不大于 100 mg/L 的水。为了改善运行条件，可采用双层或三层滤料，这样当水中悬浮物含量不超过 150 mg/L 时，还可采用直流混凝。

（二）接触混凝过滤

简称接触混凝，其方法是将加有混凝剂的水自下而上地通过滤层，这样水流先接触的是粗粒滤料，然后才接触细粒滤料，可使水中悬浮物和混凝过程深入到滤层中，从面提高整个滤层的截污能力，且使滤层水头损失的增长速度减慢。

接触混凝所用过滤设备的滤层较高，一般为 2 m；滤料较粗，用石英砂时粒径为 0.5～2.0 mm。它适用于悬浮物含量不大于 150 mg/L 的水。

试验结果表明，接触混凝的过滤周期与进水水质、滤料的颗粒大小、滤料级配、过滤速度以及凝絮物特性等都有一定的关系。

接触混凝的滤速不能太快，一般应为 5～6 m/h，否则小颗粒的滤料易被带出。为了提高流速，又避免滤层浮动，可

在滤层上部设置一多孔隔板，以抑制滤料的浮动。

二、变孔隙过滤

变孔隙过滤是一种特殊设计的过滤设备，也可用于混凝过滤。在这种过滤器中，滤层由两种不同粒径的滤料混合而成。其配比为：占滤层总体积约96%的，是粒径为1.2～2.8 mm的粗滤砂；另外4%左右的是粒径为0.5～1.0 mm的细滤砂，两者混合后滤层的高度为1.5～2 m。

在变孔隙滤层中，细滤料均匀地混杂在粗滤料的孔隙中间，使得整个滤层孔隙率大为降低，这样当水流通过滤层时通道曲折变长，有利于截留悬浮物。

运行经验表明，变孔隙过滤器运行状况是否良好，关键是反冲洗效果是否好。一般反冲洗过程为：先用水反洗2 min；然后用空气擦洗，同时配以水反洗，时间也为2 min；最后再用水反冲洗2 min，反洗强度为15～16 L/（s·m^2）。反洗完后，还需通压缩空气，使大小滤料充分混合，才能投入运行。

在变孔隙过滤器中，进行的主要是渗透过滤。它有滤层阻力小，截污能力大，滤速较高等优点。

三、活性炭吸附过滤

经过混凝预处理的水，包括有些城镇自来水，虽然看起来浊度不大，但常会残留一些有机物和游离氯，这对下一步离子交换水处理时的交换树脂很不利，应尽量除去。用普通的过滤器，以活性炭作滤料，可很好地除去水中的游离氯，同时降低水中有机物含量。

活性炭是一种吸附力较强的吸附剂，其过滤作用主要以物理吸附为主。它通常由动物炭、木炭或沥青炭等经过药剂处理或高温焙烧等活化处理而制成。经活化处理后，活性炭的表面和内部形成了无数相互连通的毛细孔道，孔径由1～

100 nm 不等，因而具有很大的吸附比表面积，一般可达500～1 500 m^2/g。用于吸附过滤的活性炭通常制成粒径为 1～4 mm的颗粒，使用时可根据需要进行选取。

用活性炭过滤法可彻底除去水中的游离氯。在这过程中，除了活性炭对 Cl_2 的物理吸附作用外，还由于活性炭表面具有某种催化作用，可促使游离氯 Cl_2 的水解，并加速新生态氧[O] 的产生。而新生态氧可与活性炭中的碳或其它易被氧化的组分反应，更促进了游离氯的除去。其主要反应式为：

$$Cl_2 + H_2O \longrightarrow HCl + HClO$$

$$HClO \xrightarrow{\text{活性炭}} HCl + [O]$$

$$C + 2[O] \longrightarrow CO_2\uparrow$$

由于天然水中有机物种类繁多，分子大小差别很大，因此活性炭对有机物的吸附能力也有所不同。通常用活性炭吸附过滤可降低水中有机物含量，其吸附效果与活性炭的活化特性及水中有机物的组成等有关，一般其吸附率约为 20%～80%。

在运行中，如活性炭受悬浮物或胶体污染而影响吸附过滤时，可采用反冲洗的方法来清洗。如果活性炭的吸附性能已消失，则应进行再生处理，或者更换新的。

活性炭的再生方法一般有：①用蒸汽吹洗；②高温焙烧，使所吸附的有机物分解与挥发；③用合适的溶液，如 NaOH 或 NaCl 溶液等浸泡，把所吸附的杂质解吸下来；④用有机溶剂萃取。然而，这些再生技术迄今仍不成熟，有待进一步地研究探索。

第七节　电渗析

电渗析是一种隔膜分离技术，除了用于工业用水除盐外，还用于苦咸水淡化，解决苦咸水地区的生活用水。

一、电渗析的原理

电渗析水处理技术的基本原理是将含盐水导入有选择性的阴、阳离子交换膜，浓、淡水隔板交替排列，在正、负极之间所形成的电渗析器中，此含盐水在电渗析槽中流过时，在外加直流电场的作用下，利用离子交换树脂对阴、阳离子具有选择透过性的特征，使水中阴、阳离子定向地由淡水隔室通过膜移到浓水隔室，从而达到淡化、除盐的目的。其原理见图 7-4。

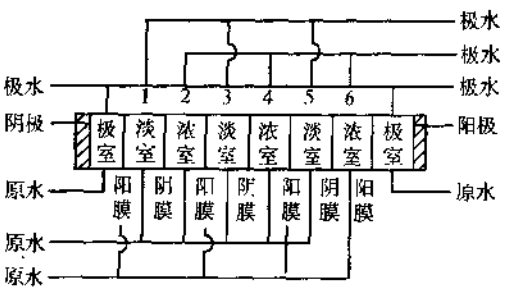


图 7-4　电渗析原理图

由上图所示，一张阳膜、阴膜与另一张阳膜、阴膜交替排列，由每张阳膜与阴膜间的隔室通入要除盐的水流，并在两端设置电极。以一个单元第 3、第 4 隔室为例进行分析，进入图中第 3 隔室水中离子，在直流电场作用下，当阳离子移到阳膜边时，由于阳膜只允许阳离子透过，阳离子即透过阳

膜进入第4隔室。同样，阴离子则向阴极方面移动，由于阴膜只允许阴离子透过，阴离子即透过阴膜进入第4隔室。因而从第3隔室流出去的水中，阴阳离子的数量均减少，成为淡水。进入第4隔室水中的离子，在直流电场的作用下也作定向移动，阳离子移向阴极遇阴膜，受到阻挡，阴离子移向阳极遇阴膜，同样受到阻挡，水中阴、阳离子均比原来增加，成为浓水。

电渗析器通电之后，两端的电极表面上发生电离过程。以食盐水溶液为例，反应如下：

$$\text{在阳极}\quad H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$$

$$4OH^- + 4e \rightarrow O_2\uparrow + 2H_2O$$

$$2Cl^- + 2e \rightarrow Cl_2\uparrow$$

$$\text{在阴极}\quad H_2O \rightarrow OH^- + H_2^+$$

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2\uparrow$$

在近电极的隔膜室需要通入极水，以不断排除电离过程中生成的反应物质，保证电渗析正常进行。在阳极，极水呈酸性，并产生初生态氧及氯气，对电极造成强烈的腐蚀。在阴极，极水呈碱性，当极水中有 Ca^{2+}、Mg^{2+}和 HCO_3^- 时，则生成了 $CaCO_3$ 和 $Mg(OH)_2$ 水垢，结集在阴极上，同时排除氢气。

二、电渗析设备简介

电渗析设备主要是由2 mm厚的塑料板制成隔板，隔板中间根据不同流程刻成若干流水槽，流水槽内镶上塑料网，离子交换膜就夹在两隔板间，如此制成多层隔板及离子交换膜，其最外两道各有一极框及电极。然后用铁板及夹具，将上述极框、电极隔板及离子交换膜夹紧，再配以进水及出水管道和管件。

三、电渗析的效果及应用

电渗析除盐效果可根据用户的要求，单极除盐率可达50%～90%，二极可达99%。目前，我国已有100多家单位使用电渗析技术，应用的范围有工业锅炉给水，电站锅炉给水，电子工业超纯水、化工用水、制药工业用水、医用手术用水、饮用纯净水等。我国目前电渗析日产水量最大的为5 760 m^3，随着工业的发展及我国水资源的日趋贫乏，电渗析会越来越被广泛应用于各行各业中。

第八章　锅外离子交换水处理

原水经混凝、沉淀和过滤处理后，虽然除去了水中的悬浮物和部分胶体物质，使水得到了澄清，但水中仍存在有Ca^{2+}、Mg^{2+}等离子态杂质，会对锅炉造成结垢等危害，影响锅炉的安全运行。锅外离子交换水处理，就是将水在进入锅炉之前，通过与交换剂的离子交换反应，除去水中的离子态杂质。对于低压锅炉，通常采用钠离子交换来除去水中的硬度物质，使水得到软化，以防止锅炉结垢。另外，如原水的碱度较高，也可通过氢离子交换等方法来降低碱度。

第一节　离子交换剂

一、交换剂的种类及其命名

（一）交换剂的种类

离子交换剂的种类很多，有天然和人造合成，有机和无机，阳离子型和阴离子型等之分，其中合成离子交换剂因其结构特征不同，又有凝胶型和大孔型之分。一般常规分类如表 8-1 所示。其中无机类交换剂由于交换能力很小，化学稳定性又差，已极少采用。在锅炉水处理中，使用磺化煤的也已很少，最常用的还是合成离子交换树脂。

磺化煤是用粉碎的烟煤经发烟硫酸磺化处理后制成，其活性基团以磺化时引入的磺酸基（$-SO_3H$）为主外，还有一些煤质本身原有的基团以及因硫酸的氧化作用所生成的羧基

表 8-1　　离子交换剂的分类

性质	无机			有机					
来源	天然	合成	人造	合成					
名称	海绿砂	沸石	磺化煤	阳离子交换树脂		阴离子交换树脂			
				强酸性	弱酸性	强碱性			弱碱性
活性基团类型	钠离子交换	钠离子交换	阳离子交换	磺酸基 SO_3H	羧酸基 $\cdot COOH$	Ⅰ型二甲基胺基 $-N(CH_3)_3$	Ⅱ型二甲基乙醇胺基 $-N<^{(CH_3)_2}_{C_2H_5OH}$		伯、仲、叔胺基 $-NH_2$ $=NH$ $\equiv N$

(—COOH) 等，所以它实质上是一种混合型离子交换剂。磺化煤虽然价格较便宜，但由于它存在交换能力小、机械强度低、化学稳定性差等缺点，所以已逐渐被合成离子交换树脂所代替。

离子交换树脂（简称树脂）是用化学合成法制成的，它是由许多低分子化合物经聚合或缩合反应、头尾相交而形成长链的高分子化合物。其中低分子化合物称为单体；化合后形成的长链称为骨架；使单体相互交联成网状结构的化合物称架桥物质（也称交联剂）；聚合时，所用交联剂占单体和交联剂总量的质量分数称为交联度。交联度越大，骨架中的网状结构越紧密。因此，交联度的大小对树脂的性能影响较大，如树脂的机械强度和密度随交联度的增大而加大；而树脂的含水率、交换能力、溶胀性等，却随交联度的增大而减小。

合成后的高分子化合物称为白球，只是半成品，尚无交换离子的能力。将白球作进一步的化学处理，使骨架中引入可进行离子交换的活性基团（如表 8-1 所示），便可得各种离

子交换树脂。交换树脂的化学性质取决于引入的基团性质，

低压锅炉水处理中最常用的钠离子交换树脂，就是由苯乙烯和二乙烯苯共聚后，形成聚苯乙烯白球，再经过浓硫酸磺化处理，引入活性基团 $-SO_3H$ 而制成。其中苯乙烯为单体；二乙烯苯为交联剂；聚苯乙烯为骨架；聚合时，所用二乙烯苯的质量占苯乙烯与二乙烯苯总质量的质量分数，即为交联度。因引入的活性基团为强酸性的磺酸基，易电离出 H^+，可与水中的阳离子进行交换。因此，它被称作为苯乙烯系强酸性阳离子交换树脂。

（二）离子交换树脂的结构类型

按离子交换树脂的结构类型，可分为凝胶型、大孔型和均孔型等。

1. 凝胶型树脂：用普通聚合法制成的离子交换树脂，具有不规则的网状多孔结构，因与均相高分子凝胶的结构相似，故称为凝胶型树脂，在水的软化处理中使用较普遍。

凝胶型树脂的孔径很小，一般只有 1～2 nm，因此它的抗污染能力和抗氧化性较差，易受有机物和胶体硅等的污染。另外，由于孔径过小，使得它的交联度不能过大，通常只有 1%～7%，因此其机械强度也较低。为了克服这些缺点，已开发了不少改进型树脂。

2. 大孔型树脂：这种树脂由于在制造过程中加入了一定量的致孔剂，因此其孔径比凝胶型树脂大得多，一般在 20～200 nm 以上，故称为大孔树脂。

大孔型树脂实际上由许多小块凝胶型树脂所构成，孔眼存在于这些小块凝胶之间，所以它的交联度可比凝胶型树脂大得多，一般可达 16%～20%，从而使其机械强度也大得多，且不易降解。由于孔径大，有机物、胶体硅等虽然易被树脂

截留，但也易从孔中清洗出来，所以它的抗污染能力和抗氧化性均较强。

大孔树脂的缺点有交换容量较低，再生剂耗量较大，价格较贵等。近年来开发了第二代大孔树脂，主要是在制造过程中，对孔眼的大小和孔隙度进行了控制，使其更加符合实际应用的需要。这种新树脂的优点是：其交换容量与凝胶型树脂相近，离子交换的反应速度较快，且有比第一代大孔树脂更好的物理性能和抗污染性。

3. 均孔树脂：这种树脂是为了防止有机物污染（中毒）而研制的一种强碱性阴树脂。研究认为，强碱性阴树脂之所以易被有机物污染，其主要原因是由于苯乙烯与二乙烯苯交联不均匀所造成。如果交联均匀，孔眼的大小相近，树脂内部不存在紧密区，那么孔眼中截留的有机物就易被洗脱出来，树脂就不易中毒。均孔树脂就是根据这一原理而制取的，它在制造过程中不用二乙烯苯作交联剂，而改用其它缩合反应，使制得的树脂网孔较均匀。这种均孔树脂对有机物的吸着是可逆的，所以不易被污染。

（三）离子交换树脂的命名

为了统一国产离子交换树脂的牌号，原化工部制定了《离子交换树脂产品分类、命名及型号》的部颁标准。主要规定如下：

1. 全称。有机合成离子交换树脂的全称由：分类名称、骨架名称和基本名称三部分按顺序依次排列组成。

分类名称：按有机合成离子交换树脂本体的微孔形态分类，分为凝胶型和大孔型等。

骨架名称：按有机合成离子交换树脂骨架材料命名，分为苯乙烯系、丙烯酸系、酚醛系、环氧系等。

基本名称：基本名称为“离子交换树脂”。凡属酸性反应的，在基本名称前冠以“阳”字；凡属碱性反应的，在基本名称前冠以“阴”字。

此外，根据有机合成离子交换树脂中活性基团的性质，分为强酸性、弱酸性、强碱性、弱碱性、螯合性等，分别在基本名称前冠以“强酸”、“弱酸”、“强碱”、“弱碱”、“螯合”等字样。

2. 型号。有机合成离子交换树脂的产品型号，以三位阿拉伯数字表示。对于凝胶型树脂，在三位数字后再用“×”符号联接第四位阿拉伯数字，表示其交联度。

凡大孔型树脂，在型号前加“大”字的汉语拼音首位字母“D”。凝胶型树脂，在型号前不加任何字母。

各位数字所代表的意义如下：

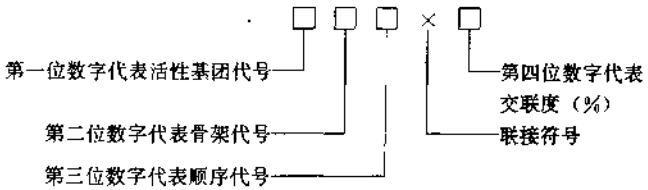


表 8-2　　第一位数字代表的活性基团代号

代号	0	1	2	3	4	5	6
活性基团	强酸性	弱酸性	强碱性	弱碱性	螯合性	两性	氧化还原性

表 8-3　　第二位数字代表的骨架代号

代号	0	1	2	3	4	5	6
骨架类别	苯乙烯系	丙烯酸系	酚醛系	环氧系	乙烯吡啶系	脲醛系	氯乙烯系

例如 001×7，代表凝胶型苯乙烯系强酸阳离子交换树脂，其交联度为7%，它的旧牌号为“732”；D311，代表大孔型丙烯酸系弱碱阴离子交换树脂，它的旧牌号为“703”。

二、离子交换树脂的性能

离子交换树脂是高分子化合物，它们的物理性质和化学性质因其制造工艺（如原料的配方、聚合温度等）的不同而有很大差别，即使是同一工厂、同一类产品，各批次生产的树脂性能往往也有差异。因此，对于商品离子交换树脂的性能，必须用一系列的指标加以说明。

（一）离子交换树脂的物理性能

1. 外观

（1）颜色　离子交换树脂因其组成的成份、基团、结构等不同，而呈现出不同的颜色。如苯乙烯树脂大都呈黄色，也有些树脂呈白色、黑色或棕褐色等。一般，交联剂加入量较多、或原料中杂质较多时，制出的树脂颜色稍深。通常凝胶型树脂呈半透明状，而大孔树脂则不透明。

树脂生产的本身颜色一般与其物理性能和化学性能并无大的关系。在使用中，因交换离子的转换，树脂颜色也会发生一些变化，这一般是正常现象。但如果树脂受铁离子或有机物等杂质的污染，颜色明显变深、变暗，就很可能会影响树脂的性能，尤其是交换能力会大大降低，在这种情况下，应对树脂进行复苏处理。

另外，虽然有时同一型号的树脂，各批生产的颜色会略有不同，但同一批生产的树脂颜色应是均匀一致的。如果树脂中明显混杂有不同颜色的颗粒，则该树脂的质量就很难保证，购买时应注意鉴别。

（2）形状　离子交换树脂一般均呈球形状。呈球状颗粒

的树脂与树脂总量的质量分数称为圆球率。对于交换柱水处理工艺来说，圆球率越大越好，一般应达 90%以上。

树脂圆球率的测定方法：先将树脂在 60 ℃温度下烘干后称重（m_1），然后慢慢地倒在倾斜 10°的玻璃板上端，让树脂分散地向下自由滚动，将滚动下来的树脂再称重（m_2），后者与前者的质量分数为圆球率，即：圆球率 $=(m_2/m_1)\times 100\%$。

（3）粒度　离子交换树脂的粒度，是指树脂以出厂时的活性基团形式，在水中充分膨胀后的颗粒直径。树脂颗粒的大小，对离子交换水处理工艺有较大的影响。颗粒大，离子交换速度慢，树脂交换容量小；颗粒小，水流通过树脂层的压力损失大，当树脂颗粒过小时，还会严重影响交换器的出力，且树脂易跑失；如果颗粒大小相差很大，对交换器的运行和再生也很不利，首先会造成水流分布不匀，阻力增大；其次在反洗时，若流速过大易冲走小颗粒树脂，流速过小则不能松动大颗粒树脂。对一般交换器来说，树脂粒度以选用 20～50 目（0.84～0.3 mm）为好。树脂粒度的表示法和过滤介质的粒度表示法一样，可以用有效粒径和不匀系数表示。

2. 密度

离子交换剂的密度是水处理工艺中的实用数据，由于离子交换剂在应用中呈湿态，所以根据其含意不同，常用湿真密度和湿视密度来表示。

（1）湿真密度　指树脂在水中经过充分浸泡膨胀后，树脂颗粒的密度：

$$\text{湿真密度}=\frac{\text{湿树脂质量}}{\text{湿树脂的真体积}}\ \text{g/mL}$$

这里的湿树脂真体积，是指颗粒在湿的状态下本身的体积，它包括颗粒中的孔眼及孔眼中所含的水分，但颗粒与颗

粒之间的空隙不应算入。湿真密度与树脂在水中的沉降性能有关，它是影响其实际应用性能的一个指标，例如在采用双层床或混合床等工艺时，就需根据工艺要求选择湿真密度合适的树脂。一般该数值在 1.04～1.3 g/mL 之间，阳树脂的湿真密度通常比阴树脂大。

(2) 湿视密度　指树脂在水中经充分浸泡膨胀后的堆积密度：

$$\text{湿视密度}=\frac{\text{湿树脂质量}}{\text{湿树脂的堆体积}}\quad \text{g/mL}$$

此值一般在 0.60～0.85 g/mL 之间，通常阴树脂较轻，偏于下限；阳树脂较重，偏于上限。湿视密度常用来估算交换剂的装载量。

例 8-1　一台直径为 1.0 m，树脂装载高度需 1.5 m 的交换器，如所用阳离子交换树脂的湿视密度为 0.82 g/mL，需几千克该树脂？

解：$m=\pi R^2 h\rho\times 1\,000$

$=3.14\times(1.0/2)^2\times 1.5\times 0.82\times 1\,000=966$ kg

式中　R——交换器半径，m；

h——树脂层高度，m；

ρ——树脂湿视密度，g/mL。

3. 含水率

离子交换树脂的含水率，是指在潮湿空气中，树脂本身所保持的水量，它包括树脂结构中亲水活性基团的水合水分和交联网孔中的游离水分。树脂的含水率与交联度有关，交联度越低，含水率越大。例如，交联度为 1%～2%时，含水率可达 80%以上，交联度为 7%时，含水率通常只有 45%～55%。含水率越小，往往表明树脂中能够进行离子交换的活

性基团越少，其交换能力也就越低。

4. 溶胀性

将干燥的离子交换树脂浸入水中时，其体积往往会变大。有时树脂在失效时和再生后，体积也会发生变化，这种现象称为树脂的溶胀性。

影响树脂溶胀性大小的因素有以下几种：

(1) 溶剂。树脂在极性溶剂（如水）中的溶胀性，通常比在非极性溶剂中要大；

(2) 交联度。树脂交联度越大，骨架中的分子结构越紧密，溶胀性越小；

(3) 活性基团。树脂中引入的活性基团越易电离（如强酸性、强碱性基团），树脂的溶胀性越大；

(4) 交换容量。同一类型的树脂，其交换容量越大，离子的水合程度越大，溶胀性也就越大；

(5) 溶液浓度。溶液中电解质浓度越大，树脂的溶胀性越小。如干燥树脂浸泡在饱和食盐水中时，其体积变化比直接浸泡在水中时要小。

(6) 可交换离子的本质。可交换离子的水合离子半径[①]越大，树脂的溶胀性越大，对于强酸和强碱性离子交换树脂，各种离子对其溶胀性大小的影响次序为：

$$H^+ > Na^+ > NH_4^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+}$$

$$OH^- > HCO_3^- \approx CO_3^{2-} > SO_4^{2-} > Cl^-$$

一般，强酸性阳离子交换树脂由 Na 型转为 H 型，强碱性阴离子交换树脂由 Cl 型转为 OH 型，其体积将增加约 5%

① 离子在水溶液中常与许多水分子结合成水合离子，它的半径称为水合离子半径。

～10%。

由于离子交换树脂具有这样的性能，因而在其交换和再生的过程中会发生胀缩现象，多次的胀缩会促使颗粒破碎。另外，干燥的树脂如直接浸泡在水中，树脂也会因一下子溶胀而碎裂，故干燥树脂需先浸泡在饱和食盐水中，让其逐渐溶胀。

5. 耐热性

各种离子交换树脂所能承受的温度都是有限度的，超过此温度，树脂就会发生热分解，这对树脂的强度和交换容量都会有很大影响。通常阳离子交换树脂比阴离子交换树脂耐热性能好，盐型树脂比酸型或碱型树脂耐热性能好。

一般阳离子交换树脂在100℃以下，阴离子交换树脂在60℃以下使用都是安全的。生产中如有条件，可适当提高系统的温度，以利树脂的交换和再生过程。

6. 溶解性

离子交换树脂是一种不溶于水的高分子化合物，但在产品中免不了会含有少量低聚合物①。这些低聚合物较易溶解，因此有些新树脂在使用初期，往往会因低聚合物逐渐溶解，而使出水带有颜色。

离子交换树脂在使用中，有时也会发生某些高分子转变成胶体渐渐溶入水中的现象，此即称为“胶溶”现象。促使“胶溶”发生的因素有：树脂的交联度小、电离能力大、离子的水合半径大；以及树脂受高温或被氧化的影响等，特别是强碱性阴树脂，易受这些影响而产生胶溶现象。另外，离子交换树脂处于纯水中要比在盐溶液中易胶溶，Na 型树脂比

① 聚合程度较低，相对分子质量较小的高分子化合物，称为低聚物。

Ca 型易胶溶。再生后备用的离子交换器刚投入运行时，有时会产生出水带黄色的现象，就是树脂发生胶溶的缘故。

7. 耐磨性

树脂的耐磨性也即树脂的机械强度，是关系到树脂使用寿命的一项经济指标。离子交换树脂颗粒在运行和再生时，常会因水流的冲刷、相互间的摩擦及胀缩作用，而发生碎裂现象。树脂的耐磨性，主要表现在树脂的年损耗上，一般要求树脂的机械强度，应能保证树脂的年损耗量不超过3%～7%。

树脂产品的耐磨性与其交联度有关，交联度大的树脂，耐磨性好。但树脂的不当使用，如树脂经常干燥失水，或受游离氯氧化等，都会严重影响其耐磨性。

从以上几点可知，离子交换树脂的质量与其物理性能有着相当密切的关系。购买时，除了查看质量证书的数据外，还可根据其外观作初步判断：凡树脂颗粒大小不一、颜色混杂不匀、半球状颗粒较多、耐磨性较差，用手指便能捻碎的树脂，往往都是质量较差甚至是伪劣树脂，用这种树脂进行水处理，不但再生剂耗量高，而且出水难以达到合格。

（二）离子交换树脂的化学性能

离子交换树脂的化学性能包括：离子交换、催化和形成络盐等。对于水处理来说，以离子交换最为重要，因此本节主要介绍有关离子交换方面的化学性能。

1. 离子交换反应的可逆性

树脂中发生的离子交换反应是可逆的，例如当含有硬度的水通过钠离子交换树脂时，水中的 Ca^{2+}、Mg^{2+} 与树脂中的 Na^{+} 进行交换反应，使出水得到软化。如以 R 代表树脂中的离子交换基团，则其反应式为：

$$2RNa+Ca^{2+}(Mg^{2+})\rightarrow R_2Ca(R_2Mg)+2Na^{+} \quad (8\text{-}1)$$

当反应进行到树脂失效后，用食盐溶液处理此失效树脂，即利用离子交换反应的可逆性，使食盐中的 Na^{+} 再与树脂中的 Ca^{2+}、Mg^{2+} 进行交换反应，使树脂恢复软化能力。其反应式如下：

$$R_2Ca(R_2Mg)+2Na^{+}\rightarrow 2RNa+Ca^{2+}(Mg^{2+}) \quad (8\text{-}2)$$

这两个反应，实质上就是可逆反应中正、反方向化学平衡移动的结果，也即是离子交换软化水处理的工作原理。由此可见，离子交换反应的可逆性，是离子交换树脂可以反复使用的重要性质。

2. 酸、碱性

H 型阳离子交换树脂和 OH 型阴离子交换树脂的性能与电介质酸、碱相同，在水中有电离出 H^{+} 和 OH^{-} 的能力，其酸碱性的强弱，主要取决于树脂所带交换基团的性质。

例如：磺酸型（R—SO_3H）是强酸性阳离子交换树脂；

羧酸型（R—COOH）是弱酸性阳离子交换树脂；

季铵型（R≡NOH）是强碱性阴离子交换树脂；

伯铵（R—NH_3OH）、仲铵（R=NH_2OH）、叔铵（R≡NHOH）型是弱碱性阴离子交换树脂。

强酸性 H 型离子交换树脂在水中电离出 H^{+} 的能力较大，所以它容易与水中其它各种阳离子进行交换反应；而弱酸性 H 型离子交换树脂在水中电离出 H^{+} 的能力较小，故当水中有一定量的 H^{+} 时，就显示不出交换反应。强碱性和弱碱性阴离子交换树脂的情况与此类似。

3. 中和、水解

离子交换树脂的中和与水解的性能和一般电解质一样。例如，H 型离子交换树脂能与碱溶液发生中和反应，当强酸

性 H 型树脂遇到强碱时，中和反应可进行得很完全：

$$RSO_3H+NaOH\rightarrow RSO_3Na+H_2O \qquad (8\text{-}3)$$

OH 型离子交换树脂与酸的中和反应也类似。因此，和一般化合物酸碱性强弱的测定一样，H 型或 OH 型离子交换树脂酸碱性的强弱，也可用测定滴定曲线的办法求得。

离子交换树脂的水解反应也和一般电解质的水解反应一样，当水解生成物有弱酸或弱碱产生时，水解度就会增大，如：

$$RCOONa+H_2O\rightarrow RCOOH+NaOH \qquad (8\text{-}4)$$

$$RNH_3Cl+H_2O\rightarrow RNH_3OH+HCl \qquad (8\text{-}5)$$

所以，具有弱酸性基团和弱碱性基团的离子交换树脂的盐型，容易水解。

4. 离子交换树脂的选择性

离子交换树脂对溶液中各种离子的交换能力并不相同。如对同一种阳离子交换树脂来说，有些离子（如 Fe^{3+}）易被树脂交换吸着，但吸着后置换下来很困难；而另一些离子（如 Na^+）较难被吸着，但置换下来却较容易，树脂的这种性能称为离子交换的选择性。离子交换树脂在交换和再生过程中受选择性的影响很大，因此它在实际应用中有很重要的意义。

影响离子交换树脂选择性的因素很多，例如交换离子的种类、树脂本身的性质、溶液的浓度等。由于一般天然水中所含各种离子浓度都不大，所以对于锅炉给水的离子交换处理来说，选择性的顺序规律一般如下：

（1）强酸性阳离子交换树脂对常见阳离子的选择性顺序为：

$$Fe^{3+}>Al^{3+}>Ca^{2+}>Mg^{2+}>K^+\approx NH_4^+>Na^+>H^+$$

（2）弱酸性阳离子交换树脂对常见阳离子的选择性顺

序为：

$$H^+ > Fe^{3+} > Al^{3+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+ \approx NH_4^+ > Na^+$$

（3）强碱性阴离子交换树脂对常见阴离子的选择性顺序为：

$$SO_4^{2-} > NO_3^- > Cl^- > OH^- > HCO_3^- > HSiO_3^-$$

（4）弱碱性阴离子交换树脂对常见阴离子的选择性顺序为：

$$OH^- > SO_4^{2-} > NO_3^- > Cl^- > HCO_3^-$$

从上述规律可以看出，弱酸性树脂很容易被酸再生；弱碱性树脂也很容易被碱再生，但它对 HCO_3^- 交换能力很弱，对 $HSiO_3^-$ 则不能交换。由此可见，设置弱型交换剂可降低再生剂的耗量，但如果要求除去水中的 Na^+ 和 $HSiO_3^-$ 时，则必须设置强型交换剂。另外还可以看出，Na^+ 和 $HSiO_3^-$ 总是最后被交换，因此对于 H 型离子交换剂，通常将出水漏 Na^+ 作为交换器运行控制终点，而对于强碱性 OH 型离子交换剂，则将出水漏 $HSiO_3^-$ 作为交换器运行控制终点。

上述选择性顺序只适用于低含盐量的水，如在高含盐量溶液中，选择性顺序会有一些不同，某些低价离子会居于高价离子之前。例如钠离子交换器再生时，在一定浓度的盐液中，有时树脂对 Na^+ 的吸取会优先于 Ca^{2+}、Mg^{2+}。

5. 交换容量

交换容量是表示离子交换剂能够交换多少离子量的一项技术指标。其常用的计量单位有两种：一是质量单位表示法，通常指单位质量的干离子交换剂能够交换离子的量，常用 mmol/g 表示；另一种是体积单位表示法，通常指单位体积的湿态离子交换剂能够交换离子的量，常用 mol/m^3 表示。

由于离子交换剂在不同形态时，其质量和体积有所不同，

因此在表示交换容量时，为统一起见，一般阳离子交换剂以Na型为准（也有以H型为准的）；阴离子交换剂以Cl型为准。在实际应用中，交换容量常用以下两种方法表示。

（1）全交换容量　全交换容量表示一定量的离子交换剂中活性基团的总量，它反应出交换剂中所有交换基团全部起作用时所能交换离子的量。

离子交换树脂全交换容量的大小与树脂的种类和交联度有关。对于同一种交换树脂来说，交联度一定时，它是一个常数，可以用化学分析的方法测定。一般树脂出厂质量证明书中，大都用质量单位来表示全交换容量。例如钠离子交换软化水处理常用的国产001×7强酸性阳离子交换树脂的全交换容量一般≥4.2 mmol/g。

（2）工作交换容量　工作交换容量是指交换剂在工作状态下所能交换离子的量，一般用体积单位来表示。在实际工作中，这是一项十分重要而又实用的指标。由于影响工作交换容量的因素很多，因此即使是相同的交换剂，它也并非是个常数。其主要影响因素有以下几方面：

①交换剂的粒度。体积相同的同种离子交换剂，颗粒越小，其比表面积就越大，交换容量也就越大。但颗粒过小，水流通过交换剂层的压力损失较大，将影响交换器出力。

②交换剂层高度。交换剂层越高，交换剂的利用率越高，工作交换容量越大。因此交换器的交换剂层高一般不能低于0.8 m。

③原水水质。在同样的流速下，原水的含盐量、硬度及Na^+含量增高，工作交换容量将下降。另外，交换器交换终点的控制指标及标准，也会影响工作交换容量。

④离子交换器的构造。交换器的布水分配是否均匀、交

换器直径与交换剂层高的比例、再生的方式等都对工作交换容量有一定的影响。一般直径与高度之比值小，工作交换容量大；逆流再生比顺流再生工作交换容量大。

⑤运行条件。运行时的流速和温度对工作交换容量影响很大：如交换剂层高度为 1.5 m 的交换器，当运行流速由 10 m/h 上升至 30 m/h 时，工作交换容量将降低 10%～15%；提高温度，能加快离子交换速度，从而提高工作交换容量。因此，在产水和再生过程中，适当地控制流速和提高温度，都将是有利的。

⑥溶液的酸碱性。溶液的酸碱性对树脂反应过程有较大的影响。例如：对于阳离子交换树脂，当溶液的 pH 值降低时，会使树脂的酸性基团活动性下降，其工作交换容量也会随之降低；而对于阴离子交换树脂，当溶液的 pH 值降低时，却能加速树脂中碱性基团的离解，从而提高其工作交换容量。反之，若溶液的 pH 值增大，则会降低阴树脂的工作交换容量。在除盐系统中，通常都将阴离子交换放在氢型离子交换之后，其原因之一，便是为了提高阴树脂的工作交换容量。

⑦再生程度。交换剂的再生程度，对其工作交换容量有很大的影响。如经充分再生，可得到最大的工作交换容量。但在实际应用中，若为了使交换剂充分再生，而耗费过多的再生剂，也是不经济的。一般应选择合适的再生比耗，既能使交换剂得到较好的再生，又不消耗过多的再生剂，这时的交换容量称为实用工作交换容量。

⑧交换剂质量。交换剂本身质量差，如运行中受悬浮物或有机物污染、由于 Fe^{3+} 中毒或被游离氯氧化等都会大大降低树脂的工作交换容量。

三、离子交换树脂的使用、贮存及污染后的处理

离子交换树脂虽然有很高的稳定性，但是如果使用或贮存不当，也易受到污染或破损，从而导致其交换能力下降甚至丧失。因此在实际工作中，应充分注意树脂的正确使用和保管，防止污染、避免破碎，并在树脂一旦受污染后，及时进行处理。

（一）树脂的使用

1. 新树脂的处理

新树脂在使用之前，应首先进行预处理，其目的是：洗去树脂表面的可溶性杂质及树脂在制造过程中所夹杂的金属离子，并使树脂转型成所需要的形式。树脂经适当的预处理后，不仅可提高其稳定性，而且还可以起到活化树脂、提高工作交换容量和出水质量的作用。

新树脂在预处理前，应先用水使树脂充分膨胀，但如果树脂在运输或贮存过程中脱了水，则不可将干树脂直接浸入水中，以防树脂因急剧膨胀而破裂。对于已脱水的树脂，须先放在20%～25%的食盐水中浸泡一定时间，然后逐渐用水稀释，使树脂缓慢地膨胀到最大体积。

树脂的预处理可在交换器内进行。树脂装入交换器时，可采用水力输送或人工填装。填装后，宜先对树脂进行反洗，直至洗出水澄清且不呈黄色为止，以除去混在树脂中的机械杂质和细碎粉末，然后作下一步的清洗转型。

（1）钠离子交换树脂的处理

低压锅炉采用钠离子交换软化处理时，所用交换器内壁大都只涂刷了防腐漆，而未经衬胶等防酸处理，所以不能在交换器内对树脂进行酸、碱处理。由于强酸性阳树脂通常都以Na型出厂，因而对用于钠离子交换软化处理的新树脂，一

般不再作酸碱预处理和转型处理，但新树脂最好用10～15%的食盐水浸泡18～20 h，然后用水清洗至出水合格，便可投入运行。

（2）H型阳离子交换树脂的预处理

将阳树脂浸泡于2%～4%NaOH溶液中，经4～8 h后进行小流量反洗，至洗出水澄清、耗氧量稳定，且呈中性为止。然后再将树脂浸泡于5%HCl溶液中，经4～8 h后进行正洗，至排水Cl^-含量与进水相接近为止。

（3）OH型阴离子交换树脂的预处理

将阴树脂浸泡于5%HCl溶液中，经4～8 h后，用氢离子交换器的出水进行小流量反洗，至排水Cl^-含量与进水相接近为止。然后再用4%NaOH溶液浸泡，经4～8 h后再用氢离子交换器的出水进行正洗，至排水接近中性为止。

H型和OH型离子交换树脂预处理后，还需再次用正常再生的步骤进行动态的转型，并清洗至出水合格，才能投入运行。

2. 树脂在使用中应注意的问题

为了延长树脂的使用寿命，树脂在使用中应注意以下两个问题：

（1）保持树脂的强度：为了保持树脂的强度，应尽量避免或减少对树脂的磨损，并防止树脂交替地风干和湿润、冷冻和过热等。

（2）保持树脂的稳定性：为了保持树脂的稳定性，就要尽量避免或减少对树脂的污染。如悬浮物、有机物、铁离子、游离氯等杂质的污染，都会对树脂产生很大的影响。

（三）树脂的贮存

树脂贮存时，主要应注意以下几点：

（1）湿态保存。树脂如失水风干会大大影响其强度和使用寿命，因此必须注意保持树脂的水分。贮存时，可将树脂浸泡在清水中或食盐水中。如果是包装未拆封的新树脂，应注意包装的密封和完整，防止因包装破损而使树脂失水。

（2）盐型存放。交换器如停用时间较长，一般应将已使用过的树脂转成出厂时的盐型，而不要以失效态存放。通常阴、阳树脂都可用 10% NaCl 溶液处理，使阳树脂转成 Na 型，阴树脂转成 Cl 型。

（3）防冻防热。树脂在贮存和运输过程中，温度不宜过高或过低，一般最高不超过 40 ℃，最低不得在 0 ℃以下。所以树脂不宜放在高温设备附近，夏季不要放在阳光直接照射的地方；冬季应注意保温，如无保温条件，可将树脂贮存在相应浓度的食盐水中，以免冻裂。NaCl 溶液的冰点见表 8-4。

表 8-4　　NaCl 溶液的浓度与冰点的关系

NaCl 的质量分数（%）	5	10	15	20	23.5
冰　点（℃）	−3.0	−7.0	−10.8	−16.3	−21.2

（4）防止污染和发霉。新树脂贮存时，应避免和铁容器、氧化剂、油类及有机溶剂等接触，以防树脂污染。交换器长期停用时，为防止交换器内壁及树脂表面因微生物繁殖而长青苔等藻类或发霉，应定期更换交换器内的清水，尤其在温度较高的条件下，更应注意。必要时可作灭菌处理：可用 1%～2%的过乙酸或 0.5%～1%甲醛灭菌溶液浸泡数小时，然后用水冲洗至不含灭菌剂为止。

此外，树脂在贮存时还应防止重物的挤压，以免破碎。如使用多种型号交换剂的，要分别存放，并保护好包装上的标

签，以防不同类型的交换剂混用。

（三）树脂的污染及污染后的处理

离子交换树脂在使用（存放）过程中，由于有害杂质的侵入，使树脂性能明显变坏的现象，称为树脂的污染。树脂被污染有两种情况：一是受到氧化剂等污染，树脂的化学结构受到破坏，交换基团降解或交联键链断裂，树脂受到这种污染后将无法恢复，故称为树脂变质或“老化”；二是树脂内的交换微孔被杂质堵塞或表面被覆盖、交换基团被占据，致使树脂的交换容量明显下降，再生困难，这种现象称为树脂“中毒”，可通过适当的处理，清除污染物，从而使树脂性能恢复或有所改进，这种使树脂性能恢复的处理称为树脂“复苏”。

1. 树脂变质

树脂变质的主要原因是由于水中含有氧化剂，尤其是自来水中残留的游离余氯含量过高（≥0.5 mg/L）时，就会使树脂结构遭到破坏，当温度较高或水中有重金属离子存在时，更易加速树脂变质。

树脂变质的现象为：颜色变浅，透明度增加，体积增大，此后树脂的强度急剧下降，导致树脂大量破碎，工作交换容量降低。但初期时，其全交换容量变化不大。由于树脂变质是无法逆转的，因此被余氯污染严重的树脂将会全部报废。

除去水中游离余氯，常用的有两种方法：一种是在交换器前设置活性碳过滤器，另一种是在自来水中投加亚硫酸钠。

2. 铁污染

树脂受铁污染的原因，主要是水源水或再生剂中含铁量过高（≥0.3 mg/L），及钢制的水处理设备（特别是未作内衬的钠离子交换器及铁制的盐水罐）防腐不良所造成。当再生

剂不纯时，阴树脂往往更易受到污染。

树脂受铁污染的现象为：颜色明显地变深、变暗，严重时甚至变成暗褐色或黑色；再生困难，交换容量大大降低，产水量明显减少且出水水质变差。

受铁污染后的树脂可用盐酸处理进行复苏。对于除盐系统，可用原有的酸再生系统配制所需浓度的酸液，在交换器中进行酸洗处理；对于钠离子交换器，必须将树脂转移到能耐酸的容器中进行酸洗，以免酸腐蚀金属。酸洗前，应先取少量树脂通过化验室试验来确定最适宜的酸液浓度和酸洗时间。一般可采用8%～12%HCl将树脂浸泡或低流速循环，最好二者交替进行，时间约10～20 h。在酸清洗期间，应定期测定清洗液的酸度，如铁污染较严重，酸度下降较快，宜在中途更换部分酸液，以使复苏彻底。

钠离子交换树脂和阴离子交换树脂在酸洗结束并用水清洗后，应用相应的再生剂进行转型处理。如钠离子交换树脂酸洗后，先用清水清洗树脂至排水接近中性，然后用1%～2% NaOH浸泡或低流速循环2～4 h，再用10%食盐水浸泡15～20 h，最后再用清水清洗至出水氯离子含量接近进水含量。

为防止铁污染，对钠离子交换树脂来说，首先应注意设备及管道的防腐，对有锈蚀的交换器须及时进行除锈并涂刷防腐材料，盐水罐最好用非钢制材料制作，锈蚀严重的管道应及时更换；对除盐系统来说，应注意再生剂的质量。另外，对含铁量高的水源水，宜先进行除铁预处理。

3. 有机物污染

当水中存在油脂类、腐植酸及其它有机物时，极易在树脂表面形成一层油膜，堵塞离子交换树脂的微孔，对活性交换基团起封闭作用，从而严重影响树脂的工艺性能。

树脂受有机物污染的现象为：树脂层易结块，树脂密度减小，颜色变深发黑，交换容量明显下降，再生困难，出水水质变差。这些现象极易与树脂受铁污染的现象混淆，其区别办法为：取少量受污染的树脂放入小试管中，加入少量水后摇动 2～5 min，然后仔细观察水面，如是受有机物污染的，会看到有"彩虹"现象。也可将少量树脂浸泡在 5%～10%HCl 中，经 2～4 h 后，若溶液颜色变成黄绿色，且树脂颜色转浅，为铁污染。

树脂受有机物污染后的复苏方法：一般可用 2%～4% NaOH 和 8%～10%NaCl 混合溶液，加热至 40～50 ℃后，对树脂进行碱洗。碱洗可分 2～4 次进行，每次持续时间为 6～8 h，中间用水冲洗。用此混合液处理阴树脂时，树脂易漂浮在混合液的上层，影响处理效果，操作时应加以注意。

要防止有机物污染，关键是对含有有机物的原水采取混凝、过滤或活性碳过滤等预处理，防止有机物进入离子交换器。如果原水中经常含有氧化剂、铁化合物、有机物等杂质，将极大地影响凝胶型离子交换树脂的正常运行。在这种情况下，建议改用大孔型离子交换树脂，因为这类树脂具有较强的抗氧化性和抗污染能力，且机械强度好。

第二节　钠离子交换软化处理的基本原理

锅炉结垢的最主要原因是由于锅炉给水中存在 Ca^{2+}、Mg^{2+}，钠离子交换的目的就是除去水中的 Ca^{2+}、Mg^{2+}，使硬水变成软水，以防止锅炉结垢。当水源水的碱度较低时，低压锅炉的给水都可采用钠离子交换处理。

一、固定床钠离子交换的软化过程

固定床是动态离子交换的一种形式，它是指运行中离子交换剂层固定在一个交换器中，再生时一般也在交换器内进行。固定床运行时，当水流从上至下通过交换剂层时，水中的 Ca^{2+}、Mg^{2+} 与交换剂中的 Na^{+} 进行交换反应，其过程如(8-6)式所示：

$$\underset{\text{有效树脂}}{2RNa} + \underset{\text{硬水}}{Ca^{2+}(Mg^{2+})} \rightarrow \underset{\text{失效树脂}}{R_2Ca(R_2Mg)} + \underset{\text{软水}}{2Na^{+}} \quad (8\text{-}6)$$

当水流首先接触的上层交换剂失效后，继续进入的原水就与下一层交换剂进行离子交换，从而使交换工作层不断下移。这样，整个交换剂层便分为三个区域，如图 8-1 所示。上部是已失效的交换剂层，在这一层中由于前期的运行，交换剂都已呈 Ca^{2+}、Mg^{2+} 型，失去了继续软化的能力，水通过这层时不再发生变化，故这一层称为失效层(也叫饱和层)；在它下面的一层是交换层，也称工作层，水通过这一层时，水中的 Ca^{2+}、Mg^{2+} 与交换剂中的 Na^{+} 进行交换反应，因此在这层交换剂中既有 Na 型的，也有 Ca、Mg 型的；最下部的交换剂是尚未参加交换反应的一层，基本上都呈 Na 型。随着交换器的运行，失效层的区域不断增大，工作层不断下移，未交换区域随之减少。当工作层下移至接近交换剂层底部时，出水中将会因 Ca^{2+}、Mg^{2+} 穿透而出现硬度，因此为了保证出水合格，应在底部保留一定的 Na 型未交换剂层，即当工作层到达交换剂层底部之前，就应再生交换，

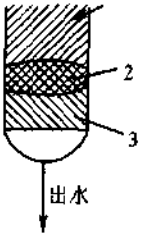


图 8-1 离子交换器工作情况

1—失效层 2—工作层 3—尚未交换层(保护层)

故最底层的未交换剂层被称为保护层。从以上分析可知，实际上工作层或保护层中有部分交换剂并未完全发挥离子交换的作用，因此它们在整个交换剂层中所占的比例越小，交换剂的利用率越高。这也就是增加离子交换剂层高度，可提高交换器工作交换容量的原因。此外，在交换器运行中，交换剂工作层厚度对工作交换容量的影响也是显而易见的，影响工作层厚度的因素很多，主要有：

