锅炉水处理技术问答

陈 洁 杨东方 编

化学工业出版社

ISBN 7-5025-3980-8

9 787502 539801 >

ISBN 7-5025-3980-8/X · 215 定价：30.00元

锅炉水处理技术问答

陈洁　杨东方　编

化学工业出版社
·北　京·

（京）新登字039号

图书在版编目（CIP）数据

锅炉水处理技术问答/陈洁，杨东方编. —北京：化学工业出版社，2002.12
ISBN 7-5025-3980-8

Ⅰ.锅… Ⅱ.①陈…②杨… Ⅲ.锅炉用水-水处理-问答 Ⅳ.TK223.5-44

中国版本图书馆CIP数据核字（2002）第104302号

锅炉水处理技术问答
陈洁 杨东方 编
责任编辑：郭乃铎
责任校对：凌亚男
封面设计：潘 峰

化学工业出版社出版发行
（北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码100029）
发行电话：（010）64982530
http://www.cip.com.cn

新华书店北京发行所经销
北京市燕山印刷厂印刷
北京市燕山印刷厂装订
开本850毫米×1168毫米 1/32 印张15 字数398千字
2003年1月第1版 2003年1月北京第1次印刷
ISBN 7-5025-3980-8/X·215
定 价：30.00元

版权所有 违者必究
该书如有缺页、倒页、脱页者，本社发行部负责退换

前　言

为了保证锅炉的安全经济运行，正确进行锅炉水处理是非常重要的。如锅炉给水不进行处理或处理不当，会使锅炉结垢、腐蚀，蒸汽品质恶化，轻则会缩短锅炉使用寿命，浪费燃料，重则会使锅炉大面积爆管，使锅炉瘫痪，造成严重损失。

加强锅炉水汽质量管理和防腐防垢工作，是保证热力设备安全经济运行的重要措施之一。如果锅炉受热面上平均结水垢 1.5mm，将使锅炉热交换率下降约 10%，则能源浪费将是十分惊人的。因此，重视锅炉水处理，注意不同的炉型、不同的水质要采用不同的处理方法。采取有效、经济、简便的水处理方法，对保证锅炉安全经济运行、延长锅炉使用寿命、节约能源等具有十分重大的意义。当前我国电力工业和动力设备正朝着高参数大容量方向发展，尤其近十几年来，大容量、亚临界、超临界机组和新型水处理设备相继投入运行，此工作更显得重要。

为了搞好锅炉的水处理工作，普及水处理的基础知识，提高锅炉水处理工作的技术水平，已是当务之急。做好水汽质量管理和防腐防垢工作，不但要掌握有关水汽质量的各项指标和要求，更重要的是应理解这些指标和要求提出的原因，对热力设备所造成的影响及其内在的关系，使我们能准确和灵活地掌握这些要求。做好水汽质量管理工作的目的是防止热力设备的结垢、腐蚀。因此，了解各项预防措施和解决方法及其实践经验也是很重要的。

鉴于目前水处理技术有了较大的进展，各单位从事此专业的新增人员较多，而且水汽质量管理防腐防垢工作又需要各方面专业的密切配合，有必要编写些技术问题供上述人员参考，本书就是为此目的编写的。

锅炉水汽质量管理防腐防垢工作涉及的面较广，本书并非系统

的教材，只是重点介绍一些人们感兴趣的问题。在内容上，以实用为主，主要包括从事水处理专业人员必须了解和掌握的水处理知识和操作中常遇到的技术问题，对一些较深的理论问题及关系不大的内容未涉及。在编写方法上，力求深入浅出，通俗易懂，采用问答形式。

编者在编写本书时，引用了不少国内外书刊上的资料，由于本书结构形式的限制，恕只列出主要参考文献目录。

由于编者水平有限，内容有不妥之处，请读者批评指正。

编　者

2002 年 10 月

内 容 提 要

本书以问答的形式介绍了锅炉水处理基础知识及实际操作中可能遇到的技术问题。内容包括火力发电机组及蒸汽动力设备的水质分类及标准、锅炉补给水处理、炉内处理、防腐防垢、化学清洗和化学监督等技术和方法。附录部分收录了我国、美国、前苏联、日本、英国、德国等的锅炉水汽质量标准。内容既有较强的理论性，又有较多的运行实践经验和科学试验研究的总结，较其他书籍详尽、实用，叙述条理清楚。本书具有深入浅出、通俗易懂的特点，是电厂化学专业培训和自学的必备参考教材。

本书适用于从事锅炉水处理的工程技术人员和操作工人阅读，也可供相关专业的大专院校师生以及其他有关人员参考。

目　　录

第一章　天然水及其品质 …… 1

第一节　天然水中的杂质 …… 1

1. 水在自然界是怎样循环运动的？ …… 1

2. 自然界中的水大体可以分为几种？ …… 2

3. 天然水中含有哪些杂质？ …… 2

4. 天然水中溶有哪些主要离子？ …… 3

5. 天然水中的主要离子是怎样进入水中的？ …… 4

6. 天然水中有哪些溶解气体？ …… 4

7. 天然水是如何按照硬度和含盐量来分类的？ …… 4

第二节　水质指标 …… 5

8. 对于锅炉用水，有哪些水质指标？ …… 5

9. 全固形物、溶解固形物和悬浮物的含义是什么？ …… 6

10. 含盐量指标的含义是什么？ …… 6

11. 各种硬度名称的含义是什么？ …… 6

12. 什么叫水的碱度？ …… 7

13. 水中各种碱度的相互关系是什么？ …… 8

14. 硬度和碱度有何关系？ …… 9

15. 什么叫强酸阴离子总量？ …… 9

16. 什么是水的电导率？ …… 9

17. 什么是水的 pH 值？ …… 10

18. 什么叫化学需氧量（COD）？ …… 11

19. 什么叫生化需氧量（BOD）？ …… 11

20. 水中硅酸化合物有哪些形态？ …… 12

21. 如何对水质分析结果进行校核？ …… 13

第三节　锅炉水质标准 …… 15

22. 低压锅炉水质标准包括哪些内容？ …… 15

23. 低压锅炉水质标准是怎样制定的？ …… 17

24. 低压锅炉为什么规定炉内加药处理时悬浮物含量＜200mg/L，
而炉外化学处理时悬浮物含量＜5mg/L？ …… 18
25. 低压锅炉为什么规定炉内加药处理时，限制给水总硬度≤4.0mmol/L，
而炉外化学处理时，限制给水总硬度≤0.03mmol/L？ …… 18
26. 低压锅炉为什么要规定给水 pH＞7？ …… 18
27. 低压锅炉控制给水含氧量有何意义？它的标准是怎样制定的？ …… 19
28. 低压锅炉炉水 pH 值和炉水总碱度的标准是怎样制定的？ …… 19
29. 低压锅炉测定炉水溶解固形物有何意义？它的标准是怎样制定的？
…… 20
30. 低压锅炉控制相对碱度有何意义？ …… 20
31. 低压锅炉控制给水含油量有何意义？ …… 21
32. 中高压、超高压、亚临界、超临界机组的水汽质量标准包括
哪些内容？ …… 21
33. 为什么要制定水汽质量标准？ …… 21
34.《火力发电机组及蒸汽动力设备水汽质量标准》（GB 12145）
是怎样制定（修订）的？ …… 22
35. 制定给水质量标准的原则是什么？ …… 24
36. 制定水汽质量标准的原则是什么？ …… 24
37. 给水质量标准的内容是什么？新标准做了哪些修改？ …… 24
38. 蒸汽质量标准的内容是什么？新标准做了哪些修改？ …… 28
39. 为什么要控制凝结水的质量？ …… 32
40. 凝结水质量标准是什么？制定依据是什么？新标准做了
哪些修改？ …… 33
41. 为什么要控制炉水质量？ …… 34
42. 炉水质量标准是什么？新标准做了哪些修改？ …… 35
43. 锅炉补给水质量标准是什么？为什么要增加澄清池出水
浊度的标准？ …… 37
44. 减温水的质量标准是什么？ …… 40
45. 疏水和生产回水的质量标准是什么？为什么要对疏水和生产
回水质量进行控制？ …… 40
46. 停、备用机组启动时的水汽质量标准是什么？ …… 41
47. 为什么要制定停、备用机组启动时的水汽质量标准？该标准
是怎样修订的？ …… 42

48. 为什么要制定水质劣化时的水汽质量标准？标准包括哪些内容？ …… 42
49. 炉水 pH 值偏高是什么原因？ …… 44
50. 炉水的 pH 值不符合标准，对锅炉有何危害？ …… 45
51. 汽包炉炉水磷酸盐含量不合格，是什么原因造成的？如何处理？ …… 45
52. 如果汽包炉炉水的含硅量、含钠量及碱度不合格，是什么原因造成的？如何处理？ …… 46
53. 为什么对直流炉给水质量的要求十分严格？ …… 46
54. 直流炉中给水含盐量对炉管结垢有什么影响？ …… 47
55. 为什么运行中 15.7～18.3MPa 直流炉给水含钠量标准小于 10μg/L，18.4～25MPa 直流炉给水含钠量标准小于 5μg/L？ …… 48
56. 为什么运行中 15.7～18.3MPa 直流炉给水含硅量标准小于 20μg/L，18.4～25MPa 直流炉给水含硅量标准小于 15μg/L？ … 49
57. 为什么运行中直流炉给水含铜量标准小于 5μg/L，期望值≤3μg/L？ …… 50
58. 为什么运行中直流炉给水含铁量标准小于 10μg/L？ …… 50
59. 为什么运行中给水的 pH 值有铜系统控制在 8.8～9.3 之间，无铜系统控制在 9.0～9.5 之间？ …… 50
60. 为什么直流炉给水中不能有硬度？ …… 50
61. 如何取得有代表性的水样？如何取得有代表性的蒸汽样品？ …… 51
第二章　锅炉补给水处理 …… 53
第一节　水的混凝澄清处理 …… 53
62. 混凝澄清的机理是什么？ …… 53
63. 常用的混凝剂有哪几种？各有何特点？ …… 54
64. 常用混凝剂的质量标准是怎样的？ …… 56
65. 影响混凝处理效果的因素有哪些？ …… 58
66. 混凝剂剂量如何确定？ …… 61
67. 混凝剂的投加方式有几种？ …… 63
68. 什么叫助凝剂？有哪些常用的助凝剂？ …… 63
69. 什么是机械搅拌澄清池？有何优缺点？ …… 64
70. 什么是水力循环澄清池？有何优缺点？ …… 66
71. 什么是脉冲澄清池？有何优缺点？ …… 68

72. 什么是悬浮澄清池？有何优缺点？ …… 70
73. 影响澄清池性能的主要因素有哪些？ …… 71
74. 提高混凝效果的方法有哪些？ …… 73
第二节　水的过滤处理 …… 74
75. 为什么水要进行过滤处理？ …… 74
76. 水的过滤原理是什么？ …… 75
77. 快速过滤的工艺型式有哪些？ …… 75
78. 影响过滤的主要因素有哪些？ …… 76
79. 滤料的种类和质量标准是什么？ …… 77
80. 什么是虹吸滤池？ …… 81
81. 什么是重力式无阀滤池？ …… 83
82. 什么是变孔隙滤池？ …… 85
83. 什么是压力式过滤器？ …… 86
84. 活性炭在锅炉补给水处理中有何作用？ …… 89
85. 粒状活性炭的理化性能指标有哪些？ …… 89
86. 粒状活性炭过滤器的运行参数如何？ …… 90
87. 影响活性炭对水中有机物吸附量的因素有哪些？ …… 91
88. 粒状活性炭的再生方法有几种？ …… 92
第三节　离子交换树脂 …… 94
89. 离子交换树脂是怎样分类的？ …… 94
90. 离子交换树脂的命名方法是怎样的？ …… 95
91. 离子交换树脂的物理性能包括哪些指标？ …… 96
92. 离子交换树脂的化学性能包括哪些？ …… 105
93. 我国水处理用离子交换树脂的性能标准是怎样的？ …… 109
94. 离子交换树脂的工艺性能包括哪些？ …… 111
95. 离子交换树脂怎样运输和储存？ …… 113
96. 如何鉴别失去标志的树脂？ …… 114
97. 为什么要对新树脂进行预处理？如何处理？ …… 115
98. 受污染的离子交换树脂如何进行复苏？ …… 116
99. 离子交换树脂的报废标准是什么？ …… 117
第四节　离子交换除盐 …… 118
100. 水的化学除盐的原理是什么？ …… 118
101. 常用的化学除盐系统有哪几种？ …… 119