①运行流速。水通过交换剂层的流速越快，工作层越厚；

②原水水质。出水质量标准一定时，原水中要除去离子浓度越大（对钠离子交换而言，即原水中硬度越高），工作层越厚；

③离子交换剂的颗粒越大，水流温度越低，交换反应的速度慢，工作层就越厚。

在实际运行中，当原水硬度增大，冬季温度降低时，可适当降低运行流速，以使工作层厚度不至变厚，从而保持其工作交换容量和出水质量。

原水经钠离子交换处理后，水中的硬度被除去，碱度保持不变，溶解固形物稍有增加，这是因为 Ca^{2+}、Mg^{2+} 被 Na^{+} 交换后，Na 的摩尔质量比 1/2 Ca 和 1/2 Mg 的摩尔质量略高之故。

二、固定床钠离子交换的再生过程

当钠离子交换剂失效后，为了恢复其软化能力，必须用 Na^{+} 再生剂进行再生，常用的再生剂为食盐（NaCl）溶液。再生过程如（8-7）式所示：

$$\underset{\text{盐水}}{2Na^{+}} + \underset{\text{失效树脂}}{R_2Ca(R_2Mg)} \rightarrow \underset{\text{有效树脂}}{2RNa} + \underset{\text{废液排放}}{Ca^{2+}(Mg^{2+})} \quad (8\text{-}7)$$

再生是离子交换器使用过程中十分重要的一个环节。掌

握和了解再生的有关理论，对离子交换器的正确应用和经济运行很有实际意义。

（一）再生剂的耗量和比耗

使交换剂恢复 1 mol 的交换能力，所消耗再生剂的量(g)，称为再生剂的耗量，用食盐再生时，也称为盐耗。由于离子交换是按等物质的量进行的，所以从理论上计算，使交换剂每恢复 1 mol 的软化能力，需 58.5 g NaCl。但实际再生时，所需的盐耗往往要大于理论值，通常将再生剂的实际耗量与再生剂的摩尔质量（即理论量）的比值称为再生剂的比耗。钠离子交换器的再生盐耗和比耗可按下式计算：

$$\text{盐耗}=\frac{m}{Q(YD-YD_C)}\approx\frac{m}{Q\times YD}\quad \text{g/mol} \tag{8-8}$$

$$\text{比耗}=\frac{\text{再生剂耗量}}{\text{再生剂摩尔质量}}=\frac{\text{盐耗}}{58.5} \tag{8-9}$$

式中 m——再生一次所用纯再生剂的量，g；

Q——离子交换器的周期制水量，m^3；

YD——制水周期中原水的平均硬度，mmol/L；

YD_C——软化水的残留硬度，当原水硬度比它大很多时，可忽略不计。

58.5——NaCl 的摩尔质量，g/mol。

再生剂的耗量或比耗是很重要的一项经济指标，常和工作交换容量一起作为离子交换器运行时经济性好坏的衡量指标。

（二）顺流再生与逆流再生

固定床离子交换器按其再生运行方式不同，可分为顺流再生和逆流再生两种方式。

1. 顺流再生：是指交换运行时水流的方向和再生时再生

液流动的方向一致，通常都是由上向下流动。顺流再生时，由于再生液首先接触的是交换器上部已完全失效的交换剂，当再生液从上至下流至交换剂底部保护层时，再生液中不但 Na^+ 含量已很低，而且还含有大量已被交换下来的 Ca^{2+}、Mg^{2+}，从离子交换的可逆性可知，这种情况非常不利于平衡向再生方向移动。因此顺流再生时交换器底部的交换剂一般不能获得较好的再生，有时底部的保护层树脂甚至会被再生下来的 Ca^{2+}、Mg^{2+} 污染，影响出水质量。为了提高交换剂的再生度，就需要增加再生剂的用量，因此顺流再生时盐耗往往较大。

2. 逆流再生：是指交换运行时水流的方向和再生时再生液流动的方向相反，所以也称对流再生。目前国内常用的固定床逆流再生有两种：一种是运行时水流方向从上往下流动，再生时再生液从下往上流动，习惯上称此为固定床逆流再生工艺；另一种是运行时水流方向从下往上流动，利用水流的动能，使树脂以密实的状态浮动在交换器上部，而再生时，树脂往下回落，再生液从上往下流动，习惯上称此为浮动床工艺。

逆流再生时，再生液首先接触的是失效程度较低的保护层，当流至失效程度最高的交换剂层时，虽然交换下来的 Ca^{2-}、Mg^{2+} 浓度较高，但由于随即被排出，因此十分有利于平衡朝再生方向移动。由于逆流再生可使交换剂保护层（出水处）再生十分彻底，所以即使交换剂表层（进水处）的再生度差些，也不会影响其出水质量。

逆流再生与顺流再生相比，具有：出水质量好、盐耗低、工作交换容量大等优点。所以现在一般离子交换器大多采用逆流再生工艺。但顺流再生也有设备结构简单，再生操作方

便，有利于自动控制等优点，因此目前进口或仿制进口的自动再生离子交换器（也称软水器）大多采用顺流再生工艺。

3. 影响再生效果的因素

影响再生效果的因素很多，主要有下列几点：

（1）再生方式　如上所述，一般逆流再生的效果比顺流再生好。不过对于固定床逆流再生来说，再生操作的方法必须要正确，特别是交换剂不能乱层（交换剂层由于反洗松动而使得上下层次打乱的现象称为乱层），否则逆流再生的效果也会大受影响。

（2）再生剂用量　一般来说再生剂的用量是影响再生程度的重要因素，它对交换剂交换容量的恢复和经济性有直接关系。当再生剂用量不足时，交换剂的再生度低，工作交换容量受影响，制水周期缩短，交换器自耗水量增大，有时甚至会影响出水质量；适当增加再生剂的比耗，可提高交换剂的再生程度，但比耗增加到一定量后，再生程度不会再有明显提高，这时如继续增加比耗就会造成浪费，所以采用过高的再生剂比耗也是不经济的。一般固定床离子交换器再生一次所需的再生剂用量（m_z）可按下式估算：

$$m_z=\frac{V_R EkM}{\varepsilon\times 1\ 000}\ \text{kg} \tag{8-10}$$

式中　m_z——再生一次所需再生剂用量，kg；

V_R——树脂的填装量，m^3；

（$V_R=\pi R^2 h_R$，其中 R 为交换器内壁半径，m；h_R 为树脂的填装高度，m）

E——交换剂的工作交换容量，一般强酸性阳树脂为800～1 500 mol/m^3，磺化煤约300 mol/m^3左右。

k——再生剂比耗，对于强型离子交换树脂一般逆流再生时取 1.2～1.8；顺流再生时取 2～3.5；对于弱型离子交换树脂一般只需取 1.1～1.5 即可；磺化煤取 3～4.5。

M 再生剂的摩尔质量，NaCl 为 58.5（H 型离子交换再生剂 HCl 为 36.5）；

ε——再生剂的纯度，一般食盐中 NaCl 含量为 95%～98%；

例 8-2 有一台直径为 1 m 的逆流再生钠离子交换器，内装高度为 1.8 m 的 001×7 树脂，若该树脂的工作交换容量为1 000 mol/m^3，再生剂比耗取 1.5，问该交换器再生一次约需纯度为 96%的工业盐多少？

解：该交换器中树脂体积为

$$V_R=\pi R^2 h_R=3.14\times(1/2)^2\times 1.8\approx 1.4\ \text{m}^3$$

$$m_z=\frac{V_R EkM}{\varepsilon\times 1\,000}=\frac{1.4\times 1\,000\times 1.5\times 58.5}{0.96\times 1\,000}\approx 128\ \text{kg}$$

(3) 再生液浓度 当再生剂用量一定时，在一定范围内，其浓度越大，再生程度越高，当浓度达到某一数值时，再生程度呈现一个最高值。如用食盐为再生剂时，其浓度为 5%～10%较为合适。如再生液浓度太低，则再生不完全，而且再生所需时间长，设备自耗水量大。但再生液浓度也不能过高，因为再生剂用量一定时，浓度越高，再生液体积越小，与交换剂的反应就不易均匀地进行，而且过高的浓度还会使交换基团受到压缩，从而使再生效果反而下降。

为了合理地利用再生液，实际操作时也可采用再生液先稀后浓的再生方法，如用食盐再生时，可先将一次再生用盐量的 1/3 配成浓度约 4%的溶液送入交换器，以驱走失效度

较高的树脂所交换下来的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+}；而后再将其余 2/3 的食盐配成浓度较高（6%～7%）的溶液，继续进行再生。

有些单位利用工业生产的副产物芒硝（主要成份为硫酸钠）作钠离子交换的再生剂，更需特别注意控制再生液的浓度。因为这时在再生过程中，再生液中的 SO_4^{2-} 易与交换下来的 Ca^{2+} 生成 $CaSO_4$ 沉淀，这些沉淀将会包裹树脂表面而影响交换反应的继续进行。所以用芒硝作再生剂时，应采用低浓度分步再生的方法，即先用低浓度（1%～2%）、高流速（8～15 m/h）进行再生，然后逐步增加浓度（4%～6%）、降低流速（8～4 m/h）进一步再生，一般可分作二步再生或三步再生。也有分作四步再生的，但操作较复杂，再生操作所需时间较长。在分步再生时，第一步再生液送完后，最好用清水以 6 m/h 的流速逆向洗 10 min 后再送入第二步再生液，这样可更好地防止 $CaSO_4$ 沉淀，降低再生剂比耗。

（4）再生液流速　再生液流速是指再生液通过交换剂层时的速度，它也是影响再生程度的一个重要因素。维持适当的流速，实质上就是使再生液与交换剂之间有适当的接触时间，以保证再生时交换反应充分进行，并使再生剂得到最大限度的利用。

再生时，控制一定的再生液流速非常重要。如果流速过快，再生液与交换剂接触时间过短，交换反应尚未充分进行，再生液就已被排出交换器，这样即使再生剂用量成倍增加，也难得到良好的再生效果，特别是当再生液温度很低时，更不宜提高流速。再生液的流速通常可控制在 4～8 m/h，对于无顶压逆流再生离子交换器来说，为了防止再生时乱层，再生液流速宜控制更低，一般为 2～4 m/h。

为了使再生时交换反应充分进行，一般认为再生液与交

换树脂的接触时间应不少于 30 min。当再生剂用量和再生液流速确定后，进再生液的时间可按下式估算

$$t=\frac{60\times V_Z}{S\times v}\ (\text{min}) \tag{8-11}$$

其中

$$V_Z=\frac{m_{cz}}{C\times\rho\times 10^3}\ (\text{m}^3) \tag{8-12}$$

式中 t——进再生液的时间，min；

V_Z——再生液的体积，m^3；

S——交换剂层（交换器）的截面积，m^2；

v——再生液流速，m/h；

m_{cz}——纯度为 100%的一次再生的再生剂用量，kg；

C——再生液浓度，%；

ρ——再生液密度。

例 8-3 如果例 8-2 中的交换器（Φ=1 m；h_R=1.8 m；一次再生用 96%的食盐 128 kg），再生时控制再生液浓度为 6%（密度为 1.04），流速为 3 m/h，问进再生液时间需多久？

解：128 kg 食盐中 NaCl 含量为 128×96%≈123 kg，交换器截面积=3.14×0.5²=0.785 m^2。则：

$$t=\frac{60V_Z}{Sv}=\frac{60m_{cz}}{SvC\rho\times 10^3}$$

$$=\frac{60\times 123}{0.785\times 3\times 0.06\times 1.04\times 1\,000}=50\ (\text{min})$$

即进再生液时间约需 50 分钟。

(5)再生液温度 再生液温度对再生效果的影响也很大，适当提高再生液温度，可加快离子的扩散速度，提高再生效果。实践证明，阳离子交换剂再生时，将再生液浓度提高到 50 ℃左右，可大大提高再生程度，特别是冬季，效果更加显著。但由于离子交换剂的热稳定性限制，再生液的温度也不

可过高，否则易使交换剂的交换基团分解，促使交换剂变质并影响其交换容量。

（6）再生剂的纯度　再生剂的纯度对交换剂的再生程度和出水水质影响较大，如果再生剂质量不好，含有大量杂质离子，尤其是含有要交换的“反离子”，例如食盐中硬度含量高，就会降低再生程度，且出水水质也会受影响。另外，目前食用的含碘盐中 NaCl 含量较低，也不宜用作再生剂。

第三节　水的离子交换软化降碱处理

由于水经钠离子交换处理后，只能除去硬度，碱度不变，所以对于水源水中碱度较高的地区，如果单独采用钠离子交换处理的软水作锅炉给水，将会使锅水碱度随着锅水的蒸发浓缩而越来越高，不但造成锅炉运行因排污率过高而不经济，而且还会严重影响蒸汽品质，甚至产生锅炉的碱性腐蚀。因此，对于水源水碱度较高（>2 mmol/L）的锅炉水处理来说，不但要进行软化处理，而且要考虑降碱的问题，下面介绍几种常用的软化降碱处理方法。

一、部分钠离子交换法

“GB1576《低压锅炉水质》标准”中规定，锅炉的给水应采用锅外化学水处理，但对于额定蒸发量≤2 t/h，且额定蒸汽压力≤1.0 MPa 的蒸汽锅炉及额定功率≤2.8 MW 的热水锅炉允许采用锅内加药处理。然而我国有些地区的天然水中硬度和碱度都比较高，如果采用锅内加药处理，不但耗药量大，而且沉渣多不易排尽，仍易结生二次水垢，同时会造成因锅水杂质含量过高而影响蒸汽品质；如果都采用锅外化学水处理，则成本较高不经济，因此对于这类锅炉，当原水碱

度较高时，可采用部分钠离子交换软化法。

所谓部分钠离子交换法，就是：一部分原水经过钠离子交换器除去硬度，保留碱度；另一部分原水则不经过钠离子交换器，然后将两者混合作为锅炉给水。这样可以利用软水中保留的碱度对另一部分原水的硬度进行锅内碱处理。因此，部分钠离子交换法实际上是一种锅内、锅外相结合的水处理方法。它的优点是即可减少软化水量，节省再生剂用量和设备配置，又可自然降低锅水碱度，减少锅炉排污及热损失。

采用这种方法时，必须控制好给水中软化水量与原水量之比，以保证混合水的碱度略大于硬度。两者之比应满足(8-13)式的关系。

$$X(JD-YD_C)-JD_LP=(1-X)(YD-JD) \quad (8\text{-}13)$$

式中 X——软化水量占总给水量的质量分数，%；

$(1-X)$——不经过钠离子交换器的原水占总给水量的质量分数，%；

JD——原水的总碱度，mmol/L；

YD——原水的总硬度，mmol/L；

YD_C——软化水中的残留硬度（一般宜<0.1 mmol/L），mmol/L；

JD_L——锅水需控制的碱度（水质标准规定8～26 mmol/L），mmol/L；

P——锅炉排污率（一般控制在5%～10%），%。

整理(8-13)式得：

$$X=\frac{YD-JD+JD_LP}{YD-YD_C}\times 100\% \quad (8\text{-}14)$$

上式计算的 X 只是估算值，在实际运行中当原水的硬度和碱度发生明显变化时，应及时调整。另外，还应根据实测

的锅水碱度加以调整，即在一定的排污率条件下，当实测锅水碱度高于需控制的碱度时，可适当减少 X 量；当锅水碱度低于需控制的碱度时，应适当增加 X 量。

采用部分钠离子交换法时，不但要保证混合后的给水中，碱度要略大于硬度，而且应使给水硬度符合水质标准的规定（GB1576—1996 标准规定为≤4 mmol/L）。由于（8-14）式只是计算出在一定的排污率时，使锅水碱度符合要求的条件下，软水的质量分数，而不能确定该原水是否能适用于部分钠离子交换法，因而还需按（8-15）式验算当两种水混合后，在一定的排污率下，当碱度符合要求时，给水硬度（YD_G）是否在允许范围之内。

$$YD_G = XYD_C + (1 - X)YD \qquad (8\text{-}15)$$

从上式可知，在原水硬度不变情况下，混合后的给水硬度主要取决于软水在总给水量中所占的比例（X），而 X 值又与锅水需控制的碱度和排污率大有关系。一般运行中以保持锅水适中的碱度（16 mmol/L 左右），较低的排污率（5%）为宜，但如果验算出的 YD_G 值>4 mmol/L 时，可适当提高锅水碱度和排污率，使 X 值增大，YD_G 就会减小。但当锅水碱度和排污率已控制在上限值（即 JD_L=26 mmol/L、P=10%代入时），而 YD_G 值仍大于 4 mmol/L，则说明该原水水质不适宜采用部分钠离子交换法，而需采取另外的处理方法。

例 8-4　某厂锅炉所用的原水中 YD=6.2 mmol/L，JD=4.8 mmol/L、采用部分钠离子交换法时取 YD_C=0.1 mmol/L，并控制 JD_L=18 mmol/L，P=5%，求 X 值，并判断采用此方法时水质是否符合水质标准要求？

解：$$X = \frac{YD - JD + JD_L P}{YD - YD_C} \times 100\%$$

$$=\frac{6.2-4.8+18\times5\%}{6.2-0.1}\times100\%=37.7\%$$

$$YD_G=XYD_C+(1-X)YD=37.7\%\times0.1$$
$$+(1-37.7\%)\times6.2=3.9\ \text{mmol/L}$$

计算结果表明，采用此方法时所需控制的指标符合水质标准要求。但在此例题中尚可适当提高锅炉排污率，以使软水的比例增大些，从而使给水的硬度再小些，这样更有利于防止锅炉结垢。

例 8-5　如果上例中，原水的碱度为 5.8 mmol/L，其它条件都不变，试计算该处理的水质是否符合水质标准？

解：$$X=\frac{YD-JD+JD_LP}{YD-YD_C}\times100\%$$

$$=\frac{6.2-5.8+18\times5\%}{6.2-0.1}\times100\%=21.3\%$$

$$YD_G=XYD_C+(1-X)YD=21.3\%\times0.1$$
$$+(1-21.3\%)\times6.2=4.9\ \text{mmol/L}$$

计算结果表明，在上述控制条件下，给水硬度将超过水质标准，显然不适用。但如果将锅水的碱度和排污率提高至接近上限值，例如将锅水碱度控制为 $JD_L=24$ mmol/L，排污率提高到 $P=9\%$，再来验算给水硬度，若能够达到允许的标准范围，则说明该原水水质还是可以适用于部分钠离子交换法处理的。

即：$$X=\frac{YD-JD+JD_LP}{YD-YD_C}\times100\%$$

$$=\frac{6.2-5.8+24\times9\%}{6.2-0.1}\times100\%=42\%$$

$$YD_G=XYD_C+(1-X)YD=42\%\times0.1$$
$$+(1-42\%)\times6.2=3.6\ \text{mmol/L}$$

验算结果表明，适当提高锅水碱度和排污率时，软化水

的比例增大，给水硬度便可符合水质标准的要求。

二、氢-钠离子交换法

当原水碱度和硬度都较高，而锅炉对给水水质要求又较高，部分钠离子交换法不能满足要求时，可采用H-Na离子交换法来达到软化降碱的要求。经H-Na离子交换法处理，不但可除去硬度，降低碱度，而且不增加给水的含盐量。在这种水处理系统中包括有H^+交换和Na^+交换两个过程，它有多种运行方式，下面介绍几种常用的方式。

（一）采用强酸性离子交换剂的H-Na离子交换法

1. H-Na离子交换软化、降碱的原理

强酸性阳离子交换剂用酸再生后成为H型离子交换剂（RH）。原水经H离子交换器处理后，水中各种阳离子都被H^+所交换，其交换反应可用（8-16）式综合表示：

$$2RH+\begin{cases}Ca\\Mg\\Na_2\end{cases}\begin{cases}(HCO_3)_2\\SO_4\\Cl_2\end{cases}\rightarrow R_2\begin{cases}Ca\\Mg\\Na_2\end{cases}+\begin{cases}2H_2CO_3\\H_2SO_4\\2HCl\end{cases}\qquad(8\text{-}16)$$

由上式反应可知，经H离子交换后，原水中各种强酸阴离子变成了强酸，即这时交换器出水中的酸度和其原水中强酸阴离子的量相当。但如果H离子交换器运行到出现Na^+（也称漏Na^+）时并不立即再生，而是运行到出现硬度（也称漏硬度）时才进行再生，则这段时间内，出水中的酸度与原水中非碳酸盐硬度的量相当。

原水经Na离子交换器处理后，水中各种阳离子被Na^+所交换，其交换反应可用（8-17）式综合表示：

$$2RNa+\begin{cases}Mg\\Ca\end{cases}\begin{cases}(HCO_3)_2\\SO_4\\Cl_2\end{cases}\rightarrow R_2\begin{cases}Mg\\Ca\end{cases}+\begin{cases}2NaHCO_3\\Na_2SO_4\\2NaCl\end{cases}\qquad(8\text{-}17)$$

由此反应式可知，经Na离子交换后，除去了硬度而碱度不变，即出水成为碱性水。

将H离子交换器处理后的酸性水与Na离子交换器处理后的碱性水互相混合，发生中和作用，其反应式如下：

$$2NaHCO_3+H_2SO_4\rightarrow Na_2SO_4+2H_2O+2CO_2\uparrow \quad (8\text{-}18)$$

$$NaHCO_3+HCl\rightarrow NaCl+H_2O+CO_2\uparrow \quad (8\text{-}19)$$

中和后产生的CO_2可以用除CO_2器(简称除碳器)除去。

采用H-Na离子交换处理时，应根据原水水质来合理调整两种交换器处理水量的比例，以保证中和后的混合水仍保持一定的碱度，这个碱度称为残留碱度。一般低压锅炉给水的残留碱度宜控制在0.5～1.2 mmol/L (HCO_3^-)。

2. H-Na离子交换系统的常见形式

(1) *并列H-Na离子交换系统*

系统的设置如图8-2所示，将进水分成两部分，分别送入H、Na离子交换器，然后把两者的出水进行混合，再经除碳器除去CO_2，即可作为锅炉给水。

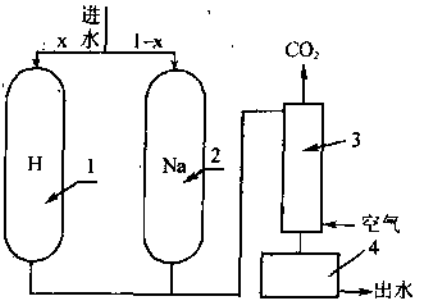


图8-2 *并列H-Na离子交换系统*

1—H离子交换器 2- Na离子交换器 3 除碳器 4—水箱

(2) 串连 H-Na 离子交换系统

系统的设置如图 8-3 所示，该系统也将进水分成两部分，一部分送入 H 离子交换器中，另一部分则直接与 H 离子交换器的出水混合。这样，经 H 离子交换后的水中酸度就和原水中的碱度发生中和作用，中和后产生的 CO_2 由除碳器除去，除碳后的水经过水箱由泵打入 Na 离子交换器。在这种系统中，除碳器应安置在 Na 离子交换器之前，否则如含 CO_2 的水先通过 Na 离子交换器，就会产生 $NaHCO_3$，使软水碱度重新增加：

$$H_2CO_3+RNa\rightarrow RH+NaHCO \qquad (8\text{-}20)$$

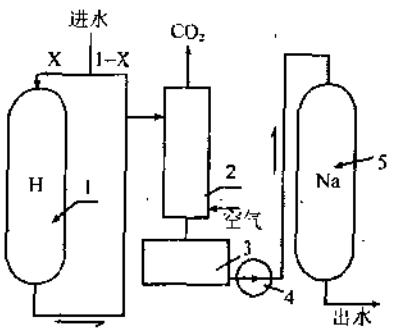


图 8-3 串联 H-Na 离子交换系统

1—H 离子交换器 2—除碳器 3—水箱 4 泵 5—Na 离子交换器

3. H-Na 离子交换的处理水量配比

设 X 为 H 离子交换器处理水量占总水量的份额，则 $(1-X)$ 为：并列系统中经 Na 离子交换器处理水量的份额；或串连系统中不经 H 离子交换器处理的那部分水量的份额。

由于 H-Na 离子交换处理后，混合软水中必须保留一定

的残留碱度，因此无论是采用并列还是串联系统，两种水互相中和后，都应满足下式要求：

$$(1-X)JD - XSD = JD_C \tag{8-21}$$

整理该式，得：

$$X = \frac{JD - JD_C}{JD + SD} \times 100(\%) \tag{8-22}$$

式中 JD——原水的碱度，mmol/L（HCO_3^-）；

JD_C——中和后水中应保留的残留碱度，一般为0.5～1.2 mmol/L（HCO_3^-）；

SD——H离子交换器出水酸度，mmol/L（H^+）；当以漏Na^+为交换器运行终点时，相当于原水中强酸阴离子的总含量；当以漏硬度为运行终点时，则相当于原水中非碳酸盐硬度的量。

由此可见，H离子交换器和Na离子交换器的处理水量配比，因H离子交换器的终点控制不同而分为两种情况：

（1）H离子交换器以漏Na^+为交换器运行终点时，其处理水量配比可直接按（8-22）式进行估算。

（2）如果H离子交换器在出现Na^+后并不再生，而是以控制漏硬度为终点，这时对于非碱性的原水来说，其碱度也就是碳酸盐硬度，它与非碳酸盐硬度（相当于此时的出水酸度）之和即为原水的总硬度（YD），所以此时（8-22）式可改为：

$$x = \frac{JD - JD_C}{YD} \times 100\% \tag{8-23}$$

例8-6 某锅炉所用的原水水质为：YD=5.6 mmol/L、JD=4.8 mmol/L，采用H-Na并列系统处理，要求：中和后的软化水残留碱度为1.0 mmol/L，总处理水量为20 t/h。如

H离子交换器以漏Na^+为终点时，出水的平均酸度为2.3 mmol/L，求①H离子交换器以漏Na^+为终点，②交换器都以漏硬度为终点时，H离子交换器和Na离子交换器的处理水量配比分别为多少？

解：①H离子交换器以漏Na^+为终点时的水量配比：

$$x=\frac{JD-JD_C}{JD+SD}\times 100\%$$

$$=\frac{4.8-1.0}{4.8+2.3}\times 100\%=53.5\%$$

即当以漏Na^+为终点时，H离子交换器的处理水量为：53.5%×20=10.7 t/h；Na离子交换器的处理水量为：20−10.7=9.3 t/h。

②H离子交换器以漏硬度为终点时的处理水量配比：

$$x=\frac{JD-JD_C}{YD}\times 100(\%)=\frac{4.8-1.0}{5.6}\times 100\%\approx 68\%$$

此即表明，当H离子交换器漏Na^+后，由于出水酸度降低，H离子交换器的处理水量应增至为：68%×20=13.6 t/h；Na离子交换器的处理水量可减少为：20−13.6=6.4 t/h。

另外需说明的是，当H离子交换器以漏硬度为控制终点时，H-Na离子交换系统（尤其是并列系统）中的处理水量配比，应在H离子交换器漏Na^+后进行调整。否则若仍以（8-22）式计算量进行配比，混合后的软水碱度就会偏高；但若一直以(8-23)式计算量进行配比，则在H离子交换器漏Na^+之前，混合后的软水不但碱度会过低，有时甚至会成为酸性水，影响锅炉的安全运行。如例8-6中，若H离子交换器的处理水量一直以68%配比，则在H离子交换器漏Na^+之前，混合水的残留碱度为：

$$JD_C = (1 - X)JD - XSD = (1 - 68\%) \times 4.8 - 68\% \times 2.3 = -0.02 \text{ mmol/L}$$

出现负值表明此混合水为酸性水。

4. 并列和串联 H-Na 离子交换系统的比较

从设备来说，由于并列系统中只有一部分原水送入 Na 离子交换器，而在串联系统中，全部原水最后都要通过 Na 离子交换器，所以在出力相同时，并列系统中 Na 离子交换器所需的容量较小，而串联系统的较大。因此，并列系统比较紧凑，投资较少。

从运行来看，串联系统的运行不必严格控制和调整处理水量的配比，因为串联时即使一时出现经 H 离子交换水和原水混合后呈酸性，由于还要经过 Na 离子交换（H^+都将被交换成 Na^+），所以最终出水不会呈酸生，故串联系统较为安全可靠，且 H 离子交换器的交换能力可以充分得到利用。而并列系统中的 H 离子交换器若要运行到漏硬度时进行再生，就必须及时调整并严格控制两交换器处理水量的配比，以保证混合后的软水保持一定的碱度。

（二）采用弱酸型 H 离子交换剂的 H-Na 离子交换

用弱酸型 H 离子交换剂来除去水中碱度是一种比较好的方法，因为这种交换剂分解中性盐的能力较弱（即与 SO_4^{2-}、Cl^-等强酸阴离子的盐类难以反应），一般仅与弱酸盐类（碱度）反应，所以交换后不产生强酸。它和碳酸氢盐的反应可用（8-24）式综合表示：

$$R(-COOH)_2 + \left.\begin{matrix}Ca\\Mg\\Na_2\end{matrix}\right\}(HCO_3)_2 \rightarrow R(-COO)_2\left\{\begin{matrix}Ca\\Mg\\Na_2\end{matrix}\right. + 2H_2CO_3 \qquad (8\text{-}24)$$

此外，弱酸型H离子交换剂失效后，很容易再生，酸耗低，通常再生剂比耗仅为1.1左右，排出的废酸也易处理。因此虽然弱型树脂价格较高，但由于运行的费用低，所以总的来说还是较为经济。采用弱酸型H离子交换剂的H-Na离子交换系统如图8-4所示。

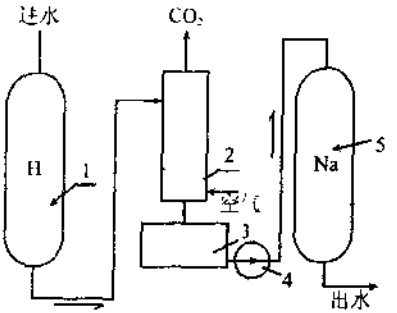


图8-4　采用弱酸H型交换剂的H-Na离子交换系统
1—H离子交换器　2—除碳器　3—水箱　4—泵　5—Na离子交换器

（三）H型交换剂采用贫再生方式的H-Na离子交换

如果没有合适的弱酸性阳离子交换剂，也可以采用混合型阳离子交换剂（如磺化煤）以贫再生运行方式来代替。所谓“贫再生运行方式”，是指H离子交换器运行到失效后，不象通常那样用过量的酸进行再生，而是用理论量的酸进行顺流再生，这样就不足以使交换剂充分再生，只是上层的交换剂转变成H型，下层仍留有多量的交换剂为Ca^{2+}、Mg^{2+}或Na^{+}型。下面以磺化煤为例，说明其运行情况。

贫再生H离子交换器的运行情况大致是这样的：当进水流过上层H型磺化煤时，原水中的无机盐类将会转为强酸和

碳酸，但当水流到下层时，水中与强酸量相当的 H^+ 又会和磺化煤中弱酸性交换基团（主要是羧基）上的 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Na^+ 进行交换，而碳酸不进行交换。所以水经过这种贫再生的 H 离子交换器后，只是降低了其中的碳酸盐硬度（尚有一定的残留量），而非碳酸盐硬度基本上不发生变化。该系统的设置与用弱酸性树脂的 H-Na 离子交换系统基本相同，只是由于贫再生 H 离子交换器出水硬度较高，因此其后需设置容量较大的 Na 离子交换器。

H 离子交换器采用贫再生时，再生剂的用量也可按（8-10）式估算，但再生剂比耗只需取 0.9～1.0；工作交换容量 200～300 mol/m³。此交换器运行到出水碱度超过允许平均碱度的 30%～40%时，应停下来进行再生。

另一种贫再生方式的 H-Na 离子交换，是将强酸性阳离子交换树脂和弱酸性阳离子交换树脂混合均匀后，放在同一个交换器中进行 H-Na 离子交换。交换器中的交换剂失效后，可用酸和食盐的混合溶液进行再生。经再生后，强酸性树脂主要呈 Na 离子型，而弱酸性树脂主要呈 H 离子型，这样运行时就可同时达到软化降碱的目的。强型树脂与弱型树脂的比例应根据水质情况来确定，主要应使出水保持一定的残留碱度。这种方法也可以推广到用磺化煤，即采用酸和食盐的混合溶液来再生磺化煤。这种方法，也有称为综合型 H-Na 离子交换的。

（四）除碳器

如前所述，原水经 H 离子交换器处理后，天然水中的碳酸盐硬度便转化成碳酸，可用除碳器除去。由于水中的 H_2CO_3、HCO_3^- 和 CO_2 的转化与水中的 pH 值有关，其平衡关系可由下式表示：

$$H^+ + HCO_3^- \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons CO_2 + H_2O \qquad (8\text{-}25)$$

故水中的pH值降低，即H^+浓度增大时，此平衡就向右移动，当水中pH值低于4.3时，水中的碳酸化合物几乎全部以游离的CO_2形式存在。

水中游离的CO_2可以看作是溶解在水中的气体，它在水中的溶解度符合气体溶解定律（即：任何气体在水中的溶解度与此气体在水面上的分压力成正比）。因此，只要降低水面上气体中的CO_2分压就可除去水中游离的CO_2，除碳器就是根据这一原理设计的。

在各种离子交换水处理系统中，最常用的除碳器是鼓风式除碳器。其结构如图8-5所示。鼓风式除碳器的工作原理为：溶解在水中的CO_2与逆向鼓入的空气接触，由于空气中的CO_2含量很少（约占大气压力的0.03%），因此根据气体溶解定律，水中的CO_2将不断逸出，直至其分压力平衡为止。通过鼓风式除碳器，一般可将水中的CO_2含量降至5 mg/L以下。

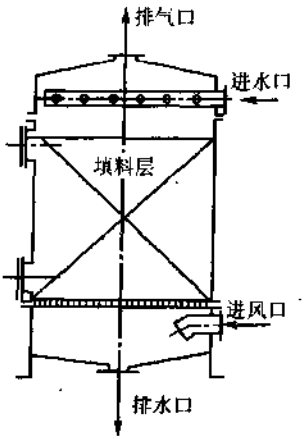


图8-5 鼓风式除碳器结构示意

鼓风式除碳器是一个圆柱形设备，柱体是用金属或塑料制成的。如用金属制造，其内表面应采取防腐措施。柱内装的填料，一般为堆放的瓷环或蜂窝格。运行时，水从柱体的上部进入，经配水装置淋下，流过填料层后，从下部排入水箱。鼓风机的作用是不断地从下部送入新鲜空气，同时从上

部将含有 CO_2 的空气不断地排出。填料的作用是将水流分散，使鼓入的空气与水有非常大的接触表面积，以便 CO_2 更容易从水中逸出并立即被带走。

影响除碳器除 CO_2 效果的因素主要有下列几点：

①pH 值：如上所述，当温度一定时，水中各种碳酸化合物的相对量与 pH 值有关，pH 值越低，对除 CO_2 越有利。

②温度：温度越高，CO_2 在水中的溶解度越小，除 CO_2 效果就越好。

③设备结构：在鼓风式除碳器中，水和空气接触面积越大、接触时间越长，效果越好。

三、部分氢离子交换法

我国有些地区的表面水属于碱性水，这种水当其硬度较小，且与碱度的相对含量适当时，可作为天然碱度法（参见第七章）处理，直接用作低压锅炉的给水。但如果水中的过剩碱度太大，尤其是有些深井水硬度又较高，则直接用于锅炉给水，就会因排污率过高而不经济，在这种情况下，采用部分 H 离子交换法水处理较为适宜。所谓部分 H 离子交换法就是使一部分原水经过 H 离子交换器，除去硬度、碱度和钠离子（有时是一部分 Na^+），使水呈酸性，然后与另一部分未经离子交换处理的原水混合，中和原水中的碱度，再经除碳器除去 CO_2。其系统相当于串联 H-Na 离子交换系统（图 8-3）中省去最后的钠离子交换器。

与部分 Na 离子交换法相似，部分 H 离子交换法实际上也是一种锅外与锅内相结合的水处理方式。因此，也须控制好 H 离子交换水量与原水的混合比例，以使混合后的给水中硬度＜4 mmol/L，碱度略大于硬度。仍设 X 为经 H 离子交换处理的水量占总给水量的质量分数（%），$(1-X)$ 为不通过 H

离子交换器的原水量占总给水量的质量分数（%），两者的配比也与控制的锅炉排污率大小有关，由于H离子交换器出水中几乎没有硬度（或甚小至可忽略不计），故两种水量的配比应满足（8-26）式的关系。

$$XSD + JD_L P = (1 - X)(JD - YD) \qquad (8\text{-}26)$$

式中 SD——H离子交换器出水酸度，mmol/L；

JD_L——锅水需控制的碱度，mmol/L；

P——锅炉排污率，%。

整理（8-26）式，得：

$$X = \frac{JD - YD - JD_L P}{JD - YD + SD} \times 100\% \qquad (8\text{-}27)$$

根据GB1576—1996《低压锅炉水质》标准的规定，采用锅内碱处理时，给水硬度应小于4 mmol/L。因而采用部分H离子交换处理时，混合水的比例确定后，还应按（8-28）式验算，如计算出的给水硬度（YD_G）<4 mmol/L，则说明这种原水在给定的排污率条件下，适用于部分H离子交换法处理。

$$YD_G = (1 - X)YD \qquad (8\text{-}28)$$

例 8-7 某厂所用原水 $YD = 5$ mmol/L，$JD = 7.2$ mmol/L，经H离子交换器处理后出水酸度 $SD = 2.5$ mmol/L，要求控制锅水碱度 $JD_L = 15$ mmol/L，排污率 $P = 5\%$，求 X 值，并判断部分H离子交换法是否适用于该原水水质？

解：H离子交换器处理水量占总给水量的质量分数为：

$$X = \frac{JD - YD - JD_L P}{JD - YD + SD} \times 100\%$$

$$= \frac{7.2 - 5 - 15 \times 5\%}{7.2 - 5 + 2.5} \times 100\% = 30.9\%$$

混合后给水硬度为：$YD_G=(1-X)YD=(1-30.9\%)\times 5=3.5$ mmol/L

计算结果表明，适用于部分H离子交换法处理。

在此需指出的是，由（8-27）式可知，采用部分H离子交换法处理时，锅炉的排污率控制越低，X值越大，混合后给水的硬度就越小，这点与部分Na离子交换法正好相反。在实际运行中，若将锅炉排污率控制过低，则意味着X值大，相应地将增加H离子交换的再生用酸量；而如果锅炉排污率太高，又会因浪费热能而不经济，所以应根据具体情况选择最佳排污率值。一般低压锅炉采用锅内处理时，排污率不宜低于5%，锅水碱度宜≥10 mmol/L，故在判断部分H离子交换法是否适用时，如果将$P=5\%$，$JD_L=10$ mmol/L代入（8-27）及（8-28）式，结果YD_G仍然大于4 mmol/L，则说明该原水水质不适宜采用部分H离子交换法处理。

例8-8　某厂所用原水$YD=7.5$ mmol/L，$JD=9.5$ mmol/L，经H离子交换器处理后出水酸度$SD=3.2$ mmol/L，请判断部分H离子交换法是否适用于该原水水质？

解：以控制锅水碱度$JD_L=10$ mmol/L，排污率$P=5\%$，代入计算式，得：

$$X=\frac{JD-YD-JD_LP}{JD-YD+SD}\times 100\%$$

$$=\frac{9.5-7.5-10\times 5\%}{9.5-7.5+3.2}\times 100\%=28.8\%$$

$$YD_G=(1-X)YD=(1-28.8\%)\times 7.5$$

$$=5.3\text{ mmol/L}>4\text{ mmol/L}$$

计算结果表明，该原水水质不适宜采用部分H离子交换

法处理，而应采取其它的软化降碱处理，如石灰预处理、H-Na 离子交换处理等。

部分 H 离子交换法所用交换剂，最好也能采用弱酸型阳离子交换树脂。其最大的优点是节省再生用酸量，而且运行比较安全。这是因为用这种方法处理后，给水仍然有一定的碱度，一般不会因控制不好而使给水呈酸性以致引起腐蚀。此法的缺点是，处理后的给水仍含有较高硬度，不宜用于压力较高的锅炉。

四、氨-钠离子交换法

（一）NH_4-Na 离子交换软化、降碱的原理

阳离子交换剂用铵盐再生后，就变成 NH_4^+ 型（RNH_4）。原水经 NH_4 离子交换器交换后，水中各种阳离子被交换成 NH_4^+，其交换反应可用下式综合表示：

$$2RNH_4+\begin{matrix}Ca\\Mg\\Na_2\end{matrix}\left\{\begin{matrix}(HCO_3)_2\\SO_4\\Cl_2\end{matrix}\right.\rightarrow R_2\left\langle\begin{matrix}Ca\\Mg\\Na_2\end{matrix}\right.+\left\{\begin{matrix}2NH_4HCO_3\\(NH_4)_2SO_4\\2NH_4Cl\end{matrix}\right. \tag{8-29}$$

反应生成的碳酸氢铵（NH_4HCO_3）在锅炉中受热分解：

$$NH_4HCO_3\rightarrow NH_3\uparrow+CO_2\uparrow+H_2O \tag{8-30}$$

因此，铵离子交换除了有软化、降碱作用外，还有部分除盐作用。

反应生成的氯化铵（NH_4Cl）和硫酸铵［$(NH_4)_2SO_4$］在锅炉中同样受热分解，并产生强酸：

$$NH_4Cl\rightarrow NH_3\uparrow+HCl \tag{8-31}$$

$$(NH_4)_2SO_4\rightarrow 2NH_3\uparrow+H_2SO_4 \tag{8-32}$$

另一部分原水经 Na 型离子交换器交换后，软水中的碳酸氢钠（$NaHCO_3$）在锅炉中也受热分解而产生碱：

$$2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3\uparrow + CO_2\uparrow + H_2O \qquad (8\text{-}33)$$

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow 2NaOH + CO_2\uparrow \qquad (8\text{-}34)$$

由（8-31）、（8-32）式产生的酸和由（8-33）、（8-34）式产生的碱在锅炉内发生中和作用：

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$

$$2H^+ + CO_3^- \rightarrow H_2O + CO_2\uparrow \qquad (8\text{-}35)$$

所以，NH_4-Na 离子交换的原理和 H-Na 离子交换基本相同，其不同之处为：

1. NH_4-Na 离子交换的降碱、降盐效果，只有软化水在锅炉中受热后才表现出来，而不象 H-Na 离子交换系统，经 H 离子交换后能立刻表现出来。

2. NH_4 离子交换水只有在受热后才呈现酸性，而且不用酸再生，因此不需要防腐设备。

3. NH_4 离子交换水在受热前并不分解出 CO_2，因此 NH_4-Na 离子交换系统不需设置除碳器。

4. NH_4 离子交换水受热后产生的氨气与蒸汽一起送到用汽部门时，将影响某些厂的产品质量，如制药、食品等生产单位就不宜采用 NH_4-Na 离子交换法。另外，当蒸汽中有氨和氧同时共存时，对系统中设备的铜部件易发生腐蚀，所以经 NH_4-Na 离子交换后的软水在进入锅炉前，最好用除氧器除去氨、二氧化碳及氧气。

（二）NH_4-Na 离子交换的系统与操作

1. NH_4-Na 离子交换的系统一般为并列或综合两种，通常不采用串联系统。因为阳离子交换树脂对 NH_4^+ 和 Na^+ 的选择性十分相近，若采用串联运行，则经 NH_4 离子交换器交换的水再经过 Na 离子交换器时，水中的 NH_4^+ 又会被 Na^+ 所置换，从而使软水碱度重新增高。

2. NH_4 离子交换器再生时，通常用5%～10%的 NH_4Cl 作再生剂。如果用 $(NH_4)_2SO_4$ 作再生剂，则其浓度不宜超过3%，以免再生时产生 $CaSO_4$ 沉淀，附着在交换剂颗粒表面而降低其交换能力。综合 NH_4-Na 离子交换器再生时，通常将铵盐与钠盐溶解在一起成为混合再生剂，其中铵盐与钠盐的比例计算和处理水量的配比计算相同。NH_4 离子交换器的再生剂用量也可参照（8-10）式进行估算。

3. 为了保证锅水受热分解后不呈酸性，NH_4-Na 离子交换后的软水也必须保持一定的“残留”碱度，因此 NH_4 离子交换器与 Na 离子交换器的处理水量配比计算与 H-Na 离子交换基本相同。

五、钠离子交换软化加酸处理

对于碱度较高但总含盐量不太高的原水，也可采用钠离子交换软化加酸(通常加硫酸)处理。其原理为：经 Na 离子交换后，除去了硬度，而碱度不变，加酸后发生如下中和反应：

$$2NaHCO_3+H_2SO_4\rightarrow Na_2SO_4+2CO_2\uparrow+2H_2O \quad (8\text{-}36)$$

由上式可知，中和后除去了碱度，但产生了 CO_2，若 CO_2 不除去则易引起系统的腐蚀。因此，这种处理方式应和除 CO_2 结合起来考虑。

经过加酸处理以后，软水中含盐量将随之增加，特别是在碱度很高的场合，可导致含盐量较高而大大增加排污率。所以，此法仅适用于碳酸盐硬度较高，而加酸处理后，含盐量的增加还不至于导致锅炉排污量过高的情况下采用。另外，加硫酸后水中的 SO_4^{2-} 含量将增大，为了防止锅炉结生难以除去的硫酸盐水垢，给水的硬度应严格控制在 0.03 mmol/L 以下。

相对于其它软化降碱处理方法来说，钠离子交换软化加酸处理具有设备简单、占地面积小、投资少等优点。但也有

增加了含盐量、酸碱度不稳定，尤其在原水水质变动较大情况下加酸量较难控制，如操作不慎易使锅水呈酸性而引起腐蚀等缺点。

为了防止酸性水进入锅炉，加酸时必须进行仔细的化验监督，以杜绝加酸过量，经加酸处理后的给水中，应使残留碱度（JD_C）保持在0.5～1.2 mmol/L。加酸量（m_S）可按下式计算：

$$m_S=(JD-JD_C)\times 49\div\varepsilon \quad (g/m^3) \qquad (8\text{-}37)$$

式中 JD —原水碱度，mmol/L；

JD_C— 加酸后软水的残留碱度，mmol/L；

49 — $(1/2H_2SO_4)$ 的摩尔质量，g/mol；

ε —所用浓硫酸的纯度。

第四节 固定床离子交换设备与再生系统

固定床离子交换设备，按再生时再生液的流向可分为：顺流再生式离子交换器和逆流再生式离子交换器；按交换器中所填装的交换剂类型又可分为Na型离子交换器、H型离子交换器（又称阳床）和OH型离子交换器（又称阴床）等。而按后者分类的交换器在结构上并没有大的区别，只是在H型和OH型离子交换器的内表面上须衬有良好的防酸、防碱保护层。下面分别介绍顺流再生交换器和逆流再生交换器。

一、顺流再生式离子交换器的结构

（一）主体 是一个密闭的圆柱形壳体，其直径按制水出力大小而有多种规格。柱体内设有进水、进再生液和出（排）水装置，并填装有一定高度的交换剂层，如图8-6所示。

（二）外部管路系统　如图 8-7 所示。

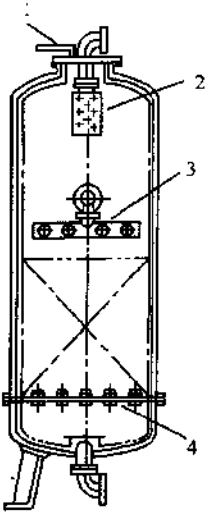


图 8-6　顺流再生式离子交换器的结构

1—放空气管　2　进水装置
3—进再生液装置　4—出水装置

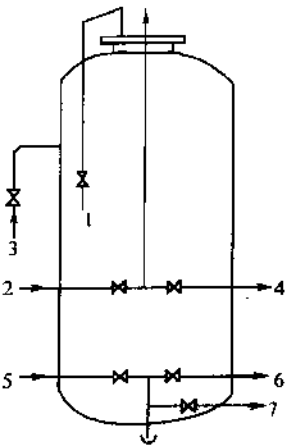


图 8-7　顺流再生交换器外部的管路系统

1—排气管　2—上进水
3—进再生液　4—反洗排水
5—反洗进水　6—出水　7—正洗排水

（三）进水装置　常用的有多孔管式、挡板式、漏斗式、十字支管式、辐射支管式等。一般对进水装置有如下要求：

1. 布水性能应良好，能保证进入交换器内的水分配均匀，且不能使水流直接冲刷交换剂层表面。

2. 出口面积必须能满足最大进水流量的要求。

3. 一般应能使交换剂层中的污物在反洗时能顺畅地排出，但如果水垫层或交换器高度不够，有时在反洗时会发生

交换剂流失现象，这时虽然也可选用防止小颗粒交换剂流失的进水装置，或包以涤纶网布，但这样会使反洗时污泥等杂物难以排出。

4.进再生液装置　应能保证再生液均匀地分布在交换剂层中。常用的进再生液装置有辐射型、圆环型和支管型等，如图 8-8（a）、（b）、（c）所示。

（1）辐射型：在辐射型进液装置中，再生液是从 8 根辐射管的末端〔管端压扁，焊上圆形挡板，如图 8-8（a）中 A 所示〕流出来的。这 8 根管由 4 根长管和 4 根短管相间排列组成。长管的长度为交换器半径的 3/4，短管的长度为长管的 1/2，再生液在管中的流速一般为 1.0～1.5 m/s。辐射型进液装置也可以做成开孔式的。

（2）圆环型：圆环型进液装置结构简单，环形管上开有小孔，其孔径为 10～20 mm，再生液是由均匀分布在环上的孔中流出来的，环的直径约为交换器直径的 2/3。

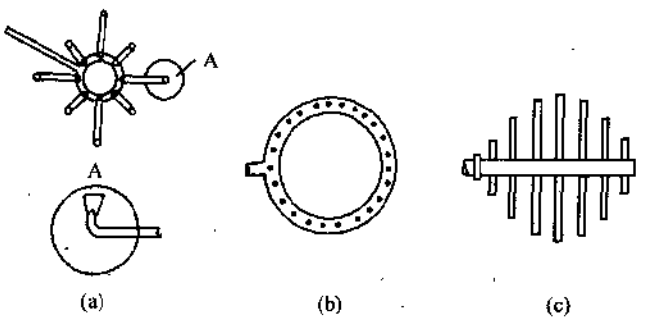


图 8-8　顺流再生离子交换器的再生装置
（a）辐射型　　（b）圆环型　　（c）支管型

(3) 支管型：在支管型进液装置中，再生液是从分布在支管上的孔中流出来的，再生液分布较均匀。其在小孔的流速为 0.5～1.0 m/s。

(四) 出(排)水装置　离子交换器的排水装置有许多种，如母管支管式、多孔板式、穹形板加石英砂垫层及大水帽加石英砂垫层等。小型交换器多采用前两种装置，而大型交换器则多采用后两种装置。

(1) 母管支管式：通常在支管上均匀地装置塑料水帽，如图 8-9 (a) 所示，或在支管上钻小孔外包涤纶网布。采用水帽式时，最好用石英砂作垫层，铺装至水帽上部，这样既可减少水帽的损坏，又可使布水更均匀。

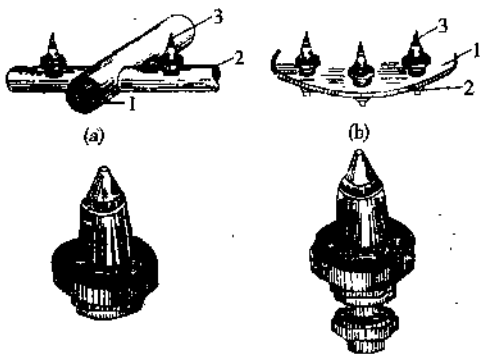


图 8-9　水帽式排水装置

(a) 母管支管上拧水帽式　　(b) 多孔板固定水帽式

1—母管　2—支管　3—水帽　　1—多孔板　2—螺母　3—水帽

(2) 多孔板式：可在板上装置塑料水帽，如图 8-9 (b) 所示，或在两层多孔板的中间夹装涤纶网布和塑料纱窗。多孔板上的小孔直径 6～12 mm，在保证强度的条件下应尽量多

开小孔，使小孔面积的总和为出水管截面积的 5 倍左右。涤纶网一般选用 40～60 目。

（3）穹形板加石英砂垫层及大水帽加石英砂垫层：如图 8-10 所示，这两种排水装置结构简单、制作方便、布水均匀、不易损坏，但和上两种形式相比要增加交换器的高度，故一般适用于大直径的离子交换器。

采用此形式时，穹形板顶部三分之一直径范围内不宜开孔，其余部位开孔孔径一般为 6～12 mm，穹形板的开孔数和大水帽的直径应能使它们的通水截面积为出水管面积的 3～5 倍。石英砂垫层的高度约 700～900 mm，使用前要用浓度为 15%～20%的盐酸浸泡一昼夜，以除去可溶性杂质；铺装时必须经过筛选，并按级配上细下粗，均匀铺装。其级配可参照表 8-5 所示。

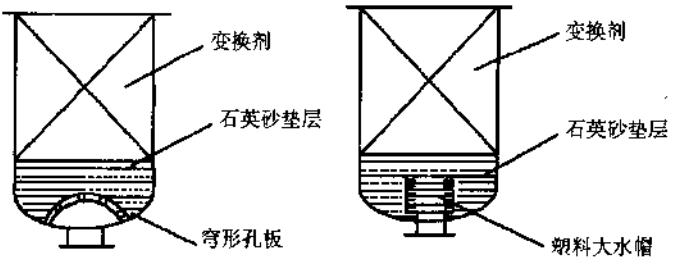


图 8-10　大直径交换器底部排水装置

（a）穹形板加石英砂垫层　（b）塑料大水帽加石英砂垫层

表 8-5　　石英砂垫层规格及级配

级　配	1	2	3	4	5
层高（mm）	150～180	100～120	120～150	150～200	200～250
石英砂粒径（mm）	1～2	2～4	4～8	8～16	16～32

此外，一般交换器壳体上都设置有有机玻璃观察孔，以便观察交换剂的反洗、再生情况；小型交换器的上下封头一般可用法兰连接，以便于检修，大型交换器的上下封头往往与筒体焊成一体，为了便于检修，必须装设人孔。

在交换器的外部还装有各种管道、阀门、取样监视管以及进出口压力表等等，有的并装有流量计。

为了在反洗时能使交换剂层有足够的膨胀余地，并防止细小的交换剂颗粒被带走，在交换器上部的进水装置至交换剂层表面应留有一定的空间，此空间称为水垫层。一般水垫层的高度即为交换剂的反洗膨胀高度，通常为交换剂层高的50%～80%。

二、逆流再生式离子交换器的结构

这里指的是制水时水流从上至下，再生时液流从下至上的逆流再生式离子交换器。其主要结构和交换器外部的管路系统如图 8-11 和图 8-12 所示。与顺流再生式离子交换器相比，它们的主体、进水装置、底部排水装置等基本相同，其区别主要有：

（一）再生液改为由下部进入交换器，不另设进再生液的装置，利用底部排水装置进再生液；

（二）大直径离子交换器，为了防止再生时乱层，需在顶部设进气管，以便压缩空气顶压；

（三）设置中间排液装置（简称中排装置），其主要作用是排出再生废液，并作为反洗中排以上压层（即小反洗）的进水管。常用的中排装置有：

1. 鱼刺式。如图 8-13 所示。这种型式结构简单，制作方便，在小型离子交换器上用得较多。但该型式由于中间母管不开孔，因此中部死区面积较大，母管埋设在交换剂层中使

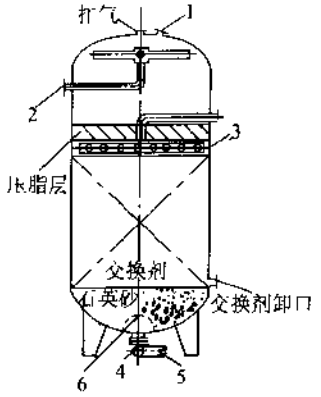


图 8-11　逆流再生式离子交换器的结构

1—进气管　2—进水管　3—中排装置　4—出水管

5—进再生液管　6—穹形多孔板

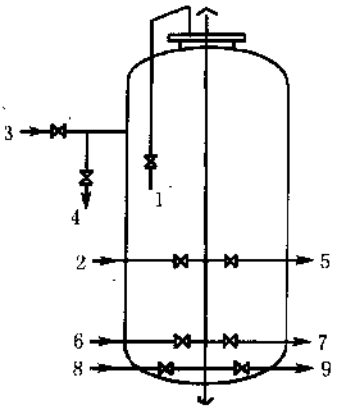


图 8-12　逆流再生交换器外部的管路系统

1—排气管　2—上进水　3—中排进水　4—中排排水　5—上排水

6—反洗进水　7—出水　8—进再生液　9—正洗排水

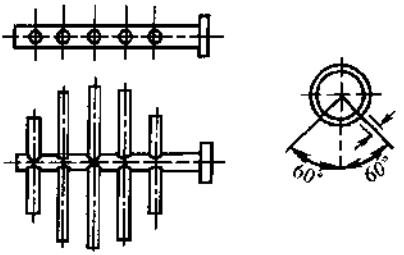


图 8-13　鱼刺式中排装置

阻力增大。另外，支管往往采用焊接，不易使所有支管处于同一平面上，受压较大时，易造成弯曲或断裂而损坏。

2. 母管支管式。如图 8-14 所示。这种形式的布水要比鱼刺式均匀，而且母管设在交换剂面层，阻力较小，故采用此型式的较多。

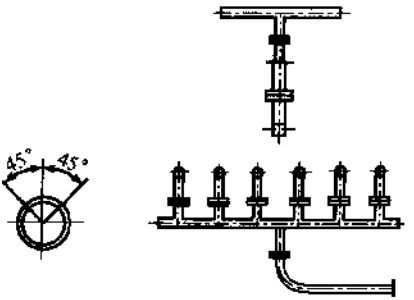


图 8-14　母管支管式中排装置

3. 环形母管支管式。如图 8-15 所示。

在上述中排装置中，一般可在支管上采取开孔、开缝隙

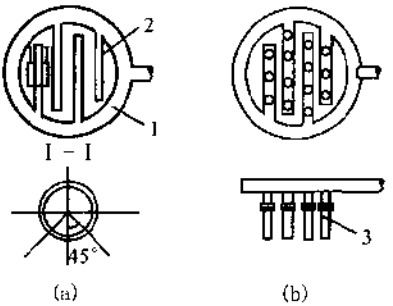


图 8-15　环形母管支管式中排装置

(a) 支管上开孔

(b) 支管上垂直管头开缝隙

1—母管　2—支管　3—垂直管头

或装水帽。在开孔或开缝隙的支管外部需要套上网套，网套一般为二层：可先包上 25 目塑料窗纱，用 80～90 ℃热水浇烫，使窗纱紧箍在支管上，然后外包 60 目涤纶网布，用尼龙绳扎紧。

中排装置可采用钢管涂环氧树脂等防腐涂料、不锈钢或工程塑料管等材料制成。由于中排装置往往要承受较大的压力，因此支管须有足够的强度。一般母管上面应有加强筋，母管两端与交换器筒壁间必须用支架加固，以免再生或反洗时因操作不当而损坏中排装置。

另外，在中排装置之上，交换剂层上需加一层厚约 150～200 mm 的粒状物质作为压层，其作用主要有两点：一是过滤掉水中的悬浮物等杂质，并可在每次再生前通过小反洗洗去这些杂质，这样就不必每次再生都进行大反洗，可避免交换剂乱层；二是在采用顶压再生时，可使顶压的压缩空气和再

生废液均匀地进入中排装置而排走。压层的材料可采用密度比树脂小的聚苯乙烯白球，也可直接用离子交换树脂作压层。但这时应注意，压层树脂往往是得不到再生的，即通常处于深度失效状态，所以一旦发生误操作，失效树脂进入交换剂层的下部，就会影响出水水质。

对于直径不太大的交换器，也可采用低流速再生来防止乱层，这样就可以不必进行顶压，设备上的进气管也可省去，有些小直径交换器甚至可不设中排装置。因此，若要将原有顺流再生交换器改成逆流再生交换器，采用低流速再生最为方便，只需把进再生液的位置由上部改为下部，废液从反洗排水管排出（无中排装置）即可。

三、再生系统

再生系统一般由三部分组成，即再生剂的贮存、再生液的配制和输送。通常钠型离子交换器采用食盐作再生剂，其再生系统主要是将固体的食盐配制成一定浓度的再生液，为了防止盐水中的杂质污染交换剂，盐水必须经过滤后再输送至交换器内。而氢型离子交换器和氢氧型离子交换器，通常分别用酸和碱作再生剂，其再生系统主要是将酸或碱由酸碱贮存槽送至计量箱，然后由喷射器稀释后送入交换器。下面主要介绍食盐的再生系统。

（一）压力式盐溶解器

压力式盐溶解器不但可溶解食盐，而且有过滤盐水的作用，其结构如图 8-16 所示。食盐由加盐口加入后封闭，然后由进水管进水溶解食盐，使用时盐水在进水压力下通过石英砂滤层过滤，澄清的盐水由下部出水管引出，送至交换器进行再生。每次用完后应进行反洗，以除去留存在盐溶解器中的杂质。用压力式盐溶解器配制盐水溶液，虽然设备简单，但

往往会造成开始时盐水浓度过高，逐渐稀释至后来浓度又过低，这种浓度变化的不均匀，对再生效果并不利。另外，盐溶解器内壁应有防腐层，否则设备易腐蚀。

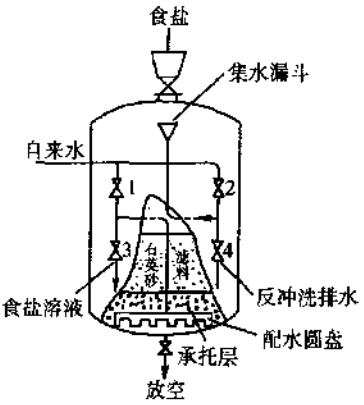


图 8-16　压力式盐溶解器

1—反洗进水阀　2—进水阀

3—盐水出口阀　4—反洗排水阀

（二）用喷射器输送盐水溶液的系统

如图 8-17 所示，运来的食盐可贮存在盐槽中，并在此槽中溶解。为了使食盐溶液直接在盐槽中得到过滤而不另设过滤器，可在盐槽底部铺设卵石和石英砂，这样当溶解的食盐溶液流过尚未溶解的食盐晶体、石英砂和卵石层时便得到了过滤。经盐槽过滤的饱和溶液流入计量箱，然后再生时通过喷射器稀释并送至交换器。所需的盐水浓度可通过调节计量箱出口阀和喷射器的进水开度来达到。这种系统较简单，操作也方便。

（三）用盐溶解箱以盐泵输送盐水溶液的系统

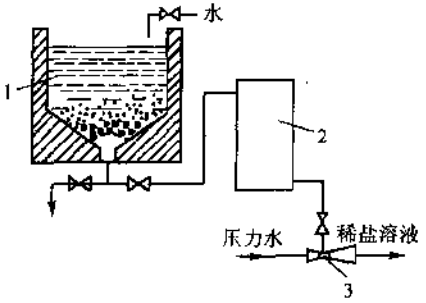


图 8-17　喷射器输送盐液系统

1—盐槽　2—计量箱子　3—喷射器

在场地较宽敞的情况下，也可制作盐溶解箱（其体积应比交换器一次再生所需再生液的体积略大），直接配制所需浓度的盐水溶液，经过滤后，用盐水泵送入交换器，系统如图 8-18 所示。

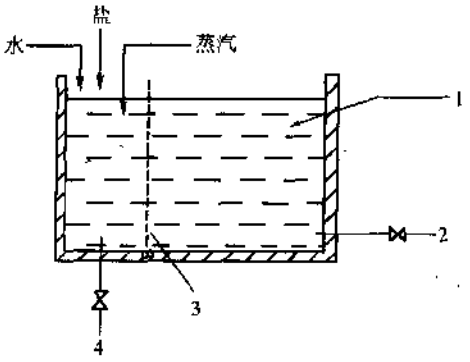


图 8-18　盐溶液箱以泵输送的系统

1—盐溶液箱　2—盐水泵　3—过滤隔板　4—排污管

盐溶解箱制作时应设置过滤装置，一般可在溶解箱的中间设一隔板，将溶解箱按 2/3 和 1/3 的容积比例分隔为两部分。隔板上钻有许多直径为 3～6 mm 的小孔（小孔数量应能满足盐水流量的需要），并包扎尼龙网布以起过滤作用。盐水配制时，食盐和水加入至 1/3 容积一边，边溶解边通过隔板过滤流至另一边。隔板及加盐一边的溶解箱污物较多时应及时冲洗。溶解箱的底部做成略为顷斜，并在最低处设排污管，另外隔板做成插入式，当清洗整个溶解箱时可方便地取出。为了提高交换剂再生效果，还可在溶解箱内接一蒸汽管，以便再生时适当提高盐水温度（一般将盐水加热至 50～60 ℃），同时也可加速食盐的溶解，并免去人工搅拌。

（四）用泵输送酸、碱的系统

如图 8-19 所示，在此系统中用泵先将所酸、碱浓液送至高位酸、碱槽中，然后依靠重力自动流入计量箱，再生时用喷射器送至离子交换器中，这种系统用于氢离子交换器或有化学除盐的水处理系统。

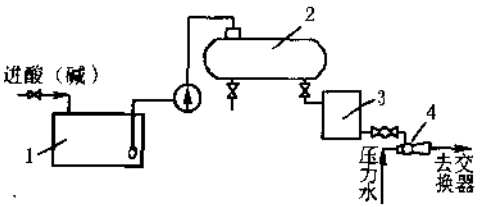


图 8-19　泵输送酸、碱系统

1—贮酸（碱）罐　2—高位酸（碱）

3—计量箱　4—喷射器

第五节　固定床离子交换器的再生操作及常见故障处理

一、逆流再生式离子交换器再生操作

逆流再生式离子交换器再生操作中，很重要的一点是再生过程中交换剂不能乱层，否则就会失去逆流再生的优点。目前普遍使用的逆流再生式固定床离子交换器中，直径较大的交换器往往设有中排装置，再生时采用压缩空气顶压（简称气顶压）来防止乱层。但也有些采用低流速再生来防止乱层，这样就不需压缩空气顶压，直径较小的交换器甚至可不设中排，以简化再生操作的步骤。下面以气顶压逆流再生操作为例分别介绍它们的再生操作方法及各步骤的目的。

（一）气顶压逆流再生操作

气顶压逆流再生操作步骤及液流流向如图 8-20 所示。各步骤的目的及操作方法依次如下：

1. 小反洗：洗去运行时积聚在压层中的污物。

交换器失效后，停止交换运行，将水从中排装置引入，至上部排出，对压层进行反洗。小反洗的流速应使压层能充分松动，但又不至将正常的颗粒冲走，小反洗一直进行到出水澄清为止，时间约需 15～20 min。

2. 上部排水：排去中排以上的水，便于压缩空气顶压。

小反洗后，待交换剂颗粒下降以后，打开中排，进行排水（注意：不要从底部排水）。

3. 顶压：使交换剂呈密实状，防止再生时乱层。

从交换器顶部送入压缩空气，使气压稳定维持在 0.03～0.05 MPa。用于顶压的压缩空气应经除油净化。

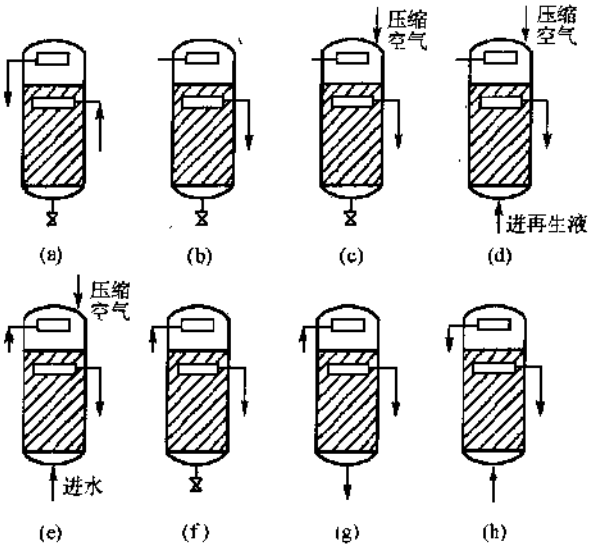


图 8-20　逆流再生操作过程及液流流向

(a) 小反洗　(b) 上部排水　(c) 顶压　(d) 进再生液

(e) 置换反洗　(f) 小正洗　(g) 正洗　(h) 大反洗

注：无顶压逆流再生时，可省去 (b) 和 (c) 这两步。

4. 进再生液：用再生剂恢复交换剂的交换（软化）能力。

在顶压下，将再生液用泵从底部打入，至中排排出；如采用喷射器的，应先开启再生用喷射器，并调节进水流速至预定值，待有适量的空气随同交换器出水一起自中排排出时，再开启进再生液的阀门，调节阀门开度使再生液达到所需浓度。

逆流再生时再生液浓度可低些，如钠离子交换器用食盐作再生剂时为 4%～6%、氢离子交换器用盐酸作再生剂时为

2%～4%。配制再生液的水不宜用硬度较大的原水，一般钠离子交换器用软化水，氢离子交换器用其本身的出水或除盐水，阴离子交换器用除盐水。再生液流速一般为 4～6 m/h，时间 30～60 min。

5. 置换反洗（又称逆流冲洗）：利用交换器内下层的再生液进一步对上层交换剂进行再生，并初步洗去再生废液。

当再生液进完后，关闭进再生液的阀门。仍在顶压下，以再生时的流速，继续使水从底部进入，从中排排出，时间约 30 min 左右，一般阳离子交换器洗至出水氯离子含量为入口水的 1～2 倍。置换反洗结束后，先关下进水阀，再停止顶压，以免乱层。

置换反洗的水应采用质量较好的水，以免影响底部交换剂的再生程度，一般钠离子交换器用软水，氢型离子交换器或阴离子交换器用其本身出水或除盐水。我国南方有些地区由于原水硬度较低，不少钠离子交换器采用进水来置换反洗，这时应注意置换反洗的时间不宜过长，否则会造成底部交换剂失效，影响出水质量。

6. 小正洗：洗去压层中的再生废液。

置换反洗和顶压停止后，放尽交换器内剩余空气，使水从上部进入，中排排出。时间一般只需 10～15 min。

7. 正洗：彻底洗去再生废液，使出水达到合格。

水从上部进入，底部排出，流速可与运行时相同，洗到出水合格（例如对于钠离子交换器，洗至：硬度≤0.03 mmol/l；氯离子接近入口水中的含量），就可投入运行。

如果交换器再生后并不立即投入运行，而是备用的，则正洗至出水接近合格值便可停止，待需要投运时，再作进一步正洗。

8. 交换运行：除去离子杂质（如钠离子交换器除去硬度），制取所需的合格水。

正洗合格后，关闭下部排水阀，打开出水阀即可制水。一般离子交换器说明书中所标明的出力，大都指允许流速最高时的最大出力，在原水水质较好的情况下高流速运行并不影响出水质量，但当原水较差时，就会影响出水质量和交换器的周期制水量，这时需相应地适当降低运行流速。

9. 大反洗：松动整个交换剂层并洗去其中的污物、杂质及破碎的交换剂颗粒。

从再生到运行失效，称为一个周期，一般经过10～20周期需大反洗一次（在小反洗后进行）。大反洗时水从底部进入，上部排出，流速应由小逐渐增大，使交换剂层充分膨胀，但须注意勿使正常的交换剂颗粒冲出，大反洗应洗至排出水澄清为止。

大反洗应进行彻底，否则如交换剂层不能充分松动，积聚的悬浮杂质不洗净，就易使交换剂结块，影响再生效果，降低交换剂的交换容量。

经过大反洗后，交换剂层被完全打乱，为了使底部交换剂层再生彻底，大反洗后的这一次再生剂用量需比平时多50%左右。

（二）无顶压逆流再生操作

1. 有中排装置时的操作：有中排无顶压逆流再生的操作步骤及各步的目的与气顶压逆流再生操作基本相同，只是不需顶压。另外，在无顶压逆流再生时为了不使交换剂乱层，除采用低流速外，还可在压层上部充满水以产生静压。实践证明，有静压水时的再生效果比无静压水时的再生效果好。因此，无顶压逆流再生的操作也可参照图8-20进行，只是可省

略图中的（b）和（c）两步。即小反洗结束后，先关闭放空阀，再关闭小反洗进、出水阀，在静压水存在下直接由底部进再生液，从中排排废液。

为了避免交换剂乱层，确保再生效果良好，无顶压逆流再生时应控制再生流速（包括置换反洗的流速），一般为1.5～2 m/h。进再生液时间约需45～80 min。

2. 无中排装置时的操作：目前小直径的逆流再生离子交换器大多不设中排装置，再生时也采用低流速来防止乱层。其操作步骤除了不进行上述中的①②③⑥步外，其余操作都与上述相似，即交换剂失效后：进再生液→置换反洗→正洗合格→运行，经过5～10周期，在进再生液之前反洗一次。由于无中排装置，所以反洗、进再生液和置换反洗时的废液都是从上部排出，各步的流速控制与带中排无顶压再生相同。

逆流再生的操作方法是否正确，对再生效果的影响很大。例如有些操作人员在交换器再生时，将再生液或置换反洗的控制阀开得较大，以至流速过快，不但易产生乱层，而且造成再生液与交换剂的接触时间过短，使再生不充分。另外，有的操作人员则将再生液从交换器底部送入后，静态浸泡几小时，然后又将再生废液从底部排出，这种不正确的再生操作会使逆流再生的优点丧失贻尽。因为由于交换反应的可逆性，静态浸泡时，将使可逆反应达到平衡，而不利反应朝再生方向进行；而逆流动态再生时，由于不断地将再生液送入（增加反应物浓度），同时将置换出来的Ca^{2+}、Mg^{2+}排出（减少生成物浓度），使平衡朝再生反应的方向进行，有利提高再生效果。至于浸泡后又将含大量反离子（如Ca^{2+}、Mg^{2+}）的废液从底部排出，就会严重污染底部交换剂，使再生效果很差，并影响出水质量。因此，再生时必须严格按控制条件正确进

行操作。

二、顺流再生式离子交换器操作

顺流再生式离子交换器失效后再生操作步骤为：反洗→进再生液→慢洗→快洗合格→运行，其液流流向如图 8-21 所示。各步的目的与逆流再生类似，区别主要在于再生液是从交换器上部进入，底部排出，慢洗和快洗时清洗水也都是从上部进入底部排出。慢洗的作用相当于逆流再生时的置换反洗，流速与进再生液流速相同，控制在 4～8 m/h，快洗即正洗，与逆流再生时相同。顺流再生一般在进再生液之前进行反洗，以松动交换剂层，同时洗去交换剂层中的悬浮杂质、破碎颗粒、气泡等。在进水很清的情况下，不必每次再生都进行反洗，可视再生效果、制水量等实际情况，在运行几个周期后再反洗。

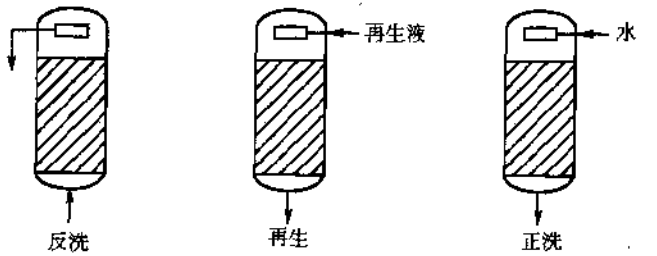


图 8-21　顺流再生操作过程及液流流向

(a) 反洗　(b) 进再生液　(c) 慢洗和快洗

顺流再生时，再生剂的浓度应略高些，如钠离子交换器用食盐作再生剂时为 6%～10%、氢离子交换器用盐酸作再生剂时为 3%～5%。

需注意的是，无论采用哪种离子交换器，再生时交换器

内的水位都不应低于交换剂层。有的操作人员误以为进再生液时，交换器内的水会降低再生液浓度，所以在进再生液之前，把交换器内的水全部从底部排光。其实这样做很不好，因为这会使大量的空气进入交换剂层中，形成许多气泡甚至气塞，从而产生偏流，不但影响再生效果，而且影响交换运行时的出水质量。况且实际上交换器内的水在再生液不断进入的同时被不断排出，并不会使再生液稀释很多，即使略有稀释，也不会影响再生效果，所以在进再生液之前一般不必排水（除了气顶压时排去中排以上的水）。

三、离子交换器常见故障及其消除方法

离子交换器常见故障及其消除方法见表 8-6。

表 8-6　　离子交换器常见故障及其消除方法

故障情况	可能产生的原因	处理方法
交换剂工作交换能力降低，周期制水量减少	1. 原水中 Fe^{3+}、Al^{3+} 含量高，使交换剂“中毒”（这时树脂颜色变深，呈暗红色）	用酸清洗复苏交换剂，方法参见本章第一节
	2. 反洗不够彻底，交换剂被悬浮物污染，有结块现象，产生偏流	彻底反洗或清洗交换剂层，尽量降低进水的悬浮物含量（可采用过滤方法）
	3. 再生剂用量太少或浓度太低；食盐中（如加碘低钠盐）钠离子含量过低	适当增加再生剂用量或提高再生液浓度。使用含钠量高的工业盐
	4. 交换剂层高度太低或交换剂逐渐减少	适当增加交换剂层高度

续表

故障情况	可能产生的原因	处 理 方 法
交换剂工作交换能力降低，周期制水量减少	5. 再生流速太快或再生方法不对	严格按正确的再生方法操作
	6. 原水水质突然恶化，或运行流速太快	掌握水质变化规律，适当降低运行流速
运行或再生反洗过程中有交换剂流失	1. 排水装置如排水帽破裂	检修排水装置，更换排水帽
	2. 反洗强度太大	反洗时注意观察树脂膨胀高度，当树脂膨胀接近顶部时，适当降低反洗强度
整个软化过程中，交换器出水总是有硬度	1. 反洗阀门或盐水阀门泄漏，关不严	及时检修阀门
	2. 交换剂层高度不够或运行流速太快	添加交换剂，调整运行流速
	3. 交换剂“中毒”变质，已失去交换能力	处理或更换交换剂
	4. 原水中硬度太高，或钠盐浓度太大	采用二级软化
	5. 化验试剂中有硬度或指示剂失效	检查或更换试剂，正确进行化验操作
软化水氯离子含量增加	1. 再生时错开出水阀或运行时误开盐阀	谨慎操作，防止差错
	2. 盐水阀或正在再生的交换器出水阀渗漏	及时检修阀门

续表

故障情况	可能产生的原因	处 理 方 法
软化水氯离子含量增加	3. 再生后正洗不彻底；或水源水质变化	正洗至进、出水氯根含量基本一致。检测原水氯根含量是否增加
软化水或再生排废水，有时呈黄色，即交换剂产生溶胶现象。	1. 水温过高或pH值太高，超出交换剂稳定范围，使交换剂焦化	控制进水或再生液的温度和pH值在交换剂稳定范围
	2. 交换剂失水后，遇水突然膨胀，造成破碎	避免交换剂失水，一旦失水后，须先用浓盐水浸泡，使其逐渐膨胀
	3. 交换剂未以盐型停备用	交换剂停备用时应转化成“出厂型”

第六节 浮 动 床

浮动床水处理工艺是逆流再生的另一种形式，不但具有一般逆流再生的优点，而且具有运行流速高、再生时不易乱层、操作容易、设备体积小等优点，故受到越来越多的重视。这种水处理工艺不仅可用于钠离子交换软化处理，也适用于阴、阳离子交换的化学除盐。近年来，我国还将浮床工艺开发应用于自动再生离子交换器中，取得了较好的效果。

一、浮动床工作原理

如图8-22所示，浮动床的工作是树脂层（也称床层）的运行和再生这两种工况交替循环的过程。在运行状态时，入

口水由底部进入浮动床，经下部分配装置后，均匀地进入床层，靠上升水流将整个树脂层以密实的状态向上浮起至顶部(称为成床)，同时水在向上流的过程中完成离子交换反应，并经上部分配装置引出体外。当床层失效后，利用排水或停止进水的办法使树脂层整体下落（称为落床），于是浮动床转入停运状态。

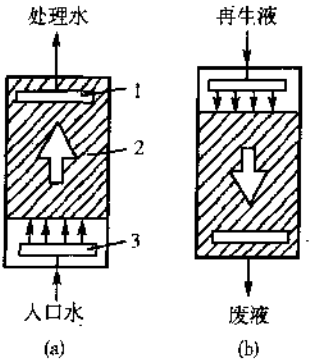


图 8-22　浮动床工作示意

(a) 运行状态　(b) 再生状态

1—上部分配装置　2—床层　3—下部分配装置

再生时，再生液由上部进入，经上部分配装置后，均匀地自上而下流过床层进行再生，然后用合格的水继续自上而下地进行清洗，至出水合格便可投入运行。一般投入运行时，应先进行成床后的向上流清洗（也称顺洗），至出水合格后才可送入给水箱。

二、浮动床的设备结构

浮动床的本体结构如图 8-23 所示，其壳体一般是钢制的，出力不大时也可用环氧玻璃钢或有机玻璃。在壳体上设

有视镜，以观察床层的运行情况。在内部有上、下分配装置、床层、惰性树脂（白球）层等，下面分别作简要说明。

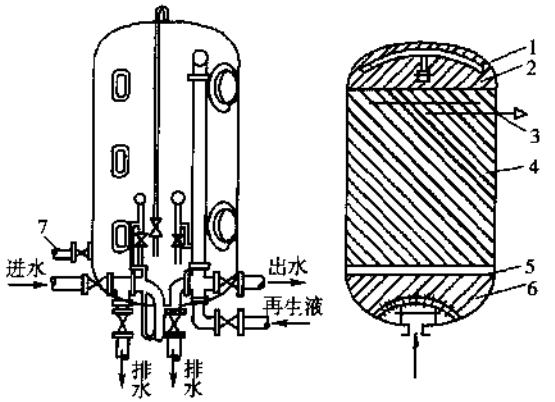


图 8-23　浮动床本体结构

1—上部分配装置　2—惰性树脂　3—体内取样装置　4—树脂层
5—水垫层　6—下部分配装置　7—树脂装卸管

（一）上部分配装置，起收集处理好的水、分配再生液、清洗水的作用。用得比较广泛的有下列几种：

1. 多孔板式。直径等于或小于 1.5 m，上部采用大法兰连接的浮动床，一般在法兰中夹装多孔板式分配装置，如图 8-24 所示。多孔板分配装置分为三层，按自上而下排列为：第一层为不锈钢或表面防腐的碳钢多孔板；第二层为过滤层，通常需铺三层，即上、下各铺一层 18 目塑料窗纱，中间夹 50 目涤纶滤布；第三层为硬聚氯乙烯塑料多孔板。多孔板的厚度按浮动床的直径大小决定，上下两层板的孔应同心。

2. 多孔管式。直径等于或小于 1.5 m 的浮动床，也可采用多孔管式分配装置。如图 8-25 所示，多孔管位于浮动床顶

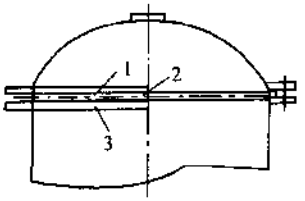


图 8-24　多孔板式上部分配装置

1—钢质多孔板　2—过滤层　3—塑料多孔板

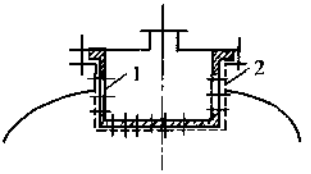


图 8-25　多孔管式上部分配装置

1—多孔管　2—滤网布

部，用法兰固定。水和再生液经多孔管顶部的引出管出入。多孔管可用塑料板或不锈钢板制成，如用塑料材质，将底部制成半圆形可提高强度。多孔管外壁先包一层 18 目塑料窗纱，再外包一层 50～60 目涤纶滤布，并用细尼龙绳扎紧。这种分配装置施工方便，用料也少。

多孔板式和多孔管式的孔径一般为 6～10 mm，孔中心距为 15～25 mm，小孔流速为 0.05～0.15 m/s。

3. 弧形管式。弧形管式上部分配装置多用在大型浮床设备上，它由母管、弧形支管和支撑短管组成，如图 8-26 所示。弧形支管紧贴浮动床封头内壁，支管和支撑管采用焊接法连

接，支撑管与母管用法兰连接。母管固定在器壁的支架上；钢制支管可不设支架固定，塑料支管需用环形支架固定在封头内壁上。弧形支管上钻孔直径一般为 5～9 mm，小孔流速为 0.2～0.5 m/s。管外壁先套一层 18 目塑料窗纱，然后再套一层 50～60 目涤纶滤布。

（二）下部分配装置，起分配进水和汇集废液的作用。常用的有：石英砂垫层式（多用于大型设备）、多孔板拧水帽式和环形管式（多用在中、小型设备）等多种。采用石英砂垫层式时，为防止浮动床运行时，高流速的进水把中部石英砂垫层松动，在穹形多孔板和进水管之间可设置挡水板。

（三）惰性树脂层，其高度一般为 200 mm，其作用主要有：①防止碎树脂堵塞滤网；②提高水流分配的均匀性；③可选用目数较大的滤网，以减小设备运行的阻力。

惰性树脂是性能稳定、对水质无污染的高分子材料，可用聚丙烯树脂、聚苯乙烯树脂、聚苯乙烯泡沫珠体等。它们的湿真密度小于 1 g/cm^3，粒径不可过大，以免不能阴挡小颗粒树脂，一般为 1～3 mm。由于惰性树脂较轻，在浮动床充满水后会自动浮到顶部，且下表面平整，在运行时不会和离子交换树脂混层，用水力装卸离子交换树脂时也不会跟出。

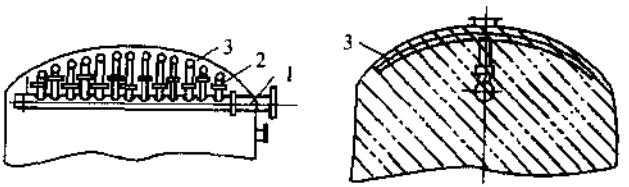


图 8-26　弧形管式上部分配装置

1—母管　2　支撑短管　3—弧形支管

如果没有惰性树脂，也可暂时用离子交换树脂充填。

（四）床层和水垫层，处于上、下分配装置之间。在运行状态时，床层在上部，水垫层在下部；在再生状态时，床层在下部，水垫层在上部。

床层高度一般为 1.5～3.0 m，由于树脂在不同的型态时，体积会发生变化，所以在一个运行周期内，体积也会有所不同，如钠型离子交换树脂在运行时，体积会逐渐因失效而收缩；而再生后又会膨胀。

水垫层有两个作用：一是作为床层体积变化时的缓冲高度；二是使水流或再生液分配均匀。水垫层的高度应适当，水垫层过高，易使床层在成床或落床时产生乱层现象，而浮动床是最忌乱层的；水垫层不足，则床层膨胀时没有足够的缓冲高度，会使树脂受到挤压，产生结块、破碎、清洗时间长以及运行阻力大等现象。一般当树脂在膨胀状态时，用水力压实后，水垫层高度以 10～50 mm 为宜。

三、浮动床的操作方法

浮动床的操作方法分再生运行和体外清洗两大部分。

（一）再生运行

自床层失效算起，依次分为：落床、再生、置换和正洗（即向下流清洗）、成床、顺洗（即向上流清洗）及制水等步骤，其液流流向如图 8-27 所示。

1. 落床

当浮动床运行至出水水质达到失效标准时，应立即停止运行，转入落床。落床的方式有两种：

(1) 排水落床（也称压力落床）。关闭浮动床的下部进水阀，开启下部排水阀，利用上部出水管中存水的压力，强迫床层整齐下落。时间一般为 1 min，落床后关闭下部排水阀和

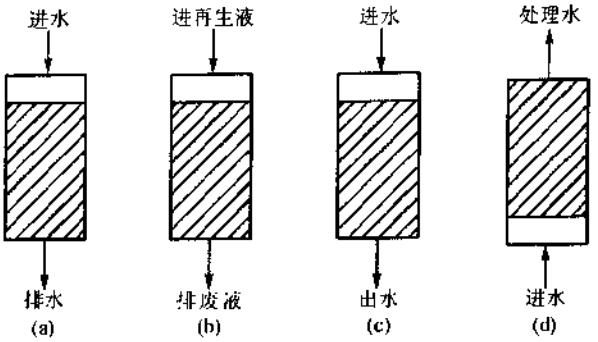


图 8-27　浮动床再生运行时的液流流向

(a) 落床　(b) 再生　(c) 置换和正洗　(d) 成床、顺洗和制水

上部出口阀。

(2) 重力落床。关闭浮动床的出、入口阀，利用床层本身的重力自然落床，时间一般为 2～3 min。

两种落床方式相比，第一种落床方式速度快，床层的扰动小，适用于水垫层稍高和阀门有程序控制的设备。第二种落床方式速度较慢，适用于水垫层较低的设备。

2. 再生

落床后，开启再生液进口阀和倒 U 形管（为防止空气进入树脂层而设，顶部通大气）上的排水阀，使再生液自上而下流经床层，由倒 U 形管排出。

浮动床的再生参数，可控制如下：

(1) Na 型离子交换浮动床。再生用盐量：每 $m^3$001×7 树脂，用 60～70 kg (按 100%NaCl 计)；盐液浓度：3%～4%；盐液流速：5～7 m/h。

(2) H 型离子交换浮动床。如用盐酸再生，酸液用量：每

$m^3001\times7$ 树脂，用 40～50 kg（按 100%HCl 计）；酸液浓度：2%～3%；酸液流速：3～6 m/h。

配制再生液及下一部置换和正洗时应该用软水，例如对于钠型离子交换需用软水。

3. 置换和正洗

进完再生液后，关闭再生液进口阀，开启置换水进口阀（如用喷射器输送再生液，则只需关闭浓再生液入口阀即可）立即进行置换，此时流速应控制与再生时相同，置换时间一般为 15～30 min。然后调节水的流速至 10～15 m/h，进行正洗，洗至排水基本合格，时间一般需 15～20 min。正洗结束后，关闭清洗水进口阀和倒 U 形管上的排水阀，然后进行下述操作或转入短期备用。

4. 成床、顺洗及制水运行

开启下部进水阀和上部排水阀，以 20～30 m/h 的流速成床，使树脂以密实状整体向上浮起。然后继续用向上流的水进行清洗，直至出水水质达到合格标准（一般仅需 3～5 min）。出水合格后，即可开启浮动床出口阀，关闭上部排水阀，投入运行。运行流速一般为 20～60 m/h。

为了提高浮动床的出水水质和及时指示运行周期的终点，应设置交换器体内取样装置（见图 8-23）。同时，在实际操作中不宜等到整个床层失效后才进行再生，而应在保护层失效前就进行再生，使保护层中的树脂始终保持很高的再生度。

（二）体外清洗

随着运行时间的增长，进水中的悬浮物等杂质将在树脂层中越积越多，由于浮动床内几乎充满了树脂，无法将这些杂质洗去，因此通常需在 10～30 个运行周期后，将树脂送到

交换器体外进行清洗。常用的体外清洗方法有两种：

1. 气-水清洗法：如图 8-28 所示，这种方法是将需要清洗的树脂全部输送到空气擦洗罐中，并使清洗罐中的水位高于树脂层表面 300～500 mm，然后从底部送入压缩空气进行空气擦洗，使树脂颗粒上的污物转移到水中。压缩空气的压力一般为 0.4～0.6 MPa，强度为 10 L/（m^2 · s），擦洗时间依床层的污染程度而定，一般为 5～10 min。接着从清洗罐底部进水，以 7～10 m/h 的流速进行反洗，反洗至排水澄清无悬浮物，一般需 10～20 min。最后再将树脂由清洗罐返回到浮动床中。

2. 水力清洗法：如图 8-29 所示，水力清洗法是将浮动床和体外清洗罐串联起来进行。清洗时，由浮动床的底部进水，先将床层中约一半的树脂输送到体外清洗罐中，然后在两罐串联的情况下进行反洗。反洗流速一般为 7～15 m/h，以不跑树脂为限。一直清洗至排水澄清无悬浮物为止，时间约需 40～60 min。清洗结束后，再用水力将树脂输送回浮动床。

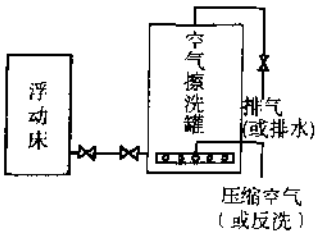


图 8-28　气—水清洗法示意

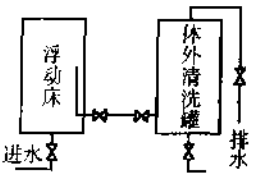


图 8-29　水力清洗法示意

两种方法相比，清洗效果以气-水清洗法为好。但用此法时，体外清洗罐的容积要比浮动床的容积大一倍，而且所用

压缩空气需经除油净化。水力清洗罐的容积只需与浮动床的容积相同即可满足要求。系统中如果有几台交换器，可共用一个清洗罐。

四、浮动床的特点

（一）运行流速高，出力大

浮动床允许高流速运行，在一定范围内，流速越高，出水水质越好。因此，同样体积的交换器，浮动床的出力要比一般固定床大得多。

（二）再生剂比耗低，出水水质好

浮动床的再生剂比耗一般为1.1～1.4，再生剂的利用率为70%～90%，由于再生剂利用率高，排放废液少，减轻了对环境的污染。同时由于交换剂中的保护层一直保持着良好的再生度，因此出水水质好，而且对进水的硬度含量适应性大。

（三）本体设备结构简单，操作方便

与逆流再生固定床相比，浮动床无需中间排液装置，设备结构简单，不易损坏。再生时，操作简便、步骤少，且由于再生液是从上至下流动，所以不必担心再生时乱层。

（四）需体外清洗，且不适用于停启过于频繁的运行

浮动床有许多优点，但也存在交换剂需输送到专设的体外清洗罐中清洗的缺点。另外，浮动床的优点只有在成床后一直连续运行，直到失效后才落床再生的情况下，方能充分体现出来。如果运行中停、启过于频繁，则在成床或落床的过程中，都会不同程度地造成乱层，影响出水水质。所以，对于不连续运行的锅炉，宜配置出力小于锅炉蒸发量的浮动床，同时设置容积较大的给水箱。这样，既可使交换器保持连续运行（锅炉暂时停止运行时，交换器可继续制水），又可保证

锅炉有足量的给水。另外，浮动床要求进水有一定的压力且应稳定，如果进水压力不够，交换器不能很好地成床，也会显著影响出水水质。

第七节　离子交换器运行管理及提高经济性措施

一、离子交换系统的选择

前面已介绍了各种离子交换的特点及常用交换器的操作方法，在实际应用中应根据原水的特点和锅炉运行的需要及对水质的要求，选择合适的离子交换系统。下面根据原水的情况，对低压锅炉中常用的离子交换系统作简要归纳，以供参考。

（一）低碱度、低硬度的原水

可单独采用钠离子交换处理。

（二）低碱度、高硬度的原水

当一级钠离子交换的出水硬度达不到标准要求时，宜采用二级钠离子交换处理（即二台交换器串联运行）。

（三）高碱度、低硬度的原水

当锅炉对水质要求不太高时，若原水的溶解固形物含量也较低，可直接采用适当的加酸处理；若原水的溶解固形物含量较高，宜采用部分 H 离子交换处理。当锅炉对水质的要求较高时，则应采用 H-Na 离子交换处理。在原水溶解固形物含量不太高的情况下，也可在钠离子交换后，再作加酸处理。