102. 化学除盐系统的组合方式有几种？ …… 122
103. 化学除盐系统中设备的设置原则是什么？ …… 123
104. 化学除盐设备对进水水质有哪些要求？ …… 124
105. 化学除盐工艺是怎样分类的？ …… 124
106. 什么是顺流再生工艺？ …… 125
107. 什么是逆流再生工艺？ …… 140
108. 什么是浮动床工艺？ …… 146
109. 何谓强、弱树脂联合应用工艺？ …… 151
110. 什么叫双层床？ …… 156
111. 什么叫双室床？ …… 157
112. 什么叫双室浮床？ …… 158
113. 什么叫变径双室浮床？ …… 159
114. 判断单床离子交换器运行效果的指标有哪些？ …… 160
115. 什么叫混合床除盐？ …… 175
116. 离子交换除盐设备运行中出现的问题是什么？如何解决？ …… 184
第三章　水中杂质对锅炉运行的危害 …… 197
第一节　水垢的形成及其危害 …… 197
117. 锅炉水处理的目的是什么？ …… 197
118. 水垢对锅炉有哪些危害？ …… 197
119. 常见的锅炉水垢有哪些？ …… 199
120. 锅炉中的沉积物有哪几种？ …… 200
121. 在锅炉中沉积物是如何分布的？ …… 200
122. 锅内沉积物如何鉴别？ …… 201
123. 锅炉的水渣组成是什么？有何危害？ …… 202
124. 钙镁水垢是如何形成的？ …… 203
125. 硅酸盐水垢是如何形成的？化学成分是什么？如何防止？ …… 204
126. 氧化铁垢沉积的原因是什么？如何防止？ …… 205
127. 水冷壁管内沉积金属氧化物有何危害？ …… 207
128. 什么是铜垢？铜垢中金属铜的分布有何特点？ …… 211
129. 铜垢是如何形成的？如何防止？ …… 211
130. 磷酸盐铁垢是如何形成的？如何防止？ …… 212
131. 什么是磷酸盐暂时消失现象？盐类暂时消失的原因是什么？ …… 214

132. 盐类暂时消失有什么危害？如何防止？ …… 217
133. 锅炉给水的硬度为什么有时不合格？如何处理？ …… 218
134. 锅炉水质浑浊的原因是什么？如何处理？ …… 218
135. 锅炉给水中带油有什么危害？ …… 218
第二节 腐蚀的原因及危害 …… 218
136. 腐蚀对锅炉有哪些危害？ …… 218
137. 锅炉常见的腐蚀有哪几种？ …… 221
138. 金属的腐蚀机理是什么？ …… 222
139. 腐蚀程度有哪几种表示方法？金属腐蚀速度如何计算？ …… 222
140. 如何防止金属的腐蚀？ …… 223
141. 均匀性腐蚀耐蚀性的评价等级是什么？ …… 224
142. 给水系统溶解氧腐蚀的机理是什么？ …… 225
143. 氧腐蚀的特征是什么？ …… 226
144. 哪些因素影响氧腐蚀？防止氧腐蚀有哪些措施？ …… 227
145. 水中同时存在溶解氧和游离二氧化碳腐蚀的特征是什么？ …… 229
146. 防止停用时的氧腐蚀有哪些措施？ …… 230
147. 给水中添加 N_2H_4 的作用是什么？应维持什么条件？ …… 230
148. 钢在含有溶解氧的纯水中会发生什么样的腐蚀？ …… 232
149. 钢在含有溶解氧的含盐水中会发生什么样的腐蚀？钢在无氧的含盐水中会发生什么样的腐蚀？ …… 233
150. 钢表面已形成了 Fe_3O_4 保护膜，再与含氧的水接触是否会再产生腐蚀？ …… 233
151. 钢铁产生酸性腐蚀的机理是什么？ …… 235
152. 酸性腐蚀通常发生在什么部位？有何特征？ …… 236
153. 水冷壁管发生碱性腐蚀的原因是什么？有何特征？发生在什么部位？ …… 237
154. 防止水冷壁管产生碱性腐蚀有哪些措施？ …… 237
155. 引起水冷壁管氢损坏的原因是什么？酸腐蚀的原因是什么？ …… 238
156. 氢损坏有何特征？发生在什么部位？如何防止？ …… 238
157. 什么是其他部位的酸、碱腐蚀？ …… 239
158. 为何要进行一级加氨处理？ …… 239
159. 为何要进行二级加氨处理？ …… 240

160. 什么是钢在水汽中的腐蚀？发生的部位和特征是什么？
腐蚀产物是什么？ …… 240
161. 什么是金属在水汽中腐蚀的有关物理化学过程？ …… 242
162. 碳钢的保护膜是怎样形成的？ …… 244
163. 铜合金上保护膜的特征是什么？ …… 247
164. 铜及其合金在水汽系统中形成什么样的腐蚀产物？ …… 248
165. 镍合金在水、汽系统中形成什么样的腐蚀产物？ …… 248
166. 水中成分对金属耐蚀性有什么影响？ …… 248
167. 水中有机物及细菌对金属腐蚀有什么影响？ …… 250
168. 合金元素对金属保护膜的质量有什么影响？ …… 251
169. 局部腐蚀是怎样发生的？ …… 254
170. 机械因素对金属保护膜的质量有什么影响？ …… 256
171. 水、汽中气体和盐类有哪些富集作用？ …… 258
172. 水、汽系统中 CO_2 腐蚀的机理是什么？有什么特征？发生在什么部位？ …… 259
173. 用什么办法减少给水系统金属的腐蚀？ …… 259
174. 产生苛性脆化的条件是什么？如何防止发生苛性脆化？ …… 262
175. 什么是缝隙腐蚀？机理是什么？影响因素是什么？ …… 262
176. 什么是点蚀？机理是什么？有何影响因素？ …… 264
177. 什么叫应力腐蚀破裂？应力腐蚀的机理是什么？ …… 265
178. 应力腐蚀破裂的特征是什么？防止措施是什么？ …… 267
179. 应力腐蚀破裂与纯力学平面应变有什么区别？ …… 267
180. 什么是应力疲劳极限？ …… 267
181. 腐蚀疲劳的特征和机理是什么？有何防止措施？ …… 268
182. 什么是晶间腐蚀？其机理是什么？有何影响因素？ …… 268
第三节 蒸汽品质的恶化及危害 …… 270
183. 蒸汽中的杂质有何危害？ …… 270
184. 汽包炉蒸汽污染的原因有哪些？ …… 270
185. 有哪些因素影响汽包炉蒸汽带水？汽包内汽水分离装置和蒸汽清洗装置的主要作用是什么？ …… 271
186. 饱和蒸汽溶解携带有什么特点？ …… 271
187. 汽包炉炉水的 pH 值对蒸汽溶解携带 SiO_2 有何影响？ …… 272
188. 汽包炉过热器中盐类的沉积有何规律？ …… 272

189. 汽包炉过热蒸汽中的各类杂质在汽轮机中的沉积有何特点？ …… 273
第四章 炉内处理 …… 274
第一节 炉内水处理 …… 274
190. 何谓炉内水处理？ …… 274
191. 炉内加药处理的方法有哪些？ …… 274
192. 炉内水处理常用药剂有哪些？其作用如何？适用什么范围？ … 274
193. 纯碱处理的原理是什么？适用于何种水质？ …… 277
194. 如何进行磷酸盐处理？ …… 278
195. 如何进行炉水协调 pH-磷酸盐处理？ …… 279
196. 如何进行聚合物处理？ …… 280
197. 如何进行螯合剂处理？ …… 282
198. 采用 EDTA 螯合剂处理有哪些注意事项？ …… 282
199. 如何进行全挥发性处理（AVT）？ …… 283
200. 如何进行平衡磷酸盐处理（EPT）？ …… 283
201. 如何进行中性水处理（NWT）？ …… 284
202. 如何进行联合水处理（CWT）？ …… 284
203. 加氧处理的原理是什么？应具备什么条件？ …… 285
204. 直流炉给水加氧处理与传统的全挥发性处理有何不同？ …… 286
205. 对几种炉内处理方法有何评价？ …… 286
第二节 炉内水处理加药方法及锅炉排污 …… 290
206. 炉内水处理有哪几种加药方法？ …… 290
207. 炉内水处理有哪些加药装置和加药系统？药剂加入什么地方比较好？ …… 290
208. 炉内加药处理加药量怎样计算？ …… 293
209. 炉内加药处理有哪些注意事项？ …… 298
210. 直流炉加氧处理加氧点和加氧系统如何设计和实施？ …… 299
211. 锅炉排污有什么目的？有哪几种排污方式？ …… 302
212. 锅炉排污率如何计算？ …… 303
第五章 锅炉化学清洗 …… 304
第一节 基本概念及原理 …… 304
213. 锅炉化学清洗的必要性是什么？ …… 304
214. 如何确定投产前锅炉化学清洗的范围？如何确定运行锅炉

化学清洗的范围和间隔时间？ …… 305
215. 什么是化学酸洗洗垢法？ …… 307
216. 酸洗基本过程的原理是什么？ …… 307
217. 碱洗和碱煮的原理是什么？ …… 309
218. 盐酸酸洗的原理是什么？ …… 310
219. 氢氟酸酸洗的原理和特点是什么？ …… 313
220. 其他几种酸洗方法的机理是什么？ …… 318
221. 羟基乙酸清洗的原理是什么？ …… 321
222. 羟基乙酸与 EDTA 清洗锅炉清洗能力有何不同？ …… 322
223. 氨基磺酸清洗的原理是什么？ …… 323
224. 除铜的基本原理是什么？ …… 324
225. 柠檬酸有哪些性能？清洗原理是什么？ …… 324
226. 螯合物清洗剂清洗的原理是什么？ …… 329
227. 硫酸清洗的原理是什么？ …… 330
228. 几种常用的有机酸和无机酸对不同垢溶解能力有何不同？ …… 332
229. 蒸汽加氧吹洗的原理是什么？ …… 334
第二节　锅炉化学清洗剂的选择和应用 …… 334
230. 如何选择化学清洗介质？ …… 334
231. 各种清洗工艺使用情况的调查，其结果如何？ …… 336
232. 盐酸清洗的工艺特点是什么？ …… 336
233. 氢氟酸清洗工艺的特点是什么？ …… 337
234. 盐酸加柠檬酸清洗工艺有何特点？ …… 338
235. 柠檬酸（H_3Cit）清洗工艺的特点是什么？ …… 339
236. EDTA 清洗工艺的特点是什么？ …… 340
237. 蒸汽加氧吹洗有哪些特点？应注意哪些问题？ …… 341
238. 应如何选择化学清洗工艺？ …… 346
239. 奥氏体钢不能用盐酸清洗的原因？ …… 347
第三节　锅炉化学清洗中缓蚀剂的选用 …… 347
240. 什么是缓蚀剂？它的缓蚀机理是什么？ …… 347
241. 缓蚀剂有哪些基本要求？ …… 351
242. 应用酸洗缓蚀剂时有哪些注意事项？ …… 352
243. 国内有哪几种缓蚀剂配方？ …… 352
244. 有哪些常用的锅炉酸洗国产商品缓蚀剂？ …… 362