（四）碱度和硬度都高的原水

当锅炉对水质要求不太高时，若原水碱度不很高，可采用部分钠离子交换处理；若原水碱度很高，则需采用部分 H

离子交换处理。当锅炉对水质的要求较高时，则应采用 H-Na 离子交换处理，并宜采用串联运行。

当原水的硬度特别高，或碱度和硬度都很高时，若直接采用离子交换处理，将会因成本高而很不经济，这时如采用石灰预处理后，再进行钠离子交换处理，就较为经济。

二、离子交换器的运行管理

（一）健全有关的规章制度

应根据具体情况，制订离子交换器的操作规程、取样化验制度、运行和再生记录等。并根据记录，定期进行再生剂比耗、工作交换容量等的经济核算。值得注意的是，虽然离子交换器大致可分为顺流再生和逆流再生两大类，但由于设计上的不同，目前交换器的种类很多，除普通的单柱交换器外，还有如组合式的、回程式或双程式的（将一般逆流再生与浮床组合在一起）、体内抽气擦洗式浮动床、自动再生交换器等等。其中，有的设计很合理，但前提是操作必须正确，所以必须制定规范的操作规程。但是也有发现，有些生产厂家的产品使用说明书中存在不少问题，有的甚至所写的操作方法本身就是错误的。因此，在制订操作规程时，需注意方法的正确性。

（二）控制进水质量

进水中的游离氯、悬浮物、Fe^{3+}等杂质，当其含量较高时，都会显著影响离子交换剂的交换能力，严重时甚至会使出水质量无法达到合格标准。因此，对交换器的进水质量应加以控制，对于杂质含量过高的原水应进行预处理。

（三）按时化验，及时再生

不管采用什么交换器（包括全自动软化器），运行中都应按时监测出水水质，当交换器接近失效时，应增加化验次数，

一旦交换器失效，应及时再生。对于“软化-降碱”处理系统，应根据原水变化情况和化验结果，及时调整处理水量的比例，使处理后的给水保持一定的碱度，严防酸性水进入锅炉。另外应注意的是，由于离子交换反应的可逆性，当交换器停用时，交换剂中的硬度又会返回到水中，所以离子交换器停用一段时间后，重新启动时，刚开始的出水中会含有硬度，须先正洗一下，待出水合格后才能将水送入给水箱。

（四）及时检修交换器

除了交换器内部装置如有破损，需及时修理外，当锅炉停用时，交换器也应有计划地进行检修。对于有锈蚀的钠离子交换器内壁应进行除锈，并涂刷防腐涂料；对于锈蚀严重的管道，应及时更换，以防止锈蚀造成交换剂的铁“中毒”。对有渗漏的阀门也应及时检修或更换，尤其是下部进水阀门或再生液进口阀渗漏，都会直接影响出水质量。

另外，交换剂在运行过程中，会有一定的损耗，当交换剂层高度不足时，应及时补加交换剂。对已受污染的交换剂应及时进行复苏清洗。

三、有关的计算实例

（一）实际再生剂比耗的测算

水处理的经济核算，主要是核算实际的再生剂比耗。一般来说，比耗越低，越经济。但有时也会出现比耗虽然较低，却由于再生不充分，交换剂未得到充分利用，制水周期较短，再生较频繁，以致自耗水量较大的现象。因此，经济核算应将再生剂比耗与工作交换容量结合起来看，在保持较好的工作交换容量下，尽量降低再生剂比耗。

在本章第二节中，式（8-8）和式（8-9）已给出了盐耗和再生剂比耗的计算方法。对于H离子交换器，如果以漏硬度

为终点，其酸耗也可按式 8-8 计算；如果以漏钠为终点，其酸耗可按下式计算：

$$\text{酸耗} = \frac{m_{cz} \times 1\,000}{Q\Sigma_{阳}} = \frac{100 \times 95\% \times 1\,000}{280 \times 3.6} = 94\ \text{g/mol} \tag{8-38}$$

式中 m_{cz} 一次再生所用纯酸量（按 100%计），kg；

Q 以漏钠为终点时的周期制水量，m^3；

$\Sigma_{阳}$—— 水中阳离子总含量，近似等于原水的总碱度（JD）与 H 离子交换器出水酸度（SD）之和，mmol/L。

例 8-9 某锅炉的给水采用 H-Na 离子交换处理，配置的逆流再生离子交换器直径都为 1 m，内装 001×7 树脂 1.4 m^3。所用原水中：$YD=3.6$ mmol/L；$JD=3.2$ mmol/L；H 离子交换器平均出水酸度＝2.8 mmol/L。钠离子交换器每次再生用盐 100 kg（NaCl 含量约 95%），出水硬度≈0，平均周期制水量约 280 m^3。氢离子交换器每次再生用 30%HCl 220 kg，当以漏钠为终点时，平均周期制水量约为 250 m^3。问该 H-Na 离子交换系统的再生剂比耗分别为多少？

解：(1) 钠离子交换器的再生盐耗和比耗为：

$$\text{盐耗} = \frac{m_{cz} \times 1\,000}{QYD} = \frac{100 \times 95\% \times 1\,000}{280 \times 3.6} = 94\ \text{g/mol}$$

$$\text{比耗} = 94 \div 58.5 \approx 1.6$$

(2)氢离子交换器以漏钠为终点时的再生酸耗和比耗为：

$$\text{酸耗} \approx \frac{m_{cz} \times 1\,000}{Q(JD + SD)} = \frac{220 \times 30\% \times 1\,000}{250(3.2 + 2.8)} = 44\ \text{g/mol}$$

$$\text{比耗} = 44 \div 36.5 = 1.2$$

（二）实际工作交换容量的测算

工作交换容量，是衡量离子交换剂实际交换能力的一项重要指标。在实际运行中，可按式（8-39）或式（8-40）进行测算。如果测算结果很低，就需分析原因，并采取相应的改进措施。一般来说，交换剂工作交换容量降低的可能原因可从以下几方面检查：①再生方法是否正确，再生条件是否合适？其中再生剂用量是否足够，可按式（8-10）核算；②交换剂是否受污染或“中毒”？③交换剂层高度是否足够？

1. 钠型离子交换剂的实际工作交换容量测算：

$$E = \frac{Q \times (YD - YD_C)}{V_R} \approx \frac{Q \times YD}{V_R} \text{ mol/m}^3 \quad (8\text{-}39)$$

2. 氢型离子交换剂的实际工作交换容量测算：

$$E = \frac{Q \times \Sigma 阳}{V_R} \approx \frac{Q \times (JD + SD)}{V_R} \text{ mol/m}^3 \quad (8\text{-}40)$$

式中 YD——交换器进水的平均硬度，mmol/L；

YD_C——钠离子交换器出水硬度（由于该值很小，可忽略不计），mmol/L；

JD——交换器进水的平均碱度，mmol/L；

SD——氢离子交换器出水的平均酸度，mmol/L；

其余同上式。

例 8-10　根据例 8-9 中的实际情况，分别测算钠离子交换剂和氢离子交换剂的实际工作交换容量。

解：（1）钠型离子交换剂的实际工作交换容量为：

$$E = \frac{QYD}{V_R} = \frac{280 \times 3.6}{1.4} = 720 \text{ mol/m}^3$$

（2）氢型离子交换剂的实际工作交换容量为：

$$E = \frac{Q(JD + SD)}{V_R} = \frac{250 \times (3.2 + 2.8)}{1.4}$$

$$= 1\,071 \text{ mol/m}^3$$

本例计算结果表明，对该H-Na离子交换系统来说，虽然再生剂比耗都较低，但钠离子交换剂的工作交换容量较差，需分析原因，加以改善。一般在再生剂比耗较低的情况下，工作交换容量过低，往往是由于再生剂用量不够，使得再生度较低所造成。如果再生剂用量已足够，则工作交换容量过低时，通常再生剂比耗会较高。

（三）周期制水量的估算

根据式（8-39）和式（8-40）可以反过来估算交换器的周期制水量，以便交换器接近失效时，加强取样化验。这对交换器的运行管理很有用，尤其对于自动交换离子交换器，周期制水量的估算是设定交换器自动再生的重要参考依据。

例 8-11　直径为 1 m，树脂层高为 1.8 m 的逆流再生钠离子交换器，若树脂的工作交换容量为 900 mol/m³，进水的平均硬度为 4.8 mmol/L，则周期制水量 Q 将有多少？

解：该交换器的树脂体积为：$V_R=3.14\times0.52\times1.8=1.4\ m^3$

$$Q=\frac{EV_R}{YD}=\frac{900\times1.4}{4.8}=262.5\ m^3$$

四、提高离子交换器经济运行的一些措施

1. 适当加热再生液。尤其在冬季，此举可显著提高再生效果。

2. 设置弱型离子交换剂。特别对于氢离子交换器，利用弱型树脂交换容量大、易再生的特点，可大大节省用酸量，并减少废液处理的负担。

3. 设置前置式交换器。即把交换器设计成两台，一大一小，大的在前，小的在后；或两台一样大，前后安装。制水时，进水先通过前面的交换器，再通过后面的交换器；再生

时，则再生液的流向与制水时相反，先通过后者，再通过前者。这样相当于延长了交换剂层的高度，使交换剂和再生剂得到较充分的利用。

4. 有两台及以上的交换器串联运行，分别再生。不少单位配备了两台或两台以上的交换器，往往是一台运行，另一台备用。如果将两台交换器安装成既可互相串联，又可独立运行，则既可保证出水质量，又可提高交换剂的利用率。其方法是：设两台钠离子交换器分别为1#和2#。运行时，先将1#出水串联至2#，一直运行到1#交换器的出水硬度达到0.5～1 mmol/L 左右（这时2#交换器仍可保证出水质量），这时对1#进行再生，2#则单独运行；待1#再生完毕，再将2#出水串联至1#，由1#来保证出水质量；2#失效后进行再生时，1#单独运行，然后再1#串联至2#，就这样循环进行串联、再生。如果原水硬度较大，一级交换不能达到要求，则可以三台交换器循环二级串联，并始终由新再生好的交换器放在后面一级，以保证出水质量。这样可充分发挥设备的利用率，节省投资。

第八节　全自动离子交换软水器

近年来随着燃油、燃气锅炉的广泛应用，全自动离子交换软水器的品牌和种类也越来越多，但总的来说大致可分为二类：一类是进口或引进国外技术及控制器的全自动钠离子交换器；另一类是我国自行设计生产的浮床式全自动钠离子交换器。

无论是进口或国产的全自动离子交换软水器，其交换和再生的原理及再生步骤与同类型（顺流、逆流、浮床）的普

通钠离子交换器相同，只是再生过程通过设定，由控制器自动完成而已。通常全自动软水器都是根据树脂所能除去硬度的交换容量，推算出运行时间或周期制水量来人为设定再生周期的。到目前为止，全自动软水器都没有自动监测出水硬度的功能，因此在运行过程中，仍需操作人员定期进行取样化验，以确认出水水质是否合格。

对于全自动软水器来说，正确设定并合理调整控制器的再生周期十分重要。如果设定不合适，就有可能当树脂层已失效时却尚未开始再生，造成给水硬度超标；或树脂层尚未失效却早已进行再生，造成再生用盐和自耗水的浪费。虽然一般制造厂或代理商在新购设备投运前会派人上门调试，设定自动装置，但用户在运行过程中仍需随时根据原水水质、软水用量等因素的变化进行调整。下面就这二类全自动离子交换软水器的一般调整方法和运行中需注意的问题作简要介绍。

一、进口或引进国外技术的全自动离子交换软水器

这类软水器一般都由控制器、交换柱和盐水罐组成，其中交换柱和盐水罐的构造基本上都相似，而控制器则因其品牌和种类不同而构造各异，且软水器的性能主要取决于控制器的特性。常用的全自动软水器按控制器对运行终点及再生的控制不同，又分为时间控制型（简称时间型）和流量控制型（简称流量型）两大类。由于控制器的品牌和种类繁多，设定操作的方法也各有不同，使用前应详细查看软水器的使用说明，下面仅以典型的控制器为例，作简要介绍。

（一）时间型全自动软水器

时间型软水器一般是单机单柱，顺流再生的。它根据交换柱内树脂所能除去的硬度总量设定运行时间，定时进行自动再生，也可以根据需要随时进行手动再生。由于时间型软

水器是按日期再生，且在再生期间不产软水，因此较适用于用水量较稳定，并间歇运行的锅炉。

时间型软水器的控制器一般装在交换柱的上部，其面板部分通常由定时器钮（或时间控制钮）、日期轮和操作指针钮（或手动再生钮）等组成。如图 8-30 所示。

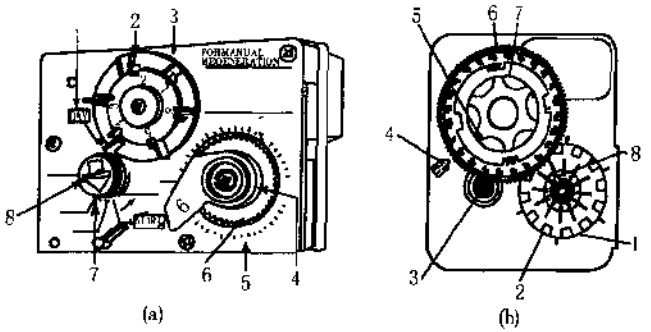


图 8-30　时间型全自动软水器控制器面板示意图

(a) AUTOTROL 控制器　　(b) FLECK 控制器

1—日期箭头　2—期限销　　1—不锈钢片　2—日期轮

3—日期轮　1—定时器钮　　3—时间控制按钮　4—时间箭头

5—时间刻度　6—时间箭头　　5—工作状态指示点　6—时间盘

7—操作指针钮　8—红色箭头槽　　7—手动再生旋钮　8—红色日期箭头

1. 再生时间的设定。通常时间型控制器在出厂时已将自动再生的时间固定在凌晨 2 点 30 分，即当时间箭头转到 2.5 AM处时就开始再生（因为这时锅炉一般都暂停运行）。当然也可根据需要，自行设定时间，使再生提前或推迟进行。另外，停电时定时器钮将停止走动，故停电后必须重新校正定时器钮的时间。AUTOTROL 控制器的时间校正方法为：把定时器钮拉出（使齿轮脱开）并转动，将时间箭头指向欲定的时刻，然后松手，使定时器钮的齿轮啮合。FIECK 控制

器则是压下时间控制按钮，使其松开与时间盘的啮合，转动时间盘使时间箭头对准欲定的时刻，然后松开按钮，恢复与时间盘的啮合。

例如，在上午 10 点校正时间，如果不想改变再生时间，就把时间箭头指向当前时间，即 10 AM 处；如要推迟 2 小时再生，可把定时器时间往前移 2 小时，即把时间箭头指向上午 8 点（8 AM）处，这样再生就将在凌晨 4 点 30 分进行；若欲提前 3 小时再生，则把时间箭头指向下午 1 点（1 PM）处，那么半夜 11 点 30 分就会再生。

2. 再生日期的设定。应根据交换器内树脂的填装量、工作交换容量、原水的硬度、软水的每日用量等因素而定，可按下式估算：

$$\text{再生后可运行天数}=\frac{V_R E}{YDQ_d T}(\text{再生日期取其整数}) \quad (8\text{-}41)$$

式中 V_R——交换柱内树脂的填装体积，m^3；

E——树脂的工作交换容量，mol/m^3。一般进口树脂可按1 000～1 200 mol/m^3，国产树脂按 800～1 000 mol/m^3 计算；原水硬度较小的可取较大值，原水硬度较大的取较小值。

YD——给水总硬度，mmol/L；

Q_d——交换器单位时间产水量，或锅炉进水量（也可近似按蒸发量算）t/h；

T——交换器或锅炉日运行时间，h/天。

例 8-12　一台蒸发量为 2 t/h 的燃油锅炉，所配的全自动离子交换器内装 0.15 m^3 树脂，锅炉每天实际运行约 10 小时，如原水的硬度为 3.0 mmol/L，交换器应设定几天再生一次？

解：再生后可运行天数$=\frac{0.15\times1\,000}{3.0\times2\times10}=2.5$(天)

为了确保锅炉安全运行，严防软水硬度超标，根据计算结果取整数，宜定为2天（即隔天）再生一次。

AUTOTROL控制器再生日期设定时，先将日期轮上的期限销全都拉出，然后转动日期轮使日期箭头指向当天日期或第1号，再在需要再生的日期上按下期限销。(如本例2天再生一次，需将2、4、6号即间隔的期限销按下)。FLECK控制器则是将日期轮上数码对应的不锈钢片向外拨出为再生日期。

时间型软水器每天只能自动再生一次，当原水硬度较高，或锅炉运行时间较长，而使得再生后可运行天数小于1天，则需手动增加再生次数，或改用流量型软水器，也可选用树脂装载量较多的软水器。

3. 手动再生。AUTOTROL控制器中，再生及运行的程序是由操作指针钮控制的，一般情况下是自动运转的，但在调试或停电时可用宽刃螺丝刀插入红色箭头槽内将指针钮压下后进行手动再生。指针按钮的运转程序为：反洗（BACK-WASH）→进盐和慢洗（BRINE & RINSE）→重充盐水和清洗（BRINE REFILL & PURGE）→运行制软水(SERVICE)。有时当原水水质突然恶化或软水用量暂时增大而造成软水提前出现硬度时，可将操作钮压下转到“启动”(START)位置，过几分钟交换器就会自动进行一次额外的再生，而不影响原设定的再生时间。FLECK控制器手动再生时，只要顺时针转动手动再生旋钮，听见“卡嗒”声，即可自动开始再生程序。

另外，有些控制器（如FLECK）还可根据用户当地水质

情况调整再生程序的时间。即通过增加或减少定时器上的插销和插孔数目来调整再生时各步的时间，以便取得最佳的再生效果。

（二）流量型全自动软水器

流量型软水器通常配置有二个或二个以上的交换柱，其再生周期是根据交换柱内树脂所能除去的硬度总量，按周期制水量来设定的。运行时由控制器内的流量计对流过的水量进行计量，当制水量达到设定的水量时，就自动进行切换再生。因此流量型软水器不但可连续产软水，而且在用水量不稳定或间断运行的情况下，其再生设定比时间型更为合理。

流量型软水器的组成及控制器有多种系列，如单阀双路（由一套控制器控制二个交换柱）、双阀双路（每个交换柱各有一套控制器，并由一个遥控调节流量计来控制自动切换）及多阀多路（由多组控制阀和交换柱及电脑控制系统组成，可满足制水量大于50 t/h的需要）。

流量型软水器大多采用顺流再生，其再生程序及再生各步所需时间的调整与时间型软水器相同。也有些流量型软水器是采用逆流再生的，不过一般都是采用无顶压低流速逆流再生，因此其运行和再生程序与顺流再生差不多，基本上都是：运行→反洗→进盐→置换洗（慢速洗）→正洗（快速洗）→盐罐再注水。其中逆流再生在进盐和置换时的液流流向与顺流再生时相反，且由于进盐流速慢而使得再生时间较长。全自动软水器采用逆流再生时，需注意水压波动对射流器进盐速度的影响，有的控制器装有进盐稳压装置及压力表，以保证进盐速度的稳定，防止树脂乱层，避免水压波动的影响，这样逆流再生的效果就较好。

常见流量型控制器的面板部分如图 8-31 所示。

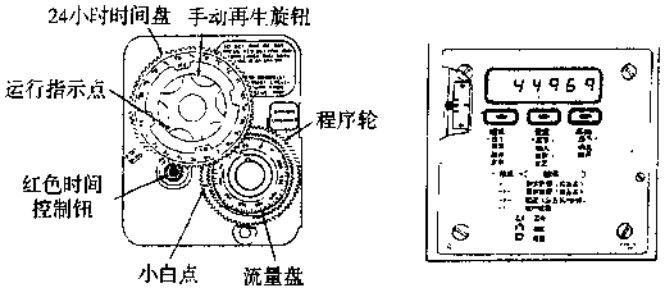


图 8-31 流量型全自动软水器控制器面板示意图

(a) BMS 系列 FLECK 控制器 (b) 微机型 AUTOTROL 控制器

流量型软水器的流量设定可按 8-42 式估算，但这仅为参考数，设定后还应定期化验出水硬度，并及时按实际运行终点时的软水总流量进行调整，使软水器既保证整个周期的出水符合国家标准，又尽量提高运行的经济性。

$$Q = \frac{V_R E \varepsilon}{YD} \tag{8-42}$$

式中 Q——软水器在整个运行周期制取的软水总流量，t 或 m^3；

ε——为保证运行后期软水硬度不超标所需的保护系数，一般可取 0.5～0.9（流速较高或原水硬度较大时，取较小值；反之取较大值）；

其余同 8-41 式。

例 8-13 某台锅炉配有一台进口的双柱流量型全自动软水器，每个交换柱内各装 200 kg 树脂，测得进水平均硬度为4.0 mmol/L，若树脂的湿视密度为 0.8 t/m^3、工作交换容量为1 000 mol/ m^3，保护系数取 0.8，则交换器流量宜设定为多少？

解：

$$Q=\frac{V_R E_\varepsilon}{YD}=\frac{(0.2\div 0.8)\times 1\,000\times 0.8}{4.0}=50\ \mathrm{m}^3$$

即该软水器可初步设定周期制水量为 50 吨。

流量型软水器的设定一般较简单，如 BMS 系列 FLECK 控制器（如图 8-31a 所示），设定方法为：①顺时针转动再生程序轮使轮上的小白点对准面板上的箭头；②将流量外盘上的白点对准面板上的流量白色尖头；③压住流量外盘，提起流量刻度盘，按所要设定的流量值（如本例为 50）对准面板上的流量白色尖头，然后松手，使齿轮啮合。这样当周期制水总量达到 50 m^3 时，交换器就会自动进行切换再生。

流量型软水器可一天再生多次，且当原水硬度发生变化时，可随时调整流量的设定并进行手动切换再生。

（三）需注意的几个问题

虽然同类型的全自动离子交换软水器，其构造和再生原理基本相似，但各国各厂的产品在具体操作方法上都会因所配置的控制器不同而有所不同，因此在使用时应严格按产品说明书的要求进行操作。另外，还需注意以下几个问题：

1. 软水器出口验水阀应设在出水控制阀之前，以便化验合格后再开出水阀，以确保给水箱内软水硬度合格。有些说明书上将验水阀设在出水阀之后，或没有验水阀，都易造成硬度不合格的水进入软水箱内，应予以改进。

2. 不少时间型全自动软水器的出水并没有自动开关装置，再生时硬水将从控制器内部的旁通出水。这类软水器在自动再生时一般是靠软水箱满水位状态下由浮球阀关闭来阻止硬水进入软水箱（这也是自动再生常设在半夜锅炉暂停时进行的原因）。如果再生时软水箱未满或水位下降，浮球阀开

启着，则硬水及再生后期的部分排出液就会进入软水箱，造成给水不合格。在这种情况下应先手动将出水阀关闭，再进行再生。建议安装时加装电磁阀，以便在设定的时刻，出水可自动关闭和开启。有的控制器（如FLECK等控制器）配有无硬水旁通活塞，再生时硬水能自动阻断，就无需外配电磁阀。

3. 交换器自动再生时需用电来工作，因此安装时交换器的电源须和锅炉用电分开，以便锅炉停用切断电源时，交换器可继续工作。

4. 盐水罐溶盐的水，第一次使用时是人工加入的，以后每次再生后期交换器会自动充水不必另加。使用中应注意，盐水罐内水位不可太高，否则会造成再生时吸盐过多，甚至将盐水带入再生后的软水中。如发现盐水罐溢流，有可能连接部位泄漏或盐水阀等被脏物卡住，须及时检修或清洗。

5. 盐水罐的盐水须保持过饱和状态。每次再生时实际用盐量和加入的盐量无关，但加盐也不可太少或太多，盐量不足会造成再生不彻底；而盐太多易引起结块并会因形成盐桥而无法吸取盐水（这时应小心地将盐块捣碎）。每次加盐量最好不超过六次再生所需盐量。另外，最好用颗粒状工业粗盐，不宜用精细盐或加碘盐。

6. 全自动软水器的进、出水及软水池水也需经常化验（每天至少一次），除了化验硬度外，也应定期化验氯离子含量，以防盐水带入软水中。当发现原水硬度发生变化或出水硬度超标时，应及时调整再生的设定日期或流量。

7. 目前应用的全自动离子交换器，基本上都只是除去硬度制取软水，对于原水碱度较高的地区仍需考虑降碱的问题。

8. 有些进口类的全自动软水器是由进水向盐罐自动注

水，这在原水硬度较高的情况下将会明显影响再生效果，因此对于原水为高硬度的地区宜选配采用软水向盐罐注水的全自动软水器。

9. 有些进口的全自动软水器所用的单位并非国际标准单位，设定计算时需进行换算，其常见单位的换算有：

1 mmol/L（$1/2Ca^{2+}$、$1/2Mg^{2+}$）

＝50 ppm（以 $CaCO_3$ 计）

1 mmol/L（$1/2Ca^{2+}$、$1/2Mg^{2+}$）

＝2.92 grain/gallon（格令/加仑）

1 grain/gallon（格令/加仑）

＝17.1 ppm（以 $CaCO_3$ 计）

1 m^3＝264 gallon（US）（美加伦）

＝220 gallon（UK）（英加伦）

1 kg＝2.2 pounds（英磅）

1 ppm＝1 mg/L。

（五）进口类全自动离子交换软水器常见故障排除见表 8-7。

表 8-7 进口类全自动离子交换软水器常见故障排除

序号	问 题	原 因	处 理 方 法
1	软水器不能自动再生	1. 电源系统出故障 2. 定时器有故障 3. 再生插销未设置	1. 保证电路完好(检查保险丝、插头及开关等) 2. 检修或更换定时器 3. 按操作说明设置再生日期对应的插销
2	自动再生时刻有误	1. 定时器时间设定有误 2. 停电后未校正时间	1. 按说明书正确设定时间 2. 停电后及时校正时间

续表

序号	问　题	原　因	处　理　方　法
3	出水硬度超标	1. 旁通阀开启或渗漏 2. 盐液罐中没有盐 3. 盐液罐中水量不足 4. 进水过滤器或射流器堵塞 5. 不正确的再生设定或原水水质恶化 6. 升降管周围的O型密封圈损坏，内部阀门漏水 7. 树脂量不够	1. 关闭或检修旁通阀 2. 向盐罐中加盐 3. 检查并调整盐罐充注水时间，若吸盐管控制阀堵塞则清洗它 4. 清洗进水过滤器或射流器 5. 正确设定及调整再生时间或运行流量 6. 检修并更换O型密封圈 7. 加树脂至适量，并找出树脂流失的原因
4	系统用盐过多	1. 用盐量设定不当 2. 盐罐中水量过多	1. 设定合适的一次再生用盐量 2. 看第7条
5	溢水管流出树脂	1. 系统中有空气 2. 反洗时排水流量控制过大	1. 系统应设有排空气装置，检查操作条件 2. 检查并调整合适的排水流量
6	水空间有铁锈	1. 树脂层受污染 2. 原水中铁含量过高	1. 检查反洗和进盐水过程，加大再生频率，增长反洗时间 2. 在过滤器或系统中增设除铁措施
7	盐液罐中水过量或溢流	1. 盐水重注流量不受控制 2. 进水阀在进盐时未闭合	1. 清洗注盐水控制阀 2. 清洗进水阀及管路，清除阀中的夹杂物

续表

序号	问　题	原　因	处　理　方　法
7	盐液罐中水过量或溢流	3. 定时器不循环 4. 盐液阀中有异物 5. 程序设定有误(如重注水时间过长)	3. 更换定时器 4. 换一下盐液控制阀的位置，并清洗此阀除去异物 5. 检查再生程序，必要时重新设定
8	控制器不能吸盐水	1. 控制阀或盐水过滤网有异物堵塞 2. 进水压力过低 3. 射流器堵塞或故障 4. 盐液管内有空气进入（有气泡产生） 5. 内部控制阀漏水 6. 定时器出故障	1. 清洗控制阀或过滤网，清除堵塞物。 2. 将水压调整到交换器所要求的压力 3. 清洗或更换射流器 4. 排除盐液管内气泡，检查并密封盐液管接头处 5. 更换密封垫、环及活塞 6. 检修或更换定时器
9	控制阀不停地循环	1. 定时器或微机出故障 2. 循环凸轮出故障	1. 检修或更换 2. 更换或重新启动一次
10	再生后排水管或盐水管仍有水流或水滴	1. 控制阀因有夹杂物而不能闭合 2. 控制阀不能按程序运行 3. 内部控制阀漏水 4. 阀杆复位弹簧弹性变弱 5. 定时器马达出故障或异物卡住	1. 用手操作阀杆冲洗掉夹杂物 2. 检查定时器及控制器活塞阀的位置，或更换动力头 3. 重换密封垫及活塞 4. 更换弹簧 5. 检查所有的传动装置齿轮是否啮合，必要时更换

续表

序号	问　题	原　因	处　理　方　法
11	微电脑控制器显示屏不能正确地进行显示	1. 未接电源或有故障 2. 电路板或测量器损坏 3. 流量计插头与外壳接触不良 4. 流量计中涡轮卡住	1. 接通电源或维修电源插头等 2. 更换电路板或测量器 3. 将插头完全插入流量计外壳中 4. 拆下流量计用水冲洗(注意：不可拆卸涡轮)若仍不能转动则更换流量计
12	周期制水量减少	1. 再生操作不正确 2. 树脂受污染或变质 3. 用盐量设置不正确 4. 硬度或交换容量设定不正确 5. 原水水质恶化 6. 流量计中涡轮卡住	1. 按正确的操作要求重新再生 2. 适当增大反洗流量和时间；使用树脂洗净剂或更换新树脂 3. 重新设定合适的用盐量 4. 根据化验结果，重新计算和设定 5. 临时手动再生，并重新设定再生周期 6. 看11条4
13	间断或不规则吸盐	1. 水压不稳或水压低 2. 射流器堵塞或故障	1. 将水压提高到要求的压力 2. 清洗或更换射流器
14	出水管中含盐水	1. 射流器有夹杂物或故障 2. 盐水控制阀不能闭合 3. 正洗时间设定过短	1. 清洗或检修射流器 2. 检修控制阀或清洗夹杂物 3. 增加正洗时间

二、浮床式全自动钠离子交换器

(一) 交换器的组成及工艺流程

这类交换器一般包括交换、盐液、控制三个系统。其中交换系统大多由两个交换柱（也有单个交换柱的）组成；盐液系统通常由溶盐罐、盐液澄清罐、盐阀、转子流量计等组成；控制系统包括微机（有的为继电器）、多功能集成阀（或称旋转多路阀）及传动电机、齿轮等。双柱的交换工艺流程为一个柱产水时，另一个柱自动完成：落床→再生→置换→清洗这四个过程，然后自动切换，双柱交替循环，连续产水。其中，溶盐和再生、置换、清洗所用的水都是软水（由产水的交换柱通过高位出水管提供）。从总体设计看它要比进口类顺流再生式更能适应高硬度的原水，且盐耗少，产水出力大。不过这类交换器较适合连续运行，因为当机子停、启过于频繁时，浮床的出水质量将会受影响。此外，这类交换器的微机（或继电器）实际上只控制再生过程，即当一个柱再生清洗结束后，另一柱不管是否失效都将自动切换进行落床再生，当原水硬度较小时，若整个再生过程的时间不能设定至足够长，就会使未失效的树脂反复被再生，造成盐和自耗水的浪费。

（二）交换器的程序控制

这类交换器的程序定时控制目前有两种，一种是微电脑（微机）控制的，如成都产的LDZN系列，操作简便，且各个程序的时间可分别随意设定，并有记忆功能，调节控制较合理；另一种是继电器控制的，如不少厂家生产的ZDSF系列，只设定和调节基本时间（即每步程序为统一的时间），当原水硬度增大或降低时，同时缩短或延长各程序时间，并增加或减少进盐量。这样的设计其实很不合理，因为当硬度较大时，从进盐到清洗的时间都被缩短，虽然增加了用盐量，但盐液与树脂接触时间过短将会使再生不彻底（参见本章第二节），

反而会减少周期产水量，使得再生更频繁、运行时间更短。而对于硬度较小的原水来说，虽然同时延长了各程序的基本时间，但由于该系列产品的基本时间设计过短（基本时间最长为24分钟，从落床到清洗结束的整个再生周期的时间最多只有2小时），以致树脂层远未失效就频繁地再生，使得树脂利用率低，自耗水量大，实际的盐耗高，树脂易磨损，因而需加以改进。实际上当交换器内树脂的填装量一定时，不管原水硬度大小如何，其总的交换容量是一定的，即运行终点时树脂层的失效状态差不多，因此再生过程及再生用盐量应与原水硬度无关，只是周期产水量随着硬度增大而减少。由于交换器出力一定时，一个柱的周期产水量取决于另一柱从落床到清洗的总时间，而其中再生到清洗的量和时间应变化不大，因此对于不同的原水硬度，一般只需调整落床时间就可，即硬度小，落床时间长，产水多；硬度大，落床时间短，产水少，其它不必改变，这样不但再生程序更易控制，且调整操作很简单。

（三）交换器的设定

由上述可知，对用户来说，这类交换器的设定及调整，主要应根据交换器树脂的装填量和原水硬度计算出落床的时间，并加以设定（只要输入设定的数据即可）。其它如再生用盐量（即盐液流量计的浮球高度），再生、置换、清洗的时间等，可在交换器出厂时进行最佳再生效果的调试试验，并作初步设定，然后在使用现场再根据进水压力、用水量的稳定性等具体情况加以适当的调整。一般再生过程的时间设定为：再生（进盐）25～30分钟；置换30～35分钟；清洗15～20分钟。落床时间可按下面方法计算：

先根据树脂的填装量和原水硬度按8-41式计算出周期

产水量（Q），再根据交换器单位时间的运行出力（Q_d），算出周期产水时间。由于一个柱的产水时间就是另一柱从落床到清洗结束的总时间，因此落床时间即为总时间（$T_{总}$）减去进盐、置换、清洗的时间，即：

$$T_{总}=Q/Q_d;T_{落}=T_{总}-(T_{盐}+T_{置}+T_{洗}) \quad (8\text{-}43)$$

例 8-14　一台出力为 4 t/h 的 LDZN 双柱浮床式自控钠离子交换器，每个交换柱内各装 95 L 工作交换容量为 1 000 mol/m³的树脂，由于浮床的高速运行，故保护系数取 0.5，已设定再生过程的时间为：进盐 28 分钟；置换 35 分钟；清洗 17 分钟。如果进水平均硬度分别为 5.6 mmol/L 和 1.8 mmol/L，则落床的时间应各设定为多少？

解　（1）原水硬度为5.6 mmol/L时的落床时间：

$$Q=\frac{V_R E_c}{YD}=\frac{0.095\times 1\,000\times 0.5}{5.6}\approx 8.5\ \text{t}$$

$$T_{总}=Q/Q_d=8.5\div 4\approx 2.1\ \text{h}=126\ \text{min};$$

$$T_{落}=126-(28+35+17)=46\ \text{min}$$

（2）原水硬度为1.8 mmol/L时的落床时间：

$$Q=\frac{V_R E_c}{YD}=\frac{0.095\times 1\,000\times 0.5}{1.8}\approx 26.4\ \text{t}$$

$$T_{总}=Q/Q_d=26.4\div 4=6.6\ \text{h}=396\ \text{min};$$

$$T_{落}=396-(28+35+17)=316\ \text{min}$$

计算结果表明，当原水硬度不同时，落床的时间差别很大。因此，交换器的运行终点不能以同一数值的基本时间来设定。

（四）需注意的几个问题

1. 由于交换器再生时溶盐、清洗用水是本机软化出水，因此交换器出水必须有背压，若交换器后级无阻力的话，安

装时出水管口必须满足一定高度要求，并与大气连通，以保证再生、清洗的正常进行。

2. 若出水管上有阀门（此阀可不装），开机时应先开此阀门后开进水阀。软水箱一般不宜安装浮球阀，以免出水关闭后，系统压力增大而导致盐液管路和盐罐损坏。若需自动控制停开机，则应配用与交换器微机配套的水箱液位控制器。

3. 进水压力波动较大时，会对运行和再生清洗带来影响，所以应尽量维持较稳定的压力，一般应保持进水压力 0.15～0.3 MPa。

4. 应注意各工位的排废量大小在要求的范围内，否则也会影响再生效果。如进盐时，若排废量过大，会使盐液浓度过低，使再生不彻底；清洗时，若排废量过小，清洗水量不足，则清洗不彻底，出水质量受影响。

（六）浮床式全自动钠离子交换器的常见故障处理见表 8-8。

表 8-8　浮床式全自动钠离子交换器的常见故障处理

问　题	原　因	处 理 方 法
软水硬度超标	1. 原水硬度增高 2. 再生不完全 3. 再生时排废水量不合适	1. 调整（缩短）落床时间 2. 检查盐罐是否缺盐，盐阀功位是否对准标记 3. 调整排废水量至要求的量
软化水的氯根含量过高	1. 清洗不完全 2. 清洗时间过短	1. 检查排废水软管是否有折、堵现象，检查清洗时的排废水量是否符合要求，并加以调整 2. 适当延长清洗的时间

续表

问　题	原　因	处 理 方 法
软化水的氯根含量过高	3. 在进盐工位时停机而未关盐阀 4. 盐液管路的止回阀或电磁阀失灵或流量计渗漏	3. 切不可在再生工位时停机（必要时需关盐阀） 4. 检修或更换阀件、密封件等
再生工位时盐液流量计浮球不上升、不稳或升不到要求高度	1. 盐液太脏 2. 流量计堵塞 3. 盐阀功位不到位 4. 盐罐内有空气或盐罐和澄清罐内无水 5. 排废水管折死或堵塞 6. 过滤器堵塞	1. 冲洗盐罐，打开盐罐底部排污阀放水冲洗 2. 拆下接至旋转阀的进盐管，清洗疏通流量计 3. 调整盐阀功位，使之对准标记 4. 盐罐加盐后应进行注水排气 5. 取直、疏通或更换排废水管 6. 清洗过滤器或更换滤芯
旋转阀、盐阀、传动轴漏水	密封圈漏水或损坏	更换密封圈（安装盐阀时应注意传动轴及阀芯的对位标记要对齐）
落床工位时有大量排废液	旋转阀阀芯有异物卡住，使得阀内串水	拆下阀芯清洗，清除阀内异物（因旋转阀和盐阀的严密性和对位要求严格，故最好请厂家维修）
电磁阀关、开不灵	1. 阀内进出水小孔有异物堵塞 2. 密封圈破损或线圈损坏	1. 清除堵塞物（注意电磁阀线圈内不能进水） 2. 更换电磁阀内的膜片或线圈

其他故障如微机损坏等，需通知生产厂家前来维修。由于浮床式自控钠离子交换器的操作因定时控制器的不同而有

所区别，使用时应根据产品说明书和厂方调试人员的指导进行操作。

第九节　水的离子交换除盐处理

当水中含盐量较大，或锅炉对水质要求较高，采用Na离子交换或H-Na离子交换法仍不能满足锅炉对给水水质的要求时，可采用化学除盐。它是用H型阳离子交换剂将水中各种阳离子都交换成H^+，用OH型阴离子交换剂将水中各种阴离子都交换成OH^-，经这样两种交换处理后，水中的各种盐类几乎都可被除尽，所以称为水的离子交换除盐处理或化学除盐处理。

化学除盐处理系统中，最简单的是一级复床系统，如图8-32所示。其中将H型和OH型交换剂分别装在两个交换器中的形式称为复床。

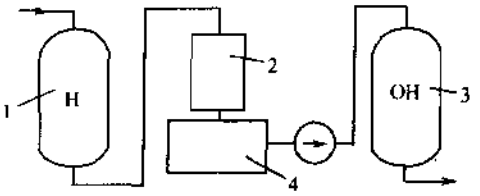


图8-32　一级复床除盐系统

1-强酸性H型交换器　2—除碳器

3—强碱性OH型交换器　4-中间水箱

一、离子交换除盐原理

当水通过强酸性H型离子交换树脂时，水中的各种阳离

子被树脂中的 H^+ 交换后留在树脂上，而 H^+ 则到了水中，其交换反应可用下式综合表示：

$$R(SO_3H)_2 + \begin{matrix}Ca\\Mg\\Na_2\end{matrix}\Bigg\}\begin{matrix}(HCO_3)_2\\SO_4\\Cl_2\end{matrix} \rightarrow R(SO_3)_2\begin{cases}Ca\\Mg\\Na_2\end{cases} + H_2\begin{cases}(HCO_3)_2\\SO_4\\Cl_2\end{cases} \tag{8-44}$$

由上述反应可知，H 型离子交换器（也称阳床）的出水呈酸性，其中含有和进水中阴离子相应的 H_2SO_4 和 HCl 等强酸，以及 H_2CO_3 和 H_2SiO_3 等弱酸。通常 H_2CO_3 在酸性水中成为 CO_2，经除碳器除去（其残留量可达 5 mg/L 以下），然后再进入强碱性 OH 型离子交换器（也称阴床）。这时水中各种阴离子被 OH 型树脂交换吸着，树脂上的 OH^- 则被置换到水中，并与水中的 H^+ 结合成 H_2O，其交换反应可用下式综合表示：

$$R(\equiv NOH)_2 + H_2\begin{cases}(HCO_3)_2\\SO_4\\Cl_2\\(HSiO_3)_2\end{cases} \rightarrow R(\equiv N)_2\begin{cases}(HCO_3)_2\\SO_4\\Cl_2\\(HSiO_3)_2\end{cases} + 2H_2O \tag{8-45}$$

在这种除盐系统中，如不设置除碳器，水中的 H_2CO_3 就会由阴离子交换树脂吸着，不仅需多用部分阴树脂，而且再生时还要多消耗再生剂。

通过一级复床处理后的除盐水，不仅硬度被全部除去，电导率可达 5 μS/cm 以下，而且二氧化硅（SiO_2）也可达 0.1 mg/L 以下。

二、一级复床的运行

在一级复床系统中，阳床和阴床失效后，其再生操作方

法与钠离子交换器的再生基本相同，只是再生剂一般阳离子交换树脂用HCl；阴离子交换树脂用NaOH。下面主要分述一级复床运行时终点的控制。

（一）强酸性H型离子交换器（阳床）的运行控制

由阳离子交换树脂对离子的选择性顺序（参见本章第一节）可知，当含有Ca^{2+}、Mg^{2+}、Na^{+}等离子的水通过阳床时，H离子交换树脂将首先交换吸着Ca^{2+}，其次是Mg^{2+}，而后才交换吸着Na^{+}，且进水中的Ca^{2+}、Mg^{2+}还会把已被树脂吸着的Na^{+}置换下来，故当树脂失效时，出水中首先出现的阳离子就是Na^{+}（称为漏钠）。所以，为了除去原水中所有的阳离子，阳床必须在出现漏Na^{+}现象时，即停止运行，进行再生。

经强酸性H离子交换处理后，水质的变化为：硬度被彻底除去，且水中所有的阳离子几乎都被置换成H^{+}，故出水呈酸性。在正常运行时，阳床出水的酸度大小与进水的含盐量有关，一般原水的含盐量越高，阳床出水的酸度就越大。如果进水的含盐量稳定，则出水的酸度也将保持平稳，直到阳床开始漏钠，出水酸度随之下降。因此，通常应以测定出水的Na^{+}含量来控制阳床运行的终点，一般一级复床除盐运行终点宜控制Na^{+}＜100～300 μg/L。有的除盐处理中，用电导法来监督阳床的出水水质，但实际上用电导法与用pH值控制一样，都只能在原水水质稳定的情况下，才能起到监控作用。因为当原水中强酸阴离子量改变时，不但会影响出水的pH值，而且也将显著影响出水的电导率。

强酸性H型树脂在应用中，往往会因水中有氧化剂（如游离余氯）和重金属离子（如Fe^{3+}）等而引起变质及污染。实践证明，当进水中含有0.5 mg/LCl_2时，只要运行4～6个月，树脂就显著变质，其表现为：颜色变淡、体积变大、体积交

换容量降低，但质量交换容量变化不大。当原水中 Fe^{3+} 含量较高或离子交换系统及管路的防腐措施不良时，易引起树脂“中毒”，使工作交换容量急剧下降。这时即使采用 10%HCl 进行处理，也只能得到暂时好转，运行几个周期后，交换容量又会急剧降低。因此，采用强酸性阳离子交换树脂的阳床，应特别注意设备及管路系统必须有良好的防腐措施。

（二）强碱性 OH 型离子交换器（阴床）的运行控制

由阴离子交换树脂对离子的选择性顺序可知，强碱性 OH 型离子交换剂对强酸阴离子的吸着能力很强，对弱酸阴离子（如 HCO_3^-）的吸着能力则较小，而对 $HSiO_3^-$ 的吸着能力最差，尤其当水中有大量 OH^- 存在时，除硅的作用往往不完全。因此在一级复床系统中，强碱性 OH 型阴离子交换器通常布置在强酸性 H 型阳离子交换器及除碳器的后面，这不仅是因为除去了 HCO_3^- 后，可减少阴床的负担，而且进水中的 H^+ 可立即中和阴离子交换所产生的 OH^-，有利于除硅。

当阴床正常运行时，一般出水的 pH 值大都在 7～9 之间，电导率为 0.5～5 μS/cm，含硅量以 SiO_2 计一般＜50 μg/L，运行终点一般控制 SiO_2＜100 μg /L。

在一级复床运行中，当阴床与阳床同时失效时，一般阴床出水 pH 值变化不大，电导率和含硅量则都将很快上升。在实际工作中有时阴床和阳床并不同时失效，如当阴床失效，而阳床尚未失效时，则 pH 值将下降（有时甚至呈酸性），硅含量上升，而电导率则常常出现先略微下降尔后很快上升的情况；反之，如阴床尚未失效，阳床已经失效，则出水的 pH 值、电导率和 Na^+ 含量都将上升，同时由于阴床中 NaOH 含量增加，影响交换剂除硅效果，以致出水中的硅含量也会上升。所以，阳床和阴床应分别进行监督，并在失效时及时进行再生。

在离子交换除盐系统中，如果水的流速过慢（约小于2 m/h），则会发生出水水质下降、电导率增大的现象。如交换器停用后再开始运行，则其出水水质就会更坏。这时，一般用快速水稍加冲洗就可正常，或者将出水返回阳床进口，进行再次交换处理。

第十节　水处理系统的防腐

在水处理系统中，酸和酸性水以及其它侵蚀性介质对水处理设备和管道的腐蚀是相当严重的。因此，为了保证水处理系统的安全运行，作好水处理系统的防腐工作是很重要的。

在我国水处理设备的定型产品中，除盐系统的阴、阳离子交换器本体、管道、阀门、贮酸箱、计量箱，以及压力式盐溶解箱等大都采用橡胶衬里进行防腐。钠离子交换器的本体有的采用橡胶衬里或涂刷环氧树脂来防腐，也有的（如全自动软水器的交换柱）采用不锈钢或玻璃钢材料来制造。交换器内部的进、出水装置及逆流再生设备的中排装置等，通常采用聚氯乙烯塑料或不锈钢制造，也有的用碳钢制造，以衬胶防腐蚀。

在再生系统中，输送盐酸、碱、食盐溶液的管道和喷射器等常用碳钢制造，内部衬胶来防腐，也有的用质量好的工程塑料制造来防腐。由于水与浓硫酸混合时要发热，故稀释硫酸的喷射器，不宜用上述材料，可用耐酸的陶瓷或玻璃钢制作。食盐溶解槽有的用硬聚氯乙烯塑料制作，有的用钢筋水泥整体浇制。由于Cl^-对普通不锈钢有腐蚀作用，故酸系统和食盐溶解槽一般不宜用不锈钢材料制作。

除碳器、混凝剂溶解槽等，常用碳钢衬胶结构或用硬聚

氯乙烯塑料制作。除碳器下面的中间水箱常采用衬玻璃钢或衬软质聚氯乙烯来防腐。给水箱如用钢板制作，也必须进行防腐处理，一般可在内部涂刷环氧树脂或衬玻璃钢，但如有凝结水回收且温度很高时，应注意防腐材料的耐热性。

地沟有的用衬软聚氯乙烯塑料，有的涂沥青漆，有的衬环氧玻璃钢来防腐。

下面对各种防腐材料的使用条件，简单地加以介绍。

一、橡胶衬里

橡胶分天然橡胶和合成橡胶两大类，水处理设备衬胶所用的一般是天然橡胶。衬胶就是把橡胶板按一定的工艺要求敷设在水处理设备和管道的内壁上，以隔绝侵蚀性介质对金属表面的接触，使金属免受腐蚀。