245. 国产商品缓蚀剂（盐酸、氢氟酸）的使用性能有哪些可供参考的试验数据？ …… 362
246. 国产商品柠檬酸缓蚀剂的使用性能有哪些可供参考的试验数据？ …… 362
247. 国产商品 EDTA 缓蚀剂有哪些使用性能可供参考？ …… 364
248. 国产商品氨基磺酸缓蚀剂有哪些使用性能可供参考？ …… 366
249. 国产商品缓蚀剂 Lan-826、Lan-5 在各种介质中对 20 号钢有哪些使用性能可供参考？ …… 366
250. 国产商品缓蚀剂 CM-991 在各种介质中对各种金属的缓蚀效果及使用性能有哪些可供参考的试验数据？ …… 367
251. 用于锅炉酸洗的国产盐酸缓蚀剂有哪些配方？氢氟酸酸洗缓蚀剂有哪些配方？ …… 368
252. 用于酸洗的国产硫酸缓蚀剂有哪些？ …… 369
253. 锅炉清洗时，一般加入的添加剂有哪些？有何作用？ …… 369
第四节　锅炉化学清洗的范围、工艺步骤和试验方法 …… 370
254. 锅炉化学清洗的目的是什么？ …… 370
255. 锅炉化学清洗前有哪些准备工作？ …… 370
256. 锅炉化学清洗有哪些化学清洗工艺步骤？ …… 371
257. 锅炉化学清洗有哪些注意事项和安全措施？ …… 380
258.《火力发电厂锅炉化学清洗导则》（DL/T 794—2001）是怎样制定的？ …… 383
259.《火力发电厂锅炉化学清洗导则》（DL/T 794—2001）修订了哪些主要内容？ …… 385
260.《火力发电厂锅炉化学清洗导则》（DL/T 794—2001）增加了哪些新的清洗工艺？ …… 386
261.《火力发电厂锅炉化学清洗导则》（DL/T 794—2001）增加了哪些新的钝化工艺？ …… 387
262.《火力发电厂锅炉化学清洗导则》（DL/T 794—2001）增加了哪些可供选择的缓蚀剂？ …… 388
263. 锅炉化学清洗前进行小型试验的目的是什么？锅炉清洗垢量的测定方法是什么？如何制作腐蚀指示片？ …… 389
264. 如何进行静态腐蚀试验？ …… 391
265. 如何进行动态腐蚀试验？ …… 392

266. 如何控制化学清洗条件？ …… 393
267. 锅炉蒸汽加氧吹洗的工艺条件是什么？适用哪些范围？ …… 394
268. 如何进行酸洗后铁的钝化处理？ …… 394
269. 有哪些措施可提高钝化效果？对酸洗后钝化膜的耐蚀性有哪些鉴别方法？ …… 395
270. 是否可以节省碱洗工艺？ …… 396
271. 如何防止酸洗后在金属表面产生二次锈蚀的措施？ …… 398
272. 是否可以节省漂洗工艺？ …… 398
273. 锅炉化学清洗后有哪些保养方法？ …… 399
第五节 锅炉化学清洗中的监督控制和质量要求 …… 399
274. 锅炉化学清洗中有哪些监测项目？ …… 399
275. 锅炉化学清洗中有哪些监测方法？ …… 401
276. 锅炉化学清洗中的质量标准是什么？ …… 403
277. 锅炉化学清洗废液排放标准是什么？ …… 404
278. 新建锅炉启动前清洗排放水量有多大？ …… 404
279. 锅炉清洗废液的主要成分有哪些？ …… 405
280. 锅炉清洗废液有哪些处理方法？ …… 406
281. 盐酸缓蚀剂的应用性能有哪些评价指标？ …… 411
282. 盐酸缓蚀剂的应用性能有哪些试验方法？ …… 411
283. 用 $CuSO_4$ 点滴试验其耐蚀性等级标准是什么？ …… 414
第六章 锅炉的化学监督 …… 415
284. 锅炉化学监督的目的和任务是什么？如何才能搞好化学监督工作？ …… 415
285. 基建阶段锅炉化学监督包括哪些工作？ …… 415
286. 如何进行锅炉的洗硅运行？ …… 416
287. 运行阶段化学监督的项目有哪些？ …… 417
288. 运行中水汽质量出现异常时，如何进行化学监督？ …… 417
289. 锅炉大修期间应做哪些化学监督工作？ …… 419
290. 锅炉停用阶段应做哪些化学监督工作？ …… 420
291. 热力设备有哪些停用保护方法？其选择原则是什么？ …… 421
292. 锅炉设备停用保护的原理是什么？ …… 425
附录 …… 428
1. 我国锅炉的水汽质量标准 …… 428

(1) 火力发电机组及蒸汽动力设备水汽质量
(GB/T 12145—1999) …… 428
(2) 中国几台引进机组工程的水汽质量标准 …… 437
(3) 中国超临界机组运行情况汇总表 …… 439
(4) 我国低压锅炉的水质标准（GB 1576—1979） …… 442
2. 美国锅炉水汽质量标准 …… 443
(1) 美国机械工程师协会（ASME）锅炉连续运行水质控制导则 … 443
(2) 美国一般压力锅炉的给水规范 …… 444
(3) 美国汽包锅炉水质规范（>13.8MPa） …… 444
(4) 美国汽包炉在启动和正常运行时的给水质量限值 …… 445
(5) 美国 16.1～17.9MPa 汽包锅炉的运行导则 …… 445
(6) 美国通用电气公司推荐的汽质标准 …… 446
(7) 美国威斯汀豪斯（西屋）电气公司建议的汽质标准 …… 446
3. 前苏联锅炉水汽质量标准 …… 446
(1) 自然循环汽包锅炉给水质量标准 …… 446
(2) 前苏联火电厂直流炉给水规范 …… 447
(3) 超临界直流炉的给水水质标准 …… 448
(4) 超临界机组稳定运行和变工况运行时的给水水质标准 …… 448
(5) 炉水磷化处理方式下的水质指标 …… 448
(6) 汽包锅炉蒸汽质量标准 …… 449
4. 日本锅炉水汽质量标准 …… 449
(1) 汽包锅炉正常运行时推荐的汽质 …… 449
(2) 直流锅炉给水水质标准（JIS B 8223—1977） …… 449
(3) 循环锅炉的给水及炉水水质标准
(JIS B 8223—1977) …… 450
5. 英国中央发电局对各类锅炉规定的水汽质量指标 …… 451
(1) 汽包锅炉的主要和次要指标 …… 451
(2) 石墨慢化气冷反应堆和超临界炉水汽循环中的主要指标 …… 453
(3) 改进气冷反应堆直流炉水汽循环中的主要指标 …… 454
6. 德国锅炉水汽质量指标 …… 455
(1) 蒸汽的控制值 …… 455
(2) 直流炉和循环锅炉零固形物处理给水 …… 456
(3) 零固形物给水处理时的炉水 …… 456

7. 欧洲和南非电厂的水质指标 …… 456
8. 瑞士勃朗·鲍威尔公司对汽轮机蒸汽纯度的要求 …… 457
9. 意大利 GIE（电气机械工业集团）亚临界炉
水质量标准 …… 457
主要参考文献 …… 458

第一章　天然水及其品质

第一节　天然水中的杂质

1. 水在自然界是怎样循环运动的?

水是地球上分布最广的物质之一。地球上水的总量约 $14\times10^9km^3$。在地球上，大约有四分之三的面积是水，地球上水的分布情况如表 1-1 所示。

表 1-1　地球上水的分布

水　体　类　别	体积/10^3km^3	占总量的分数/%
海洋	1320000	97.2
冰川与冰帽	29200	2.15
浅层地下水	4170	0.31
深层地下水	4170	0.31
淡水湖泊	125	0.009
咸湖和内海	104	0.008
土壤水	67	0.005
大气水	13	0.001
生物体内水	6	0.0005
江河	1.25	0.0001

自然界中水的循环运动如图 1-1 所示。

海洋中的水，由于受日光能量的作用而蒸发，转入大气，形成云，云层中的水分，在气候变化的条件下，会凝结成雨或雪降下。其中约 10% 的水蒸气会转至陆地，与陆地蒸发的水汽汇合，在气候变化的条件下，会凝结成雨或雪降至大地。降至地面的水，部分蒸发；部分沿地表流动，汇集成小溪和河流；部分渗入地下，成为地下水。地下水以泉水喷出地面或被人工提取至地面，而汇流至江、河中，江、河将收集到的陆地上的水导向海洋。如此完成全球

海洋与陆地之间的水量交换过程，亦称天然水体的大循环。而海洋与大气之间或陆地与大气之间的水量交换过程，则称为天然水体的小循环。

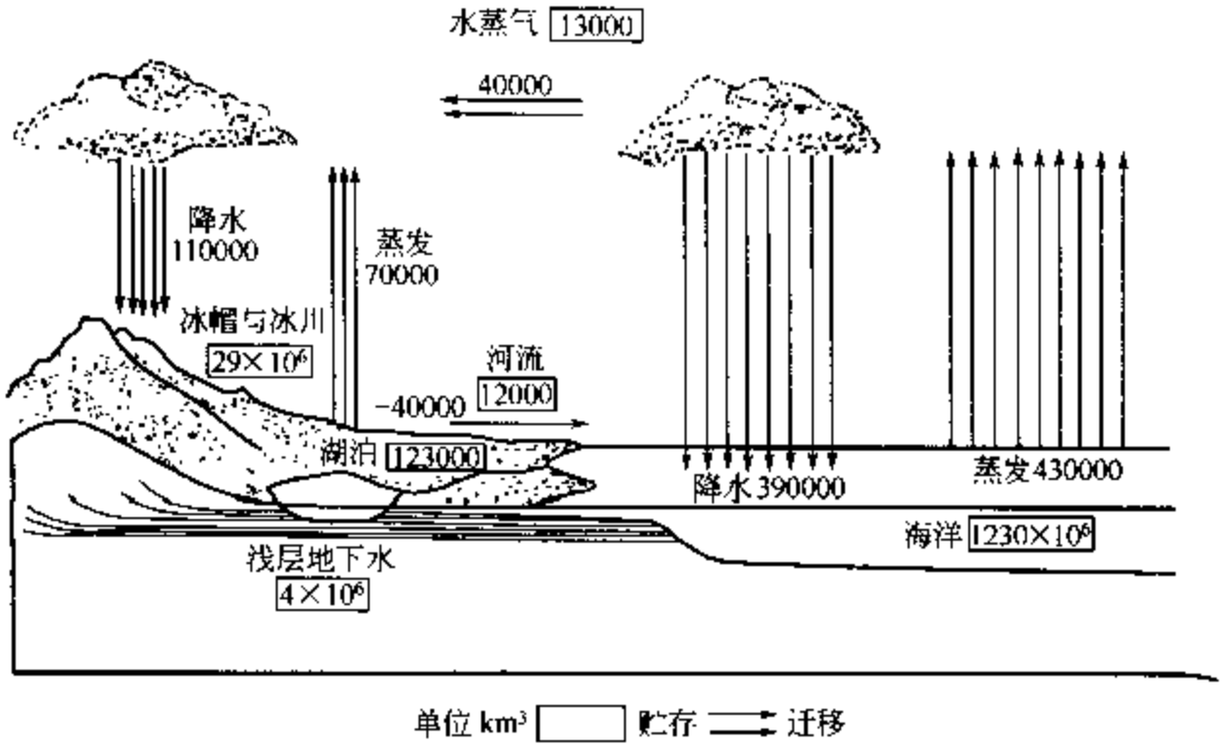


图 1-1　水的自然循环运动

2．自然界中的水大体可以分为几种？

自然界中的水大体可以分为以下三种。

① 大气水　以雨或雪的状态降下的水，叫做大气水。因为它是水蒸气凝结而成的，所以类似蒸馏水。大气水是自然界中品质最好的水，由于它难以大量收集，所以不能作为锅炉用水。