橡胶衬里长期使用的温度适用范围与所采用的橡胶种类有关。一般硬橡胶衬里的使用温度为0～65℃，软橡胶、半硬橡胶及软硬橡胶复合衬里的使用温度为－25～75℃。温度越高，衬胶的使用年限越短。橡胶衬里的使用年限一般可达10年左右。橡胶衬里的使用压力一般为≤0.6 MPa，真空≤80 kPa。

橡胶衬里所用的胶片应符合下列质量要求：

1. 胶片应柔软光滑，表面平整，无孔洞、刀伤等缺陷。用电火花检查器检查无漏电现象，并不得有深度在0.5 mm以上的裂纹、坑洼等。

2. 胶片断面无硫磺分布不均匀现象。

3. 胶片表面和断面仅允许有直径小于2 mm的气泡，2～5 mm直径的气泡每平方米不得多于5处。

4. 胶片厚薄应均匀，其误差不应超过规定的标准值。

橡胶衬里完成后应对衬胶质量进行检查，要求如下：

1. 橡胶与金属表面应粘贴牢固，无空气泡，无脱开和裂缝现象。用电火花检查器检查无漏电现象。

2. 衬里表面不允许有深度超过0.5 mm以上的外伤和夹杂物。

3. 不承压的管件，允许有不破的凸起气泡，但每个凸起气泡的面积不得大于1 cm^2，高度不得大于3 mm，脱开总面积不得大于管件总面积的2%。

4. 法兰边缘胶板的脱开不多于2处，总面积不大于衬里总面积2%。

二、防腐涂料

用于钢制钠离子交换器的防腐涂料有过氯乙烯漆、防锈漆和环氧树脂等，其中防锈漆一般用来作底漆。目前使用较多的是环氧树脂涂料，它是由环氧树脂、有机溶剂、增韧剂、填料等配制而成，使用时再加入一定量的固化剂。常用的固化剂有冷固型固化剂（常温下就能固化）和热固型固化剂（需在较高温度下进行固化）。

防腐涂料在涂刷前应先将金属表面的焊瘤、锈蚀等铲除打磨干净，然后均匀地涂刷。涂层必须完整、细密、均匀，不应有流淌、龟裂或脱落现象。涂料与底漆应能牢固结合。涂刷层数和厚度应符合设计要求，一般至少涂刷2～3层，后一层须等前一层干燥后才可涂刷。

环氧树脂涂料的最高使用温度为90℃左右。其优点为：耐腐蚀性比一般的防腐漆好，特别是耐碱性较好；有较强的耐磨性；对金属和非金属（除聚氯乙烯和聚乙烯等外）有极好的附着力；涂层有良好的弹性和硬度，收缩率小。若在其中加入适量的呋喃树脂，还可以提高其使用温度。

三、玻璃钢

用玻璃纤维增强的塑料俗称玻璃钢，它是用合成树脂作粘结材料，以玻璃纤维及其制品（如玻璃布等）为增强材料，按照各种成型方法制成。

水处理设备的玻璃钢衬里常用的是环氧玻璃钢，就是把环氧树脂涂料配好以后，在设备内壁涂一层涂料，铺一层玻璃布，这样连续铺涂数层干燥后而成。

环氧玻璃钢的最高使用温度应小于90℃，其优点为：机械强度高，收缩率小，耐腐蚀性强，粘结力强。缺点是：成本较高，耐温性较差。

四、塑料

（一）硬聚氯乙烯塑料

硬聚氯乙烯塑料是目前水处理设备中应用最广泛的一种塑料，它可在真空度较高的条件下使用。一般使用温度为－10～50℃。

硬聚氯乙烯设备及管道如安装在室外，应采取防止阳光直接照射的措施，尤其在炎热的夏天。必要时，可在外层涂反光性较强的涂料（如银粉漆、过氯乙烯磁漆等），以延长其使用寿命。

硬聚氯乙烯塑料的优点是：耐腐蚀性能良好，除了强氧化剂（如浓硝酸、发烟硫酸等）外，能耐大部分的酸、碱、盐类溶液的腐蚀；有一定的机械强度，以及加工成型方便，焊接性能良好等。

（二）软聚氯乙烯塑料

软聚氯乙烯塑料具有较好的耐热性、耐冲击性、一定的机械强度及良好的弹性、施工方便等优点。缺点是：容易老化，故不宜用于直接受阳光照射的场所。目前在除盐系统中，

多用在地沟衬里，以防腐蚀。

（三）工程塑料

工程塑料一般是指具有某些金属性能，能承受一定的外力作用，并有良好的机械性能，不易变形，而且在高、低温下仍能保持其优良性能的塑料。工程塑料的优点很多，如具有良好的抗腐蚀性、耐磨性、润滑性和柔曲性，工作温度范围较宽等。因此，近年来应用广泛，在水处理设备和系统中应用发展也很快，常用的有ABS、PVC等工程塑料。

五、不锈钢

不锈钢一般可分为两大类：一类是铬钢，一般在空气中能耐腐蚀，常用的有：1Cr13、2Cr13、3Cr13、4Cr13等；另一类是铬镍钢，可在强腐蚀性介质中不受腐蚀，常用的有：1Cr18Ni9、1Cr18Ni9Ti、和0Cr18Ni12Mo2Ti或0Cr18Ni12Mo3Ti等，它们都是奥氏体钢，是非磁性材料。在水处理设备中采用的不锈钢通常为铬镍钢，

（一）铬钢

铬钢在各种浓度的硝酸中、在浓硫酸中、在过氧化氢及其它氧化性介质中，都是十分稳定的。但在盐酸、稀硫酸、氯化物水溶液中却不耐腐蚀，也不能耐沸腾温度下的磷酸及高浓度磷酸的腐蚀。

铬钢在碱溶液中，只有当温度不高时才能耐腐蚀。亚硫酸能破坏铬钢。

（二）铬镍钢

一般铬镍钢在浓度≤95%的硝酸中，当温度低于70℃时是稳定的：在磷酸中，只有当温度低于100℃，且浓度小于60%时才能耐腐蚀；而在盐酸和硫酸中则不耐腐蚀。在苛性碱中，除熔融状态外，一般都是稳定的。在碱金属及碱土金

属的氯化物溶液中，即使在沸腾状态下，也是稳定的。有机酸在室温时对铬镍钢不起作用；在其它有机介质中，铬镍钢大都是稳定的。

含钼成分的铬镍钢，如 Cr18Ni12Mo2Ti 和 Cr18Ni12Mo3Ti，在浓度小于50%的硝酸中、浓度小于50%的硫酸中、浓度小于20%的盐酸中（室温）及苛性碱中，耐腐蚀性均高，并能有效地抑制 Cl^- 的点蚀。

由于不锈钢在不同条件下，对酸碱及氯化物的耐腐蚀性能不一样，故在水处理设备和系统中，选用不锈钢作为防腐材料时，要慎重考虑介质对其的影响。

第九章　锅炉化学清洗

第一节　锅炉清洗的条件及机理

一、锅炉除垢的重要性

生产实践证明，锅炉的给水水质不良，就会造成锅炉的受热面上结垢和腐蚀，从而影响锅炉的安全、经济运行，降低锅炉使用寿命。在低压锅炉水处理中，有的采用锅内水处理方法，有的采用锅外水处理方法，处理方法有很多种，各有自己的特点。但是无论采用哪种方法，尚难绝对防止结生水垢，特别是水质硬度较高的地区，或水处理方法选择不当时，更为严重。水垢积累到一定厚度时，就会危及锅炉的安全运行，使锅炉的热效率降低。新建锅炉由于在制造过程中形成的氧化皮、焊渣等和在贮运安装过程中生成的腐蚀产物，以及锅炉出厂时涂覆的防护剂(如油类物质等)、各种附着物、杂质等也需要进行清除和清洗。实践证明，新建锅炉如果启动前不进行化学清洗便投入运行会产生以下几种危害：

1. 直接妨碍炉管管壁的传热性能或者导致水垢的产生，而使炉管金属过热和损坏。

2. 促使锅炉在运行中发生沉积物下腐蚀，以致使炉管变形变薄，穿孔而引起爆管。

3. 炉管堵塞或者破坏正常的汽水流动工况。

4. 使锅内的水质指标长期不合格，以致蒸汽品质不良，危害锅炉的正常运行。

因此新建锅炉运行前的化学清洗，不仅有利于锅炉的安全经济运行，而且还因为它能改善锅炉运行时期的水汽质量，使之较快达到标准，从而大大缩短新锅炉启动到正常运行的时间。新建锅炉清洗的重要性还在于清洗时形成的钝化膜可以减缓腐蚀。

综上所述，搞好新建锅炉与运行锅炉的化学清洗，对保证锅炉安全运行和节约能源是非常必要的。

但必须指出锅炉水处理是保证锅炉安全经济运行的重要措施，必须坚持以防垢为主，不能以化学清洗代替正常的锅炉水处理工作。虽然目前的化学清洗技术日趋完善，缓蚀剂的缓蚀效率能达99%以上，但还不足以完全防止对锅炉的腐蚀。因而，对于锅炉不能频繁地进行化学清洗，低压锅炉化学清洗规则规定，每台锅炉酸洗时间间隔不宜少于二年。

二、锅炉化学清洗的条件

（一）新建锅炉运行前必须进行化学清洗，并作预膜处理（碱洗、酸洗）。

（二）运行锅炉符合下列条件之一时，方可进行酸洗。

1. 锅炉受热面被水垢覆盖80%以上，并且平均水垢厚度达到或超过下列数值：

对于无过热器的锅炉：1 mm；

对于有过热器的锅炉：0.5 mm；

对于热水锅炉：　　1 mm。

2. 锅炉受热面有明显的油污或铁锈。

三、化学清洗的定义及机理

（一）化学清洗：是指对锅炉系统中的污垢，由投加化学药剂，通过化学反应与物理作用进行清洗的过程称为化学清洗。主要包括酸洗与碱洗。对于锅炉设备而言，它主要指的

是用酸剂作为介质的化学清洗。

其除垢机理如下：

1. 溶解作用

盐酸容易与碳酸盐水垢发生化学反应，生成易溶的氯化物，使这类水垢溶解。其反应如下：

$$CaCO_3+2HCl\rightarrow CaCl_2+CO_2\uparrow+H_2O$$

$$Mg(OH)_2+2HCl\rightarrow MgCl_2+2H_2O$$

2. 剥离作用

盐酸能溶解金属表面的氧化物，从而破坏金属与水垢之间的结合。结果就容易使附着在金属氧化物上面的水垢剥离而脱落下来。其反应如下：

$$FeO+2HCl\rightarrow FeCl_2+H_2O$$

$$Fe_2O_3+6HCl\rightarrow 2FeCl_3+3H_2O$$

$$Fe_3O_4+8HCl\rightarrow 2FeCl_3+FeCl_2+4H_2O$$

3. 气掀作用

盐酸与碳酸盐水垢作用所产生的大量二氧化碳，在逸出过程中，对于难溶解或溶解速度较慢的垢层，具有一定的掀动力，使之从管壁上脱落下来。水垢中碳酸盐成分愈多，在酸洗时这种气掀作用就愈强烈。

4. 疏松作用

对于含有硅酸盐的混合水垢，虽然它们不能与盐酸反应而溶解，但当掺杂在水垢中的碳酸盐和铁的氧化物溶解在盐酸溶液中后，残留的水垢就会变得疏松，在流动酸洗情况下，它们很容易被冲刷下来。

盐酸在其化学反应过程中，逸出的氯气能强烈刺激人体上呼吸道，影响人体健康、污染周围环境和金属。

（二）碱洗：是用来除去锅内的油垢，垢层表面的油污及

一些碱性沉积物的脱脂处理。用时能使部分水垢疏松或转型，并且可以改善被清洗表面的润湿性，它通常采用常压加热的条件下，或动态循环与浸泡相结合的方式进行。

（三）碱煮：包括两个方面的内容：一是新建炉的清洗；另一个是运行锅炉中对酸难溶水垢清洗的中间过程，由于难溶水垢在盐酸、硝酸等酸介质中的溶解度很小，属难溶的物质必须使之转化为在酸介质中可溶解的化合物，这一过程称之为转型，在化学清洗中对类如沉积上述水垢的锅炉系统，一般采用投加 0.5%～1%的 Na_2CO_3，0.5%Na_3PO_4 和其它助剂，并点火升压进行碱煮。其压力一般控制在工作压力的50%～70%，但不需要循环。在高温高压下使硫酸盐水垢转化为碳酸盐水垢，其反应式为：

$$CaSO_4(固)+Na_2CO_3=CaCO_3\downarrow+Na_2SO_4$$

从而可使之成为酸可溶的水垢，这一过程称为碱煮。钝化过程中也要加入一定量的 Na_3PO_4、Na_2CO_3 和 NaOH 用于成膜防腐、钝化，同时也能消除酸洗未掉的残留水垢。在钝化过程中用的碱性药剂、温度、压力与碱煮很类同，所以有些书中也称这一钝化过程为碱煮，但其目的、介质不完全相同，时间也不相同。

第二节　低压锅炉化学清洗常用药剂

锅炉的化学清洗，就是用某些化学药剂所组成的清洗介质，清除锅炉水汽系统的各种沉积物，并使金属表面上形成良好的防腐保护膜（或称钝化膜）。锅炉的化学清洗一般包括碱洗（碱煮）、酸洗、漂洗和钝化等几个工艺过程。每个工艺过程可采用的药品有多种，所以化学清洗时所用的药品种类

较多。其中以酸洗工艺过程中所用药品的选择和使用最为重要。

一、清洗剂

用来进行酸洗的常用清洗剂可分成有机酸、无机酸和金属络合剂等，选用时应考虑以下几个问题：去除沉积物（或新设备内的附着物）的效果如何，对金属材料的腐蚀怎样，是否经济，使用是否方便，是否容易获得以及对环境保护是否有利等（化学反应时是否有毒物产生，与投加的缓蚀剂是否易溶）。此外，还应考虑废液的排放和处理等问题。

（一）无机酸

适用于锅炉化学清洗的无机酸为盐酸、氢氟酸和硝酸等。

1. 盐酸（HCl）。长期实践使人们认识到，盐酸是一种较好的清洗剂，它大体上可满足上述几方面的要求。其主要优点是：清洗能力很强，添加适当的缓蚀剂，就可使它对锅炉金属的腐蚀控制到很小的程度；价格较便宜；容易解决货源；输送简便；清洗操作容易掌握。

盐酸作为清洗剂的主要成份虽然有许多优点，但也有其局限性，盐酸不能用来清洗由奥氏体钢制造的设备（例如亚临界压和超临界压锅炉的某些部件），因为氯离子能促使奥氏体钢发生应力腐蚀；此外，对于以硅酸盐为主要成份的水垢，用盐酸清洗时，几乎不溶，其效果很差。此时，在清洗液中，往往需要补加氟化物等药剂。同时，盐酸还是蒸汽压较高的挥发性酸类，在高温酸洗时，不易控制。当温度超过60℃时，即大量挥发造成难以抑制的“气蚀”，这是值得注意的。所以用盐酸来清洗设备时，温度不宜超过60℃。

2. 氢氟酸（HF）。氢氟酸是近年来才用于锅炉化学清洗的一种清洗剂。氢氟酸溶解铁的氧化物的速度很快，溶解以

硅化合物为主要成分的水垢的能力很强，即使在较低的浓度（例如1%）和较低的温度（例如30℃）下，它也有较好的溶解能力，所以是一种很好的清洗剂。

用氢氟酸清洗时，通常是将清洗液一次流过清洗的设备，无需像用盐酸清洗时那样，要将清洗液在清洗系统中反复循环流动，所以清洗液与金属表面的接触时间很短，加上酸液的浓度小、温度较低，而且添加了适当的缓蚀剂，所以对金属的腐蚀较轻。如添加的缓蚀剂恰当，清洗时，对某些钢材的腐蚀速度可小于 $1\ g/m^2 \cdot h$。

氢氟酸可用于清洗由奥氏体钢等多种钢材制作的锅炉部件，而且由于它对金属的腐蚀性极小，所以清洗时可不必拆卸锅炉水汽系统中的阀门等附件，这样，清洗时的临时装置也就很简单。

此外，采用氢氟酸清洗锅炉时，还有水和药品消耗量少等优点。用氢氟酸清洗锅炉后的废液，经过简单的处理即可成为无毒、无侵蚀性的液体而排放。具体办法通常为先将清洗废液汇集起来，用石灰乳处理，然后排放。石灰乳处理可使废液中的 Fe^{3+} 和 F^- 以氢氧化铁和莹石的形式沉淀出来，其反应如下：

$$Fe^{3+}+3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3 \downarrow$$

$$2F^-+Ca^{2+} \rightarrow CaF_2 \downarrow$$

（莹石）

一般情况下氢氟酸不单独用作锅炉的清洗剂，它可与有机酸组成复合清洗剂，例如，有的电厂曾采用1%氢氟酸与0.3%甲酸清洗新建锅炉，还有用2%氢氟酸与0.6%甲酸清洗运行后的锅炉，都获得良好的效果。

氢氟酸主要缺点是对人体，特别是对骨质的危害较大，操

作时要采取严格的防护措施。这种酸洗方法的成本也较高。

3. 硝酸（HNO_3）。硝酸是氧化性酸，浓硝酸具有强氧化性，在常温下，对钢材具有较强的腐蚀性。一般硝酸或硝酸与氢氟酸的混合酸适用于金属表面的化学处理，尤其是用于不锈钢的清洗。这种酸也可用于清洗热交换器、冷却器等合金钢的设备和一些具有碳钢和不锈钢组合器件的设备。它的优点是：溶解度大，溶垢能力强，反应速度快，一般不会造成氢脆现象。其最大的缺点：是浓硝酸对人体危害较大，反应过程中放出的气体一氧化氮、二氧化氮恶化环境，给操作带来很大不便。在使用过程中，必须做好劳动安全保护工作。

4. 混合酸。对于硅酸盐水垢的清洗，可采用盐酸一氢氟酸的混合酸做清洗剂。氢氟酸浓度可控制在1.0%左右，也可添加0.8%左右的氟化物来代替氢氟酸。氟化钠在盐酸溶液中的溶解度见表9-1。

表9-1　　氟化钠在HCl溶液中溶解度

溶解度（%）　温度（℃） 盐酸浓度（%）	20	40	60	80
5	9.50	10.55	12.0	12.95
10	14.50	16.0	16.0	20.0
15	18.0	21.0	25.0	28.0

（二）有机酸

目前已用于锅炉化学清洗的有机酸有：柠檬酸、羟基乙酸、甲酸、酒石酸、顺丁烯二酸、邻苯二甲酸以及乙二胺四乙酸（EDTA）、氨基磺酸等。

用这些有机酸作清洗剂不仅是利用它们的酸性来溶解附着物，而且主要是利用它们有能与铁离子生成络合离子的性能。因此，用有机酸清洗有许多优点，首先，它们不会使清洗液中出现大量沉渣或悬浮物以至堵塞管道，这对于结构复杂和系统很复杂的高参数、大容量机组是非常有利的；此外，这些有机酸能用来清洗奥氏体钢或其它特种合金刚制成的锅炉设备。还有，当锅炉的炉前系统的构造比较复杂时，清洗后要将废液完全排干是有困难的，如用有机酸清洗时，危险性较小。因为残留在废液中的有机酸在高温下会分解成二氧化碳和水，有利于环保。

1. 柠檬酸。柠檬酸是目前化学清洗中用得较广的有机酸，它是一种白色结晶体，分子式为 $H_3C_6H_5O_7$，在水溶液中它是一种三价酸。

因为柠檬酸本身与 Fe_3O_4 的反应较缓慢，与 Fe_2O_3 反应所生成的柠檬酸铁的溶解度较小，易产生沉淀：

$$Fe_2O_3+2H_3C_6H_5O_7\rightarrow 2FeC_6H_5O_7\downarrow+3H_2O$$

所以在用柠檬酸作清洗剂时，要在清洗液中加氨，将溶液的 pH 调至 3.5～4。因为，在这样的条件下，清洗溶液的主要成分是柠檬酸单铵，在这种溶液中铁离子会生成易溶的络合物，故有很好的清洗效果。清洗时总的化学反应为：

$$Fe_3O_4+3NH_4H_2C_6H_5O_7\rightarrow NH_4FeC_6H_5O_7+$$
$$2NH_4(FeC_6H_5O_7OH)+2H_2O$$

由于 Fe^{3+} 形成络合离子，使水中呈游离状态的 Fe^{3+} 减少了，所以还能减轻其对金属的腐蚀性。

实践经验证明，用柠檬酸作为清洗剂时，应保证以下条件：柠檬酸的浓度不能小于 1%（最好不小于 2%），温度不能低于80℃，pH 不能大于 4.5，Fe^{3+} 浓度不能大于 0.5%；否

则，容易产生柠檬酸铁的沉淀。在清洗过程结束后，不能将清洗液直接排放，只能用热水将其顶排放掉，因为在清洗废液中有许多胶态柠檬酸铁铵的络合物，如将废液直接排放，它们有些附着在金属的表面上，经过干燥或焙烤，形成很难冲洗掉的膜态物质。

用柠檬酸或其它有机酸作为清洗剂虽然有许多优点，但也有一些缺点：清除附着物的能力比盐酸小，而且有机酸（除 EDTA 外）只能清除铁垢和铁锈，不能清除铜垢、钙镁水垢和硅酸盐水垢等，清洗时要求温度较高和流速较大，而且价格昂贵。所以通常在不宜使用盐酸的情况下，才使用柠檬酸或其它有机酸。

2. 乙二胺四乙酸（EDTA）。近年来，乙二胺四乙酸及其铵盐也被用作锅炉的清洗剂。这类清洗剂，除具有一般有机酸清洗药剂的优点外，还有对于氧化铁和铜垢类沉积物以及钙、镁垢类都有较强的清除能力（但是对含硅量很高的水垢不宜采用 EDTA），而且对金属的腐蚀性极小（这类清洗液的浓度较低、清洗时间较短，且添加有适当的缓蚀剂）；清洗后，金属表面能生成良好的防腐保护膜，无需另行钝化处理；此外，清洗时的临时装置较简单，清洗后的废液或者可直接用于其它目的，或者可以从中提取纯净 EDTA，提取后只要用水稀释就可直接排放。但目前，这类清洗剂的价格较贵。

二、添加剂

有时因锅内沉积物中有一些酸液不易溶解的物质，单加某种清洗剂的清洗效果往往不好；也有因某些原因而会引起金属腐蚀的情况。这些情况，可以用在清洗液中添加某些适当药剂的方法，加以解决，这些药剂统称为添加剂。添加剂按其作用的不同，可分为以下三类。

（一）防止氧化性离子对钢铁腐蚀的添加剂。酸洗时氧化性离子 Fe^{3+}、Cu^{2+}，能按以下反应使钢铁遭到腐蚀：

$$Fe+2Fe^{3+}\rightarrow 3Fe^{2+}$$

$$Fe+Cu^{2+}\rightarrow Fe^{2+}+Cu$$

从反应可知，当 Cu^{2+} 含量较多时，铜会在钢铁表面析出，使钢铁表面上镀有金属铜。这样，由于两种不同金属在溶液中紧密接触，更易形成腐蚀电池，电极电位较低的金属铁就会遭到腐蚀。氧化性离子 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 含量过多时，钢铁的腐蚀就显著，严重的还会使钢铁表面粗糙，甚至造成点蚀。

所以，在酸洗时应监督这些氧化性离子的含量，为此有人建议使清洗液中的 $Fe^{3+}+2Cu^{2+}<1\ 000\ mg/L$。当氧化性离子含量较多时，可以用适当的添加剂或更换新的清洗液来防止其腐蚀。现将常用的添加剂分述如下：

1. 当清洗液中 Fe^{3+} 较多时，可往清洗液中添加还原剂，使 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+}。例如在盐酸清洗液中添加氯化亚锡，使清洗液中氯化亚锡的浓度为 0.1%～0.2%。在有机酸清洗液中可加联胺、草酸等作为还原剂。

$$2FeCl_3+SnCl_2\rightarrow 2FeCl_2+SnCl_4$$

2. 当清洗液中 Cu^{2+} 较多时，可往清洗液中添加铜离子络合剂（也称隐蔽剂），例如硫脲。清洗液中硫脲的浓度，应为 0.2%～1%。硫脲和铜离子的反应如下：

$$Cu^{2+}+2(NH_2)_2CS\rightarrow \left\{ S=C\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}Cu\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}C=S \right\}^{2+}$$

（二）促进沉积物溶解的添加剂。硅酸盐水垢、铜垢在酸洗中不易溶，氧化铁在酸液中的溶解速度也不快，所以在清

洗溶液中加适当的添加剂是有益的。

为了酸洗时加速氧化铁的溶解，不论是用盐酸或者有机酸作清洗剂，在酸液中添加氟化物都能得到比较好的效果。这是因为氟化物和 Fe^{3-} 有络合作用，可使酸液中游离 Fe^{3+} 浓度保持很小，这就使酸洗液与氧化铁的反应更容易进行。一般加入氟化氢铵，其量按清洗液的 0.2%～0.3%加入。

在用盐酸清洗运行后的锅炉时，如有硅酸盐水垢，因盐酸不易与它起作用，所以有必要在盐酸溶液中加入氟化钠或氟化铵（一般加入量为清洗液的 0.5%～2%）作为助洗剂。氟化物在盐酸中生成氢氟酸，氢氟酸能促进硅化合物的溶解。

（三）表面活性剂。表面活性剂又称界面活性剂，它是一类物质的总称。当这类物质加到水中时，其加入量很少就能显著改变水的表面张力。表面活性剂的分子常由性能不同的两个部分组成，一部分具有亲合水的性能称为亲水性，另一部分具有排斥水的性能称为憎水性。由于表面活性剂具有这样的特殊结构，所以当加至水溶液中时，会起到使某些物质润湿、某些物质在水中发生乳化和促使某些溶质在水中分解等作用。表面活性剂有很多种，但按其分子组成的不同，可分为三类：

1. 阳离子型。这类表面活性剂，在水中能生成憎水性的阳离子。这类表面活性剂，由于价格较高，一般不用作洗涤剂、润湿剂、乳化剂，面通常用作消毒剂（因其具有杀菌能力）等，所以锅炉化学清洗中，一般不用这类表面活性剂。

2. 阴离子型。这类表面活性剂在水中能生成亲水性的阴离子。例如烷基磺酸钠和肥皂，就是此类表面活性剂。

3. 非离子型。这类活性剂在水中不生成离子。分子中的

亲水部分大都为羟基或聚氧乙烯基等。例如，商品名为“平平加”之类物质即属此类表面活性剂。

当锅炉进行化学清洗时，后两类表面活性剂可以加在酸洗时的清洗液中，也可和缓蚀剂配制成混合缓蚀剂，也可单独使用。

锅炉进行化学清洗时，应用表面活性剂的目的有以下三种：

作为洗涤剂。在酸洗前先用表面活性剂洗净锅内的油污等，以利于下一步化学清洗；常用于这一目的的药剂为合成洗涤剂，如 401 和 601 洗净剂等。一般将它们与氢氧化钠、磷酸三钠和磷酸氢二钠等具有去污能力的药品混合使用。

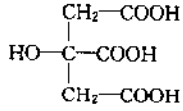
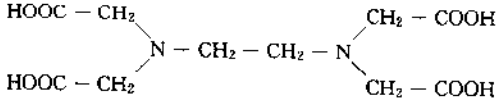
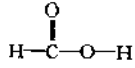
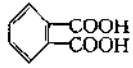
作为润湿剂。这是在酸洗时作为添加剂加在清洗液中。此时，由于它能显著地降低水的表面张力，使清洗液容易在金属或沉积物表面上展开，有利清洗。适用于这一目的的表面活性剂，有平平加—20 等多种。

作为乳化剂。当选用的混合缓蚀剂配方中有难溶组分时，可在配方中添加适当的表面活性剂，使混合缓蚀剂形成乳状液，以利后用。常用于这一目的的表面活性剂，有 OⅡ—15 或农乳 100 等。

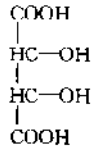
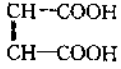
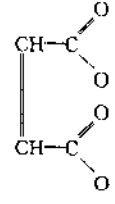
在选用表面活性剂作润湿剂或乳化剂时，应选用泡沫少的表面活性剂。否则，还需在清洗液中添加消泡剂，如硅油、酒精等。

从上可知，化学清洗所用的药品中许多是有机物，为了便于了解这些有机物的性质与用途，现将它们列表 9-2 供参考。

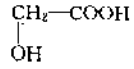
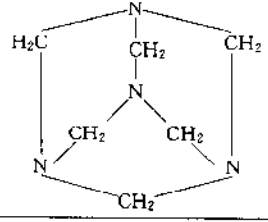
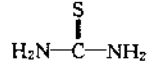
表 9-2　　锅炉化学清洗中使用的有机药剂

序号	名　称	结　构　式	用　途	性　质
1	柠檬酸		清洗剂（作成柠檬酸单铵使用）	无色结晶，易溶于水和乙醇
2	EDTA（乙二胺四乙酸）		清洗剂（常作成EDTA铵盐使用；也有将EDTA与其他有机酸组合使用的）	白色结晶。在240℃分解略溶于水，不溶于普通有机溶剂
3	甲　酸（蚁酸）		清洗剂（常与氢氟酸共用，有与羟基乙酸组合使用的）	无色而有刺激性的液体，沸点100.5℃，能与水互溶
4	邻苯二甲酸		清洗剂	白色结晶，加热至200～230℃时失水成为邻苯二甲酸酐。其酸酐为白色固体，不易溶于水，但溶于乙醇

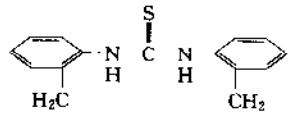
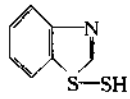
续表

序号	名　称	结　构　式	用　途	性　质
5	酒石酸		清洗剂（可与 EDTA 组合使用）	透明结晶，极易溶于水
6	顺丁烯二酸（俗称失水苹果酸）		清洗剂	无色晶体，比重 1.59（20℃），熔点 130.5℃、在 135℃时分解，溶于水、乙醇和乙醚。受热时易失水而成顺丁烯二酸酐
	顺丁烯二酸酐（又称失水苹果酸酐）		清洗剂（常与 EDTA 组合使用）	无色结晶，粉末，有强烈刺激气味，比重 1.48，熔点 52.8℃，沸点 200℃，易升华。溶于水、乙醚和丙酮，与热水作用而成顺丁烯二酸

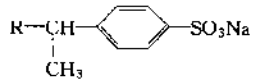
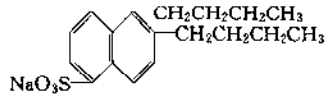
续表

序号	名　称	结　构　式	用　途	性　质
7	羟基乙酸		清洗剂 （常与其它有机酸混合使用）	无色显潮解的晶体，比重 1.49（25℃/4℃），熔点 79～80℃，易溶于水和乙醇
8	乌洛托平 （六次甲基四胺）		缓蚀剂 （用于盐酸中）	白色结晶粉末或无色有光泽的晶体，能溶于水和乙醇，对皮肤有刺激作用，比重 1.27（25℃），在约 263℃时升华并部分分解
9	硫　脲		缓蚀剂 （用作混合缓蚀剂的组分）	白色而有光泽的晶体，味苦，比重 1.405（20℃/4℃），溶点 180～182℃，溶于水，加热时能溶于乙醇

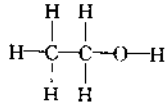
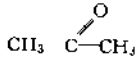
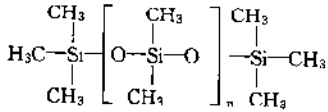
续表

序号	名　称	结　构　式	用　途	性　质
10	二邻甲苯硫　脲		缓蚀剂（用于柠檬酸中）	白色结晶粉末，难溶于水，在酸中微溶，易溶于冰醋酸中
11	吡　啶		缓蚀剂（用作混合缓蚀剂的组分）	无色或微黄色液体，有特殊的臭味，比重 0.978，熔点－42℃，沸点 115.56℃。易溶于水和乙醇，溶于水后显弱碱性
12	2－巯基苯骈噻唑（俗称快热粉）		缓蚀剂（可用于柠檬酸或盐酸中，亦用作混合缓蚀剂的组分）	淡黄色粉末，有微臭和苦味，不溶于水，溶于乙醇、氨水、NaOH 等碱性溶液中

续表

序号	名　称	结　构　式	用　途	性　质
13	草　酸		还原剂（用于有机酸清洗剂中）	无色透明晶体，有毒、溶于水和乙醇，通常含2分子结晶水，比重1.653（19℃/4℃），熔点101--102℃
14	烷基磺酸钠	RSO_3Na	洗涤剂	白色或淡黄色粉末。易溶于水，溶于水后呈半透明溶液
15	烷基苯磺酸钠		洗涤剂	白色或淡黄色粉状或片状固体。易溶于水，溶于水后形成半透明溶液
16	烷基萘磺酸钠		润湿剂、洗涤剂是某些“拉开粉”的主要成分	米黄色（微黄色）粉末，或乳白色粉末。易溶于水

续表

序号	名　称	结　构　式	用　途	性　质
17	无水乙醇		溶　剂	无色易流动的液体，具有芬芳气味。沸点 78.3℃，比重 0.789，可与水任意混溶
18	丙　酮		溶　剂	无色而有特殊气味的液体。沸点 56℃，容易挥发，比重 0.792，能和水任意混溶
19	硅　油		消泡涂剂	无色、无味、无毒的油状液体，表面张力较小，不易挥发

第三节　缓　蚀　剂

一、缓蚀剂的定义与缓蚀机理

锅炉进行化学清洗时用于阻止或减缓酸液对金属腐蚀的药剂，叫酸洗缓蚀剂。缓蚀剂的应用虽然取得了相当丰富的经验，已使用的品种成百上千，但对缓蚀剂保护原理的探讨还是不够充分的，虽然也取得很大的进展，但迄今还没有一致的见解。已经提出的学说可以概括为以下三种：

（一）吸附作用

提出吸附学说的人们认为，缓蚀剂在酸液中保护金属的作用是缓蚀剂在金属表面上产生一层连续的、起隔离作用的吸附层，从而使金属和酸的反应受到抑制。尽管吸附学说的基本观点已为人们广泛地接受，但是，缓蚀剂分子与金属表面之间是什么性质的结合力进行吸附，吸附层的性质和作用如何等，这些问题至今还存在许多不同的看法。

（二）极化作用

另一种学说是把缓蚀剂看成能提高遭受腐蚀的金属表面阴极极化的物质，缓蚀剂在酸液中由于提高了氢的过电位，使氢离子的放电仅能极缓慢地进行，从而抑制了酸对金属腐蚀反应的进行。这种学说被人们称为“阴极极化学说”，也称为“过电位学说”，还有人因其是从电化学过程的角度解释保护作用的，故又称为“电化学学说”。

（三）生成沉淀膜的作用

第三种学说认为缓蚀剂的作用主要是在金属表面上生成一层沉淀膜。沉淀膜的厚度比氧化型缓蚀剂的钝化膜要厚得多，一般由 10^{-6}mm～10^{-5}mm，膜的致密度也较强，电阻大，

可以较好地遮断腐蚀介质与金属表面的接触，从而对金属腐蚀起到保护作用。

这三种学说往往是以不同的缓蚀剂，从不同角度反映了一定的实验规律。彼此既有差异，也有一定的联系。有人认为，作为缓蚀作用的初次过程，是在金属表面上由金属、缓蚀剂和腐蚀活性介质的离子之间发生表面作用，结果生成一层能在金属与腐蚀介质之间起屏蔽作用的保护膜。作为缓蚀作用的二次过程，如提高氢的过电位，促进阳极极化和阴极极化，改变金属--电解液相的界面阻力等。此外，由于缓蚀剂的不同，其保护作用也会存在差异，往往是一种或某两种的作用更为明显。

二、对锅炉酸洗缓蚀剂的技术要求

在酸洗过程中，盐酸与水垢作用的同时，也和金属本身发生作用，使钢铁溶解成氯化亚铁，引起对金属的腐蚀。

$$Fe+2HCl=FeCl_2+H_2\uparrow$$

由反应生成的氢气，一部分扩散于大气中，另一部分可能扩渗到钢板中，使锅炉钢板发生氢脆，从而降低其机械强度。因此采用酸除垢时，必须加入缓蚀剂，在保证酸洗除垢效果的同时，最大程度地减轻锅炉金属的腐蚀和氢脆。

选用合适、安全、有效的缓蚀剂是锅炉化学清洗的技术关键。没有适宜的缓蚀剂或选择不当时，进行酸洗除垢是很危险的。

对缓蚀剂的主要技术要求如下：

（一）缓蚀效率高

在比较酸洗用缓蚀剂的性能时，首先以它减慢金属溶解速度的程度来判断，这就叫做缓蚀剂的缓蚀效率。不论任何酸洗目的和对象，都要求有高的缓蚀效率；而且在一定的酸

洗温度下，具有低的腐蚀速度。这种腐蚀还必须是均匀性腐蚀，点蚀或其他腐蚀现象的存在是不允许的。

缓蚀效率（η）的计算如下：

$$\eta=\frac{V_0-V}{V_0}\times 100\%$$

式中 V_0—— 金属在不加缓蚀剂的酸液中的腐蚀速度，即单位时间单位面积溶解该金属的质量，一般以 g/（m^2·h）表示；

V—— 金属在加缓蚀剂的酸液中的腐蚀速度，g/(m^2·h)。

由上式可知，缓蚀效率是加缓蚀剂和不加缓蚀剂时，在可比条件下两种腐蚀速度差的相对数值。酸洗除垢时，需要提高酸液的温度，但加入缓蚀剂后如果缓蚀效率高，而腐蚀速度也高，这就不是很适用的酸洗缓蚀剂。所以在选用缓蚀剂时，还应注意在酸洗条件下腐蚀速度的绝对值。

（二）抑制氢脆能力好

缓蚀剂的另一个重要性能指标，是抑制金属由于渗氢所引起的机械性能的衰退要小，即所谓抑制金属氢脆的能力好。测定和验证氢脆有多种方法，根据铁道科学研究院反复试验比较，其中以直接比较酸洗前后金属机械性能变化的方法较为有效。因为随着金属中含氢量的增加，金属的韧性降低，以断面收缩率的降低最为显著，延伸率次之，其他指标的变化较小，断面收缩率是试验金属的断面在拉断前和拉断后截面积收缩的百分比。断面收缩率越大，金属的韧性越好，受氢脆的影响也越小。其计算公式如下：

$$\text{断面收缩率}=(F_0-F)/F_0\times 100\%$$

式中 F_0—— 金属试样在未拉断前的截面积；

F——金属试样在拉断后的截面积。

（三）其他性能

在选用缓蚀剂时，除着重考查上述两项重要性能指标外，还应考虑以下性能：

1. 稳定性能：首先，在特定的使用温度下，缓蚀剂不应发生分解、沉淀、变质等现象，在储存和运输中也不应有类似的现象发生；其次是缓蚀效率不随存放时间长短而有明显的变化。

2. 抗氧化性离子影响的能力：在酸洗过程中，随水垢溶解往往有一些金属氧化性离子同时进入酸液中，如 Fe^{3+} 及 Cu^{2+} 等。这些金属氧化性离子会大大地加速金属的腐蚀。因此，应注意缓蚀剂对抗氧化性离子影响的能力。在锅炉酸洗除垢中，最主要的是抑制 Fe^{3+} 的能力如何。

3. 能够抑制酸雾、有利于满足环保的要求。

4. 安全性能好：即缓蚀剂本身的毒性小，不易燃易爆；无色，以免给排放带来困难。

5. 使用性能好：如易于溶解，无恶臭、成本较低，而且投用剂量要少。

三、锅炉酸洗常用的缓蚀剂

目前我国生产的锅炉酸洗缓蚀剂的品种很多，有些用化学药品制成，有些是就地取材，经过适当处理而成。现将部分缓蚀剂介绍如下：

（一）蛟缓1号（JH－1）缓蚀剂

这种缓蚀剂是仿 IIB－5 缓蚀剂制造的。由苯胺与六次甲基四胺缩合而成，是一种暗褐色油状液体。在稀盐酸中溶解度较差，而易溶于浓酸中。故使用时应先在浓酸中溶解，注意徐徐加入，并予以搅拌；如不搅拌，而向浓酸中一次大量加入时，

会生成不溶的橙红色沉淀，从而使缓蚀效率降低。在5%～7%HCL溶液中，于55℃时，对20号钢的缓蚀效率为≥96%。

（二）抚缓（FH）缓蚀剂

这类缓蚀剂分FH 1（固态）、FH—2（液态）和FH×—2（液态）三种，前两种是从油页岩中提炼出来的副产品，学名为卤代磺基吡啶，呈棕黑色，它在稀盐酸中比较易于溶解，溶液呈浅灰棕色，搅拌时易起泡沫。具有良好的缓蚀性能．在5%～7%HCl溶液中，于55℃时，对20号钢的缓蚀效率为≥98%。略带吡啶臭味是其较大的缺点。现已克服上述缺点，生产了FH×－2号缓蚀剂，经使用其效果良好。

（三）SH 415缓蚀剂

这种缓蚀剂是用制药工业生产过程中的副产品与非离子型表面活性剂等制成的，为棕褐色粘稠液体，基本无毒，易溶于稀盐酸中，呈浅黄色。在5%～7%HCl溶液中，于55℃时，对20号钢的缓蚀效率＞98%。抑制Fe^{3+}和氢脆的性能更为优良。

（四）其它缓蚀剂见表9-3和表9-4。

表9-3 国产的部分酸性介质缓蚀剂商品代号一览表

缓蚀剂名称	主要成份	介质	金属	年代	研制单位
7461	吡啶釜残酒精提取物	浓盐酸、硫化氢	钢铁	1973	华中工学院、江汉油田管理局
7461-102	吡啶釜残酒精提取物中加入匀染剂(102)	浓盐酸、硫化氢	钢铁	1974	华中工学院、江汉油田管理局
硝酸缓蚀剂	乌洛托品、硫脲、硫代硫酸钠	硝酸	钢铁、黄铜	1974	昆明解放军化肥厂

续表

缓蚀剂名称	主要成份	介质	金属	年代	研制单位
7623	烷基吡啶盐酸盐	浓盐酸	钢铁	1976	四川天然气研究所
兰-5	苯胺、乌洛托品、硫氰化钾	硝酸	钢铁、黄铜	1977	兰州化工机械研究所
仿 Rpodine-31A	二乙基硫脲、烷基吡啶硫酸盐	柠檬酸	钢铁	1977	陕西省化工研究所
若丁-A	硫脲衍生物、乌洛托品、二价铜离子	浓盐酸	钢铁	1977	天津工学院化工厂
仿 Ibit-30A	二正丁基硫脲、咪唑啉季铵盐	柠檬酸	钢铁	1977	陕西省化工研究所
7701	4-甲基吡啶釜残、氯化苄	浓盐酸	钢铁	1977	华中工学院、江汉石油管理局
YF-7701	7701、甲醛、油酸	浓盐酸	钢铁	1977	天津工学院化工厂
仿 Nalco-165Ac	咪唑啉酰胺	硫化氢、盐酸	钢铁	1977	北京化工学院
7801	苯胺、乌洛托品、苯乙酮	浓盐酸	钢铁	1978	华中工学院、江汉石油管理局、四川石油管理局
SH-501	季铵盐类	盐酸、氢氟酸	钢铁	1978	陕西省化工研究所
SH-405	硫脲类	盐酸、氢氟酸、柠檬酸	钢铁	1978	陕西省化工研究所

续表

缓蚀剂名称	主要成份	介质	金属	年代	研制单位
酸化缓蚀剂	4-甲基吡啶釜残、甲醛	浓盐酸	碳钢、合金钢	1980	北京大学
80	苯胺、甲醛、盐酸一定条件下合成	盐酸	钢铁	1980	天津市技术交流站
SH-415	杂环酮类	盐酸	钢铁	1980	陕西省化工研究所
SH-416	杂环酮类	盐酸、氢氟酸	碳钢、合金钢	1981	陕西省化工研究所
IS-129	咪唑啉类	盐酸	碳钢、合金钢	1981	陕西省化工研究所
IS-156	咪唑啉、酰胺	盐酸	碳钢、合金钢	1991	陕西省化工研究所
WHCH 系列	咪唑啉类	盐酸	碳钢、合金钢	1993	武汉水利电力大学楚城热工及水处理开发公司
LN-986	季胺盐类	盐酸、硫酸、氢氟酸、柠檬酸	碳钢、不锈钢、铜、铅	1998	辽阳市锅炉压力容器技术开发公司
LN-987	季胺盐类	盐酸	碳钢合金钢	1998	辽阳市锅炉压力容器技术开发公司
IMC-4	季铵盐类	盐酸	钢铁	1981	长春应用化学研究所
IMC-5	季铵盐类	盐酸	钢铁	1981	长春应用化学研究所

续表

缓蚀剂名称	主要成份	介质	金属	年代	研制单位
川天 1-1	焦油副产物	浓盐酸	钢铁	1980	四川天然气研究所
川天 1-2	焦油副产物	浓盐酸	钢铁	1982	四川天然气研究所
T82-2	酮、醛、胺混合物	浓盐酸	钢铁	1982	四川天然气研究所
ST-82-1	酮、醛、硫脲混合物	柠檬酸	钢铁	1982	四川天然气研究所
SH-707	咪唑啉类	盐酸	钢铁	1982	陕西省化工研究所
SH-747	杂环酮类	盐酸	铜、铜合金	1982	陕西省化工研究所
80-1	吡啶类	盐酸	铜、铜合金	1982	西安热工研究所
ACQ	煤焦油副产物	浓盐酸	钢铁	1982	华中工学院
PCQ	煤焦油副产物	浓盐酸	钢铁	1982	华中工学院
WOCQ	煤焦油副产物	浓盐酸	钢铁	1982	华中工学院
DPCQ	煤焦油副产物	浓盐酸	钢铁	1982	华中工学院
NCQ	煤焦油副产物	浓盐酸	钢铁	1984	华中工学院
SS-811	咪唑啉聚合物	盐酸	钢铁	1985	陕西省化工研究所
SH-904	苯基环氧乙烷、氨基乙醇缩合物	盐酸	铝	1985	陕西省化工研究所
WH-C	咪唑衍生物	盐酸、硫化氢	钢铁	1985	武汉大学

表 9-4　　国外引进的部分缓蚀剂

缓蚀剂名称	主要组分	主要用途	国　名
Rodine	邻二甲苯硫脲	酸浸金属材料及酸洗锅炉	美
HM（chM）	喹啉碱	硫酸酸洗	苏
IIB-5	乌洛托品、苯胺缩合物	盐酸酸洗	苏
KC	动物性蛋白	硫酸酸洗	苏
Dodigen-95	胺类的硫氰酸盐	锅炉酸洗	联邦德国
Rodine-58	二乙基硫脲	锅炉酸洗	联邦德国
Berin-074	硫脲类	锅炉酸洗	法
Berin-D31	吡啶、喹啉系化合物	锅炉酸洗	法
Rodine-31A	二乙基硫脲	柠檬酸酸洗锅炉	美
Ibit-30A	二正丁基硫脲	柠檬酸酸洗反应器	日
Flumin-34			联邦德国
Nalco-161S	油酸乙胺酯	酸洗锅炉	日
Nalco 161SG	油酸乙胺酯	裂解装置工艺缓蚀剂	日
Nalco-161AC	油酸酰胺类	汽油塔顶及管线工艺缓蚀剂	日
Nalco-165AC	咪唑啉酰胺类	裂解冷却系工艺缓蚀剂	日
Armohib-25		本菲尔脱碳系统锅炉酸洗	法
DowA-172		本菲尔脱碳系统锅炉酸洗	美

续表

缓蚀剂名称	主要组分	主要用途	国　名
Hiblon K-3		本菲尔脱碳系统锅炉酸洗	日
UnicorLHS	巯基苯并噻唑类	裂解汽油稳定塔顶工艺缓蚀剂	日
PetromeenOS 16C	亚油酸、亚油酸二聚体	聚丙烯装置工艺缓蚀剂	意
Petromeen OS 20	吡嗪类	聚丙烯装置工艺缓蚀剂	意
Norust PS-31	酰胺类	汽提塔工艺缓蚀剂	法
PR-18	烷基胺聚氧乙烯醚	工艺缓蚀剂	法
Kontol	酰胺类	炼油装置工艺缓蚀剂	意
Stantol-E	咪唑醇类	工艺缓蚀剂	日
Ibit-2S	咪唑啉类	盐酸酸洗缓蚀剂	日
Cemulcat-525			联邦德国