② 地表水　地表面上的水，如洋、海、湖、人造水库、江、河中的水，统称地表水。在我国南方，地表水是很丰富的，所以很多锅炉取地表水作为供水水源。

③ 地下水　在地面下的水，统称地下水。我国北方，很多锅炉以地下水作为供水水源。

3．天然水中含有哪些杂质？

天然水中的杂质，有的呈固态，有的呈液态或气态，它们大多以分子态、离子态或胶体颗粒存在于水中。如按其颗粒大小不同，

可以分为悬浮物、胶体和溶解物质三大类，如表 1-2 所示。

表 1-2　水中杂质的分类

粒径/mm	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1	10
分类	溶解物	胶　体		悬　浮　物					
特征	透明	光照下浑浊		浑浊		肉眼可见			
处理方法	离子交换膜 分离蒸馏	混凝			澄清过滤		自然沉降		

① 悬浮物　悬浮物是指颗粒直径约在 10^{-4}mm 以上的微粒，包括泥沙、草本植物和动物有机体的微小碎片、纤维或死亡后的腐败产物等。

② 胶体　胶体是指颗粒直径约为 10^{-6}～10^{-4}mm 之间的微粒，主要是铁、铝、硅的化合物及动植物有机体的分解产物、蛋白质、脂肪、腐殖质等。由于胶体颗粒比表面积大，有明显的表面活性，因而表面常常带有正、负电荷离子，天然水体中的黏土颗粒，一般带负电荷，而一些金属离子的氢氧化物则带正电荷。

③ 溶解物质　溶解物质是指颗粒直径小于 10^{-6}mm 的微粒，它们往往以离子、分子或气体的状态存在于水中，成为均匀的分散体系，称为真溶液

4. 天然水中溶有哪些主要离子?

天然水中溶有的主要离子见表 1-3。从表中可看出，天然水中主要溶有 8 种离子，它们几乎占水中溶解固体总量的 95%以上。

表 1-3　天然水中溶有的主要离子

阳　离　子		阴　离　子		浓度的数量级
名　称	符　号	名　称	符　号	
钠离子	Na^+	重碳酸根	HCO_3^-	从几毫克/升至几万毫克/升
钾离子	K^+	碳酸根	CO_3^{2-}	
钙离子	Ca^{2+}	硫酸根	SO_4^{2-}	
镁离子	Mg^{2+}	氯根	Cl^-	

另外，水中还有一定的生物生成物、微量元素及有机物。生物

生成物主要是氮化合物（NH_4^+、NO_2^-、NO_3^-）、磷化合物（HPO_4^{2-}、$H_2PO_4^-$、PO_4^{3-}）、铁化合物和硅化合物。微量元素主要有 Br^-、I^-、Cu^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、F^-、Fe^{2+}、Ra^{2+}等，它们的含量一般都小于 10mg/L。

5. 天然水中的主要离子是怎样进入水中的?

水是一个很好的溶剂，例如把少量食盐加入水中，稍加搅拌，很快就会发现固体食盐消失了，这是食盐溶到水中去了。这一现象在自然界中当然也会进行。例如我国的自贡、运城盛产岩盐，当水流经此处地层时，由于食盐的溶解度很大，就溶到了水中，因此，当地的地下水氯化钠的含量很高。同理，当水流经石膏（$CaSO_4$、$CaSO_4 \cdot 3H_2O$）或芒硝（Na_2SO_4）矿层时，硫酸盐也会溶入水中。

当含有游离二氧化碳的水（天然水中二氧化碳的来源是植物根系的呼吸作用及微生物对死亡植物体的分解作用和地壳层中进行的复杂的地质化学过程）流经含有石灰石 $CaCO_3$、白云石 $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ 等地层时，由于二氧化碳的作用，石灰石、白云石便按下列反应式进行溶解。

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons Ca(HCO_3)_2$$

（重碳酸钙的溶解度比碳酸钙大得多）

$$MgCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons Mg(HCO_3)_2$$

上述反应是可逆的，水中重碳酸钙的含量决定于和它处于平衡状态的二氧化碳含量。

6. 天然水中有哪些溶解气体?

天然水中常见的溶解气体有氧（O_2）、二氧化碳（CO_2）和氮（N_2），有时还含有硫化氢（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氧的溶解。天然水中 CO_2 的主要来源是水中或泥土中有机质的分解和氧化。

7. 天然水是如何按照硬度和含盐量来分类的?

按天然水中硬度的大小，可以将天然水分为五类，如表 1-4

所示。

表 1-4　天然水按硬度分类

极软水	软　水	中等硬水	硬　水	极硬水
<1.0mmol/L	1.0～3.0mmol/L	3.0～6.0mmol/L	6.0～9.0mmol/L	>9.0mmol/L

按天然水中含盐量的高低，可以将天然水分成四类，如表 1-5 所示。

表 1-5　天然水按含盐量分类

低含盐量水	中等含盐量水	较高含盐量水	高含盐量水
<200mg/L	200～500mg/L	500～1000mg/L	>1000mg/L

第二节　水质指标

8. 对于锅炉用水，有哪些水质指标？

对于不同行业的工业用水，其水质要求也不相同，对于锅炉用水，其主要水质指标如表 1-6 所示。在这些指标中，一类是反映水中某一具体组分，如各种离子含量。另一类是表示某些物质的总和或表示某种性能，这种指标称为技术指标，这是由于技术上的需要而拟订的，如水的硬度等。

表 1-6　水质指标

水质指标	常用单位	水质指标	常用单位	水质指标	常用单位
全固形物	mg/L	铁	mg/L	总碱度	mmol/L
溶解固形物	mg/L	铝	mg/L	总硬度	mmol/L
悬浮物	mg/L	氨	mg/L	碳酸盐硬度	mmol/L
浊度	FTU	碳酸氢根	mg/L	非碳酸盐硬度	mmol/L
含盐量	mg/L	碳酸根	mg/L	化学耗氧量	mg/L
灼烧残渣	mg/L	氯离子	mg/L	生物需氧量	mg/L
电导率	μS/cm	硫酸根	mg/L	含油量	mg/L
pH 值		硝酸根	mg/L	二氧化碳	mg/L
钙	mg/L	二氧化硅	mg/L	溶解氧	mg/L
镁	mg/L	亚硝酸根	mg/L		
钠	mg/L	磷酸根	mg/L		

9. 全固形物、溶解固形物和悬浮物的含义是什么?

全固形物：全固形物是水样在一定温度下蒸发干燥后所残留的固形物质总量为悬浮物和溶解固形物的总和。

溶解固形物：溶解固形物是将水样过滤后，滤液蒸干后的固形物量。它包括水中除溶解气体之外的各种溶解物质的总量。

悬浮物：是指水中悬浮物质的含量。它是取一定量水，经定量滤纸过滤后，将滤纸截留物在110℃烘干称重而测得。

10. 含盐量指标的含义是什么?

含盐量表示水中各种溶解盐类的总和。由水质全分析所得到的全部阳离子和阴离子的量相加而得，单位用mg/L（过去也用ppm）表示。

11. 各种硬度名称的含义是什么?

硬度的名称很多，它们的含义如下：

① 总硬度　单位容积水中钙和镁离子之和。

② 钙硬度、镁硬度　硬度按阳离子分为钙盐[$Ca(HCO_3)_2$、$CaSO_4$、$CaCl_2$ 等]和镁盐[$Mg(HCO_3)_2$、$MgCO_3$、$MgSO_4$、$MgCl_2$ 等]，单位容积水中钙离子的总含量称钙硬度。单位容积水中镁离子的总含量，称为镁硬度。

③ 碳酸盐硬度、非碳酸盐硬度　硬度按阴离子可分为碳酸盐硬度[$Ca(HCO_3)_2$、$Mg(HCO_3)_2$、$CaCO_3$、$MgCO_3$]和非碳酸盐硬度($CaSO_4$、$CaCl_2$、$MgSO_4$、$MgCl_2$)。单位容积水中与重碳酸盐、碳酸盐结合的钙、镁离子的总含量，称为碳酸盐硬度。由于此种硬度成分，在水沸腾时就从溶液中析出而成沉淀物，所以亦名暂时硬度。单位容积水中与氯化物、硫酸盐、硝酸盐结合的钙、镁离子的总含量，称为非碳酸盐硬度。由于此种硬度成分，在水沸腾时不从溶液中析出，所以亦名永久硬度。

④ 负硬度　单位容积水中重碳酸钠的总含量。

上述硬度之间的关系，可用下式表示：

$$\text{总硬度} = \text{钙硬度} + \text{镁硬度}$$

$$\text{总硬度} \approx \text{碳酸盐硬度} + \text{非碳酸盐硬度}$$

负硬度 = 总碱度 - 总硬度

表示硬度的单位，各国都不相同，如美国用 ppm $CaCO_3$ 表示（ppm 表示百万分之一）；而德国采用德国度，每一德国度等于 1L 水中含有 10mg 的氧化钙。

在我国，对于锅炉用水，为了使硬度单位与法定剂量单位一致，不采用当量浓度这一概念，硬度的单位采用物质的量浓度（摩尔浓度）来表示，同时为了便于在锅炉水处理中采用过去的数据、图表及便于工艺运算，将硬度定义为：

$$H=\frac{n[\frac{1}{2}Ca]+n[\frac{1}{2}Mg]}{V}\quad \text{mmol/L}$$

式中 $n[\frac{1}{2}Ca]$和 $n[\frac{1}{2}Mg]$——以$[\frac{1}{2}Ca]$和$[\frac{1}{2}Mg]$为基本单元的物质的量浓度，mmol/L 或 μmol/L；

V——水样体积，L。

上述硬度单位的关系如下：

1mmol/L = 2.8 °G(法国度) = 50ppm $CaCO_3$

12. 什么叫水的碱度?

水的全碱度是指单位容积水中氢氧根 OH^-、碳酸根 CO_3^{2-}、重碳酸根 HCO_3^- 及其他弱酸盐类（如硅酸钠、腐殖酸盐等）的总含量。因为它们可以用酸中和，所以叫碱度。

一些标准（如 DL434—1991）对水的碱度定义为：指水中含有能接受氢离子物质的总量除以水的体积。采用每升水样所能接受的氢离子物质的量（mol H^+）来表示，单位为 mmol/L。水中能接受氢离子的物质的量（mol H^+）是采用中和法测定的，也就是用标准酸中和的方法测定的。

滴定碱度常用的指示剂为甲基橙和酚酞，利用酚酞作指示剂滴定的结果，叫酚酞碱度 $(JD)_{酚}$。利用甲基橙作指示剂滴定的结果，叫甲基橙碱度 $(JD)_{全}$。用酚酞作指示剂，滴定终点的 pH 值约为 8.3，此时酸中的 H^+ 与水中 OH^- 反应生成 H_2O，酸中的 H^+ 与水中 CO_3^{2-} 反应生成 HCO_3^-，而 HCO_3^- 不参与反应。当用甲基橙作

指示剂时，由于其滴定终点的pH值较低（约为4.4），此时，水中的HCO_3^-全部反应，生成H_2CO_3，所以测得的结果是水中碱度成分的总和，因此甲基橙碱度即为全碱度。

不同的水中，组成碱度的成分是不同的。对于天然水，碱度的主要成分是重碳酸盐碱度，只有极少数的天然水，还含有少量碳酸盐碱度。对于锅炉炉水，碱度主要是由氢氧根和碳酸根的盐类组成的。再如经石灰处理后的水，碱度主要是由碳酸根和少量氢氧根或碳酸根和少量重碳酸根组成的。

13. 水中各种碱度的相互关系是什么？

在一个水样中，氢氧碱度和重碳酸盐碱度不能同时存在，因为它们同时存在时，就会互相作用，形成碳酸根，如下式：

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

因此，一个水样中，只能存在氢氧碱度和碳酸盐碱度或碳酸盐碱度和重碳酸盐碱度及三种碱度中单独存在一种。可按表1-7判别水中存在哪种碱度成分。

表1-7　水中碱度成分的判别

碱度成分	测定结果				
	$P>M$	$P=M$	$P=0$	$P<M$	$M=0$
	含量/(mmol/L)				
氢氧根	$P-M$	0	0	0	P
碳酸根	$2M$	$2M$	0	$2P$	0
重碳酸根	0	0	M	$M-P$	0

现举例说明如下。

例1　某水样测定时，在100mL水样中，加入酚酞指示剂，水样无色，然后加入甲基橙指示剂，水样为黄色，用0.1mol/L的标准硫酸溶液滴定至水样呈橙色为止，此时消耗标准硫酸3mL，说明此水样酚酞碱度$P=0$，全碱度$M=3$mmol/L，则此水样中只存在重碳酸盐碱度，它的含量为3mmol/L。

再如某水样测定时，加入酚酞指示剂后，水样显红色，用

0.1mol/L 标准硫酸滴定至无色，100mL 水样消耗标准酸 5mL，再加入甲基橙指示剂，继续滴定水样呈橙色为止，此时又消耗标准酸 2mL，说明此水样酚酞碱度 $P=5$mmol/L，全碱度 $M=2$mmol/L。求水中碱度成分。此水样 $P>M$，所以水样中的氢氧根 $=P-M=5-2=3$（mmol/L），碳酸根 $=2M=2\times2=4$（mol/L）。

某水样测定结果为：$P=1$mmol/L，$M=3$mmol/L，求水中碱度成分。此水样 $P<M$，所以水样中的碳酸根 $=2P=2\times1=2$（mmol/L），重碳酸根 $=M-P=3-1=2$（mmol/L）。

14. 硬度和碱度有何关系？

硬度和碱度的关系可参看表 1-8。

表 1-8 硬度和碱度的关系

分析结果	H_F	H_T	H_S
$H>B$	$H-B$	B	0
$H=B$	0	$H=B$	0
$H<B$	0	H	$B-H$

注：H—总硬度；B—总碱度；H_F—非碳酸盐硬度；H_T—碳酸盐硬度；H_S—水的负硬度。

15. 什么叫强酸阴离子总量？

所谓强酸阴离子总量是指水中 Cl^-、SO_4^{2-}、NO_3^- 离子的总和。当含有这些离子的水，经氢阳离子交换器后，能转换为相应的强酸，如盐酸 HCl、硫酸 H_2SO_4、硝酸 HNO_3。所以把这些离子的总和叫做强酸阴离子总量。在实际操作中，由于测定氯化物的方法比较简单，所以 Cl^- 是经常监测的项目。

16. 什么是水的电导率？

纯水本身的导电能力是非常小的。当水中含有溶解盐类时，由于它们在水中会电离成离子，因而具有导电能力，所以可用测电导率的方法，间接表示水中的含盐量。

电导率是指一定体积溶液的电导，实际测定时，是将面积 $1cm^2$ 的两片平板电极插入溶液，两电极相隔 1cm，因而此时测定的电导也可以说是 $1cm^3$ 溶液的电导。水的电导率单位是 μS/cm。

水的导电能力不仅与水中离子杂质的含量有关，而且还与水的温度和盐的种类有关，一般情况下，温度每改变一度，电导率值将产生1.4%的变化。不同盐类与电导率的关系可参见图1-2。

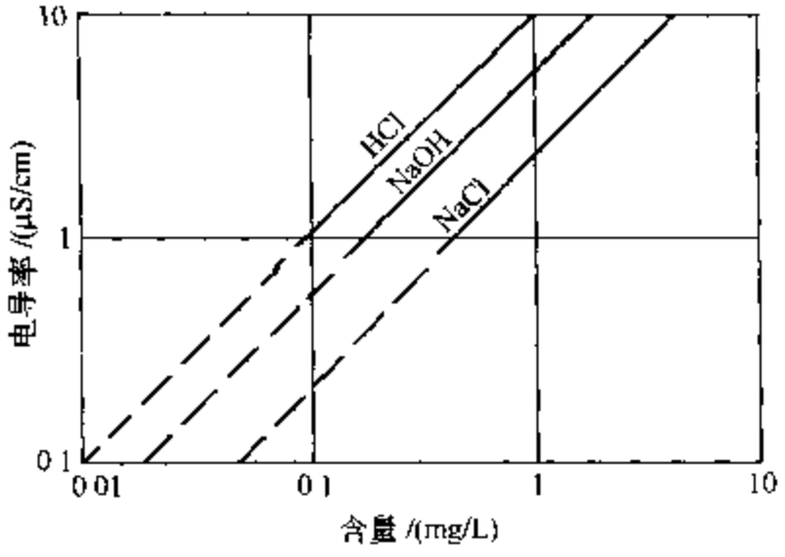


图1-2 不同电解质不同含量时的电导率

此外，水中的氨及二氧化碳也具有电导能力，因此，对水的电导率也有影响。

如果天然水的溶解固形物总量（TDS）在50～5000mg/L之间，水的电导率与TDS之间有以下近似关系：

$$\lg \mathrm{TDS} = 1.0061 \lg \kappa_{H_2O} - 0.215$$

式中 κ_{H_2O}——水的电导率，μS/cm；

TDS——水的溶解固形物总量，mg/L。

17. 什么是水的pH值？

pH值的定义是水中氢离子浓度的负对数。通俗地说，pH值是表示水中酸碱性强弱的一项指标。

对于纯水，用精密仪器仍可测出它有微弱的导电能力，即可电离很小浓度的H^+和OH^-，在22℃时，测得纯水中[H^+](氢离子浓度)和[OH^-](氢氧根离子浓度)都是10^{-7}mol/L。水溶液中氢离子浓度和氢氧根离子浓度的乘积为一常数，叫做水的离子积，其值为10^{-14}。水溶液中[H^+]增加，[OH^-]就减少，[H^+]>[OH^-]时，叫酸性溶液。[H^+]=[OH^-]时，叫中性溶液。当[H^+]<[OH^-]时，叫

碱性溶液。为了方便，常用 pH 值来表示溶液的酸碱性。

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

在纯水中，$[H^+]=10^{-7}mol/L$，$pH=-\lg10^{-7}=7$。在酸性溶液中，$[H^+]>10^{-7}mol/L$，$pH<7$，溶液的酸性越强，则 pH 值越小。在碱性溶液中，$[H^+]<10^{-7}mol/L$，$pH>7$，溶液的碱性越强，则 pH 值越大。当溶液中 $[H^+]=[OH^-]=10^{-7}$ 时，$pH=7$，溶液为中性。

由于不同温度下水的电离作用不一样，因而同一水样在不同温度下测得的 pH 值是不同的，所以规定 25℃ 为测定温度值。通常的 pH 值测量仪都设有温度补偿装置。

18. 什么叫化学需氧量（COD）?

化学需氧量（俗称耗氧量）是近似表示水中有机物含量的指标，由于天然水中有机物种类繁多，不易测定，所以在实际应用中，以化学氧化剂氧化水中有机物时所需要的氧量来表示它的含量。在实际测定中，由于使用的氧化剂（重铬酸钾、高锰酸钾）、加热方法（直接加热 5min；沸腾水浴上加热 10、30、60min；20℃ ± 1℃ 放置 4h）和测定时介质 pH 值（酸性和碱性）等不同，测得的化学需氧量值也不同。由于每一种有机物的可氧化性不同，每一种氧化剂的氧化能力也不同，再加上水中一些还原性物质（如 Fe^{2+}）要参加反应，所以化学需氧量不能表示水中全部有机物的含量，它所能表示的只是在规定测量条件下所能氧化的那一部分有机物含量。

一般情况下，用重铬酸钾作氧化剂，在强酸介质条件下，沸腾回流一定时间，可将水中 80% 以上的有机物氧化（COD_{Cr}）；而用高锰酸钾作氧化剂，只能将水中 70% 左右的有机物氧化（COD_{Mn}）。因而 COD_{Cr} 的测定值高于 COD_{Mn}，如对某废水水样测定，其值为 $COD_{Cr}\approx5\sim6COD_{Mn}$。

19. 什么叫生化需氧量（BOD）?

生化需氧量是指利用微生物氧化水中有机物所需要的氧量，单位也用 mg/L 表示。

由于用微生物氧化水中有机物是一种生化反应，所以反应速率比

化学反应慢，而且受温度的影响(一般规定在20℃下测定)。在温度等于20℃时，河流中有机物的氧化分解大约需100d才能完成。在试验室测定时，选用如此长的时间是不可能的，目前常用5d作为测定时间，用BOD_5表示。BOD_5相当于总生化需氧量的60%～70%。

20. 水中硅酸化合物有哪些形态？

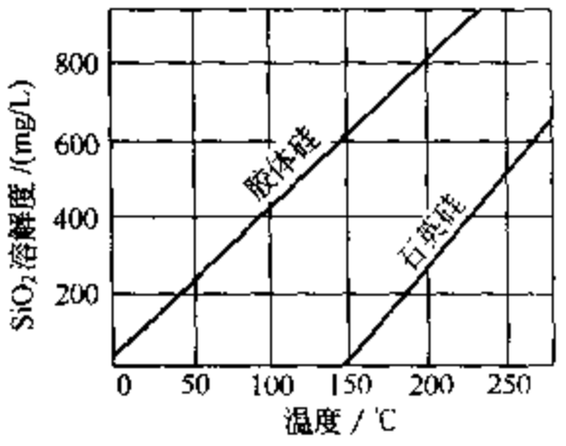


图1-3 温度对SiO_2溶解度的影响（pH=7）

天然水中普遍含有硅化合物，其含量（以SiO_2计）一般为6～20mg/L。最大可达120mg/L，最小为1mg/L。地下水中二氧化硅含量比地表水高。

硅酸化合物在水中的形态比较复杂，呈离子态、分子态和胶态。它的通式为$xSiO_2 \cdot yH_2O$。当$x=1$、$y=1$时，分子式写成H_2SiO_3，称为偏硅酸；当$x=1$、$y=2$时，分子式写成H_4SiO_4，称为正硅酸；当$x>1$时，硅酸呈聚合态，称为多硅酸，当硅酸的聚合度较大时，就会由溶解态变为胶态，甚至以凝胶状从水中析出。