第四节　化学清洗方案的制定

锅炉的化学清洗是一项技术要求较高的工作，要求清除沉积物等杂质的效果好，对设备的腐蚀性小，并应力求缩短清洗时间和节省药品等费用。为此，首先应选取合适的清洗用药品和制定一个较好的化学清洗方案，做好清洗的准备工作。

在化学清洗时，清洗液中虽然有缓蚀剂等药品，但是因为

锅炉及其热力系统的零件和部件往往由多种钢材制成，所以清洗介质对这些金属的腐蚀情况如何，仍然是需要考虑的问题，如清洗的工艺条件选择得不好，不仅使清洗效果不良，而且还会因腐蚀而缩短设备使用寿命，甚至可造成设备的损坏。

选择化学清洗的药品时，主要应考虑清洗介质对化学清洗范围内各种设备、部件等金属材料的腐蚀性，以及它对沉积物的清洗效果。为此，首先应详细了解这些设备和部件的制作材料，并查明锅内沉积物的状况。根据这些资料，挑选出合适的清洗用药品。

为了决定清洗用药品和探求最合适的清洗条件，应进行专门试验（常称小型试验）。其方法是将取自锅炉管的垢样，在各种不同成分、浓度和温度的清洗液中浸泡（静态试验），或进行循环冲洗（动态试验），然后检查清洗效果及测定腐蚀速度。通过比较选定最适宜的清洗药品和最优的工艺条件。下面对清洗前的准备方式和工艺条件作简要的说明。

一、清洗系统的设计

化学清洗系统应根据锅炉结构、清洗介质和方式、水垢的分布状况、锅炉房条件和环境及清洗的范围等具体情况进行设计。一般来说化学清洗系统的设计应符合下列要求：

1. 清洗箱应有足够的容积和强度可保证清洗介质畅通，并能顺利地排出沉渣。

2. 清洗用泵应选择耐蚀泵。泵的出力应能保证清洗所需的清洗液流速和扬程，清洗＞10 t/h 以上的锅炉应设置备用泵，以保证清洗泵的连续可靠运行。

3. 清洗泵入口或清洗箱出口应装滤网、滤网孔径应＜5 mm，且应有足够的流通截面。

4. 清洗液的进管和回管应有足够的截面积以保证清洗

介质的流量。

5. 锅炉顶部及封闭式清洗箱顶部应设排气管，排气管应引至安全地点、且应有足够的流通面积。

6. 清洗系统内的阀门应灵活、严密、耐腐蚀。含有铜部件的阀门、计量仪表等应在酸洗前拆除，封堵或更换或涂有防腐涂料的管道附件。所有不参与清洗的系统，管道等都应严密隔离。

7. 应使每个回路具有相差不多的通流截面，力求各回路流速均匀，回路中应设具有代表性的采样点。

8. 必要时，可装设蒸汽加热装置或压缩空气装置。

二、酸洗的准备工作

锅炉酸洗之前，准备工作十分重要，这是关系到酸洗成败的关键。归纳起来，主要应做好以下的准备工作：

1. 彻底冲洗锅内的泥垢，防止浪费清洗介质和降低清洗效果。

2. 打开汽包的人孔和联箱的手孔，检查锅炉的结垢面积、垢层厚度和垢的分布，当水垢的平均厚度在 0.5 mm 以上、传热面的水垢覆盖面积大于 80%时，方能进行酸洗。

3. 检查炉管的腐蚀情况，从炉膛内观察炉管有否过烧现象、设备有否变形及局部渗漏锅水现象，以防发生泄漏事故。

4. 取出垢样，进行成分分析，根据水垢成分，采取相应的清洗介质。

5. 将取出的具有代表性的垢样，放入配制好的酸洗液中进行溶垢试验，以便确定酸洗时间、浓度和温度等条件。

6. 根据锅炉的水容积和水垢厚度，计算酸洗液的浓度以及酸和缓蚀剂的用量。

7. 了解和掌握购进酸的浓度及缓蚀剂的牌号和性能，对缓蚀剂做腐蚀速度与缓蚀效率测验。

8. 卸下锅炉的安全阀、压力表及铜质部件，以免酸洗时造成损坏或加剧金属的腐蚀。安全阀卸下后，出口不要堵死，以使酸洗过程中产生的二氧化碳气能通畅地排出锅外。

9. 备好耐腐蚀的配酸槽，在有条件时其容积最好能满足锅炉一次酸洗的用酸量；无此条件时，可用小容积的酸箱，分2～4次配制，逐次注入锅内。但不允许每次注酸的相隔时间过长，最好在30～40 min内完成进酸过程，以免先进酸的部位出现过洗，而后进酸的部位清洗不完全等酸洗不均匀现象。

不允许在锅炉内配制或加热盐酸和缓蚀剂。

10. 备好输酸泵（需用耐酸泵）和输酸导管（最好用耐酸胶管）。

三、酸洗条件的控制

（一）药品的浓度

清洗时所用清洗剂和溶解促进剂等药品的浓度，是随锅内沉积物的状况不同而异的。合适的浓度主要应由小型试验中清除沉积物质的效果来确定，至少缓蚀剂等防腐药品的浓度，应以保证腐蚀速度最小为原则。缓蚀剂的缓蚀效率应达到98%以上，且不发生点蚀。当用缓蚀盐酸清除水垢时，主要是盐酸与水垢反应，水垢越多消耗的盐酸量越大，所以一般通过水垢的数量和厚度来确定盐酸的浓度，可参考表9-5。

表9-5　　不同水垢厚度应选择酸液的浓度

水垢厚度（mm）	≤0.5	0.5—1.0	1.0—1.5	1.5—2.0	2—5
盐酸浓度%	3　5	5—5	6—7	7—8	10

应当指出的是，酸的浓度对钢铁的腐蚀速度有很大影响，在室温下，酸液浓度在10%以下时，腐蚀速度较低，因此，在酸洗过程中，因水垢逐渐变薄，酸洗浓度也应随之降低，当酸洗末期，锅炉金属面接触酸液浓度不应大于3%，最好控制在小于1%。

配制一定浓度的盐酸时，盐酸和水的用量，可参考表9-6。

配制每百千克不同浓度的盐酸时需浓盐酸和水的用量（kg） 表9-6

缓蚀盐酸质量分数 %	市售盐酸质量分数 %							
	31		29		27		25	
	酸量	水量	酸量	水量	酸量	水量	酸量	水量
6	19.3	80.7	20.7	79.3	22.2	77.8	24.0	76.0
8	25.9	74.1	27.6	72.4	29.7	70.3	32.0	68.0
10	32.3	67.7	34.5	65.5	37.1	62.9	40.0	60.0
12	38.7	61.3	41.4	58.6	44.5	55.5	48.0	52.0
15	48.4	51.6	51.7	48.3	55.5	44.5	60.0	40.0

为有效地清除氧化铁垢，可在盐酸中添加一定量的其它助剂，为清除硅酸盐垢，可在酸洗液中加入一定量的氢氟酸或氟化钠。上述酸的浓度一般控制在1%左右。最大不超过3%。

（二）酸液温度

酸洗温度的升高，有利于提高除垢效果。但在高温下，大部分缓蚀剂的缓蚀效率明显降低，并且酸与金属的反应速度也随之加快，所以，酸液温度升高，也同时会促进金属的腐蚀。表9-7列出了添加缓蚀剂的盐酸（简称缓蚀盐酸），在不同温度下，对钢铁腐蚀速度的影响。

表 9-7　　酸洗温度对钢铁腐蚀速度的影响

温度（℃）	20	30	40	50	60	70	80
腐蚀速度（$g/m^2 \cdot h$）	0.32	0.42	0.60	0.90	1.76	3.05	5.67
腐蚀速度比较倍数	1.0	1.3	1.9	2.8	5.3	9.5	17.1

从表中可以看出，对腐蚀速度来说，酸洗时温度的影响，已远远超过酸液浓度的影响，因此，对酸液温度必须严格控制。一般低压锅炉除垢时的温度应控制在 40～60℃之间，一般不许超过65℃。

（三）清洗时间

清洗时间通常是指清洗介质在清洗系统中停留的时间。因为清洗的化学反应随清洗剂的不同而异。所以清洗所需的时间也随着清洗介质中的成分而不同。进行清洗时，实际时间应根据化学监督的数据来控制，一般为 2～6 h。当水垢过厚时，可以适当延长，但最好不应超过 12 h。在酸洗除垢过程中，初期应每隔 30 min 测定酸洗液的浓度，酸洗后期应在 10～20 min 左右化验一次，当两次化验的酸液浓度差小于 0.2%时，酸洗可以结束。

（四）清洗流速

采用流动清洗方式时，应适当控制清洗液的流速，不宜过大和过小。清洗液流速大，虽然可使沉积物的溶解速度增快，但缓蚀剂抑制腐蚀的能力却下降，所以清洗流速不能过大。而清洗液的流速过小，又不能保证清洗液在清洗系统各部分都能充分流动，清洗效果就差。允许的最大和最小流速，可通过动态小型试验确定。一般控制在 0.05～0.5 m/s 范围内，最高不能大于 1 m/s。

（五）缓蚀剂的用量

市售的缓蚀剂，在其说明书中都指出了缓蚀剂的用量比例范围。实际应用中可以通过下式计算出缓蚀剂的用量：

$$W=kVA\%\times 1\ 000$$

式中 W——纯度为100%的缓蚀剂用量，kg；

k——缓蚀剂过量系数，一般取1.2；

$A\%$——酸洗液中缓蚀剂的质量分数，一般为0.2%～0.6%；

V——需配制的酸洗液量，kg。

缓蚀剂的用量应严加控制，用量过多不仅造成药剂浪费，有的药品还有可能起到相反作用，加剧金属的腐蚀；而用量过少则达不到缓蚀的效果。

四、清洗工艺过程及参数

化学清洗的工艺过程及参数列于表9-8。

表9-8　　化学清洗工艺过程及工艺参数

工艺步骤	主要任务	清洗介质	工艺参数
碱　洗	除油；松动垢层，消除垢层中部分碱溶物质，为酸洗创造有利条件	碱性清洗介质 Na_3PO_4 0.5%； Na_2HPO_4 0.1%增加除油效果可添加表面活性剂0.05%	温度80～90℃ 时间8～10 h 流速0～0.3m/s
水冲洗	清洗碱液，使清洗系统中水的pH值降到8～9	清　水	高流速
酸　洗	清除全部垢层和锈层使锅炉恢复清洁表面	酸性清洗介质 HCl　4%～8% 缓蚀剂　0.2%～0.3%	温度40～60℃ 流速0.2～0.5 m/s 时间一般不超过12小时，最长不得超过15小时

续表

工艺步骤	主要任务	清洗介质	工艺参数
水冲洗	清洗酸液，使清洗系统中水的pH值上升到4～5	清　水	高流速
钝　化	形成钝化表面，使锅炉在停炉期间受到钝化膜的保护	碱性钝化剂 Na_3PO_4 1%～2%	温度 80～90℃ 时间 8～24 h 流速 0～0.2 m/s pH值 11～12

化学清洗应采用循环清洗或循环和静态浸泡相结合的方法来进行。这是因为能使被清洗的设备各部位处在温度、浓度均匀的清洗介质中，不致因温差和浓度差而造成腐蚀；清洗介质的流动可以起到搅拌作用，有利于介质的分子处于活跃状态，得以充分发挥，缩短清洗时间，增加清洗效果；同时易于准确取样分析，判断清洗的速度及终点。具体工艺过程如下：

（一）无论采用哪一种方式，在泵入清洗介质之前，应将锅炉的人孔、手孔打开，对锅底存留的垢渣、沉积物进行人工清扫或压力水冲洗。

（二）用耐酸胶管或塑料管联接酸箱与锅炉使之形成循环工艺管路，关闭人孔、手孔、检查孔及有关阀门。

（三）用清水泵入锅炉、检查锅炉、酸泵及其循环管路所设的阀门有无泄漏、失灵等现象。

（四）配制化学清洗介质应按照先进水，配入缓蚀剂，后配酸的程序进行（应在酸槽中）。在配制清洗介质的工作完成后，应取样进行分析，是否达到设定浓度。方可将清洗介质泵入锅炉设备，进行循环或循环和静态浸泡相结合的化学清洗过程。

（五）酸洗开始时，必须在清洗系统中挂放腐蚀试片。挂放的位置宜分别在系统中的流速最快与最慢之部位，以便掌握其系统中的腐蚀状态。

（六）清洗介质的温度控制

化学清洗一般应在常温条件下进行，如果需要加温，可将酸液在锅炉体外进行加热。对一般无机酸可予先加热到40～60℃之间，最高不得超过65℃。对有机酸可加热到：柠檬酸90～98℃，EDTA110～145℃。不得利用锅炉本体直接加热，以防爆炸和产生局部过热而产生腐蚀。

在进行对酸液加热前，应了解该缓蚀剂的分解温度及其它特性。

（七）终点控制

经取样化验，酸液的浓度变化值很小，（二次化验的浓度差≤0.2%）铁离子浓度趋于稳定，基本上无二氧化碳汽泡产生，酸洗即可视为终点。

（八）排酸

酸洗过后，附着在金属表面的水垢层被除掉，金属基本全部裸露出来，金属的表面膜也同时被酸液溶解破坏，此时，金属如接触空气或含有溶解氧的水极易产生二次腐蚀。所以当决定酸洗的终点后即应用软化水或除盐水迅速将废酸液顶出去。也可在水中添加少量的碱性物质采用漂洗的办法将酸液排尽。但时间应愈短愈好，最好不超过30 min。通常用试纸法检测排水的pH值，当pH＝4～4.5时即可结束。

（九）水冲洗

在化学清洗过程中，共有二次水冲洗过程，一次是碱洗后的水冲洗，另一次是酸洗后的水冲洗。因这二次冲洗的任务不同，所以对冲洗水的要求也不完全相同。

1. 碱洗后水冲洗，主要是清除残留的碱液，降低清洗液的pH值。为节约用水一般可用pH<9的循环清洗水即能完成水冲洗的任务。由于碱洗过程只起到部分除垢或松动垢层的作用，对金属表面并不发生其它影响，因此对冲洗水的质量和流速并没有特殊的要求。也不必要求冲洗后的水完全清澈透明，因为酸洗时还会产生很多不溶物，使清洗液变得很混浊，所以对冲洗水要求过高，只会造成水的浪费和清洗时间过长。

2. 酸洗后的水冲洗，主要是清除残留的酸，提高清洗液的pH值。由于酸洗过程中，垢已清除及锈层完全除去，金属表面又处于十分的活泼状态，因此对冲洗水的质量要求比较高，即要求冲洗速度尽可能要快，冲洗时间尽可能要短，冲洗水最好是除盐水或软化水。当冲洗水pH>4，Fe^{2+}、Fe^{3+}<20～30 mg/L，透明、无悬浮物时，即可进行钝化工序。

（十）钝化

钝化是化学清洗过程中不可缺少的一道工序，也是一项保护性措施，因经酸洗除垢后，暴露于大气中的金属表面非常活泼。当与腐蚀介质（O_2、H^+）反应会形成二次腐蚀，因此需要立即进行防腐处理，即钝化。它的目的在于一方面彻底消除残留在锅炉各部位的酸液及垢渣；另一方面是使活化的金属离子恢复到原来状态，同时使金属表面形成稳定的防腐保护膜。

如果锅炉酸洗后立即点火运行，钝化这一环节可以考虑不必进行，但需进行纯碱处理，维持锅水pH值不低于10，碱度不低于20 mmol/L，并增加锅炉的排污次数。

常用的钝化剂及工艺条件如下：

1. 亚硝酸钠钝化

$NaNO_2$：1%～2%

pH 值：10～12（用 NH_4OH 或 NaOH 调 pH 值）

温度：55～65℃

时间：4～6 h

流速：0.1～0.3 m/s

亚硝酸钠的钝化效果较好，但钝化液会造成环境污染，因此限制了它的使用。

2. 磷酸盐、碳酸钠钝化

$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$：1%～2%

Na_2CO_3：0.5%～1%

pH 值：11～12（用 NaOH 调 pH 值）

温度：70～80℃

时间：6～10 h

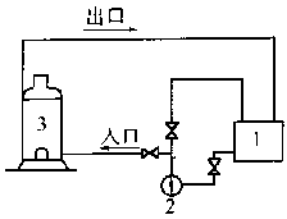
流速：0.1～0.3 m/s 或静态浸泡

这种钝化效果虽然稍差，但无废液污染问题，所以适合于中小型锅炉的化学清洗处理。

五、酸洗设备连接及流程

锅炉进行酸洗时，需尽量做到酸洗的各个部位流速均匀，只有这样，才能达到酸洗均匀和除垢彻底的目的。因此，根据锅炉的结构和炉型，酸洗可采用单回路酸洗系统或多回路酸洗系统（图 9-1）。在同一回路系统中，如果炉管的直径不同时（如下降管直径较大，上升管直径较小，结垢轻微的炉管直径较大，结垢严重的炉管直径较小），最好将直径较大的炉管用钻孔的木塞进行节流。因管径愈小，阻力愈大，酸洗流速就愈慢，容易出现酸洗不均匀的现象。

1. 立式锅炉酸洗系统。该系统如图 9-1（a）所示。由于这种锅炉结构简单，所以都采用单回路循环系统；也可以采用静态浸泡与循环相结合的方式进行。

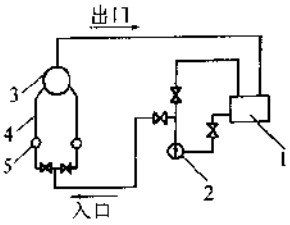


(a)

立式锅炉酸洗系统

(或静态浸泡)

1—酸箱；2 酸泵；3—立式锅炉

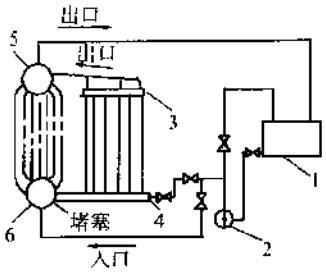


(b)

卧式快装锅炉酸洗系统

1—酸箱；2- 酸泵；3—汽包；

4· 上升管；5—下联箱

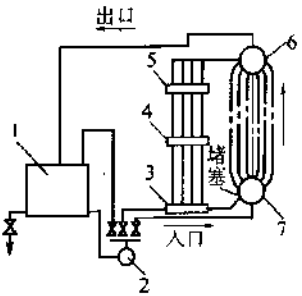


(c)

双纵汽包锅炉酸洗系统

1 酸箱；2—酸泵；3— 上联箱；

4—下联箱；5 上汽包；6—下水包



(d)

沸腾炉酸洗系统

1—酸箱；2—酸泵；3· 下联箱；

4 中联箱；5— 上联箱；

6—上汽包；7 一下水包

图 9-1 酸洗回路示意图

2. 卧式快装锅炉酸洗系统。该系统如图 9-1 (b) 所示。

这种锅炉动态酸洗时，既可以采用单回路酸洗系统，单向循环，也可以在两侧炉管组成两个回路系统，分别进行循环。

3. 双纵汽包锅炉酸洗系统。该系统如图 9-1（c）所示。这种锅炉由于结构比较复杂，酸洗时将对流管束两侧的炉管分别用档板隔开，组成多个回路的酸洗系统。

4. 沸腾锅炉酸洗系统。该系统如图 9-1（d）所示。这种锅炉酸洗系统的连接，基本上与双纵汽包锅炉酸洗系统相同，也是组成多个回路。

六、酸洗工艺计算

（一）每组酸洗回路管道总截面的计算

$$F_{总}=\pi\Sigma d^2/4$$

式中 $F_{总}$——每组酸洗回路管道的总截面积，m^2；

d ——每根管子的内径，m。

（二）酸洗液最大循环流量的计算

$$Q=3\ 600F_{总}V_1$$

式中 Q——酸洗液最大循环流量，m^3/h；

V_1——循环液流速，m/s；

其他符号同前。

（三）进酸管管径的选择

$$d=\sqrt{\frac{4Q}{3\ 600\pi V_2}}$$

式中 d——进酸管内径，m；

V_2——进酸管清洗液的流速，取 0.5～1.0 m/s；

其它符号同前。

（四）酸泵扬程的核算

$$H=\Delta P+\Delta H+\Delta P'$$

式中 H 满足循环要求时的最低扬程，Pa；

ΔH —— 汽包液位与清洗水箱液位差，Pa；

$\Delta p'$ —— 进酸管上流量孔板及阀门的阻力损失，Pa；

Δp —— 循环系统内阻力最大值，米水柱，由下式计算：

$$\Delta P=\Sigma(1+\xi+\lambda L/d)\rho V_1^2/2\,g$$

式中 ξ —— 系统局部阻力系数；

λ —— 单位摩擦阻力系数；

L —— 每根管长，m；

d —— 管内径，m；

g —— 重力加速度，9.8m/s²；

ρ —— 管内流体密度，kg/m³；

其他符号同前。

（五）盐酸用量的计算

1. 当用于清除碳酸盐水垢时用酸量：

$$m=(0.73F\delta\rho+a)1/\varepsilon$$

式中 m —— 工业盐酸的用量，kg；

F —— 被清洗的面积，m²；

δ —— 被清洗水垢的平均厚度，mm；

ρ —— $CaCO_3$ 的密度为 1.55 g/cm³；

a —— 酸洗后排放废液中残存酸量，kg，一般排酸浓度考虑为 1%；

ε —— 工业盐酸的纯度；

0.73 —— 每 1kg$CaCO_3$ 所需盐酸的千克数。

2. 一般酸洗时所需酸量：

$$m=kVn\rho/n_1$$

式中 m —— 所需浓度为 ρ 的工业盐酸量，t；

V —— 需配制的酸洗液量，m³；

n —— 盐酸清洗液的质量分数浓度，%；

n_1—— 工业盐酸的质量分数浓度，通常为30%左右；

ρ——工业盐酸的密度，g/cm^3；

k—— 盐酸余量系数，取1.2。

（六）碱洗时用碱量的计算

1. 氢氧化钠用量的计算：

$$G_{NaOH}=kVp'$$

式中 G_{NaOH}——纯度为100%的氢氧化钠量，kg；

V——需配制的碱洗液量，m^3；

p'——清洗碱液的质量分数浓度，kg/m^3；

k——氢氧化钠余量系数，取1.2。

2. 磷酸钠用量的计算：

$$G_{Na_3PO_4}=kVp''$$

式中 $G_{Na_3PO_4}$——$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ 的用量，kg；

p''——清洗碱液的质量分数浓度，kg/m^3；

其它符号同前。

（七）钝化剂用量的计算

1. 亚硝酸钠用量的计算：

$$G_{NaNO_2}=kVC_1$$

式中 G_{NaNO_2}——纯度为100%的亚硝酸钠量，kg；

V——需配制钝化液量，m^3；

C_1——钝化液的质量分数浓度，kg/m^3；

k——亚硝酸钠余量系数，取1.2。

2. 磷酸钠用量的计算：

$$G_{Na_3PO_4}=kVC_2$$

式中 $G_{Na_3PO_4}$——$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ 的量，kg；

C_2——钝化液的质量浓度，kg/m^3；

其它符号同前。

七、清洗过程的监督及化验

在化学清洗过程中，对清洗腐蚀的控制与酸浓度的控制，都有严格的要求。

锅炉酸洗时，必须防止因 Fe^{3+} 浓度过高而引起的腐蚀，当清洗介质中 Fe^{3+} 浓度≥1 000 mg/L时，应在清洗介质中加入还原剂进行还原。值得注意的是在 HCl 中 Fe^{2+} 的浓度变化也是衡量锅炉钢板腐蚀与否的一个重要指标，当 Fe^{2+} 的浓度增加时，可能是锅炉钢板已经腐蚀，因此在现场也应监测 Fe^{2+} 的浓度。监督及化验总述如下：

（一）酸洗终点的判断

锅炉的酸洗终点判断的是否准确，是决定锅炉酸洗效果的关键。酸洗终点可由下列指标的变化来判断：

1. 酸的浓度趋于稳定不变。

2. 基本上无二氧化碳气泡产生。

3. 二价铁离子的浓度上升到一个稳定值。

4. 三价铁离子浓度已越过高峰，并趋于下降。

（二）对清洗介质进行分析的规定

化学清洗过程中，应对清洗介质进行分析（分析方法见附录）分析项目一般要求如下：

1. 碱洗过程：每隔 2 h 测定溶液中磷酸三钠、氢氧化钠的浓度和 pH 值。

2. 酸洗过程：每隔 30 min（酸洗中间阶段可每隔 1 h）测定酸液浓度和 Fe^{3+} 浓度。

3. 漂洗过程：每隔 30 min 测定一次漂洗液或冲洗液的 pH 值、酸度和含铁量。

4. 水顶酸过程：每隔 15 min 测定出口水的 pH 值。

5. 钝化过程：每隔 3～4 h 测定磷酸三钠的浓度和 pH 值。

（三）腐蚀控制的测定

1. 腐蚀速度的测定

酸洗开始时，应在酸箱和锅内分别放入处理后的标准试片。酸洗结束后，取出试片，密封立即送化验室测量，计算金属腐蚀速度。

金属腐蚀速度（v）计算方法如下：

$$v=\Delta m/(St) \qquad g/m^2 \cdot h$$

式中 Δm——酸洗前与酸洗后腐蚀试片的质量之差，g；

S——腐蚀试片的总表面积，m^2；

t——酸洗时间，h。

2. 对试片的要求

1）试片表面不能有划痕、凹坑、锈斑。

2）棱角及挂孔不能有毛刺。

3）试片六面加工的粗糙度均不得低于$\sqrt{}^{0.8}$，挂孔内粗糙度不低于$\sqrt{}^{3.2}$。

4）需消除加工应力。

八、化学清洗结果的评定

（一）除垢效率应符合以下规定

1. 清除碳酸盐水垢时，除垢面积应达到原水垢覆盖面积的 80%以上。

2. 清除硅酸盐水垢时，除垢面积应达到原水垢覆盖面积的 60%以上。

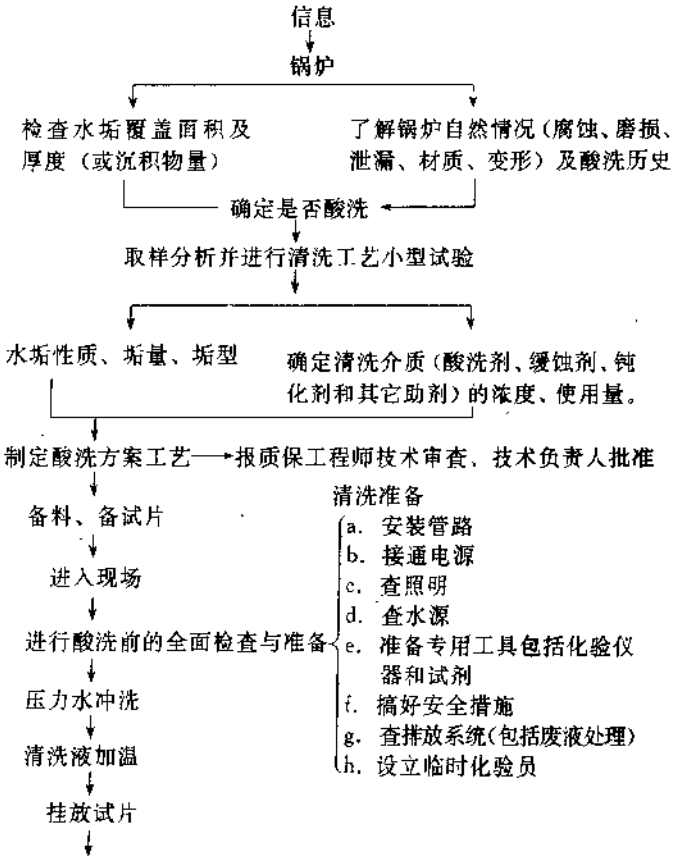
（二）腐蚀速度的规定

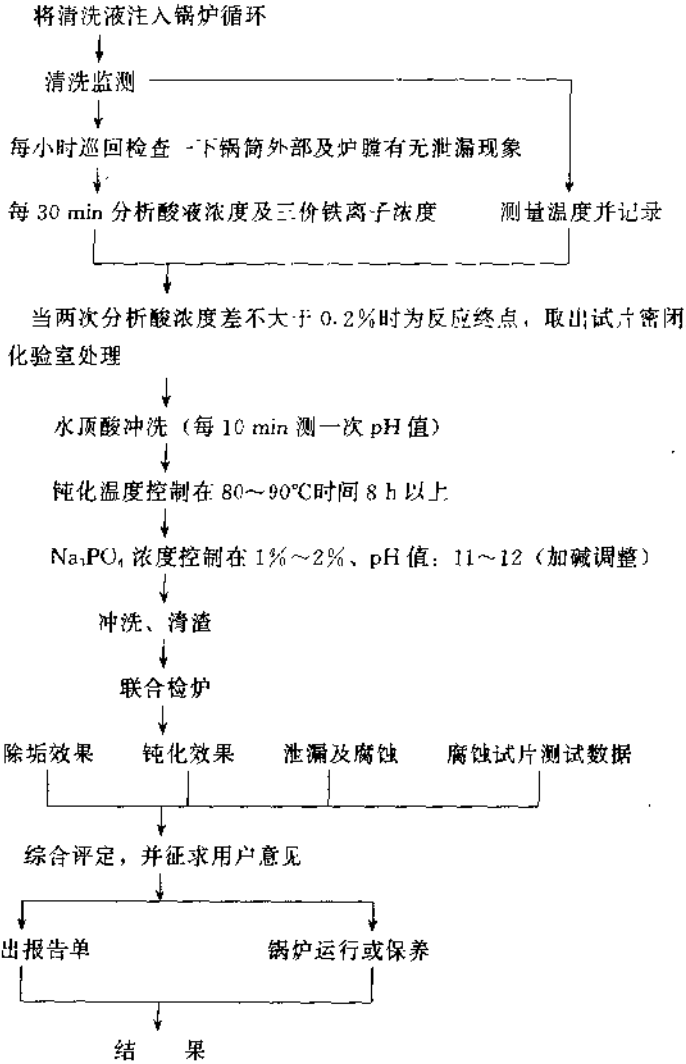
用腐蚀试片测量的金属腐蚀速度的平均值应小于 6 $g/m^2 \cdot h$。

（三）锅炉表面应清洁，并形成良好的钝化膜。

（四）化学清洗单位应做到资料齐全、真实、准确、清楚完整，并出具竣工验收报告。竣工验收报告中除甲乙双方验收签字外，应有检验部门的检验报告。

附：化学清洗质量控制工艺流程图




将清洗液注入锅炉循环
清洗监测
每小时巡回检查一下锅筒外部及炉膛有无泄漏现象
每 30 min 分析酸液浓度及三价铁离子浓度
测量温度并记录
当两次分析酸浓度差不大于 0.2%时为反应终点，取出试片密闭送化验室处理
水顶酸冲洗（每 10 min 测一次 pH 值）
钝化温度控制在 80～90℃时间 8 h 以上
Na_3PO_4 浓度控制在 1%～2%、pH 值：11～12（加碱调整）
冲洗、清渣
联合检炉
除垢效果
钝化效果
泄漏及腐蚀
腐蚀试片测试数据
综合评定，并征求用户意见
出报告单
锅炉运行或保养
结　果

第十章　水质分析方法

锅炉用水的水质监督，就是按照水质标准的要求，用分析的方法，对锅炉用水及蒸汽质量进行化学监督。水质分析是衡量水处理效果，保证锅炉安全运行的重要手段。

第一节　一般规定

1. 本方法供低压锅炉房进行水质分析时使用，各单位可根据本方法和化学分析的具体要求，结合具体条件选用。

2. 对使用试剂的要求：本方法中若无特殊指明均用分析纯（A·R）或化学纯（C·P）。当试剂（级别）不合要求时，则可将试剂提纯使用或采用较高级别的试剂。

试剂的加入：本方法中，试剂的加入量如以滴数来表示的，均应按每 20 滴相当于1 ml计算。

3. 仪器的校正：为了保证分析结果的准确性，应对分析天平、砝码及其它精密仪器定期（1～2 年）进行校正，分光光度计等分析仪器应根据说明书进行校正，对滴定管、移液管、容量瓶等，可根据试验的要求进行校正。

4. 蒸发浓缩：当溶液的浓度较低时，可取一定量溶液先在低温电炉上或加热板上进行蒸发，浓缩至体积较小后，再移于水浴锅上进行蒸发。在蒸发过程中应注意防尘和爆沸溅出。

5. 恒重：标准中规定的恒重是指在灼烧（烘干）和冷却

条件相同情况下，连续两次称重之差不大于0.4 mg，如方法中另有规定者不在此限。

6. 表示测定结果的单位：表示测定结果的单位应采用法定计量单位的规定。

7. 有效数字：分析工作中的有效数字是指该分析方法实际能精确测定的数字，因此分析结果应正确地使用有效数字来表示。

8. 本方法的分析项目、代表符号以及使用单位汇于表10-1。

表 10-1　　水质分析项目、代表符号、单位

项　目	符　号	单　位	
		中　文	英　文
悬浮固形物	XG	毫克/升	mg/L
溶解固形物	RG	毫克/升	mg/L
电导率	DD	西/厘米	S/cm
pH	pH		
钙	Ca^{2+}	毫克/升	mg/L
硬度	YD	毫摩尔/升	mmol/L
镁	Mg^{2+}	毫克/升	mg/L
氯化物	Cl^-	毫克/升	mg/L
碱度	JD	毫摩尔/升	mmol/L
亚硫酸盐	SO_3^{2-}	毫克/升	mg/L

续表

项　目	符　号	单　位	
		中　文	英　文
磷酸盐	PO_4^{3-}	毫克/升	mg/L
溶解氧	O_2	毫克/升	mg/L
化学耗氧量	COD	毫克/升	mg/L
油	Y	毫克/升	mg/L

注：①YD mmol/L（$1/2Ca^{2+}$，$1/2Mg^{2+}$）。

②JD mmol/L（HCO_3^-，$1/2CO_3^{2-}$，OH^-）。

第二节　水样的采集

从被测溶液中，抽取一些有代表性的样品供分析用，称为采样。水样的采集，是水质分析工作的第一个重要环节。采样的基本要求是：样品要有代表性；在采出后不被污染；在分析测定前不发生变化。

一、取样装置

（一）取样器的安装和取样点的布置应根据锅炉的类型、参数、水质监督的要求（或试验要求）进行设计、制造、安装和布置，以保证采集的水样有充分的代表性。

除低压锅炉外，除氧水、给水的取样管，均采用不锈钢管制造。

除氧水、给水、锅水和疏水的取样装置，必须安装冷却器，取样冷却器应有足够的冷却面积，并接在能连续供给足够冷却水量的水源上，以保证水样流量在500～700 ml/min，

水样温度应在30～40℃之间。

（二）取样冷却器应定期检修和清除水垢。锅炉大修时，应安排检修取样器和所属阀门。

（三）取样管道应定期冲洗（至少每周一次）。作系统查定取样前要冲洗有关取样管道，并适当延长冲洗时间，冲洗后应隔1～2 h方可取样，以确保水样有充分的代表性。

（四）测定溶解氧的除氧水和汽机凝结水，其取样阀的盘根和管道应严密不漏空气。

二、水样的采集方法

（一）采集有取样冷却器的水样时，应调节冷却水的取样阀门，使水样流量在500～700 mL/min，温度为30～40℃的范围内，且流速稳定。

（二）采集给水、锅水水样时，原则上应是连续流动之水。采集其他水样时，应先将管道中的积水放尽并冲洗后方可取样。

（三）盛水样的容器（采样瓶）必须是硬质玻璃或塑料制品（测定微量成分分析的样品必须使用塑料容器）。采样前，应先将采样容器彻底清洗干净。采样时再用水样冲洗三次（方法中另有规定除外）以后才能采集水样，采样后应迅速加盖封存。

（四）采集现场监督控制试验的水样，一般应使用固定的采样瓶。采集供全分析用的水样应粘贴标签，注明水样名称、采样人姓名、采样地点、时间、温度，以及其他情况（如季节、气候条件等）。

（五）测定水中某些不稳定成分（如溶解氧、游离二氧化碳等）时应在现场取样测定，采集方法应按各测定方法中的规定进行。采集测定铜、铁、铝等的水样时，采集方法应按

各测定方法中的要求进行。

三、水样的存放与运送

（一）水样采集后其成分的改变，受水样的性质、温度、保存条件的影响有很大的不同，原则上应及时化验。此外，不同的测定项目，对水样可以存放时间的要求有很大差异，因此水样可以存放的时间很难绝对规定，根据一般经验，宜采用表 10-2 所列时间。

表 10-2　　水样可以存放的时间

水样种类	可以存放时间（h）
未受污染的水	72
受污染的水	12～24

（二）水样存放与运送时，应注意检查水样容器是否封闭严密。水样容器应放在不受日光直接照射的阴凉处。

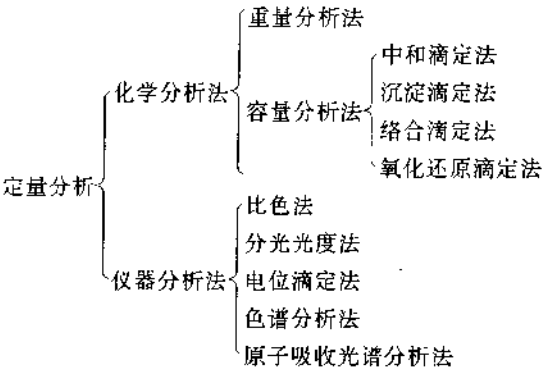
（三）水样在运送途中，冬季应防冻，夏季应防曝晒。

（四）化验经过存放或运送的水样，应在报告中注明存放的时间和温度等项目。

第三节　水质分析方法介绍

水质分析是属于分析化学的内容之一。分析化学包括结构分析、定性分析和定量分析三种，对于锅炉用水的水质监督来说，只要求作定量分析，以确定水中某些杂质的含量。

按照分析时所用的方法及原理的不同，定量分析可分类如下：



仪器分析法是根据被测物质的某种物理或物理化学性质（如光学性质和电化学性质），借助于专门的仪器，来进行测定仪器的方法。

一、重量分析方法

（一）概述

重量分析法，是使被测成分在一定条件下与试样中的其它成分分离，然后以某种固体物质形式进行称量，根据测得的重量来计算试样中被测组分的含量。

在重量分析中，一般采用气化法和沉淀法。

（二）重量分析的基本操作技术

1．沉淀的生成

沉淀的生成是重量分析中的关键环节，将直接影响分析结果的准确性。

（1）对沉淀的要求

1)所生成的沉淀溶解度要小，为保证所测组分沉淀完全，要求沉淀反应必须定量完成，即被测组分必须完全形成沉淀。为达到这一目的，沉淀剂的用量通常比理论计算量要过量

20%～50%，由于同离子效应，被测组分沉淀的更完全些；但也不能过多，否则由于盐效应，反而会使沉淀溶解度增大。

2）沉淀应易于过滤和洗涤。因此希望获得粗大的晶粒，而且沉淀的称量形式必须有固定的化学组成。

3）沉淀应力求纯净，尽量避免受污染。

4）沉淀易于转化为称量形式。

因此，在实际工作中，正确掌握沉淀条件，所用沉淀剂最好是易子挥发的，便于在烘干或灼烧中除去。

（2）沉淀的制备

进行沉淀反应时，沉淀剂应沿着玻璃棒滴加到试样溶液中，并按不同的要求进行搅拌、加热。滴加沉淀剂时玻璃棒下端应靠近液面，对于晶形沉淀，沉淀剂要缓慢加入，反应完毕，要放置一段时间（陈化），晶体颗粒变得粗大，易过滤和洗涤；对于非晶粒沉淀，沉淀剂则要加得快些，沉淀生成后立即进行过滤。

为了检查沉淀是否完全，方法是将溶液静置，待沉淀下降后，用小滴管靠近液面，向溶液上层清液滴入1～2滴沉淀剂，观察滴落处的变化，如沉淀剂滴落处不出现浑浊现象，则表示沉淀已经完全，否则应继续重复上述的操作，直至沉淀完全为止。

2. 沉淀的过滤和洗涤

过滤的目的是将沉淀与溶液分离开来。过滤方式分为常压过滤和减压过滤两种。

洗涤目的是用蒸馏水洗涤沉淀，一是将沉淀中残留母液除去；二是通过洗涤，将溶液中粘附的沉淀微粒全部转移到滤纸中心，减少偏差。

（1）过滤

1）滤纸的折叠方法如图 10-1 所示。



图 10-1　滤纸的折叠方法

2）滤纸装好后，轻轻压紧漏斗颈部，并用少许蒸馏水润湿滤纸，以赶去滤纸与漏斗间的空气。过滤时，漏斗颈末端较长的一测与盛接滤液容器内壁相贴，导液的玻璃棒下端与滤纸较厚的一边靠近。

3）倾注法过滤的操作。见图 10-2。

操作时沉淀全部下沉后，先将上层清液沿玻璃棒倾入漏斗中，不应将溶液搅拌后进行过滤，否则沉淀颗粒会将滤纸微孔堵塞，而影响过滤速度。沉淀在转移到漏斗中之前，应先在容器中洗涤数次并过滤，最后加少量洗涤液将沉淀搅和，并立即沿玻璃棒倾入漏斗中。

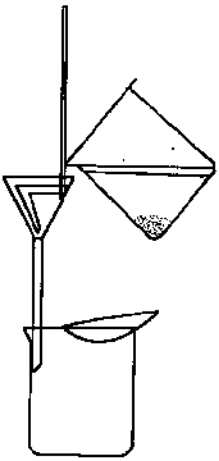


图 10-2　倾注法过滤

粘附在容器内的沉淀转移时，玻璃棒抵住容器，容器口部倾斜于漏斗上方，用压力洗瓶向容器内压出洗涤液，将容器内即玻璃上的沉淀全部转移到滤纸中见图 10-3。

（2）洗涤

沉淀全部转移到滤纸上后，则进一步在漏斗中洗涤沉淀。洗涤时先从滤纸边沿开始，旋转着往下见图 10-4，使沉淀集中到滤纸中心。

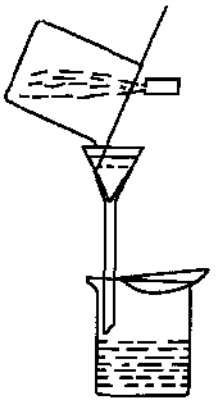


图 10-3　沉淀转移的操作

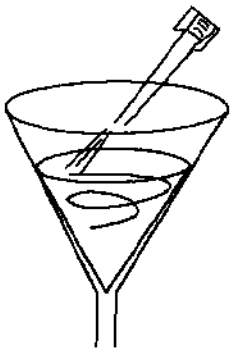


图 10-4　在滤纸上洗涤沉淀的操作

洗涤沉淀按“少量多次”的原则，即每次用少量的洗涤液，多次洗涤。并且每次洗涤后，应待滤纸中的洗涤液尽量滤干，才进行下一次洗涤操作。在一般情况下，洗涤 8～10 次就可将沉淀洗涤干净。

3. 沉淀的烘干和灼烧

烘干和灼烧的目的都是为了除去沉淀中的水分和挥发分，使沉淀形成固定的称量形式。

(1) 烘干

沉淀连同滤纸一起取出（注意切莫使沉淀洒出），置于有盖瓷坩埚内，在 105～110℃温度下干燥，第一次烘干时间为 1 h，然后冷却至室温并称重，再继续烘干0.5 h，冷却称重。

如此重复数次，直至恒重。

恒重方法：

1）连续两次称重，其重量相差不大于0.000 2 g。

2）经多次称重，重量略有回升，以回升前一次称重量为恒重。

（2）灼烧

将烘干后的沉淀及滤纸，连同坩埚置于普通电炉上，盖上坩埚盖，并留一条缝隙，接通电炉，将滤纸灰化，灰化时注意不要让滤纸爆燃，否则沉淀会溅出作废，灰化过程直至不冒烟即止。

接着将坩埚连盖放入高温电炉（又称马沸炉）内，在800～900℃温度下灼烧，灼烧时第一次为30～40 min，以后每次为20 min。直至恒重为止。

4. 应注意的几个问题

（1）沉淀在搅拌和过滤过程中，所使用的玻璃棒不能离开容器，应放置在容器内，以避免玻璃棒上沾附的沉淀物及溶液损失或受外界沉埃污染。

（2）过滤及洗涤时，倾进漏斗内的溶液或洗涤液的液面应低于滤纸边缘5 mm以下。如液面等于或高于滤纸边缘，由于毛细管作用，溶液中悬浮的沉淀物将会沿着滤纸与漏斗内壁的缝隙流下。从而影响了分析结果的准确性。

（三）悬浮固形物的测定

1. 概要

（1）水样中被某种过滤材料分离出来的固形物称为悬浮固形物。不同过滤材料可以获得不同的测定结果。

（2）本法系采用G4玻璃过滤器或用铺有5 mm厚的石棉层的古氏坩埚过滤器作为滤料。

2. 仪器

G4 玻璃过滤器（孔径为 3～4 μm）或古氏坩埚（容积为 30 mL）。

电力真空泵或水力抽气器。

吸滤瓶（容积为 2 000 mL）。

3. 试剂及配制

硝酸溶液（1∶1）。

4. 测定方法

（1）采用 G4 玻璃过滤器时，先用硝酸溶液洗涤过滤器，再用蒸馏水洗净，然后置于 105～110℃烘箱中烘干1 h取出。放入干燥器内冷却至室温，称量至恒重。

（2）将玻璃过滤器（或铺有酸洗石棉层的古氏坩埚）安装在吸滤瓶上启动真空泵。

（3）若采用酸洗石棉层作为过滤材料，可将酸洗石棉按下述方法均匀地铺平整个古氏坩埚底部。

1）将酸洗石棉放入烧杯中，加大量蒸馏水并激烈搅拌。

2）往已搅拌好的酸洗石棉中，加大量的蒸馏水，再次搅拌，并把上部浑浊液含有细小的石棉纤维悬浮液倒入一烧杯中，沉于烧杯底部较长的石棉纤维悬浮液倒入另一烧杯中。

3）把干净的古氏坩埚安放在吸瓶上，以备抽滤。

4）将准备好的较长的石棉纤维悬浮液倒入坩埚中，徐徐地抽滤，逐次倒入，逐次抽滤，直到酸洗石棉层厚达约4 mm。

5）然后倒入细小的酸洗石棉纤维悬浮液抽滤，使覆盖层约1 mm。

（4）用蒸馏水洗涤制备好的酸洗石棉层，直至洗出液透明为止。将上述制备好铺有酸洗石棉层的古氏坩埚于 105～110℃烘箱内烘干1 h，取出放入干燥器冷却，称重，直至恒重。

(5) 将水样摇匀后按表 10-3 规定准确量取水样体积，徐徐注入玻璃过滤器中，最初过滤的200 mL滤液，应重复过滤一次，滤液留作溶解固形物及其他分析用。若过滤后的水样有混浊，应重新过滤。