由于二氧化硅的溶解度与温度、pH值、SiO_2的颗粒直径有关，所以水中硅化合物的含量有较大的波动，如图1-3、图1-4、图1-5所示。

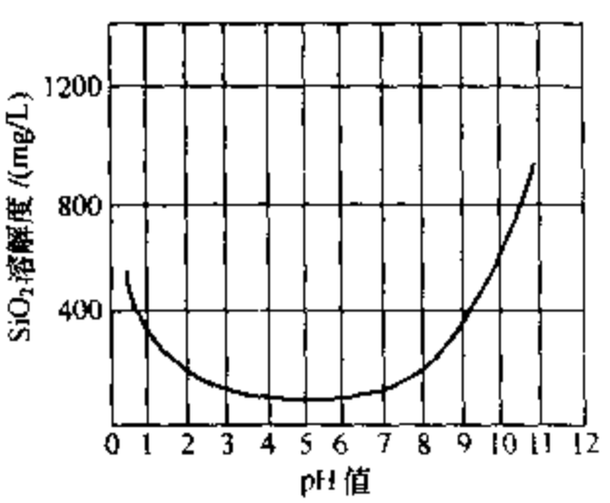


图1-4 pH值对SiO_2溶解度的影响（25℃）

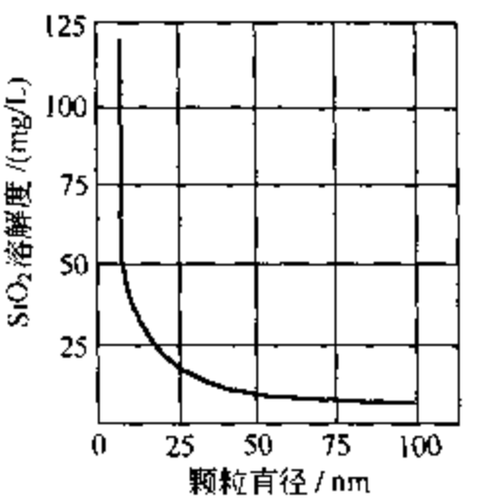


图1-5 SiO_2颗粒直径与溶解度的关系

在工业应用中，常把硅酸化合物分为全硅（用重量法或氢氟酸转化后测得）、活性硅（能用钼蓝或钼黄比色法测得）、非活性硅（不能直接用比色法测得）三种。在锅炉水处理中，水中的硅均以SiO_2表示。

21. 如何对水质分析结果进行校核？

水质分析结果的校核可以从下面几个方面进行。

（1）pH值的校核

对于pH值小于8.3的水样，其pH值可根据重碳酸盐和游离二氧化碳的含量算出：

$$pH = 6.37 + \lg c_{HCO_3} - \lg c_{CO_2}$$

式中 c_{HCO_3}——重碳酸盐碱度，mmol/L；

c_{CO_2}——游离CO_2含量，mmol/L。

pH的计算值与实测值的差，一般应小于0.2。

（2）总含盐量与溶解固体的校核

水的总含盐量是指水中阳离子和阴离子浓度（mg/L）的总和，即

$$总含盐量 = \sum A_{阳} + \sum A_{阴}$$

通常溶解固体（RG）的含量可以代表水中的总含盐量。由于按现行方法测得的溶解固体含量不能完全代表总含盐量时，还需作如下校正。

① 碳酸氢根浓度的校正　在溶解固体的测定过程中发生如下的反应：

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

由于HCO_3^-变成CO_2和H_2O挥发而损失，其损失量约为：

$$\frac{[CO_2] + [H_2O]}{2[HCO_3^-]} = \frac{62}{122} \approx \frac{1}{2}$$

② 其他部分的校正　按现行方法测得的溶解固体，除包括水中阴、阳离子浓度的总和外，还包括胶体硅酸、铁铝氧化物以及水溶性有机物等，因此需要校正。

因为 $RG=[SiO_2]_{全}+[R_2O_3]+\sum[有机物]+\sum B_{阳}+\sum B_{阴}-\frac{1}{2}[HCO_3^-]$

所以 $(RG)_{校}=RG-[SiO_2]_{全}\quad[R_2O_3]-\sum[有机物]+\frac{1}{2}[HCO_3^-]$

式中 $[SiO_2]_{全}$——全硅含量(过滤水样),mg/L;

$[R_2O_3]$——铁铝氧化物的含量,mg/L;

$\sum B_{阳}$——除 Fe^{3+}、Al^{3+}、Fe^{2+} 外的阳离子浓度之和,mg/L;

$\sum B_{阴}$——除活性硅外的阴离子浓度之和,mg/L;

$(RG)_{校}$——校正后的溶解固体含量,mg/L。

由于大部分天然水中,水溶性有机物的含量都不高,计算时可忽略不计。

溶解固体校正值 $(RG)_{校}$ 与总含盐量(阴、阳离子总和)之间的相对误差,允许为5%。

即 $$\frac{(RG)_{校}-(\sum B_{阳}+\sum B_{阴})}{\sum B_{阳}+\sum B_{阴}}\times 100\leqslant 5\%$$

对于含盐量小于100mg/L的水样,该相对误差可放宽至10%。

③ 阳、阴离子毫克当量总数的校核 根据物质是电中性的原则,正负电荷的总和相等。因此,水中各种阳离子和各种阴离子的毫克当量总数必然相等。如前面所述,以 $[\frac{1}{2}Ca]$ 和 $[\frac{1}{2}Mg]$ 及 $[\frac{1}{2}SO_4]$ 和 $[\frac{1}{2}CO_3]$ 定义为基本单元的物质的量浓度mmol/L。则

$$\sum c_{阳}=\sum c_{阴}$$

式中 $\sum c_{阳}$——各种阳离子浓度之和,mmol/L;

$\sum c_{阴}$——各种阴离子浓度之和,mmol/L。

在测定各种离子时,由于各种原因会导致分析结果产生误差,使得 $\sum c_{阳}$ 和 $\sum c_{阴}$ 往往不相等,但是 $\sum c_{阳}$ 与 $\sum c_{阴}$ 的差值应在一定

的允许范围（δ）内，一般认为 δ 小于 2% 是允许的。δ 可由下式计算：

$$\delta=\frac{\sum c_{阳}-\sum c_{阴}}{\sum c_{阳}+\sum c_{阴}}\times 100<2\%$$

如果 δ 超过 ±2%，则表示分析结果不正确，或者是分析项目不全面。

如果钠、钾离子是根据阴、阳离子差值求得的，则上式不能应用。如果实测了水中钠的含量，钾的含量可根据多数天然水中钠和钾的比例 7:1（摩尔比）近似估算。

第三节　锅炉水质标准

22. 低压锅炉水质标准包括哪些内容？

为了保证低压锅炉的安全经济运行，1996 年国家修订了《低压锅炉水质标准》（GB 1576—1996）。它适用于额定出口蒸汽压力≤2.54MPa的固定式蒸汽锅炉和热水锅炉（不包括直流锅炉）。

蒸汽锅炉的给水采用炉外化学处理。对于燃用固体燃料的锅壳锅炉和额定蒸发量不大于 2t/h，额定出口蒸汽压力不大于 0.98MPa 的水管锅炉也可采用炉内加药处理，但必须加强对锅炉的结垢、腐蚀和水质的监督，认真做好加药、排污和化学清洗工作，使锅炉给水、炉水符合标准的要求。

对不同类型锅炉的水质标准规定如下：

① 立式水管锅炉、立式火管锅炉、卧式内燃锅炉等燃用固体燃料的锅壳锅炉的水质标准应符合表 1-9 的规定；

表 1-9　燃用固体燃料的锅壳锅炉的水质标准

项　目	给　水		炉　水	
	炉内加药处理	炉外化学处理	炉内加药处理	炉外化学处理
悬浮物含量/(mg/L)	≤20	≤5		
总硬度/(mmol/L)①	≤4.0	≤0.03		
总碱度/(mmol/L)②			10～22	≤22

续表

项　　目	给　水		炉　水	
	炉内加药处理	炉外化学处理	炉内加药处理	炉外化学处理
pH值(25℃)	≥7	≥7	10～12	10～12
溶解固形物含量/(mg/L)③			<5000	<5000
相对碱度$\left(\frac{\text{游离 NaOH}}{\text{溶解固形物}}\right)$			<0.2④	<0.2④

① 硬度(mmol/L)的基本单元为 $M(1/2Ca^{2+}+1/2Mg^{2+})$。

② 碱度(mmol/L)的基本单元为 $M(H^{-})$。

③ 如测定溶解固形物有困难，可采用测定氯化物（Cl^{-}）的方法来间接控制，但溶解固形物与氯化物（Cl^{-}）间的比例关系须根据实验确定，并应定期复试和修正此比值关系。

④ 当相对碱度≥0.2时，应采取防止苛性脆化的措施。

② 燃用固体燃料的水管锅炉、水火管组合锅炉及燃油、燃气锅炉的水质标准应符合表1-10的规定；

表1-10　燃用固体燃料的水管锅炉、水火管组合锅炉及燃油、燃气锅炉的水质标准

项　　目		给　水			炉　水		
工作压力/MPa		≤0.98①	>0.98 ≤1.57	>1.57 ≤2.54	≤0.98	>0.98 ≤1.57	>1.57 ≤2.54
悬浮物含量/(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值(25℃)		≥7	≥7	≥7	10～12	10～12	10～12
含油量/(mg/L)		≤2	≤2	≤2			
溶解固形物含量/(mg/L)③	无过热器				<4000	<3500	<3000
	有过热器					<3000	<2500
溶解氧含量/(mg/L)②		≤0.1④	≤0.1④	≤0.05			
SO_3^{2-} 含量/(mg/L)					10～30	10～30	10～30

续表

项　　目	给　水			炉　水		
PO_4^{3-} 含量/(mg/L)					10～30[5]	10～30
相对碱度 $\left(\frac{\text{游离 NaOH}^{④}}{\text{溶解固形物}}\right)$				<0.2	<0.2	<0.2

① 当锅炉额定蒸发量不大于 2t/h，采用炉内加药处理时，其给水、炉水应符合表 1-10的规定，炉水的溶解固形物含量应小于 4000mg/L。

② 锅炉额定蒸发量大于 2t/h，均要除氧；额定蒸发量不大于 2t/h 的锅炉应尽量除氧和注意防腐。对于供汽轮机用汽的锅炉给水含氧均应不大于 0.05mg/L。若采用化学除氧，则监测炉水的亚硫酸根含量。

③ ④同表 1-9 注。

⑤ 仅用于供汽轮机用汽的锅炉。

③ 热水锅炉水质标准应符合表 1-11 的规定；

表 1-11　热水锅炉水质标准

项　　目	供　水　温　度			
	≤95℃，采用炉内加药处理[②]		>95℃，采用炉外加药处理	
	补给水	炉水	补给水	炉水
悬浮物含量/(mg/L)	≤20		≤5	
总硬度/(mmol/L)	≤4.0		≤0.6	
pH 值(25℃)[①]	≥7	10～12	≥7	8.5～10
溶解氧含量/(mg/L)			≤0.1	≤0.1
含油量/(mg/L)			≤2	≤2

① 通过补加药剂，使锅炉炉水 pH 值控制在 10～12。

② 如采用炉外化学处理，应符合供水温度大于 95℃ 的水质标准。

④ 余热锅炉水质指标应符合同类型、同参数锅炉的水质标准。特殊结构的余热锅炉水质指标由设计单位另行确定。

23. 低压锅炉水质标准是怎样制定的？

低压锅炉水质标准是根据我国的具体情况，在综合考虑了锅炉的蒸发量、工作压力、蒸汽温度和水处理工艺等多方面情况的基础上，总结了国内的研究成果和运行经验、参照国内外现行的锅炉水质标准制定出来的。例如立式水管、立式火管、卧式内燃等锅炉，它们的结构特点是：容量较小，蒸发量较低、水容量较小，因而对

水中杂质造成的危害敏感性较小，对蒸汽品质的要求较低。因此，对这一类锅炉规定的水质标准项目较少，标准较低。对于水管锅炉、水火管组合锅炉，由于它们蒸发量较大，水容量较大，所以对水中杂质造成的危害很敏感，对蒸汽品质的要求也较高。对这类锅炉规定的水质标准项目较多，标准也较高。再如热水锅炉，对水质的要求最低，因这一类锅炉对水中杂质造成的危害敏感性最小。另外，随着锅炉工作压力和温度的提高，水中杂质在炉内引起结垢和腐蚀就会更加严重。同时，造成汽水共腾和蒸汽携带杂质的可能性也就越大。因此，随着锅炉压力的提高，对给水和炉水的水质要求也就越高。

24. 低压锅炉为什么规定炉内加药处理时悬浮物含量＜20mg/L，而炉外化学处理时悬浮物含量＜5mg/L?