表 10-3　　悬浮物含量与应取水样的体积

悬浮固形物含量 mg/L	水样体积 mL	备　　注
>50	500	直接测定
≤50	1 000	直接测定

(6) 过滤完毕后，用少量蒸馏水将计量水样的容器和玻璃过滤器清洗数次。将玻璃过滤器移入 105～110℃烘箱中烘干1 h。取出放入干燥器，冷却至室温称量。

(7) 再在相同的温度下干燥0.5 h，冷却称量，如此反复操作直至恒重。

水样中悬浮固形物的含量（XG）按式（10-1）计算：

$$XG = \frac{G_1 - G_2}{V} \times 1\,000 \qquad (10\text{-}1)$$

式中　XG——水样中悬浮固形物的含量，mg/L；

G_1——玻璃过滤器（或铺有石棉层的古氏坩埚）与悬浮固形物的总量，mg；

G_2——玻璃过滤器（或铺有石棉层的古氏坩埚）的重量，mg；

V——水样的体积，mL。

(8) 在测定结果的报告中应注明所用的过滤材料。

(四) 溶解固形物的测定

1. 概要

溶解固形物是指已被分离悬浮固形物后的滤液经蒸发干燥所得的残渣。

2. 仪器

水浴锅或烧杯（400 mL）。

蒸发皿（100～200 mL）。

3. 测定方法

（1）取一定量已过滤充分摇匀的澄清水样（水样体积应使蒸干残留物的重量在100 mL左右），逐次注入经烘干至恒重的蒸发皿中，在水浴锅上蒸干。

注：为防止蒸干、烘干过程中落入杂物而影响试验结果，必须在蒸发皿上放置玻璃三角架并加盖表面皿。

（2）将已蒸干的样品连同蒸发皿移入105～110℃烘箱中烘干2 h。取出蒸发皿放在干燥器内冷却至室温，迅速称重。

（3）在相同条件下烘0.5 h，冷却后称量，如此反复操作直至恒重。溶解固形物含量（RG）按式（10-2）计算：

$$RG = \frac{G_1 - G_2}{V} \times 1\,000 \qquad (10\text{-}2)$$

式中 G_1——蒸干残留物与蒸发皿的总重量，mg；

G_2——蒸发皿的重量，mg；

V——水样的体积，mL。

（五）油的测定

1. 概要

当水样中加入凝聚剂——硫酸铝时，扩散在水中的油微粒会被形成的氢氧化铝凝聚。随着氢氧化铝的沉淀，便将水中微量的油也聚集在沉淀中。经加酸酸化，又可将沉淀溶解，并通过有机溶剂的萃取，将分离出来的油质转入有机溶剂中。将有机溶剂蒸发至干，残留的便是水中的油，通过称重即可

求出水中的油含量。

此法采用四氯化碳作有机溶剂，这样可以避免在蒸发过程中发生燃烧或爆炸事故。

2. 仪器

具有磨口塞的取样瓶（5 000～10 000 mL）。

分液漏斗（500 mL）。

瓷蒸发皿（100～200 mL）。

3. 试剂及其配制

30%硫酸铝溶液［$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$］（g/L）。

20%无水碳酸钠溶液（Na_2CO_3）（g/L）。

浓硫酸（密度 1.84 g/cm^2）。

四氯化碳（CCl_4）。

4. 测定方法

（1）开大被测水样流量，取5 000～10 000 mL水样。取完后立即加入5 L～10 mL硫酸铝溶液（每升加1 mL算），摇匀，立即加入 5～10 mL碳酸钠溶液（也按每升加1 mL算），充分摇匀，将水中分散的油粒凝聚沉淀，静置12 h以上，待充分沉淀至瓶底，然后用虹吸管将上层澄清液吸走。虹吸时应小心移动胶皮管，尽量使大部澄清水被吸走，但又不致于将沉淀物带走。在剩下的沉淀物中加入若干滴浓硫酸使沉淀溶解，并将此酸化的溶液移入500 mL的分液漏斗中。

（2）取 100 mL 四氯化碳倒入取样瓶内，充分清洗取样瓶壁上沾有的油渍，将此四氯化碳洗液也移入分液漏斗内。

（3）充分摇匀并萃取酸化溶液中所含的油，静置，待分层完毕后，将底层四氯化碳用一张干的无灰滤纸过滤，将过滤后的四氯化碳溶液移入一个 100～200 mL已恒重的蒸发皿内，再用10 mL四氯化碳淋洗分液漏斗及过滤滤纸，将清洗液

一齐加入已恒重的蒸发皿内。

（4）将蒸发皿放在水浴锅上，在通风橱内将四氯化碳蒸发至干，然后将蒸发皿放在110±5℃的恒温箱内，烘干2 h后在干燥器内冷却，并称至恒重。

（5）另取100 mL四氯化碳于另一恒重的蒸发皿中，按（1）～（4）作空白实验。

注：若四氯化碳质量较好，可以不作空白试验。

水样中含油量（Y）按式（10-3）计算：

$$Y=\frac{(G_2-G_1)-(G_4-G_3)}{V} \tag{10-3}$$

式中 G_1——测定水样时蒸发皿重，g；

G_2——蒸发皿与水样含油的总重量，g；

G_3——测量空白值时蒸发皿重，g；

G_4——蒸发皿与空白试验的总重量，g；

V——水样体积，L。

5. 测定水样时注意事项

（1）为了节约有机溶剂，所用四氯化碳应回收利用，回收的方法是将分液漏斗分出的四氯化碳先放在一个200 mL的蒸馏烧瓶内，然后将蒸馏烧瓶放在水浴锅上蒸发并用冷凝器收集被蒸发的四氯化碳。待烧瓶内剩下20 mL左右时，即停止蒸发，将烧瓶内残留的四氯化碳移入已称至恒重的蒸发皿内，再用10 mL四氯化碳清洗烧瓶，然后将洗液一齐加入蒸发皿内，按上述方法继续进行油质测定。

（2）如所取水样内混有较多的微粒杂质，则在四氯化碳萃取后，水和有机溶剂分层处不会出现明显的分液层，但仍可用干的滤纸过滤。因为干滤纸会很快吸干混杂层中的水珠，而使四氯化碳通过滤纸时并不影响测试结果。

(3) 四氯化碳蒸气对人体有毒害，在操作时应尽量避免吸入，蒸发烘干时必须在通风橱内进行。

二、容量分析方法

(一) 概述

容量分析就是将标准溶液滴加到被测物质溶液中去（这个过程称为“滴定”），让标准溶液与被测物质恰好反应完全，也就是两者的毫摩尔数相等的时候，然后根据试剂的浓度和耗用体积的量，来计算被测物质的含量。

容量分析也称为滴定分析，根据所利用的反应不同，可以分为酸碱滴定、沉淀滴定、络合滴定和氧化还原滴定等方法。

容量分析和重量分析相比，方法简便、快速，应用范围广，分析结果比较准确，使用仪器也比较简单。经常使用的仪器有滴定管、移液管和容量瓶等。

(二) 容量分析的基本操作技术

1. 滴定管的使用

滴定管是准确测量所流出的液体体积的仪器，分为酸式滴管和碱式滴管，分别用于盛装酸性和碱性溶液。

(1) 盛装标准溶液

盛装标准溶液前，滴定管应洗涤干净，并用所盛装的标准溶液洗涤 2～3 次，然后注入标准溶液。

装好标准溶液后，应注意将滴管下端出口处的气泡赶走，让标准溶液充满它，然后调整液面至0.00 mL或一定的刻度之处。

(2) 滴定管的读数

滴定管读数时，应拿着滴管的上端，另其自然垂直，并使管内液面与眼睛处于同一平面，待液面稳定后，读取与液

面下缘相切点的刻度。如图 10-5 所示的正确读数是 17.50 mL。带蓝线的滴定管取两弯月面相交于蓝线上的数值。如滴管内为有色溶液，则读取液面最高处的数值。读数时，应准确读至小数后第二位。

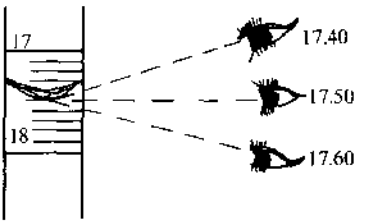


图 10-5　视线高低对读数的影响

2. 移液管的使用

移液管又称吸管，是用于准确移取一定体积溶液的仪器。移液管分单标式和多标式两种，单标式只有一个刻度，只能吸取一个数值的体积溶液，多标式则有多个刻度，可按要求吸取多个不同数值的体积溶液。

(1) 移液管使用前应洗涤干净，并用待移取的溶液洗涤数次。

(2) 移液操作时，用右手拇指、中指拿着管子上端，将下端插入待吸溶液面下约1 cm处，并且随着液面下降而同时下降，自使自终不离开液面。用左手拿橡胶吸球（又称吸耳球），排出球内空气后对准移液管上口，并按紧勿使漏气，然后放松吸球，则溶液在移液管内上升。管内溶液液面升至略高于移液管刻度处时，迅速移去吸球，右手食指随即紧按在管口上，将移液管提离容器液面，并轻轻移动移液管，使管

内液面缓缓降至与刻度相切的位置，立即压紧食指，使管内液面不再下降。

(3) 接着将移液管下端尖口插入锥形瓶中，与内壁接触，锥形瓶稍倾斜，松开食指，让管内溶液自然地沿锥形瓶内壁流下。

(4) 管内溶液流完后再等约15 s左右即可移去移液管，如图 10-6 所示。

3. 滴定操作

(1) 使用酸式滴管操作时，左手控制旋塞，拇指、食指、中指轻轻捏住旋塞柄，无名指、小指向手心弯曲，成握空拳状见图 10-7 所示，旋塞尾部虚握在手心中。

使用碱式滴定管时，用左手拇指食指捏着滴管下端胶管

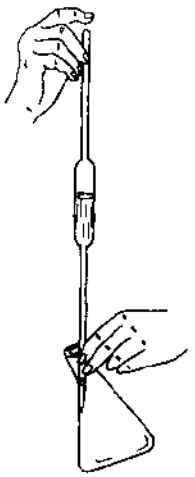


图 10-6　移取溶液的操作

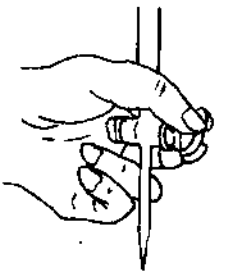


图 10-7　滴定操作手势

玻璃珠上部或中部，轻轻推拉胶管以控制管内溶液的流速，不要捏挤玻璃珠的下方，以免将玻璃珠推向上部，造成读数偏差，见图 10-8。如滴定管中有气泡，可采用图 10-9 所示方法排出。

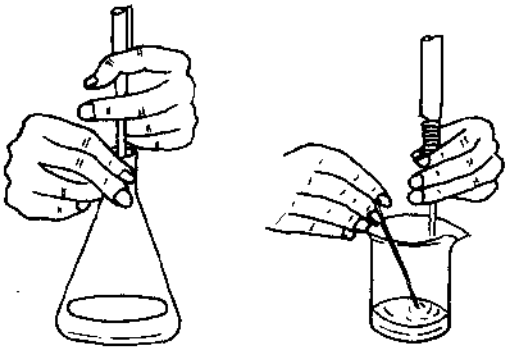


图 10-8　滴定操作

（2）被测溶液置于锥形瓶中，右手拿着颈部，让滴定管下端悄伸进锥形瓶口内，通过手腕的转动，令锥形瓶内溶液沿着同一方向转动。如被测溶液用烧杯盛接，将烧杯置于滴管之下，用右手拿玻璃棒，在烧杯内进行搅拌。

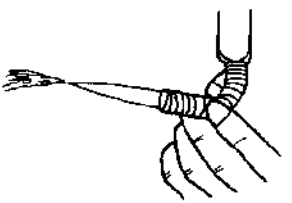


图 10-9　碱式滴定管内气泡的排出

（3）滴定开始时滴定速度为10 mL/min左右，在接近终点时，滴定速度应减缓，以免滴

定过量而影响了分析的准确性。

滴定过程中，锥形瓶或烧杯始终都不能离开滴管尖端，以免溶液滴出瓶外，同时滴管尖端不要与烧瓶的内壁碰撞。

(4) 滴定中每份试样所耗用的标准溶液量应以不超过滴管的最大容量为度，以免在补加标准溶液中造成偏差，但也不宜太少。

(5) 滴定分析中应严密注视被测溶液颜色变化情况，以准确判断终点的到达。

(三) 氯化物的测定

1. 概要

适用于测定氯化物含量为 5～100 mg/L 的水样。

在中性或弱碱性溶液中，氯化物与硝酸银作用生成白色氯化银沉淀，过量的硝酸银与铬酸钾作用生成砖红色铬酸银沉淀，使溶液显橙色，即为滴定终点。

2. 试剂及配制

(1) 氯化钠标准溶液 (1 mL 含 1 mg 氯离子)：取基准试剂或优级纯的氯化钠 3～4 g置于瓷坩埚内，于高温炉内升温至500℃灼烧10 min，然后放入干燥器内冷却至室温。准确称取1.649 g氯化钠，先溶于少量蒸馏水，然后稀释至1 000 mL。

(2) 硝酸银标准溶液 (1 mL 相当于1 mg氯离子)：称取5.0 g硝酸银溶于1 000 mL蒸馏水中，以氯化钠标准溶液标定。标定方法如下：

在三个锥形瓶中，用移管分别注入 10 mL 氯化钠标准溶液，再各加入90 mL蒸馏水及1.0 mL10%铬酸钾指示剂，均用硝酸银标准溶液滴定至橙色，分别记录硝酸银标准溶液的消耗量 V_0 以平均值计算。但三个平行试验数值间的相对误差应小于 0.25%。另取100 mL蒸馏水作空白试验，除不加氯化

钠标准溶液外，其他步骤同上。记录硝酸银标准溶液的消耗量 V_1。

硝酸银浓度 T（mgCl⁻/mL）按式（10-4）计算：

$$T = \frac{10 \times 1}{V_0 - V_1} \tag{10-4}$$

式中 V_1——空白试验消耗硝酸银标准溶液的体积，mL；

V_0——氯化钠标准溶液消耗硝酸银标准溶液的平均体积，mL；

10——氯化钠标准溶液的体积，mL；

1——氯化钠标准溶液的浓度，mg/mL。

最后调整硝酸银溶液的浓度，使其成为 1 mL 相当 1 mgCl⁻ 的标准溶液。

（3）10%铬酸钾指示剂。

（4）1%酚酞指示剂（以乙醇为剂）。

（5）0.1 mol/L 氢氧化钠溶液。

（6）0.1 mol/L 硫酸溶液。

3. 测定方法

（1）量取 100 mL 水样于锥形瓶中，加 2～3 滴 1%酚酞指示剂，若显红色，即用硫酸溶液中和至无色；若不显红色，则用氢氧化钠中和至微红色，然后以硫酸溶液滴回至无色。再加入1.0 mL10%铬酸钾指示剂。

（2）用硝酸银标准溶液滴定至橙色，记录硝酸银标准溶液的消耗体积 V_1。同时作空白试验〔方法同 2（2）〕，记录硝酸银标准溶液的消耗体积 V_2。

氯化物（Cl^-）（mg/mL）含量按式（10-5）计算：

$$Cl^- = \frac{(V_1 - V_2) \times 1.0}{V_S} \times 1\,000 \tag{10-5}$$

式中 V_1——滴定水样消耗硝酸银溶液的体积，mL；

V_2——滴定空白水样消耗硝酸银溶液的体积，mL；

1.0——硝酸银标准溶液的滴定度，1 mL 相当于 1 mgCl^-；

V_S——水样的体积，mL。

4. 测定水样时注意事项

(1) 当水样中氯离子含量大于 100 mg/L 时，须按表 10-4 中规定的体积取水样，用蒸馏水稀释至100 mL后测定。

表 10-4　　氯化物的含量和取水样体积

水样中 Cl^- 含量 mg/L	101～200	201～400	401～1 000
取水样体积 mL	50	25	10

(2) 当水样中硫离子 (S^{2-}) 含量大于5 mg/L，铁、铝含量大于3 mg/L或颜色太深时，应事先用过氧化氢脱色处理(每升水加20 mL)，并煮沸腾10 min后过滤，强颜色仍不消失，可于100 mL水样中加1 g碳酸钠然后蒸干，将干涸物用蒸馏水溶解后进行测定。

(3) 如水样中氯离子含量小于5 mg/L时，可将硝酸银溶液稀释为1 mL相当于0.5 mgCl^-后使用。

(4) 为了便于观察终点，可另取100 mL水样加1 mL铬酸钾指示剂作对照。

(5) 混浊水样，应事先进行过滤。

(四) 碱度的测定

1. 概要

水的碱度是指水中含有能接受氢离子的物质的量。例如

氢氧根、碳酸盐、重碳酸盐、磷酸盐、磷酸氢盐、硅酸盐、硅酸氢盐、亚硫酸盐、腐植酸盐和氨等，都是水中常见的碱性物质，它们都能与酸进行反应。因此，选用适宜的指示剂，以标准酸溶液对它们进行滴定，便可测出水中碱度的含量。

碱度可分为酚酞碱度和全碱度两种。酚酞碱度是以酚酞作指示剂时所测出的量，其终点的pH值为8.3；全碱度是以甲基橙作指示剂时测出的量，终点的pH值4.2；若碱度很小时，全碱度宜以甲基红-亚甲基蓝作指示剂，终点的pH值为5.0。

2. 试剂及配制

(1) 1%酚酞指示剂（以乙醇为溶剂）。

(2) 0.1%甲基橙指示剂。

(3) 0.1%甲基红-亚甲基蓝指示剂：准确称取0.125 g甲基红和0.085 g亚甲基蓝，在研钵中研磨均匀后，溶于100 mL 95%乙醇中。

0.1 000 mol/L($1/2H_2SO_4$)，0.0500 mol/L($1/2H_2SO_4$)，0.0 100 mol/L ($1/2H_2SO_4$) 硫酸标准溶液。

3. 测定方法

(1) 大碱度水样（如锅水、化学净水、冷却水、生水等）的测定方法：

取100 mL透明水样，注于锥形瓶中。加入2～3滴1%酚酞指示剂，此时若溶液显红色，则用0.0 500 mol/L或0.1 000 mol/L ($1/2H_2SO_4$) 硫酸标准溶液滴定至恰无色，记录耗酸体积V_1，然后再加入2滴甲基橙指示剂，继续用硫酸($1/2H_2SO_4$)标准溶液滴定至溶液呈橙红色为止，记录第二次耗酸体积V_2（不包括V_1）。

(2) 小碱度水样（如凝结水、高纯水、给水等）的测定

方法：

取 100 mL 透明水样，注于锥形瓶中。加入 2～3 滴 1% 酚酞指示剂，此时若溶液显红色，则用微量滴定管以 0.0 100 mol/L ($1/2H_2SO_4$) 硫酸标准溶液滴定至恰无色，记录耗酸体积 V_1，然后再加入 2 滴甲基红-亚甲基蓝指示剂，继续用硫酸标准溶液滴定，溶液由绿色变为紫色，记录耗酸体积 V_2（不包括 V_1）。

(3) 无酚酞碱度时的测定方法：

上述二法，若加酚酞指示剂后溶液不显色，可直接加甲基橙或甲基红-亚甲基蓝指示剂，用硫酸标准溶液滴定，记录耗酸体积 V_2。

(4) 碱度的计算

上述被测定水样的酚酞碱度 ($JD_{酚}$) 和全碱度 ($JD_{全}$) 按式 (10-6)、(10-7) 计算：

$$JD_{酚} = \frac{C \times V_1}{V_S} \times 1\,000 \qquad (10\text{-}6)$$

$$JD_{全} = \frac{C \times (V_1 + V_2)}{V_S} \times 1\,000 \qquad (10\text{-}7)$$

式中 C——硫酸标准溶液的浓度 mol/L，($1/2H_2SO_4$)；

V_1、V_2——两次滴定时所耗硫酸标准溶液的体积，mL；

V_s 水样体积，mL。

注：(1) 碱度的基本单元采用 OH^-、$1/2CO_3^{2-}$、HCO_3^-。

(2) 碱度单位为毫摩尔/升 (mmol/L)。

(五) 硬度的测定 (EDTA 滴定法)

1. 概要

在 pH 为 10.0±0.1 的被测溶液中，用铬黑 T 作指示剂，以乙二胺四乙酸二钠盐（简称 EDTA）标准溶液滴定至纯蓝

色为终点。根据消耗 EDTA 的体积，即可计算出水中硬度的含量。

2. 试剂及配制

(1) 0.0 200 mol/L (1/2EDTA) 标准溶液。

(2) 0.0 010 mol/L (1/2EDTA) 标准溶液。

(3) 氨-氯化铵缓冲溶液：称取 20 g 氯化铵溶于500 mL除盐水中，加入150 mL浓氨水（密度0.90 g/mL）以及5.0 g乙二胺四乙酸镁二钠盐（简写为 Na_2MgY）用除盐水稀释至1 000 mL混匀。

注：测定前对所用 Na_2MgY 必须进行鉴定，以免对分析结果产生误差。鉴定方法：取一定量的 Na_2MgY 溶于高纯水中，按硬度测定法测定其 Mg^{2+}，使溶液中 EDTA 和 Mg^{2+} 均无过量，根据分析结果精确地加入 EDTA 或 Mg^{2+}，使溶液中 EDTA 和 Mg^{2+} 均无过量。如 Na_2MgY 的质量不符合要求，可用 4.716 gEDTA 二钠盐和3.120 g$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 来代替5.0 g Na_2MgY。配制好的缓冲溶液，按上述手续进行鉴定，并使 EDTA 和 Mg^{2+} 均无过量。

(4) 硼砂缓冲溶液：称取硼砂 ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) 40 g溶于80 mL高纯度水中，加入氢氧化钠10 g，溶解后用高纯水稀释至1 000 mL混匀。

(5) 0.5%铬黑 T 指示剂：称取 0.5 g 铬黑 T ($C_{20}H_{12}O_7N_3SNa$) 与4.5 g盐酸羟胺，在研钵中磨匀，混合后溶于100 mL95%乙醇中，将此溶液转入棕色瓶中备用。

3. 测定方法

(1) 水样硬度大于 0.5 mmol/L 的测定

按表 10 5 的规定取适量透明水样注于250 mL锥形瓶中，用除盐水稀释至100 mL。

表 10-5　　不同硬度取水样体积

水样硬度　mmol/L	需取水样体积　mL
0.5～5.0	100
5.0～10.0	50
10.0～20.0	25

加入 5 mL 氨-氯化铵缓冲溶液和 2 滴 0.5%铬黑 T 指示剂，在不断摇动下，用0.020 0 mol/L (1/2EDTA) 标准溶液滴定至溶液由酒红色变为蓝色即为终点，记录 EDTA 标准溶液所消耗体积 V。

硬度 (YD) 的含量按式 (10-8) 计算：

$$YD = \frac{C \times V}{V_S} \times 1\,000 \qquad (10\text{-}8)$$

式中　C ——EDTA 标准溶液的浓度，mmol/L (1/2EDTA)；

V ——滴定时所耗 EDTA 标准溶液的体积，mL；

V_s ——水样体积，mL。

(2) 水样硬度在 0.001～0.5 mol/L测定

取 100 mL 透明水样注于 250 mL 锥形瓶中，加入3 mL 氨-氯化铵缓冲溶液（或1 mL硼砂缓冲溶液）及 2 滴 0.5%铬黑 T 指示剂。在不断摇动下，用0.001 0 mol/L (1/2EDTA) 标准溶液滴定至蓝紫色即为终点，记录 EDTA 标准溶液所消耗的体积。

硬度 (YD) 的含量按 10-8 式计算。

4. 测定水样时注意事项

(1) 若水样的酸性或碱性较高时，应先用0.10 mol/L氢氧化钠或0.10 mol/L盐酸中和后再加缓冲溶液，水样才能维

持 pH10±0.1。

(2) 对碳酸盐硬度较高的水样，在加入缓冲溶液前，应先稀释或先加入所需 EDTA 标准溶液量的 80～90%(记在所消耗的体积内)，否则有可能析出碳酸盐沉淀，使滴定终点延长。

(3) 冬季水温较低时，络合反应速度较慢，容易造成滴定过量产生误差。因此，当温度较低时，应将水样预先加温至 30～40℃后进行测定。

(4) 如果在滴定过程中发现滴定不到终点或指示剂加入后颜色呈灰紫色时，可能是 Fe、Al、Cu 或 Mn 等离子的干扰。遇此情况，可在加指示剂前，用2 mL1%的 L-半胱胺酸盐和 2 mL三乙醇胺(1∶4)进行联合掩蔽，或先加入所需 EDTA 标准溶液 80～90%(记入在所消耗的体积内)，即可消除干扰。

(5) pH10±0.1 的缓冲溶液，除使用氨-氯化铵缓冲溶液外，还可用氨基乙醇配制的缓冲溶液（无味缓冲液）。此缓冲溶液的优点是：无味，pH 值稳定，不受室温变化的影响。配制方法：取400 mL除盐水，加入55 mL浓盐酸，然后将此溶液慢慢加入310 mL氨基乙醇中，并同时搅拌，最后加入5.0 g 分析纯 Na_2MgY，用除盐水稀释至1 000 mL。在100 mL水样中加入此缓冲溶液1.0 mL，即可使 pH 值维持在 10±0.1 的范围内。

(6) 指示剂除用铬黑 T 外，还可选用表 10-6 所列的指示剂。由于酸性铬蓝 K 作的指示剂滴定终点为蓝紫色，为了便于观察终点颜色变化，可加入适量的萘酚绿 B，称为 KB 指示剂。它以固体形式存放较好，也可以分别配制成酸性铬蓝 K 和萘酚绿 B 溶液，使用时按试验确定的比例加入。KB 指示剂的终点颜色为蓝色。

表 10-6　　指示剂名称和配制方法

指示剂名称	分　子　式	配制方法
酸性铬蓝 K	$C_{16}H_9O_{12}N_2S_3Na_3$	0.5 g酸性铬蓝 K 与4.5 g盐酸羟胺混合，加10 mL氨-氯化铵缓冲溶液和40 mL高纯水，溶解后用95%乙醇稀释至100 mL
酸性铬深蓝	$C_{16}H_{10}N_2O_9S_2$	0.5 g 酸性铬深蓝加10 mL氨-氯化铵缓冲溶液，加入40 mL高纯水，用95%乙醇稀释至100 mL
酸性铬蓝 K＋萘酚绿 B（简称 KB）	$C_{16}H_9O_{12}N_2S_3Na_3$＋$C_{30}H_{15}FeN_3Na_3O_{15}S_3$	0.1 g 酸性铬蓝 K 和0.15 g 萘酚绿 B 与10 g干燥的氯化钾混合研细
铬蓝 SE	$C_{16}H_9O_9S_2N_2ClNa_2$	0.5 g 铬蓝 SE 加10 mL氨-氯化铵缓冲溶液，用除盐水稀释至100 mL
依来铬蓝黑 R	$C_{20}H_{13}N_2O_5SNa$	0.5 g 依来铬蓝黑 R 加10 mL氨-氯化铵缓冲溶液，用无水乙醇稀释至100 mL

（7）硼砂缓冲溶液和氨-氯化铵缓冲溶液，在玻璃瓶中贮存会腐蚀玻璃，增加硬度。所以，宜贮存在塑料瓶中。

（六）溶解氧的测定（两瓶法）

1. 概要

在碱性溶液中，二价锰离子被水中溶解氧氧化成三价锰离子、四价锰离子，在酸性溶液中，三价锰离子和四价锰离

子能将碘离子氧化成游离碘，以淀粉作指示剂，用硫代硫酸钠滴定，根据其消耗量即能计算出水样中溶解氧的含量。两瓶法适用于测定含氧量大于20 μg/L的水样。

2. 仪器

(1) 取样桶：取样桶应高于取样瓶150 mm以上，并要有放入二个取样瓶的容积。

(2) 取样瓶：500 mL 具有严密磨口塞的无色玻璃瓶。

(3) 滴定管：25 mL，下部接一细长玻璃管。

3. 试剂及其配制

(1) 0.1 mol/L($Na_2S_2O_3$)硫代硫酸钠标准溶液。

(2) 1%淀粉指示剂。

(3) 氯化锰或硫酸锰溶液：称取 45 g 氯化锰($MnCl_2 \cdot 4H_2O$)或55 g硫酸锰 ($MnSO_4 \cdot 5H_2O$)，溶于100 mL蒸馏水中，过滤，于滤液中加1 mL浓硫酸，贮存于磨口塞的试剂瓶中，此液应澄清透明，无沉淀物。

(4) 碱性碘化钾混合液：称取36 g氢氧化钠、20 g碘化钾，0.05 g碘酸钾，溶于100 mL蒸馏水中混匀。

(5) 1∶1 的磷酸溶液或 1∶1 的硫酸溶液。

4. 测定方法

(1) 在采取水样前，先将取样瓶、取样桶洗净，并冲洗取样管。然后将二个取样瓶放在取样桶内，在取样管上接一个玻璃三通，并把三通上联接的二根厚壁胶管分别插入二个取样瓶底调整水样流速为700 mL/min左右。并使水样液位超过取样瓶口150 mm后，将取样管轻轻地由瓶中抽出。

(2) 立即在水面下往第一瓶水样中加入1 mL氯化锰或硫酸锰溶液。

(3) 往第二瓶水样中加入 5 mL 磷酸溶液 (1∶1) 或硫酸

溶液（1∶1）。

（4）用滴定管往两瓶中各加入3 mL碱性碘化钾混合液，将瓶塞盖紧，然后由桶中将两瓶取出，摇匀后再放置在水面下。

（5）待沉淀物下沉后，打开瓶塞，在水面下向第一瓶水样内加5 mL磷酸溶液（1∶1）或硫酸溶液（1∶1），向第二瓶内加入1 mL氯化锰或硫酸锰溶液，将瓶塞盖好，立即摇匀。

（6）将水样溶液冷却到15℃以下，各取出200～250 mL溶液，分别注入两个500 mL锥形瓶中。

注：碘和淀粉的反应灵敏度与温度间有一定的关系，温度高时滴定终点的灵敏度会降低，因此必须在15℃以下进行滴定。

（7）分别用硫代硫酸钠标准溶液滴定至浅黄色，加入1 mL淀粉指示剂，继续滴定至蓝色消失为止。

水样中溶解氧（O_2）的含量按式（10-9）计算：

$$O_2 = \frac{(V_1 - V_2) \times 0.01 \times 8 - 0.005}{V} \times 1\,000 \tag{10-9}$$

式中 V_1——第一瓶水样在滴定时所消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积，相当于水样中所含有溶解氧、氧化剂、还原剂和加入的碘化钾混合液所生成的碘量以及所有试剂中带入的含氧总量所生成的碘量，mL；

V_2——第二瓶水样在滴定时所消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积，相当于水样中所含有氧化剂、还原剂和加入的碘化钾混合液所生成的碘量，mL；

8——$1/4O_2$的摩尔质量；

0.005——由试剂带入的溶解氧的校正系数（用容积约500 mL的取样瓶取样，并取出200～250 mL试样进行滴定时所采用的校正值）；

0.01——硫代硫酸钠标准溶液的浓度mol/L（$Na_2S_2O_3$）；

V ——滴定溶液的体积，mL。

注：当水样中含较多量的还原剂，如亚硫酸盐、二价硫离子、亚铁离子、有机悬浮物、氨和类似的化合物时，会使测定结果偏低；含有较多量的氧化剂，如亚硝酸盐、铬酸盐、游离氯和次氯酸盐等时，会使测定结果偏高。

（七）亚硫酸盐的测定（碘量法）

1. 概要

在酸性溶液中，碘酸钾和碘化钾作用后析出的游离碘，将水中的亚硫酸盐氧化成为硫酸盐，过量的碘与淀粉作用呈现蓝色即为终点。此法适用于亚硫酸盐含量大于1 mg/L的水样。

2. 试剂及配制

（1）碘酸钾-碘化钾标准溶液（1 mL含1 mg亚硫酸根）：依次精确称取优级纯碘酸钾（KIO_3）0.891 8 g、碘化钾7 g、重碳酸钠0.5 g，用蒸馏水溶解后移入1 000 mL容量瓶中并稀释到刻度；

（2）1%淀粉指示剂；

（3）盐酸溶液（1：1）。

3. 测定方法

（1）取100 mL水样注于锥形瓶中，加1 mL淀粉指示剂和1 mL盐酸溶液（1：1）。

（2）摇匀后，用碘酸钾-碘化钾标准溶液滴定至微蓝色，即

为终点。记录消耗碘酸钾-碘化钾标准溶液的体积（V_1）。

（3）在测定水样的同时，进行空白试验。作空白试验时记录消耗碘酸钾-碘化钾标准溶液的体积(V_2)。水样中亚硫酸盐含量（mg/L）按式（10-10）计算：

$$SO_3^{2-} = \frac{(V_1 - V_2) \times l}{V} \times 1\,000 \qquad (10\text{-}10)$$

式中 V_1——水样消耗碘酸钾-碘化钾标准溶液的体积，mL；

V_2——空白消耗碘酸钾-碘化钾标准溶液的体积，mL；

l——1 mL 碘酸钾-碘化钾标准溶液相当亚硫酸盐毫克数；

V——水样的体积，mL。

4. 测定水样时注意事项

（1）在取样和进行滴定时均应迅速，以减少亚硫酸盐被空气氧化。

（2）水样温度不可过高，以免影响淀粉指示剂的灵敏度而使结果偏高。

（八）钙、镁离子的测定

1. 概要

在强碱性溶液中(pH＞12.5)，使镁离子生成氢氧化镁沉淀后，用乙二胺四乙酸二钠盐（简称 EDTA）单独与钙离子作用生成稳定的无色络合物。滴定时用钙红指示剂指示终点。钙红指示剂在相同条件下，也能与钙形成酒红色络合物，但其稳定性比和 EDTA 形成的无色络合物稍差。当用 EDTA 滴定时，先将游离钙离子络合完后，再夺取指示剂络合物中的钙，使指示剂释放出来，溶液就从酒红色变为蓝色，即为终点。

2. 试剂

(1) $C_{1/2EDTA}=0.100\ 0$ mol/L 的 EDTA 标准溶液。

(2) $C_{NaOH}=2$ mol/L 的氢氧化钠溶液。

(3) 钙红指示剂。

3. 测定方法

(1) 按表 10-7 取适量水样于250 mL锥形瓶中，用蒸馏水稀释至100 mL。水中钙含量不同时的取样量。

表 10-7　　水中钙含量不同时的取样量

钙含量范围 (mg/mL)	水样取量 (mL)
10～50	100
50～100	50
100～200	25
200～400	10

(2) 加入 5 mL $C_{NaOH}=2$ mol/L氢氧化钠溶液和约0.05 g钙红指示剂，在不断摇动下，用 $C_{1/2EDTA}=0.100\ 0$ mol/L的EDTA 标准溶液滴定至溶液由酒红色转变为蓝色，即为终点。记下 EDTA 标准溶液所消耗的体积。

4. 计算

$$Ca^{2+}=\frac{C_{1/2EDTA}\times V_{1/2EDTA}}{V_S}\times 1\ 000 \qquad (10\text{-}11)$$

钙离子 (Ca^{2+}) 含量按下式计算：

式中　Ca^{2+}——钙离子含量，mmol/L；

$C_{1/2EDTA}$——1/2 EDTA 标准溶液的浓度，mol/L；

$V_{1/2EDTA}$——滴定时消耗 EDTA 标准溶液的体积，mL；

V_S——水样的体积，mL。

镁离子 (Mg^{2+}) 含量按下式计算：

$$Mg^{2+}=\text{总硬度}-\text{钙硬度}$$

三、比色分析法

（一）概述

比色分析法是通过比较溶液的颜色深浅来测定物质的含量。

比色分析法适宜于测定微量组分，测定物质最小浓度为10^{-6}～10^{-7} mol/L，这是重量分析和容量分析无法达到的。比色分析简单快捷，有的测定几分钟之内即可得出结果。比色分析的相对误差为1%～5%。但对于高含量组分用比色法不如用重量法或容量法测得的结果准确。

常用的比色法有目视比色法、光电比色法和分光光度法。

（二）光电比色法的基本操作技术

1. 在相同的条件下将待测试样与标准溶液按一定的操作方法显色处理。

2. 把标准溶液按不同的浓度排列成系列，并分别测得其消光度。

3. 以消光度为纵坐标，浓度为横坐标，绘制曲线，此曲线称为标准曲线

（又称工作曲线）。

4. 测定被测溶液的消光度，在工作曲线上找与其消光度相对应的浓度值，可得被测溶液的浓度。

（三）磷酸盐的测定（磷钼蓝比色法）。

1. 概要

在0.6 mol/L（H^+）的酸度下，磷酸盐与钼酸铵生成磷钼黄。用氯化亚锡还原成磷钼蓝后，与同时配制的标准色进行比色测定。

磷钼蓝比色法仅供现场测定。适用于磷酸盐含量为2～50 mg/L的水样。

2. 仪器

具有磨口塞的 25 mL 比色管。

3. 试剂及配制

(1) 磷酸盐工作溶液 (1 mL 含1 mg磷酸根)：称取在105℃干燥过的磷酸二氢甲 (KH_2PO_4) 1.433 g，溶于少量除盐水中，并稀释至 1 升。

(2) 钼酸铵-硫酸混合溶液：于600 mL蒸馏水中徐徐加入167 mL浓硫酸 (密度1.84 g/cm^3)，冷却至室温，称取20 g钼酸铵$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$研细后，溶于上述硫酸溶液中，用蒸馏水稀释至1 000 mL。

(3) 1%氯化亚锡溶液 (甘油溶液)：称取1.5 mg优级纯氯化亚锡于烧杯中，加200 mL浓盐酸，加热溶解后，再加80 mL纯甘油 (丙三醇)，搅匀后将溶液转入塑料壶中备用。

(4) 浓盐酸 (密度 1.19 g/cm^3)

4. 测定方法

(1) 量取 0、0.10、0.20、0.40、0.60、0.80、1.00、1.50、2.00、2.50 mL磷酸盐工作溶液以及5 mL水样，分别注入一组比色管中，用蒸馏水稀释至约20 mL，摇匀。

(2) 于上述比色管中各加入 2.5 钼酸铵-硫酸混合溶液，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。

(3) 于每支比色管中加 2～3 mL 滴氯化亚锡甘油溶液，摇匀，待2 min后进行比色。

(4) 水样中磷酸盐 (PO_4^{3-} mg/L) 的含量按式 (10-12) 计算：

$$PO_4^{3-} = \frac{V_1}{V_S} \times 100 \qquad (10\text{-}12)$$

式中 V_1——与水样颜色相当的标准色中加入磷酸盐工作

溶液的体积，mL；

V_S —水样的体积，mL。

5. 测定水样时注意事项

(1) 水样与标准色应同时配制显色。

(2) 为加快水样显色速度，以及避免硅酸盐干扰，显色时水样的酸度应维持在0.6 mol/L (H^+)。

(3) 水样混浊时应过滤后测定，磷酸盐的含量不在2～50 mg/L内时，应适当增加或减少水样量。

(四) 铁的测定

1. 概要

(1) 先将水样中亚铁用过硫酸铵氧化成高铁，在pH值为9～11的条件下，Fe^{3+}与磺基水杨酸生成黄色络合物。此络合物最大吸收波长为425 nm。

(2) 本法的测定范围为50～500 mg/L，测定结果为水样中全铁。

(3) 磷酸盐对本法测定无干扰，故本法也适用于测定锅水中的含铁量。

1. 仪器

(1) 分光光度计。

(2) 50 mm比色管。

3. 试剂

(1) 浓盐酸，优级纯（密度1.19）。

(2) 1 mol盐酸溶液。

(3) 30%的磺基水杨酸溶液。

(4) 铁标准溶液。

1) 贮备溶液（1 mL＝100 μgFe）。称取0.100 0 g纯铁丝，加入5 mL1 mol盐酸，加热全部溶解后，加少量过硫酸铵，煮

沸数分钟，移入1 L容量瓶中，用除盐水稀释至刻度。或称取0.863 4 g硫酸高铁铵［$FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$］溶于50 mL1 mol盐酸中，待全溶后转入1 L容量瓶中，用除盐水稀释至刻度，以重量法标定其浓度。

2）工作溶液（1 mL＝10 μgFe）。取上述贮备液100 mL注入1 L容量瓶中，加入50 mL1 mol盐酸，用除盐水稀释至刻度（此溶液不宜存放，应在使用时配制）。

4. 测定方法

（1）工作曲线的绘制

1）按表10-8取一组铁工作液注于一组50 mL比色管中，分别加入1 mL浓HCl，用除盐水稀释至约40 mL。

表10-8　　铁标准溶液的配制

编　　号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
铁工作溶液(mL) (1 mL＝10 μgFe)	0	0.25	0.5	0.75	1.25	1.75	2.0	2.25	2.5
相当水样含 水量（μg/L）	0	50	100	150	250	350	400	450	500

2）加4 mL的磺基水杨酸溶液，摇均；加浓氨水约4 mL，摇均；使pH值达9～11；用除盐水稀释至刻度。混匀后，用分光光度计、波长为425 μm和30 mm比色皿，以除盐水作参比测定吸收度。将所测吸收度和相应的铁含量绘制工作曲线。

（2）水样测定

1）将取样瓶用1∶1HCl洗涤后，再用除盐水清洗三次，然后于取样瓶中加入浓HCl（每500 mL水样加入浓HCl 2 mL）直接取样。

2）量取 50 mL 水样于 100～150 mL的烧杯内，加入1 mL 浓 HCl 和约10 mg过硫酸铵，煮沸浓缩约20 mL，冷却后移至比色管中，并用少量除盐水清洗烧杯 2～3 次，洗液一并注入比色管中，但应使其总体积不大于40 mL。按绘制工作曲线的手续进行发色，并在分光光度计上测定吸收度。根据测得的吸收度，查工作曲线即得水样中的含铁量。

四、电导分析法及电位分析法

（一）电导率的测定（电导分析法）

1. 概要

溶解于水中的酸、碱、盐电解质，在溶液中电离成正、负离子，使电解质溶液具有导电能力，其导电能力大小可用电导率表示。

电解质溶液的电导率，通常是用两个金属片（即电极）插入溶液中，测量两极间电阻率大小来确定。电导率是电阻率的倒数，其定义是电极截面积为1 cm^2，极间距离为1 cm时，该溶液的电导。

电导率的单位为西/厘米（S/cm）。在水分析中常用它的百万分之一既微西/厘米（μS/cm）表示水的电导率。

溶液的电导率与电解质的性质、浓度、溶液温度有关。一般情况下，溶液的电导率是指 25±0.2℃时的电导率。

2. 仪器

（1）电导仪（或电导率仪）：测量范围为常规范围，可选用 DDS～11 型。

（2）电导电极（简称电极）：实验室常用的电导电极为白金电极或铂黑电极。每一电极有各自的电导池常数，它可分为下列三类：既 0.1 以下，0.1～1.0 及 1.0～10.3。

（3）温度计：精度应高于 0.5。

3. 试剂

(1) 1.000 0 mol/L 氯化钾标准溶液：称取在105℃干燥2 h的优级纯氯化钾（或基准试剂）74.246 0 g，用新制备的Ⅱ级试剂水(20±2℃)溶解后移入1 L容量瓶中，并稀释至刻度，混匀。

(2) 0.100 0 mol/L 氯化钾标准溶液：称取在105℃干燥2 h的优级纯氯化钾（或基准试剂）7.436 5 g，用新制备的Ⅱ级试剂水（20±2℃）溶解后移入1 L容量瓶中，并稀释至刻度，混匀。

(3) 0.010 0 mol/L 氯化钾标准溶液：称取在105℃干燥2 h的优级纯氯化钾（或基准试剂）0.744 0 g，用新制备的Ⅱ级试剂水(20±2)℃溶解后移入1 L容量瓶中，并稀释至刻度，混匀。

(4) 0.001 0 mol/L 氯化钾标准溶液：于使用前准确吸取0.010 0 mol/L氯化钾标准溶液100 ml，移入1 L容量瓶中，用新制备的Ⅱ级试剂水（20±2）℃稀释至刻度，混匀。

以上氯化钾标准溶液，应放入聚乙烯塑料瓶（或硬质玻璃瓶）中，密封保存。这些氯化钾标准溶液在不同温度下的电导率如表10-9所示。

表 10-9　　氯化钾标准溶液的电导率

溶液浓度（mol/L）	温度（℃）	电导率（μS/cm）
1	0	65 176
	18	97 838
	25	111 342
0.1	0	7 138
	18	11 167
	25	12 856

续表

溶液浓度（mol/L）	温度（℃）	电导率（μS/cm）
0.01	0	773.6
	18	1 220.5
	25	1 408.8
0.001	25	146.93

4. 操作步骤

（1）电导率仪的操作应按使用说明书的要求进行。

（2）水样的电导率大小不同，应使用电导池常数不同的电极，不同电导率的水样可参照表 10-10 选用不同电导池常数的电极。

表 10-10　不同电导池常数的电极的选用

电导地常数　cm^{-1}	电导率　μS/cm
<0.1	3～100
0.1～1.0	100～200
>1.0～10	>200

（3）将选择好的电极用Ⅱ级试剂水洗净，再用Ⅰ级试剂水冲洗 2～3 次后，浸入水样中进行电导率测定，重复取样测定 2～3 次，测定结果读数相对误差在±3 %以内，即为所测的电导率值（采用电导仪时读数为电导值），同时记录水样温度。

（4）若水样温度不是25℃，测定数值应按式（10-13）换算为25℃的电导率值。

$$S = \frac{S_t K}{1 + \beta(t - 25)} \tag{10-13}$$

式中 S — 换算成 25℃ 时水样的电导率，μS/cm；

S_t — 水温为 t℃ 时测得的电导，μS/cm；

K — 电导池常数，cm^{-1}；

β — 温度校正系数（通常情况下 β 近似等于 0.02）；

t — 测定时水样温度，℃。

(5) 对未知电导池常数的电极或者需要校正电导池常数时，可用该电极测定已知电导率的氯化钾标准溶液（温度 25±5℃）的电导（见表 10-7），然后按所测结果算出该电极的电导池常数。为了减小误差，应当选用电导率与待测水样相近的氯化钾标准溶液来进行标定。电极的电导池常数按式（10-14）计算。

$$K = \frac{S_1}{S_2} \tag{10-14}$$

式中 K — 电极的电导池常数，cm^{-1}；

S_1——氯化钾标准溶液的电导率，μS/cm；

S_2 — 用未知电导池常数的电极测定氯化钾标准溶液的电导 μS。

(6) 若氯化钾标准溶液温度不是 25℃，测定数值应按式（10-13）换算为25℃时的电导率值，代入式 10-14 计算电导池常数。

(7) 电导率与含盐量的关系

对于同一类天然淡水，以温度25℃时为准，电导率与含盐量大致成比例关系，其比例约为：1 μS/cm相当于 0.55～0.90 mg/L。在其他温度下需加以校正，即温度每变化1℃时含盐量大约变化 2%，温度高于25℃时用负值，反之用正值。

例：在20℃时，测定某天然水的电导率为244 μS/cm，试计算这种水的近似含盐量。

解：设电导率1 μS/cm时，含盐量相当于0.75 mg/L，则含盐量为 244×0.75+244×0.75×2%×5=201.3 mg/L。

根据实际经验，通常在pH为5～9范围内，天然水的电导率与水溶液中溶解物质之比，大约为1：0.6～0.8。一般锅水，如将电导率最大的OH^-离子中和成中性盐，则锅水的电导率与溶解固形物之比为1：0.5～0.6（即1 μS/cm相当于0.5～0.6 mg/L）。不同水质的电导率见表10-11。

表10-11　　不同水质的电导率

水质名称	电导率（μS/cm）
新鲜蒸馏水	0.5～2
天然淡水	50～500
高含盐量水	500～1 000

（二）pH的测定（电极法）

1. 概要

水样中含有氧化剂、还原剂、高含盐量、色素、水样混浊以及蒸馏水、除盐水等无缓冲性的水样宜用此电极法。当氢离子选择性电极、pH电极与甘汞参比电极同时浸入溶液后，即组成测量电对，其中pH电极的电位随溶液中氢离子的活度而变化。用一台高阻抗输入的毫伏计测量，即可获得同水溶液中氢离子活度相对应的电极电位以pH值表示，即

$$pH=-1\ g\ [a_{H+}] \qquad (10\text{-}15)$$

pH电极的电位与被测溶液中氢离子活度的关系符合能斯特公式，即

$$E = E_0 + 2.306\frac{RT}{nF}lg\alpha_{H+} \qquad (10\text{-}16)$$

根据上式可得：

$$pH = pH + \frac{\Delta E}{0.058} \qquad (10\text{-}17)$$

式中 E —pH 电极所产生的电位，V；

E_0 —当离子活度为 1 时，pH 电极所产生的电位，V；

R——气体常数；

F——法拉第常数；

T——绝对温度，K；

n —参加反应的电子数；

a_{H+}— 水溶液中氢离子的活度，mol/L；

a'_{H+}——定位溶液的氢离子浓度，mol/L；

$pH = -1\ g a'_{H+}$；

ΔE —被测溶液与定位溶液的氢离子浓度相对应的电极电位差值。因此，在20℃时，每当 ΔE 相差 1 时，电池对的电位变化为58 mV。

2. 仪器

(1) 实验室用 pH 计，附电极支架及测试烧杯。

(2) pH 电极、饱和或 3 mol/L 氯化钾甘汞电极。

3. 试剂及配制

(1)pH 等于 4.00 的标准缓冲溶液：准确称取预先在 115±5℃干燥并冷却至室温的优级纯邻苯二甲酸氢钾（$KHC_8H_4O_4$）10.12 g，溶解于少量除盐水中，并稀释至 1 000 ml。级纯磷酸二氢钾（KH_2PO_4）3.390 g 以及优级纯无水磷酸氢二钠（Na_2HPO_4）3.55 g溶于少量除盐水中，并稀释至1 000 ml。