考虑到水中的悬浮物会影响炉内加药处理的防垢效果，而原水经澄清后，一般悬浮物含量在20mg/L左右。炉外化学处理后，考虑到悬浮物会影响离子交换器的正常运行，而原水经澄清后，其悬浮物可达到5mg/L以上，所以，做了上述的具体规定。

25. 低压锅炉为什么规定炉内加药处理时，限制给水总硬度≤4.0mmol/L，而炉外化学处理时，限制给水总硬度≤0.03mmol/L?

炉内加药处理时，限制给水总硬度≤4.0mmol/L，是在锅炉定期清洗的情况下，保证热强度最大的受热面上每年可积水垢厚度不超过1.5mm，如果硬度再大，锅炉的安全经济运行很难保证。

在采用炉外处理时（一般多采用离子交换法），限制给水总硬度≤0.03mmol/L，一方面考虑到工艺上能够达到，另一方面，考虑在锅炉定期清洗的情况下，能保证热强度最大的受热面上每年所积水垢厚度不超过0.5mm，这样基本上可以保证锅炉的安全、经济运行。

26. 低压锅炉为什么要规定给水 pH＞7?

给水pH值高一些（如pH＞9），在溶解氧很低的条件下，对钢材防腐有利。但用提高pH值的措施，增加了低压锅炉水处理的

复杂性，再考虑到我国各种水源的 pH 值一般都大于 7，所以做了这一规定。

27. 低压锅炉控制给水含氧量有何意义？它的标准是怎样制定的？

氧会造成给水管道和锅炉本体的腐蚀，所以，为了防止氧腐蚀，必须控制给水的含氧量。氧的腐蚀，随锅炉参数的升高而加重，特别在锅炉消除结垢后，问题更为突出。所以，对 1.57MPa＜p≤2.54MPa 的锅炉（这一类锅炉目前大部分都消除了结垢），给水的含氧量规定得比较严（≤0.05mg/L），一般采用热力除氧可达到此要求。对于锅炉出口蒸汽压力小于或等于 1.0MPa 时，给水含氧量≤0.1mg/L。

锅炉蒸发量越大，单位水容积越大，在相同的时间中金属表面接触的溶解氧也越大，所以规定锅炉蒸发量≥2t/h 必须除氧。锅炉蒸发量在不大于 2t/h，应尽可能除氧，但放宽了给水含氧量的标准（≤0.1mg/L），这一标准允许采用热力除氧以外的其他办法来达到（例如加亚硫酸钠）。对于压力＜1.0MPa 和容量＜2t/h 的锅炉，从节约投资和简化运行的角度出发，可以不除氧。

28. 低压锅炉炉水 pH 值和炉水总碱度的标准是怎样制定的？

炉内加药处理时，只有维持一定的炉水 pH 值（10～12）和炉水碱度，才能使结垢物质变为沉渣，达到较好的防垢效果。根据调查结果和参照国外数据，将炉水 pH 值定为 10～12，炉水碱度定为 10～22mmol/L。在采用炉外化学处理时，如水经钠离子交换后，水的硬度较低，在炉内，沉淀硬度成分消耗的碱度较少。这样，容易使炉水碱度过高，而产生碱腐蚀，炉水发泡和汽水共腾，影响蒸汽品质。因此，必须加以限制，故将其上限定为 22mmol/L；碱度过低，防垢效果差。对于大于 0.98MPa 有过热器的水管锅炉，其锅炉碱度宜取较低值；无过热器的锅炉可取较高值。考虑到炉水中碳酸盐分解率随蒸汽压力增加而增加，故对于压力较高的锅炉，炉水碱度取值可小些。

由于炉水的蒸发浓缩作用，使炉水 pH 值高于给水的 pH 值，

在正常运行情况下能在金属表面形成致密的 Fe_3O_4 保护膜。由铁的电位 pH 图可知，当 pH 值小于 8 或大于 13 时，会使锅炉金属发生腐蚀或使保护膜溶解而遭到破坏。反应如下：

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

$$Fe_3O_4 + 4NaOH \longrightarrow 2NaFeO_2 + Na_2FeO_2 + 2H_2O$$

由于保护膜的破坏，从而使金属的腐蚀加剧。在不用纯水作锅炉补给水时，维持炉水的 pH 值在 10～12 之间，以使金属表面形成良好的保护膜。所以对炉水 pH 值做了这样的规定。

29. 低压锅炉测定炉水溶解固形物有何意义？它的标准是怎样制定的？

低压锅炉蒸汽污染的主要原因，是蒸汽携带炉水水滴。当炉水的含盐量达到某一极限值时，炉水就会形成很厚的泡沫层，即所谓的汽水共腾，造成蒸汽的带水量急剧增加，蒸汽品质急剧恶化，这时的炉水含盐量，称为临界含盐量。为了保证蒸汽品质，必须将炉水的含盐量限制在临界含盐量以下。对于水管锅炉，从使用单位的炉水分析数据看，都小于 3000mg/L。一些国外标准中这一数值都略高于我国的规定值。根据这些情况对 15.7MPa＜p＜25.4MPa 的锅炉仍维持 JB 639—1965 的值，溶解固形物含量＜3000mg/L；对于 0.98MPa＜p≤15.7MPa 的锅炉则适当放宽，溶解固形物含量≤3500mg/L，有过热器的仍维持溶解固形物含量＜3000mg/L；对于≤0.98MPa的锅炉则取更大的值，溶解固形物含量＜4000mg/L；这样，在安全可靠的前提下可使锅炉的排污损失较小。

对于火管锅炉，考虑到国外情况，日本规定炉水含盐量＜4000mg/L，美国规定炉水含盐量为 3000～5000mg/L。从国内调查来看，锅炉的炉水含盐量一般不超过 1000mg/L。故做了表 1-9 的规定，溶解固形物含量＜5000mg/L。

30. 低压锅炉控制相对碱度有何意义？

炉水的相对碱度就是炉水中的游离 NaOH 浓度（mg/L）与溶解固形物浓度（mg/L）的比值，即

$$\text{相对碱度}=\frac{\text{炉水游离 NaOH 浓度}}{\text{炉水溶解固形物浓度}}$$

对于铆接或胀接锅炉，当水中游离氢氧化钠含量过高，相对碱度大于0.2时，在锅炉有缝隙和存在应力时，会产生苛性脆化，所以水质标准中对此做了规定。

31. 低压锅炉控制给水含油量有何意义？

给水含油量太高，会使炉水产生泡沫，影响蒸汽品质；也会使炉内形成导热系数很小的带油质的水垢。另外，在温度较高的传热面上，由于油质的分解，可能附着极讨厌的积碳，碳质水垢影响传热，以致发生炉管爆破事故。综上所述，必须控制给水的含油量。

目前，国内低压锅炉对此项指标基本不测定。若此项指标规定过严，给水除油费用高，限制了回水的回收。参照国外水质标准，规定给水含油量≤2mg/L。

32. 中高压、超高压、亚临界、超临界机组的水汽质量标准包括哪些内容？

包括如下内容：①范围；②引用标准；③蒸汽质量标准；④锅炉给水质量标准；⑤汽轮机凝结水质量标准；⑥锅炉炉水质量标准；⑦补给水质量标准；⑧减温水质量标准；⑨疏水和生产回水质量标准；⑩热网补充水质量标准；⑪水内冷发电机的冷却水质量标准；⑫停、备用机组启动时的水汽质量标准；⑬水汽质量劣化时的处理。该标准规定了火力发电机组和蒸汽动力设备在正常运行和停、备用机组启动时的水汽质量标准，适用于锅炉出口压力为3.8～25.0MPa的火力发电机组及蒸汽动力设备。

33. 为什么要制定水汽质量标准？

水汽质量标准是火力发电厂和蒸汽动力设备热力系统内水汽质量控制、监督的准则，是为了防止和减缓热力设备腐蚀、结垢与积盐，对水汽中各种物质的允许含量所做的规定。

水汽质量是保证热力设备安全、经济、运行的重要标准，是设计、运行工作的依据。

锅炉是生产蒸汽的设备，而不是生产蒸汽的主要原料。如果没有水不断地补入锅炉，锅炉就无法生产出蒸汽，这是大家都明白的简单道理。不过，这还只说了问题的一个方面——水量，而另一个方面的问题，却常常为大家所忽视，这就是水质，同任何原料一样，水也存在一个质量问题。如果用质量不好的水补入锅炉，会给锅炉的运行带来很多的危害，严重时会造成锅炉损坏。因此，作为司炉工既要注意水量，也要注意水质。

34.《火力发电机组及蒸汽动力设备水汽质量标准》(GB 12145)是怎样制定(修订)的?

它是根据我国的具体情况，在综合考虑了锅炉的压力、锅炉的类型、炉内处理方式和水处理工艺等多方面情况的基础上，首先进行了调查研究，收集了各电管（电力）局、各地区电力试验所、设计院、学院和各电厂对现行火电厂水汽质量标准在实施中的意见，并总结了国内的研究成果、运行经验以及参考了国内外现行锅炉的水汽质量标准而制定出来的。GB 12145—1989 于 1989 年 12 月首次制定颁发，至今已有 13 年之久。近来，大容量、亚临界、超临界机组和直流炉以及新型水处理设备相继投入运行。以 300MW 机组为主力机组迅速发展，使水处理和热力设备防腐防垢技术和水汽品质监控技术水平都有了较大的提高。得出了新的科研成果和总结了新的经验，给修订该标准提供了重要的技术依据。

根据电力工业部技综［1994］10 号文关于下达 1994 年制定（修订）电力国家标准项目计划的通知的要求，对《火力发电机组及蒸汽动力设备水汽质量标准》进行修订，原电力部热工研究院为修订该国标的技术归口单位。为此，国家电力公司热工研究院首先对国内近几年投产的 200MW、300MW、600MW 机组的运行状况进行了调研、收资，并通过大量的试验研究，初步总结了化学水处理和化学监督等方面取得的经验和当前生产中存在的主要问题。同时还收集和汇总了各电业管理局（公司），各地区电力试验研究院（所）、设计院、学院及部分电厂、化工部、石油化工总公司、冶金部对 1989 年国家技术监督局发布的《火力发电机组及蒸汽动力设

备水汽质量标准》的意见。依据国标 GB/T 1.1—1993《标准编写的基本规定》对 GB 12145—1989 的体例等内容进行了修订。GB/T 12145—1999 新国标版主要修订的内容有：

——增加了前言；

——为了与国际标准接轨，将第一章主题内容与适用范围改为范围；

——增加了超临界机组（直流炉）有关控制的指标；

——增加了直流炉给水的中性处理和联合处理的有关控制的指标；

——把水内冷发电机的冷却水质量标准与发电机运行规程、透平型同步电机的技术要求与 GB/T 7064—1996 统一，以便现场运行控制；

——为保证炉水水质，炉水控制增加了电导率的参考标准；

——为保证除盐水质量，增加了澄清器出水浊度的水质标准；

——增加了水汽质量劣化时的处理内容。与电力行业标准《火力发电厂水汽化学监督导则》（DL/T 561—1995）的有关内容统一，强调化学监督的全过程管理，使设计、施工、调试、运行、检修及技术管理各个环节互相衔接，以利贯彻化学监督必须以“预防为主”的方针，防患于未然；