（2）pH 等于 9.20 的标准缓冲溶液：准确称取优级纯硼砂（$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$）3.81 g。

（3）pH 等于 6.68 的标准缓冲溶液：准确称取经 115±5℃干燥并冷却至室温的优溶于少量除盐水中，并稀释至 1 000 ml，此溶液贮存时，应用充填有烧碱石棉的二氧化碳吸收管，防止二氧化碳影响。

上述标准缓冲溶液在不同温度条件下，其 pH 值的变化列在表 10-12。

表 10-12　标准缓冲溶液在不同温度下的 pH 值

温度（℃）	邻苯二甲酸氢钾	中性磷酸盐	硼　砂
5	4.01	6.95	9.39
10	4.00	6.92	9.33
15	4.00	6.90	9.27
20	4.00	6.88	9.22
25	4.01	6.86	9.18
30	4.01	6.85	9.14
35	4.02	6.84	9.10
40	4.03	6.84	9.07
45	4.04	6.83	9.04
50	4.06	6.83	9.01
55	4.08	6.84	8.99
60	4.10	6.84	8.96

4. 测定方法

(1) 新电极或长时间干燥保存的电极在使用前应将电极在蒸馏水中浸泡过夜，使其不对称电位趋于稳定。如有急用，则可将上述电极浸泡在0.1 mol/L盐酸中至少1 h，然后用蒸馏水反复冲洗干净后才能使用。

对污染的电极，可用沾有四氯化碳或乙醚的棉花轻轻擦净电极的头部，如发现敏感泡外壁有微锈，可将电极浸泡在5～10%的盐酸中，待锈消除后再用，但绝不可浸泡在浓酸中，以防敏感薄膜严重脱水报废。

(2) 仪器校正：仪器开启半小时后，按仪器说明书的规定，进行调零、温度补偿以及满刻度校正等手续。

(3) pH 定位：定位用的标准缓冲溶液应选用一种其 pH 值与被测溶液相近的缓冲溶液，在定位前，先用蒸馏水冲洗电极及测试烧杯 2 次以上，然后用干净滤纸将电极底部残留的水滴轻轻吸去，将定位溶液倒入测试烧杯内，浸入电极，调整仪器的零点、温度补偿以及满刻度校正，最后根据所用定位缓冲液的 pH 值将 pH 定位，重复定位 1～2 次，直至复定位后误差在允许范围内。定位溶液可保留下次再用，如有污染或使用数次后，应根据需要随时再更换新鲜缓冲溶液。

为了减少测定误差，定位用 pH 标准缓冲液的 pH 值应与被测水样相接近。当水样 pH 值小于 7.0 时，应使用邻苯二甲酸氢钾溶液定位，以硼砂或磷酸盐混合液复定位。当水样 pH 值大于 7.0 时，则应用硼砂缓冲液定位，以邻苯二甲酸氢钾或磷酸盐混合液进行复定位。

进行 pH 值测定时，还必须考虑到玻璃电极的“钠差”问题，即被测水溶液中钠离子的浓度对氢离子测试的干扰，特别在进行 pH 大于 10.5 的高 pH 值测定时，必须选用优质的

高碱 pH 电极，以减少误差。

根据不同的测量要求，可选用不同精度的仪器。

(4) 复定位：将电极和测试烧杯反复用蒸馏水冲洗 2 次以上，最后一次冲洗完毕后用干净的滤纸将电极底部残留的水滴轻轻吸去，然后倒入复定位缓冲溶液，按上述定位的手续进行 pH 测定。如所测结果同复定位缓冲溶液的 pH 值相差在±0.05pH 以内时，即可认为仪器和电极均属正常，可以进行 pH 测定。复定位溶液的处理应按定位溶液的规定进行。

(5) 水样的测定：将复定位后的电极和测试烧杯，反复用蒸馏水冲洗 2 次以上，再用被测水样冲洗 2 次以上，最后一次冲洗完毕后，应用干净的滤纸轻轻将电极底部残留的水滴吸去，然后将电极浸入被测溶液，按上述定位的手续进行 pH 测定。测定完毕后，应将电极用蒸馏水反复冲洗干净，最后将 pH 电极浸泡在蒸馏水中备用。

(6) 测定 pH 时，水样温度与定位温度之差不能超过5℃，否则，会直接影响 pH 值准确性。氯化钾标准溶液：称取在 105℃干燥2 h的优级纯氯化钾（或基准试剂）74.246 g，用新置备的 I 级试剂水溶解后移入容量瓶中，并稀释至刻度，混匀。

第十一章　溶液的配制与标定方法

第一节　化学试剂、指示剂及一般规定

一、常用的化学试剂

装化学试剂的瓶子上一般都贴有标签，详细写明试剂的名称、分子式、相对分子质量、密度、纯度、杂质含量及使用保管注意事项等。使用前必须仔细对照查看，以防用错。

化学试剂是纯度较高的化学制品。试剂的规格和等级是以其中所含杂质的多少来划分的，一般分为以下四个等级：

（一）一级试剂。即优级纯，又称保证试剂（符号 G·R）。我国产品用绿色标签作为标志。这种试剂纯度很高，适于精密的分析工作和科学研究工作。

（二）二级试剂。即分析纯，又称分析试剂（符号 A·R）。我国产品用红色标签作为标志。纯度较一级试剂略差，适于多数分析工作和科学研究工作。

（三）三级试剂。即化学纯（符号 C·R）。我国产品用蓝色标签作为标志。纯度较二级试剂相差较多。适于工矿日常生产和教学等一般分析工作。

（四）四级试剂。即实验试剂（符号 L·R），杂质含量较多，纯度较低，在分析工作上常用作辅助试剂。

此外，还有光谱纯试剂、超纯试剂和基准试剂等。

基准试剂通常用作容量分析的基准物质。将取一定量基准试剂，稀释至一定体积，一般可直接得到标准溶液，不需

标定。

在滴定溶液时，确定终点所用的试剂称指示剂。一般指示剂不按上述标准分级。

低压锅炉水质分析中，一般使用C·R试剂和A·R试剂就能满足要求。当配作标准溶液时才用A·R或G·R试剂。试剂质量选择过高，会造成浪费，而选择过低，又会影响分析的准确性。

二、一般规定

（一）配制溶液的溶剂，在没有注明其它要求时，均为蒸馏水或离子交换纯水，其纯度必须满足试剂分析的要求。

（二）配制标准溶液时，所使用的分析天平的砝码、滴管、容量瓶及移液管均需校正。

（三）配制的试剂根据不同的要求，贮于不同颜色规格的试剂瓶中，必须贴标签，注明试剂名称、浓度、配制日期及配制人。当更换或重新配制试剂时，标签应随之更换。

（四）标准溶液应定期标定与校正，所用的基准溶液，如碳酸钠溶液和标准氯化钠溶液等，放置不得超过二个月。

（五）标准溶液的标定一般应平行作两份或两份以上。当两份标定的相对误差±0.2%～0.4%以内时，才能取平均值计算其浓度。

三、指示剂的配制

（一）甲基橙　$\rho=1$ g/L

取1 g甲基橙溶于水，稀释至1 L。

（二）酚酞　$\rho=10$ g/L

取1 g酚酞溶于100 mL乙醇溶液中，用$C_{NaOH}=0.1$ mol/L氢氧化钠溶液中和至微红色，再用$C_{1/2H_2SO_4}=0.01$ mol/L硫酸滴定至微红色消失。

（三）铬酸钾　ρ=100 g/L

取10 g铬酸钾溶于100 mL水中，以硝酸银溶液滴定至出现微红色沉淀，静止一昼夜后过滤。

（四）铬黑T　ρ=5 g/L

取0.5 g铬黑T与4.5 g盐酸羟胺混合，溶于100 mL乙醇中，贮于棕色瓶中。

（五）酸性铬兰K　ρ=5 g/L

取0.5 g酸铬兰K，溶于10 mL铵盐缓冲溶液中，用乙醇稀释至100 mL，贮于棕色瓶中。

（六）钙试剂（1∶100）

取1 g钙试剂与100 g干燥氯化钠混匀研细，贮于棕色瓶中。

（七）淀粉　ρ=10 g/L

在玛瑙研钵中将10 g可溶性淀粉和0.05 g碘化汞研磨，将此混合物贮于干燥处。称取1 g混合物以少量水调成糊状，在不断搅拌下加100 mL沸水，再继续煮沸5～10 min，过滤后使用。

（八）甲基红-亚甲基蓝

称取1.25 g甲基红，0.085 g亚甲基蓝溶于100 mL乙醇中。

第二节　普通溶液的配制

1. 硫酸溶液（1∶1）

取1份体积浓硫酸徐徐注入1份体积水中。

2. 盐酸溶液（1∶1）

取1份体积浓盐酸慢慢加入1份体积水中。

3. 氯化锰溶液

称取 45 g 氯化锰($MnCl_2 \cdot 4H_2O$)溶于100 mL水中，过滤后加入1 mL浓盐酸，贮存于磨口塞的试剂瓶中，此液应澄清透明，无沉淀物。

4. 硫酸锰溶液

称取55 g硫酸锰($MnSO_4 \cdot 5H_2O$)溶于100 mL水中过滤后加1 mL浓硫酸。

5. 碱性碘化钾混合液

称取36 g氢氧化钠、20 g碘化钾、0.05 g碘酸钾，溶于100 mL蒸馏水混匀。

6. 磷酸溶液 (1∶1)

取 1 份体积浓磷酸徐徐加入 1 份蒸馏水中。

7. 铵盐缓冲溶液 (pH=10)

称取20 g氯化钠溶于500 mL除盐水中，加入150 mL氨水(密度 0.9) 用除盐水稀释至1 L。取出50 mL上述液加 2 滴铬黑 T，若溶液呈兰色可使用；若加入二滴铬黑 T 后溶液呈红色，此时用 $C_{1/2EDTA}=0.01$ mol/L滴至兰色。剩下的950 mL铵缓冲液按计算的量加入 EDTA，以抵消其硬度。

8. 硼砂缓冲溶液 (pH=10)

称取硼砂 ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) 40 g溶于80 mL蒸馏水中，加入10 g氢氧化钠，溶解后用蒸馏水稀释至100 mL。取出50 mL上述液加 2 滴铬黑 T，若溶液呈兰色可使用；若加入二滴铬黑 T 后溶液呈红色，此时用 $C_{1/2EDTA}=0.01$ mol/L滴至兰色。剩下的950 mL铵缓冲液按计算的量加入 EDTA，以抵消其硬度。

9. $C_{1/2NaOH}=2$ mol/L氢氧化钠溶液

称取80 g氢氧化钠溶于水中稀释至1 L。

10. 钼酸铵-硫酸混合溶液

于600 mL蒸馏水中徐徐加入167 mL浓硫酸（密度1.84），冷却至室温。称取20 g钼酸铵［$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$］研细后，溶于上述硫酸溶液中，用蒸馏水稀释至1 L。

11. 硝酸溶液（1∶1）

取1份体积浓硝酸徐徐加入1份体积水中。

12. 氯化亚锡溶液（甘油溶液） $\rho=10$ g/L

取1 g氯化亚锡溶于20 mL浓盐酸中，加热溶解后，再加80 mL纯甘油（丙三醇），搅匀后将溶液转入塑料壶中备用。

13. 硫酸铝溶液［$Al_2(SO_4)_3\cdot 18H_2O$］ $\rho=200$ g/L

称取30 g硫酸铝溶于100 mL水中。

14. 无水碳酸钠溶液（Na_2CO_3） $\rho=200$ g/L

称取20 g无水碳酸钠溶于100 mL水中。

第三节 标准溶液的配制与标定

一、标准溶液的配制方法

标准溶液是已知准确浓度的溶液。它的浓度要求准确到四位有效数字。例如$C_{1/2H_2SO_4}=0.100\ 0$ mol/L硫酸标准溶液，$C_{1/2EDTA}=0.100\ 0$ mol/L的EDTA标准溶液，或用滴定度来表示其浓度。标准溶液的配制方法有两种：直接法和标定法。

（一）直接法

准确称取一定量的纯物质，直接配制成准确体积的溶液而得到标准溶液的方法称为直接法。能直接配成标准溶液的纯物质，称为基准物质。它应具备以下条件：

1. 纯度高，杂质的量少到可以忽略；

2. 易于干燥，便于精确称量；

3. 稳定，不易吸水，不易被空气氧化；

4. 使用时合乎化学反应要求。

（二）标定法

用来配制标准溶液的很多试剂并不符合基准物质的条件。例如纯浓盐酸中氯化氢很易挥发，因此浓盐酸的浓度并不精确；又如氢氧化钠很易吸收空气中的水分和二氧化碳，因此称得的质量不能代表纯净氢氧化钠的质量；再如高锰酸钾不易提纯而易分解。因此它们都不符合基准物质的条件，不能直接配制标准溶液。一般是先配成近似浓度的溶液。然后用基准物质或另一种标准溶液来确定其浓度，这一操作称为标定。标定的方法有两种：

1. 用已有的标准溶液和待标定的溶液相互滴定，对它们的浓度加以比较。例如用已有的氢氧化钠标准溶液，滴定待标定的硫酸溶液，从两种溶液所用体积和氢氧化钠的浓度求出硫酸的准确浓度。

2. 用基准物质标定，准确称取一定质量的基准物质，用待标定溶液滴定它，从而求出待标定溶液的浓度。

二、$C_{1/2H_2SO_4}=0.1$ mol/L硫酸标准溶液的配制与标定

（一）配制

量取 3 mL 浓硫酸（密度 1.84）缓缓注放1 000 mL蒸馏水（或除盐水）中，冷却且摇匀。

（二）标定

方法一：称取 0.2 g 于 270～300℃灼烧至恒重的基准无水碳酸钠，称准至0.000 1 g，溶于50 mL水中，加 2 滴甲基红-亚甲基蓝混合指示剂，用待标定的$C_{1/2H_2SO_4}=0.1$ mol/L硫酸标准溶液滴定至溶液由绿色变为紫色（pH 为 5.6）煮沸 2～3 min，冷却后继续滴定紫色。同时应作空白试验。

硫酸标准溶液的浓度按下式计算：

$$C_{H^+}=\frac{m_{Na_2CO_3}}{[V-V_0]M_{1/2Na_2CO_3}}\times 10^3\ mol/L$$

式中 C_{H^+}——硫酸标准溶液的浓度，选 H^+ 作基本单元；

$m_{Na_2CO_3}$——无水碳酸钠的质量，g；

V——滴定碳酸钠所消耗硫酸溶液的体积，mL；

V_0——空白试验消耗硫酸溶液的体积，mL；

$M_{1/2Na_2CO_3}$——$1/2Na_2CO_3$ 的摩尔质量，(52.99 g/mol)。

方法二：量取 20.00 mL 待标定的硫酸标准溶液，加 60 mL不含二氧化碳的蒸馏水（或除盐水）加 2 滴 ρ=10 g/L 酚酞指示剂，用 C_{NaOH}=0.100 0 mol/L氢氧化钠标准溶液滴定至溶液呈粉红色，硫酸标准溶液的浓度按下式计算：

$$C_{H^+}=\frac{C_{OH^-}V_{OH^-}}{V_{H^+}}\ mol/L$$

式中 V_{OH^-}——滴定硫酸消耗氢氧化钠标准溶液的体积，mL；

C_{OH^-}——氢氧化钠标准溶液的浓度，mol/L；

V_{H^+}——待标定的硫酸标准溶液体积，mL。

三、$C_{1/2H_2SO_4}$=0.050 0 mol/L、$C_{1/2H_2SO_4}$=0.010 0 mol/L 硫酸标准溶液的配制与标定

（一）$C_{1/2H_2SO_4}$=0.050 0 mol/L硫酸标准溶液，用 $C_{1/2H_2SO_4}$=0.100 0 mol/L硫酸标准溶液稀释 2 倍。

（二）$C_{1/2H_2SO_4}$=0.010 0 mol/L硫酸标准溶液，用 $C_{1/2H_2SO_4}$=0.100 0 mol/L硫酸标准溶液稀释 2 倍。

（三）标定

用 $C_{1/2H_2SO_4}$=0.100 0 mol/L 硫酸标准溶液配制的 $C_{1/2H_2SO_4}$=0.050 0 mol/L和 $C_{1/2H_2SO_4}$=0.010 0 mol/L硫酸标

准溶液，其浓度可不标定，用计算得出。如需再标定，可用相近浓度的氢氧化钠标准溶液进行标定。

四、$C_{NaOH}=0.1$ mol/L的氢氧化钠标准溶液的配制与标定

（一）配制

先将氢氧化钠配制成饱和溶液，然后从上层澄清液中量取5 mL，再用不含二氧化碳的蒸馏水（或除盐水）稀释至1 000 mL。

（二）标定

方法一：称取0.6 g于105～110℃烘干至恒重的基准邻苯二甲酸氢钾称准至0.000 2 g溶于50 mL不含二氧化碳的蒸馏水（或除盐水）中，加2滴$\rho=10$ g/L酚酞指示剂，用待标定的$C_{NaOH}=0.1$ mol/L氢氧化钠溶液-滴定至溶液所呈粉红色与标准色相同。同时作空白试验。

氢氧化钠标准溶液的浓度按下式计算：

$$C_{OH^-}=\frac{m_{KHP}}{[V_{OH^-}-V_{0OH^-}]M_{KHP}}\times 10^3\ \text{mol/L}$$

式中 m_{KHP}——邻苯二甲酸氢钾的质量，g；

V_{OH^-}——滴定邻苯二甲酸氢钾消耗氢氧化钠溶液的体积，mL；

V_{0OH^-}——空白试验消耗氢氧化钠溶液的体积，mL；

M_{KHP}——邻苯二甲酸氢钾的摩尔质量，$M_{KHP}=204.2$ g/mol；

方法二：量取20 mL $C_{1/2H_2SO_4}=0.100\ 0$ mol/L硫酸标准溶液，加60 mL不含二氧化碳的蒸馏水（或除盐水），加2滴$\rho=10$ g/L酚酞指示剂，用待标定的氢氧化钠标准溶液滴定。近终点时加热至80℃继续滴定至溶液呈粉红色。

氢氧化钠标准溶液的浓度按下式计算：

$$C_{OH^-}=\frac{C_{H^+}V_{H^+}}{V_{OH^-}}\ \text{mol/L}$$

式中 V_{H^+}——硫酸标准溶液的体积 $V_{H^+}=20.00$ mL；

C_{H^+}——硫酸标准溶液的浓度，$C_{H^+}=0.1000$ mol/L；

V_{OH^-}——滴定硫酸标准溶液消耗氢氧化钠溶液的体积，mL。

五、$C_{NaOH}=0.05$ mol/L氢氧化钠标准溶液的配制与标定

（一）配制

用 $C_{NaOH}=0.1000$ mol/L氢氧化钠标准溶液稀释2倍。

（二）标定

用 $C_{NaOH}=0.1000$ mol/L氢氧化钠标准溶液配制的 $C_{NaOH}=0.0500$ mol/L氢氧化钠标准溶液，其浓度可不标定，而由计算得出，如需要标定，可用相近浓度的硫酸标准溶液进行标定。

六、乙二胺四乙酸二钠（EDTA）标准溶液的配制与标定

（一）配制

$C_{1/2EDTA}=0.1$ mol/L乙二胺四乙酸二钠标准溶液：称取20 g乙二胺四乙酸二钠溶于1 000 mL水中且摇匀。

$C_{1/2EDTA}=0.01$ mol/L乙二胺四乙酸二钠标准溶液：称取2 g乙二胺四乙酸二钠溶于1 000 mL水中且摇匀。

（二）标定

1. $C_{1/2EDTA}=0.1$ mol/L乙二胺四乙酸二钠标准溶液标定

称取于800℃灼烧至恒重的基准氧化锌4.0690 g（称准至0.0002 g），用少许水湿润，加1∶1盐酸至样品溶解，移入1 000 mL容量瓶中，用少许稀释至刻度，摇匀。取20 mL，加80 mL除盐水，用氨水中和至pH=7～8，加10 mL氨-氯化

铵缓冲溶液（pH=10），加5滴 ρ=5 g/L铬黑T指示剂，用 $C_{1/2EDTA}$=0.1 mol/L乙二胺四乙酸二钠溶液滴定至溶液由紫色变为纯兰色。

2. 1.00 g 乙二胺四乙酸二钠标准溶液标定

称取0.406 9 g于800℃灼烧恒重的基准氧化锌（精确到0.000 2 g），用少许水湿润，加1∶1盐酸至氧化锌溶解，移入1 000 mL容量瓶中，用少许稀释至刻度，摇匀。取20 mL加80 mL水，用氨水中和至pH=7～8，加10 mL氨-氯化铵缓冲溶液（pH=10），加5滴 ρ=5 g/L铬黑T指示剂，用 $C_{1/2EDTA}$=0.1 mol/L乙二胺四乙酸二钠溶液滴定至溶液由紫色变为纯兰色。

（三）计算

乙二胺四乙酸二钠标准溶液的浓度按下式计算：

$$C_{1/2EDTA}=\frac{m_{ZnO}}{V_{1/2EDTA}M_{1/2ZnO}}\times\frac{20}{1\ 000}\times 10^3\ \text{mol/L}$$

式中 m_{ZnO}——称取氧化锌的质量，g；

$M_{1/2ZnO}$——氧化锌的摩尔质量，$M_{1/2ZnO}$=40.69 g/mol；

20/1 000——1 000 mLEDTA溶液中取20 mL滴定；

$V_{1/2EDTA}$——滴定时消耗乙二胺四乙酸二钠溶液的体积，mL。

七、硝酸银标准溶液的配制与标定

（一）氯化钠标准溶液的配制

1 mL含1 mg氯离子：取基准试剂或优级纯氯化钠置于瓷坩埚内，于高温炉内升温至500℃灼烧10 min，然后放入干燥器内冷却至室温。准确称取1.649 g氯化钠，先溶于少量蒸馏水，然后稀释至1 000 mL。

（二）硝酸银标准溶液的配制

1 mL 相当于 1 mg 氯离子：称取 5.0 g 硝酸银溶于 1 000 mL蒸馏水中。

（三）硝酸银标准溶液的标定

于三个锥形瓶中，用移液管分别注入10 mL氯化钠标准溶液，再各加入90 mL蒸馏水及 ρ=100 g/L铬酸钾指示剂，均用硝酸银标准溶液滴定至橙色，分别记录硝酸银标准溶液的消耗量。以平均值计算。但三个平行试验数值间的相对误差应小于 0.25%。

另取 100 mL 蒸馏水作空白试验，除不加氯化钠标准溶液外，其它步骤同上。记录硝酸银标准溶液的消耗量 V_1。

（四）计算

硝酸银滴定度（T）按下式计算：

$$T = \frac{10 \times 1}{V - V_0}$$

式中 T —硝酸银滴定度，mg/mL；

V_0——空白试验消耗硝酸银标准溶液的体积，mL；

V —氯化钠标准溶液消耗硝酸银标准溶液的平均体积，mL；

10——取氯化钠标准溶液的体积，mL；

1—氯化钠标准溶液的浓度，mg/mL。

最后调整硝酸银溶液，使其成为1 mL相当于1 mg氯离子。

八、$C_{S_2O_3^{2-}}$=0.1 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液的配制与标定

（一）配制

称取 26 g 硫代硫酸钠（或 16 g 无水硫代硫酸钠）溶于1 L 已煮沸并冷却的蒸馏水中，将溶液保存于具有磨口塞的棕色

瓶中，放置数日后，过滤备用。

（二）标定

以重铬酸钾作基准。称取于120℃烘至恒重的基准重铬酸钾0.15 g称准至0.000 2 g，置于碘量瓶中，加入25 mL蒸馏水溶解，加2 g碘化钾及20 mL $C_{1/2H_2SO_4}=4$ mol/L硫酸，待碘化钾溶解后于暗处放置10 min，加150 mL $\rho=1$ g/L硫代硫酸钠溶液滴定，近终点时，加1 mL $\rho=1$ g/L淀粉指示剂，继续滴定至溶液由蓝色转变成亮绿色，同时作空白试验。

硫代硫酸钠标准溶液的浓度按下式计算：

$$C_{S_2O_3^{2-}}=\frac{m_{K_2Cr_2O_7}}{[V_{S_2O_3^{2-}}-V_{0[S_2O_3^{2-}]}]M_{1/6K_2Cr_2O_7}}\times 10^3\ \text{mol/L}$$

式中 $m_{K_2Cr_2O_7}$——重铬酸钾的质量，g；

$M_{1/6K_2Cr_2O_7}=49.03$ g/mol；

$V_{S_2O_3^{2-}}$——滴定时消耗硫代硫酸钠溶液的体积 mL；

$V_{0S_2O_3^{2-}}$——空白试验所消耗硫代硫酸钠溶液的体积 mL；

九、碘酸钾、碘化钾标准溶液的配制

1 mL 含 1 mg 硫酸根：依次精确称取优级纯碘酸钾（KIO_3）0.891 8 g，碘化钾7 g，重碳酸钠0.5 g，蒸馏水溶解后移入1 000 mL容量瓶中并稀释至刻度。

十、磷酸盐标准溶液的配制

1 mL 含 1 mg 磷酸根：称取在105℃干燥过的磷酸二氢钾（KH_2PO_4）1.433 g，溶于少量蒸馏水中，并稀释至1 000 mL。

1 mL 含 0.1 mg 磷酸根：取上述标准溶液，用蒸馏水准确稀释至 10 倍。

附　录

附录 1　常用元素相对原子质量、化合价表

元素名称	元素符号	相对原子质量 (Ar)	常见原子价 (化合价) 数
氢	H	1.008	+1
碳	C	12.001	+4
氮	N	14.007	+3，+5
氧	O	15.999	−2
钠	Na	22.990	+1
镁	Mg	24.305	+2
铝	Al	26.982	+3
硅	Si	28.086	+4
磷	P	30.974	+3，+5
硫	S	32.066	−2，+4，+6
氯	Cl	35.453	−1，+5，+7
钾	K	39.09	+1
钙	Ca	40.08	+2
铬	Cr	51.996	−2，+3，+6
锰	Mn	54.938	+2，+4，+6，+7
铁	Fe	55.874	+2，+3
锌	Zn	65.38	+2

续表

元素名称	元素符号	相对原子质量（Ar）	常见原子价（化合价）数
钼	Mo	95.94	+4，+6
银	Ag	107.868	+1
锡	Sn	118.70	+2，+4

附录 2　我国化学试剂的等级和标志

级别	一	二	三		
中文标志	保证试剂（优级纯）	分析试剂（分析纯）	化学纯	实验室试剂医用	生物试剂
代号	G·R	A·R	C·R	L·R	BP 或 C·P
瓶签颜色	绿色	红色	蓝色	棕色等	黄色等

附录 3　常见的物质分子式和相对分子质量表

化合物名称	分子式	相对分子质量　Mr
盐酸	HCl	36.46
硝酸	HNO_3	63.01
硫酸	H_2SO_4	98.08
碳酸	H_2CO_3	62.0
磷酸	H_3PO_4	98.0
氢氧化钠（火碱）	NaOH	40.

续表

化合物名称	分子式	相对分子质量 Mr
氢氧化钾	KOH	56.11
氢氧化镁	$Mg(OH)_2$	58.33
氢氧化钙	$Ca(OH)_2$	74.10
氢氧化亚铁	$Fe(OH)_2$	89.86
氢氧化铁	$Fe(OH)_3$	106.87
氢氧化铝	$Al(OH)_3$	78.00
氯化钠	NaCl	58.44
硫酸钠	Na_2SO_4	142.04
重碳酸钠	$NaHCO_3$	84.00
碳酸钠（纯碱）	Na_2CO_3	105.99
硅酸钠	$Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$	284.20
磷酸三钠	$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$	379.94
重碳酸镁	$Mg(HCO_3)_2$	146.34
碳酸镁	$MgCO_3$	84.32
氯化镁	$MgCl_2$	95.22
硫酸镁	$MgSO_4$	120.37
硫酸铝	$Al_2(SO_4)_3$	342.15
氯化钙	$CaCl_2$	110.99
硫酸钙	$CaSO_4$	136.14
重碳酸钙	$Ca(HCO_3)_2$	162.118
碳酸钙（大理石）	$CaCO_3$	100.09
磷酸钙（磷酸石）	$Ca_3(PO_4)_2$	310.19
氯化铁	$FeCl_3$	162.21
硫酸亚铁	$FeSO_4$	151.91
硫酸铁	$Fe_2(SO_4)_3$	399.88

续表

化合物名称	分子式	相对分子质量 Mr
氧化钙（生石灰）	CaO	56.08
氧化镁	MgO	40.31
二氧化碳	CO_2	44.00
二氧化硅	SiO_2	60.086
三氧化硫	SO_3	80.063

附录 4 氯化钠溶液的密度和浓度（20℃）

密度 (g/cm³)	NaCl 的含量	
	W（%）	g/L
1.0 053	1	10.05
1.0 125	2	20.25
1.0 268	4	41.07
1.0 413	6	62.48
1.0 559	8	84.47
1.0 707	10	107.10
1.0 857	12	130.30
1.1 009	14	154.10
1.1 162	16	178.60
1.1 319	18	203.70
1.1 478	20	229.60
1.1 640	22	256.10
1.1 804	24	283.30
1.1 972	26	311.30

附录 5　常用酸、碱溶液的密度和浓度

名称	分子式	相对分子质量 Mr	密度	质量分数 W（%）
盐酸	HCl	36.46	1.190	38.32
硝酸	HNO_3	63.02	1.400	66.97
硫酸	H_2SO_4	98.08	1.84	95.6
氢碘酸	HI	127.62	1.770	60.0
氨水	$NH_3 \cdot H_2O$	35.04	0.900	28.33

附录 6　重于水的液体密度与波美度的关系

波美度	密度	波美度	密度	波美度	密度	波美度	密度
1	1.007	17	1.134	33	1.297	49	1.515
2	1.014	18	1.142	34	1.308	50	1.530
3	1.022	19	1.152	35	1.320	51	1.546
4	1.029	20	1.162	36	1.332	52	1.563
5	1.037	21	1.171	37	1.345	53	1.580
6	1.045	22	1.180	38	1.357	54	1.597
7	1.052	23	1.190	39	1.370	55	1.615
8	1.060	24	1.200	40	1.383	56	1.635
9	1.067	25	1.210	41	1.397	57	1.652
10	1.075	26	1.220	42	1.410	58	1.671
11	1.083	27	1.231	43	1.424	59	1.691
12	1.091	28	1.241	44	1.438	60	1.710
13	1.100	29	1.252	45	1.453	61	1.732
14	1.108	30	1.263	46	1.468	62	1.753
15	1.116	31	1.274	47	1.483	63	1.775
16	1.125	32	1.285	48	1.498	64	1.795

附录 7　国产水处理用离子交换树脂基本性能表

序号	型　号	类　　型	交换容量 (mmol/g)	粒度 (mm)	湿真密度 (g/mL)	湿视密度 (g/mL)	含水量 (%)	主要用途
1	001×7	强酸性苯乙烯系阳树脂	4.2	0.3～1.2	1.23～1.280	0.75～0.85	45～55	硬水软化，超纯水制备，废水处理
2	001×4	强酸性苯乙烯系阳树脂	4.5	0.3～1.2		0.75～0.85	55～65	高纯水制备
3	001×8	强酸性苯乙烯系阳树脂	4.2	0.3～1.2	1.23～1.28	0.80～0.90	40～50	硬水软化，高纯水制备
4	001×11	强酸性苯乙烯系阳树脂	4.0	0.3～1.2	1.29～1.33	0.75～0.85	35～45	双层床水处理等
5	001×12	强酸性苯乙烯系阳树脂	4.0	0.3～1.2	1.27～1.34	0.85～0.90	45～55	双层床水处理
6	001×7D	强酸性苯乙烯系阳树脂	4.2			0.75～0.85	45～55	较高流速水处理
7	001	大比重阳树脂	4.0	0.3～1.2	1.27～1.30	0.85～0.90	40～50	双室双层浮床
8	002S	强酸性苯乙烯系阳树脂	4.0	0.6～1.0	1.27～1.30	0.85～0.90	40～45	双层床水处理

续表

序号	型号	类型	交换容量 (mmol/g)	粒度 (mm)	湿真密度 (g/mL)	湿视密度 (g/mL)	含水量 (%)	主要用途
9	D001	大孔强酸性苯乙烯系阳树脂	4.0	0.3～1.2	1.20～1.30	0.75～0.85	45～55	水处理，废液回收及处理等
10	S—006	强酸性苯乙烯系阳树脂	4.2	0.3～1.2	1.25～1.32	0.76～0.86	40～50	高纯水制备
11	D001×10	大孔强酸性苯乙烯系阳树脂	4.2	0.3～1.2			55～65	纯水制备等
12	D001TR	大孔强酸性苯乙烯系阳树脂	4.2	0.7～1.2	1.23～1.28	0.75～0.85	45～55	三层混床处理
13	D004	大孔苯乙烯系强酸性阳树脂	4.0	0.3～1.2	1.20～1.28	0.70～0.85	45～55	硬水软化，高纯水制备、高速水处理等
14	D006	大孔强酸性苯乙烯系阳树脂	4.4	0.3～1.2	1.25～1.28	0.80～0.90	45～55	水处理中三层床专用及高速混床
15	201×4	强碱Ⅰ型阴树脂	3.0	0.3～1.2	1.06～1.11	0.65～0.75	40～50	纯水制备
16	201×7	强碱Ⅰ型阴树脂	3.0	0.3～1.2	1.06～1.11	0.65～0.75	40～50	高纯水制备等

续表

序号	型号	类型	交换容量 (mmol/g)	粒度 (mm)	湿真密度 (g/mL)	湿视密度 (g/mL)	含水量 (%)	主要用途
17	201－SF (221－SF)	强碱Ⅰ型阴树脂	3.0	0.6～1.25	1.06～1.11	0.66～0.76	40～50	阴双层床，双室双层浮动床等
18	202	苯乙烯系强碱Ⅱ型阴树脂	3.0	0.3～1.25	≥1.13	≥0.75	40～45	纯水制备
19	D201 (231)	大孔强碱Ⅰ型阴树脂	3.0	0.3～1.2	1.06～1.11	0.65～0.75	50～60	高流速水处理等
20	D201－TR(D231－TR)	大孔强碱Ⅰ型阴树脂	3.0	0.45～0.90	1.05～1.11	0.65～0.75	50～60	三层混床用
21	D201×10G	大孔强碱性苯乙烯系阴树脂	3.5	0.3～1.2	1.05～1.11	0.65～0.70	55～65	大型高流速纯水制备等
22	D202	大孔苯乙烯系强碱Ⅱ型阴树脂	3.5	0.3～1.2	1.06～1.11	0.65～0.75	55～65	高纯水，高流速纯水制备等
23	D203	大孔强碱性苯乙烯系阴树脂	4.0	0.3～1.2	1.03～1.13	0.60～0.75	55～65	高流速水处理

续表

序号	型号	类型	交换容量 (mmol/g)	粒度 (mm)	湿真密度 (g/mL)	湿视密度 (g/mL)	含水量 (%)	主要用途
24	D206	大孔强碱性苯乙烯系阴树脂	3.5	0.3～1.2	1.05～1.08	0.65～0.75	45～55	二层床及高速混床用
25	D296	大孔强碱Ⅰ型阴树脂	3.6	0.3～1.2	1.05～1.10	0.65～0.75	50～60	水处理，高速混床等
26	111 (110)	弱酸性丙烯酸系阳树脂	11	0.3～2.0			75～85	高纯水制备
27	111×22	弱酸性丙烯酸系阳树脂	10.0	0.3～1.2	1.10～1.20	0.65～0.85	45～55	脱碱水处理，双层床水处理等
28	D111 (D131)	大孔弱酸性丙烯酸阳树脂	10.0	0.3～1.2	1.10～1.20	0.68～0.80	50～60	水处理，电镀含镍铜废水处理
29	D112	大孔弱酸性丙烯酸阳树脂	9.0	0.3～1.2	1.15～1.19	0.75～0.85	40～55	双层床水处理，废水处理等
30	D113 (D116)	大孔弱酸性丙烯酸阳树脂	10.5	0.3～1.2	1.10～1.15	0.75～0.80	47～52	水处理，药物提取，废酸废碱的处理

续表

序号	型号	类型	交换容量 (mmol/g)	粒度 (mm)	湿真密度 (g/mL)	湿视密度 (g/mL)	含水量 (%)	主要用途
31	D113—Ⅱ	大孔弱酸性丙烯酸阳树脂	11.0	0.3～0.9	1.15～1.20	0.78～0.82	47～52	双塞床，双室双层浮床水处理等
32	D180	大孔弱酸性丙烯酸阳树脂	9.0	0.3～1.2	1.10～1.18	0.70～0.80	50～60	水处理等
33	D151	大孔弱酸性丙烯酸阳树脂	8.0	0.3～1.2	1.10～1.15	0.70～0.75	70～80 (Na)	水处理等
34	D152	大孔弱酸性丙烯酸阳树脂	8.0	0.3～1.2	1.10～1.15	0.70～0.80	70～80 (Na)	水处理等
35	D301 (D354，D308)	大孔弱碱性苯乙烯系阴树脂	4.0	0.3～1.25	1.03～1.07	0.65～0.72	50～60	阴双层床水处理，纯水制备等
36	D306	大孔弱碱性苯乙烯系阴树脂	4.0	0.3～1.25	1.02～1.06	0.65～0.72	50～65	阴双层床水处理，纯水制备等

续表

序号	型号	类型	交换容量 (mmol/g)	粒度 (mm)	湿真密度 (g/mL)	湿视密度 (g/mL)	含水量 (%)	主要用途
37	D307	大孔苯乙烯系弱碱性阴树脂	4.0	0.3~1.25	1.05~1.08	0.65~0.75	45~60	双层床水处理，纯水制备等
38	365B	大孔弱碱性苯乙烯系阴树脂	4.2	0.3~1.2	1.06~1.11	0.65~0.70	50~55	双“双层床”水处理单元
39	303×2	弱碱性苯乙烯系阴树脂	5.0	0.3~1.2			47~57	水处理等
40	709	大孔弱碱性苯乙烯系阴树脂	3.8	0.3~1.2	1.03~1.13	0.65~0.75	47~57	水处理等
41	331 (701, 330)	弱碱性环氧系阴树脂	9.0	0.3~2.0		0.65~0.80	60~70	水处理等
42	703	大孔弱碱性丙烯酸系阴树脂	6.5	0.3~1.2	1.07~1.11	0.70~0.80	52~62	苦咸水净化处理
43	D320	大孔丙烯酸系弱碱阴树脂	6.5	0.3~1.2	1.08~1.18	0.65~0.75	45~55	水处理等

附录 8　火力发电厂热力设备停（备）用阶段的防锈蚀导则

为搞好火力发电厂热力设备停（备）用阶段的防锈蚀保护，保持安全经济运行，原水利电力部特制定了《火力发电厂热力设备停（备）用阶段的防锈蚀导则》，下面对此规定作简单介绍。

1. 为保证热力设备的安全运行，热力设备在停（备）用期间，必须采取有效的防锈蚀措施，避免锅炉、加热器、汽机等设备的锈蚀损坏，特制定本导则。本导则适用于国产50 MW、9.8 MPa以上参数的火力发电机组；低于此参数机组和进口机组（除制造厂有规定外）均可参考。

2. 停（备）用设备防锈蚀方法的选择，应根据停用设备所处的状态、停用期限的长短、防锈蚀材料的供应及其质量情况、设备系统的严密程度、周围环境温度和防锈蚀方法本身的工艺要求等综合因素确定。在一般情况下，可按表1选择防锈方法。各防锈蚀方法的监督项目和控制标准见表2。

3. 热力设备在停（备）用期间的防锈蚀工作。

（1）防止热力设备在停用期间发生锈蚀的工作，是一项周密细致、牵涉面广的技术工作，各专业人员应在统一领导下密切配合。

（2）防锈蚀药剂必须经过检验分析，确认无误后方可使用。

（3）停（备）用设备在进行防锈蚀前，应该做好锈蚀设施及药剂的准备工作。设备检修时，防锈蚀处理所需时间应纳入检修进度。

（4）解除停(备)用设备防锈蚀保养时，应检查和记录防锈蚀效果，总结经验，以便不断改进和提高防锈蚀技术水平。

（5）应建立健全停（备）用设备防锈蚀技术档案。

表 1　　停（备）用设备防锈蚀方法选择

防锈蚀方法		适用状态	适用设备	防锈蚀方法的工艺要求	停用时间					备　注
					＜3 d	＜1周	＜1个月	＜1季度	＞1季度	
干法防锈	热炉放水余热烘干法	临时检修、小修	锅炉	炉膛有足够余热，系统严密，放水门、空气门无缺陷	✓	✓				应无积水
	气相缓蚀剂法	冷备用、封存	锅炉高压加热器	炉膛有足够余热，配备有抽气系统，系统严密		✓	✓	✓		应无积水
	邻炉热风烘干法	冷备用、大小修	锅炉	临炉有富裕热风，有热风连通道，热风应能连续供给		✓	✓			应无积水
	热风干燥法	冷备用	锅炉汽机	备有热风系统，热风应能连续供给			✓			
	干燥剂去湿法	冷备用、封存	锅炉汽机	设备内部空气相对湿度应不高于70%～80%，并有一定的严密性				✓	✓	应无积水
	充氮法	冷备用	锅炉高压加热器	要配置充氮系统，氮气纯度应符合表 4-2 要求，系统必须严密		✓	✓	✓	✓	

续表

防锈蚀方法		适用状态	适用设备	防锈蚀方法的工艺要求	停用时间					备　注
					＜3 d	＜1周	＜1个月	＜1季度	＞1季度	
干法防锈	气相缓蚀剂	冷备用、封存	锅炉高压加热器	要配置热风期化充气系统，系统应严密，锅炉、高压加热器应基本干燥			✓	✓		应无积水
湿法保护	氨水法	冷备用、封存	锅炉高压加热器	要配置加药系统			✓			
	氨-联胺法	冷备用、封存	锅炉高压加热器	要配置加药系统和废液处理系统				✓	✓	
	蒸汽压力法	热备用	锅炉	锅炉必须保持一定的残余压力	✓	✓				
	给水压力法	冷、热备用	锅炉	锅炉必须保持一定的压力，溶解氧必须符合给水标准	✓	✓				

表 2　　各种防锈蚀方法的监督项目和控制标准

防锈蚀方法		监督项目	控制标准	检测方法	取样部位	其　他
干法防锈	热炉放水余热烘干法	空气相对湿度（室温值），%	<70%或等于环境相对湿度	湿度计法	空气门、放水门或疏水门、蒸汽取样门、炉水取样门	烘干过程中每1小时测定湿度一次，备用期间每周测定湿度一次
	负压余热烘干法					
	邻炉热风烘干法					
	热风干燥法				排汽室人孔	干燥过程中每班测定湿度一次
	干燥剂去湿法					每周测定湿度一次
	充氮法	氮压 MPa 氮气纯度，%	>0.03 >98	压力表色谱仪	氮气取样门	备用中每班记录氮压二次，充氮前测定氮气纯度一次
	气相缓蚀剂法	含量，g/m^2	>30	滴定法	空气门、放水门、蒸汽取样门、炉水取样门	充气时每小时测定1次，备用时每周测定含量1次

续表

防锈蚀方法		监督项目	控制标准	检测方法	取样部位	其　他
湿法防锈	氨水法	氨含量，mg/L	500～700	见 ss-19-1-84①	炉水取样器	每班测定氨含量一次
	氨-联胺法	联胺含量，mg/L pH	≥200 10～10.5	见 ss-20-1-84	炉水取样器、高压加热器放水管	每周测定联胺含量及 pH 值各 1 次
	蒸汽压力法	蒸汽压力，MPa	>0.5	压力表		每班记录压力 2 次
	给水压力法	压力 MPa 溶解氧，μg/L	0.5～1.0 <7② <15③	压力表见 ss-21-1-84	炉水取样器或蒸汽取样器	每班记录压力 2 次，每班测定溶解氧 1 次

注：①见《火力发电厂水、汽试验方法》

②<7 为高压及其以上锅炉水溶解氧控制标准

③<15 为中压锅炉水溶解氧控制标准

附录 9　难溶盐类的溶度积常数

分子式	Ks	pKs	分子式	Ks	pKs
AgBr	5.3×10^{-13}	12.28	$Cu(OH)_2$	5.0×10^{-20}	19.30
AgCN	2.3×10^{-16}	15.64	$FeCO_3$	5.7×10^{-11}	10.25
Ag_2CO_3	8.2×10^{-12}	11.09	$Fe(OH)_2$	1×10^{-15}	15.00
AgCl	1.8×10^{-10}	9.75	$Fe(OH)_3$	3.2×10^{-38}	37.50
Ag_2CrO_4	1.1×10^{-12}	11.95	Hg_2Cl_2	1.3×10^{-18}	17.88
$Ag_2Cr_2O_7$	2.2×10^{-7}	6.7	Hg_2I_2	4.5×10^{-29}	28.35
AgI	8.3×10^{-17}	16.08	K_2PtCl_6	1.4×10^{-6}	5.85
$AgIO_3$	3.0×10^{-8}	7.52	$MgCO_3$	1×10^{-5}	5.00
Ag_2SO_4	1.6×10^{-5}	4.8	$Mg(OH)_2$	1.8×10^{-11}	10.74
$Al(OH)_3$	1.3×10^{-33}	32.9	$MnCO_3$	3.8×10^{-11}	10.42
$BaCO_3$	5.1×10^{-9}	8.29	$Mn(OH)_2$	1.1×10^{-13}	12.96
$BaCrO_4$	1.2×10^{-10}	9.93	$PbCO_3$	1×10^{-13}	13.00
$CaCO_3$	4.8×10^{-9}	8.32	$PbCl_2$	1.6×10^{-5}	4.79
$CaCrO_4$	2.3×10^{-9}	8.64	$Pb(OH)_2$	1.2×10^{-15}	14.93

参 考 文 献

[1] 冯敏等，工业水处理技术，海洋出版社，1997

[2] 金定安、曹子栋等，工业锅炉原理，西安交通大学出版社，1987

[3] 朱转标等，工业锅炉技术基础，上海远东出版社，1995

[4] 武汉水利电力大学基础化学教研室，热力发电厂基础化学，水利电力出版社，1983
[5] 武汉水利电力大学电厂化学教研室，热力发电厂水处理，水利电力出版社，1983
[6] 孙允柱等，电厂化学技术问答，冶金工业出版社，1996
[7] 李倍元等，低压锅炉水质处理，湖北科学技术出版社，1996
[8] 窦照英，中低压锅炉水处理，水利电力出版社，1987
[9] 无机化学编写组，无机化学，山东科技出版社，1983
[10] 梁建勋等，低压锅炉水处理基本知识，中国建筑工业出版社，1994
[11] 王杏卿等，热力设备的腐蚀与防护，水利电力出版社，1987
[12] 金熙等，工业水处理技术问答及常用数据，化学工业出版社，1997
[13] 施燮钧等，火力发电厂水质净化，水利电力出版社，1993
[14] 钱达中主编，发电厂水处理工程，中国电力出版社，1998
[15] 李晓光等，锅炉给水处理技术，大连理工大学出版社，1994