——参考了几个主要工业国家的水汽质量标准和导则，包括日本 JIS 8223—1998 自然循环锅炉给水和炉水水质，直流锅炉给水水质标准，德国火电厂技术协会 VGB—R450L 1998 68bar 以上锅炉的给水、炉水及蒸汽质量标准，前苏联火电厂直流炉的给水规范，美国电力研究所 EPRI—CS—4629 1986 年版《火力发电厂化学运行管理导则》，以及国内几个引进机组和超临界机组的水汽质量标准。经修改后的国标与美国、英国、日本、德国等发达国家的标准相比，内容和适用范围更广，控制指标基本相当，已达到国际先进水平，并与国际标准接轨。使我国火力发电机组水汽质量标准日趋完善和先进，更有利于提高发电设备的安全性、经济性。

本标准中所列标准值为极限值，期望值为了更有利保证机组安全运行。

先后编写了《火力发电机组及蒸汽动力设备水汽质量标准》的征求意见稿、送审稿、标准修订编写说明和对标准的征求意见汇总及处理。经再次广泛征求意见，于1997年经原电力部电厂化学标准化技术委员会审批；完成了修订国标报批稿的编写工作。于1999年3月23日经国家质量技术监督局发布，1999年10月1日实施。

35. 制定给水质量标准的原则是什么？

既要防止给水系统及设备内部发生腐蚀，以减少腐蚀产物随给水带入锅炉，又要保证锅炉和汽轮机不产生结垢、腐蚀。目前电厂采用除盐水做锅炉补给水之后给水的缓冲性减少。因此，控制给水微量杂质的含量更为重要。

36. 制定水汽质量标准的原则是什么？

本标准中规定的控制标准，按其重要性、实现的可能性进行分类。第一类，是必须严格遵守的标准，文稿中规定为“应符合下列标准”；第二类，是经过适当处理，一般能达到或因某些原因在短期内略超出标准而对设备正常运行影响较小的标准，文稿中规定为“可参考下列指标控制”为极限值；第三类，是有的电厂已能达到，而其他电厂应争取达到的标准。文稿中规定为“期望值”一方面强调了必须达到的指标也考虑了我国的具体情况，便于此标准的贯彻执行。

在国标中所列标准均为标准极限值，希望各电厂根据具体情况，提出自己的“期望值”，订人规程。这一点，各发达国家都是这样做的，即企业标准严于“行标”、“国标”，这样做，更有利于保证机组的安全经济运行。“期望值”取极限值的50%～70%，是根据我国多数电厂能够达到这一现实而提出的。

37. 给水质量标准的内容是什么？新标准做了哪些修改？

锅炉给水质量标准如下。

① 给水的硬度、溶氧、铁、铜、钠、二氧化硅的含量和电导

率（氢离子交换后），应符合表 1-12 的规定。

表 1-12　锅炉给水质量标准

炉型	锅炉过热蒸汽压力/MPa	电导率(氢离子交换后，25℃)/(μS/cm)		硬度	溶解氧	铁	铜		钠		二氧化硅	
				μmol/L	μg/L							
		标准值	期望值		标准值	标准值	标准值	期望值	标准值	期望值	标准值	期望值
汽包炉	3.8～5.8	—	—	≤2.0	≤15	≤50	≤10	—	—	—	应保证蒸汽二氧化硅符合标准	
	5.9～12.6	—	—	≤2.0	≤7	≤30	≤5	—	—	—		
	12.7～15.6	≤0.30	—	≤1.0	≤7	≤20	≤5	—	—	—		
	15.7～18.3	≤0.30	≤0.20	≈0	≤7	≤20	≤5	—	—	—		
直流炉	5.9～18.3	≤0.30	≤0.20	≈0	≤7	≤10	≤5	≤3	≤10	≤5	≤20	—
	18.4～25	≤0.20	≤0.15	≈0	≤7	≤10	≤5	≤3	≤5	—	≤15	≤10

液态排渣炉和原设计为燃油的锅炉，其给水的硬度和铁、铜的含量，应符合比其压力高一级锅炉的规定。

② 给水的联氨、油的含量和 pH 值应符合表 1-13 的规定。

表 1-13　给水的联氨、油含量和 pH 值标准

炉　型	锅炉过热蒸汽压力/MPa	pH 值(25℃)	联氨含量/(μg/L)	油含量/(mg/L)
汽包炉	3.8～5.8	8.8～9.2	—	<1.0
	5.9～12.6	8.8～9.3(有铜系统) 或 9.0～9.5(无铜系统)	10～50 或 10～30(挥发性处理)	≤0.3
	12.7～15.6			
	15.6～18.3			
直流炉	5.9～18.3	8.8～9.3(有铜系统) 或 9.0～9.5(无铜系统)	10～50 或 10～30(挥发性处理)	≤0.3
	18.4～25.0		20～50	<0.1

注：1. 压力在 3.8～5.8MPa 的机组，加热器为钢管，其给水 pH 值可控制在 8.8～9.5。

2. 用碳—钠离子交换水为补给水的锅炉，应改为控制汽轮机凝结水的 pH 值，最大不超过 9.0。

3. 对大于 12.7MPa 的锅炉，其给水的总碳酸盐（以二氧化碳计算）应≤1mg/L。

③ 直流炉加氧处理给水溶解氧、含油量、pH 值和电导率应符合表 1-14 的规定。

表 1-14　给水溶解氧、含油量、pH 值和电导率标准

处理方式	pH 值(25℃)	电导率(经氢离子交换后,25℃)/(μS/cm)		溶解氧含量/(μg/L)	油含量/(mg/L)
		标准值	期望值		
中性处理	7.0～8.0(无铜系统)	<0.20	≤0.15	50～250	～0
联合处理	8.5～9.0(有铜系统)	<0.20	≤0.15	30～200	～0
	8.0～9.0(无铜系统)				

给水质量标准做了如下修订：

① 考虑到给水联合处理，中性处理已在很多工业发展国家普遍推广。原西德和前苏联为降低给水含铁量以抑制垢的生成，为抑制凝汽器管的氨蚀和降低排水中的含氨量等目的，采用了降低氨的浓度和向给水中添加微量氧的加氧处理方式。这种给水处理方式是在电导率极低的流动水中添加微量的氧，实验证明抑制了碳钢的全面腐蚀和局部腐蚀。这是因为在极低电导率的水中溶解氧可均匀地供给，使 Fe_3O_4 表面进一步覆盖上无缺陷的三价氧化铁（Fe_2O_3），而这种三价氧化铁的溶解度较 Fe_3O_4 的溶解度小得多。当前，前苏联 222 台超临界机组有 172 台使用氧化性水化学处理方式运行（也有报道称 90%以上是采用氧化性水化学运行方式），并已取得了一些积极的成果，不仅锅炉而且汽轮机都很洁净。原西德应用氧化性水化学处理方式运行更为普遍。据报道，采用给水联合处理方式的直流锅炉运行至今，已有十多年尚未进行化学清洗。给水联合水处理（CWT）可以说是结合了给水全挥发性处理（AVT）和加氧中性处理（NWT）各自的优点，同时消除了它们的不利之处。直流锅炉给水采用全挥发性处理时尚存在两个方面的问题：一是在某些热负荷高的机组上的氧化铁垢沉积率较高，另一个是氨在凝汽器中某些部位富集，易引起铜合金材料的氨腐蚀。加氧的中性给水处理却存在着由于 CO_2 气体或凝汽器冷却水的微量漏入所引起的无缓冲性给水或凝结水 pH 值明显下降的危险，这将造成钢材和铜合金材料腐蚀的增加。给水采用联合处理后，由于给水 pH 值比中性处理时高。因此，具有一定的缓冲性，不会因为漏入少量空气而导致

严重的腐蚀，运行比较可靠。目前已在前苏联、日本、德国和韩国广泛采用，我国已通过了望亭、石洞口、黄埔等电厂的应用试验，其效果良好，在水汽循环中，可防止腐蚀和减小腐蚀产物浓度做了最佳的选择。

在给水采用 AVT 处理时，Fe—H_2O 体系处于还原性气氛中，依靠提高给水的 pH 值，在钢材表面形成磁性氧化铁（Fe_3O_4）。其中亚铁的溶解度较大，在高温下也有几十微克/升的溶解量，使得给水中的铁浓度在 5～10μg/L 范围内，再降低是较困难的。

在除氧的中性纯水中，给水中的铁含量很高。经加氧处理后，Fe—H_2O 体系的电位向正移动，形成高价铁进入钝化区。据研究，在加氧纯水中，钢材表面形成双层氧化膜。内层为紧密的 Fe_3O_4 膜层，在与水接触的磁性氧化铁被氧化，形成只有红棕色的 Fe_2O_3 膜层。另外，由于表面保护膜不完整而与水直接接触的裸露部分，从铁中析出的亚铁离子将在钢表面附近被氧化形成 Fe_3O_4，使裸露部分得到修补与保护。由于 Fe_2O_3 的溶解度极低，使得给水中的铁含量可降至 5μg/L 以下。给水加氧处理适用于直流锅炉汽包炉机组或者有特殊要求的机组，如采用铝材散热器和混合式冷凝汽系统的空冷机组，它对于给水水质的要求比全挥发性处理严格，给水除去 CO_2 后的氢电导率必须＜0.15μS/cm(25℃)。它在防腐效果方面与全挥发性处理时相近。与全挥发性处理相比较，给水加氧处理具有以下几个优点。

a. 给水加氧处理的加药装置并不复杂，仅比全挥发性处理时增加一套加氧装置，加氨装置与全挥发性处理相同。但是，加氨量减少 4/5 甚至更多。

b. 给水加氧处理时，由于形成双层氧化膜，表面阻挡层为溶解度较低的三价铁氧化物，所以可减少给水中的铁腐蚀产物量，降低锅炉受热面上的沉积和锅炉进、出口压力差的损失；延长锅炉运行时间，延长锅炉化学清洗时间间隔从 4～5a 延长为 10a 以上。

c. 给水加氧处理时，因汽水回路中氨含量大大减少，从而减少了凝汽器铜合金材料发生氨蚀的危险；延长凝结水除盐设备的运

行周期（从6d延长至一个月以上），降低再生废液的排放量，节约化学药品的使用量。

d. 给水加氧处理时，减少了给水的运行监督项目。其主要的监督项目为电导率、pH值和溶氧浓度。在全挥发性处理时，运行监督项目包括电导率、氧浓度、氨和联氨以及pH值等项目。

在确保给水水质的前提下，采用加氧处理比全挥发性处理在保证机组的安全和经济方面更为优越。

综上所述，在修订中增加了直流炉加氧处理。联合处理和中性处理的有关指标，溶解氧分别为50～250μg/L和30～150μg/L，给水电导率（经氢离子交换）标准值＜0.2μS/cm（25℃），期望值＜0.15μS/cm（25℃）。pH值无铜系统为7.0～8.0，有铜系统为8.5～9.0，主要参考VGB—R450L 1988年标准。因汽包炉加氧处理，目前还处于试验阶段，暂不列入此标准。

② 由于电导率（经氢离子交换）具有连续监督的优点，仪表较可靠，且价格较低，所以增加了此项指标，详见表1-4。其数值参考发达国家的标准前苏联、日本制定的。对直流炉提出了更严格的要求，是因为直流炉均设有凝结水处理装置。

③ 我国现在在建和已建成投产的超临界机组已有10台，以前作为超临界机组的汽水质量控制，因国内无控制标准，只能参考制造厂家及国外的标准。超临界机组国内现已有4个电厂投入运行，并有1～3年以上的运行经验。根据各有关单位反映，有利于各厂的控制和考核，目前已具备将超临界机组的汽水质量标准一并列入的条件。为此，在此次国标的修改中，增加了超临界机组直流炉控制的有关指标。电导率（经氢离子交换后，25℃）标准值＜0.20μS/cm,期望值＜0.15μS/cm；溶解氧≤7μg/L；铁≤10μg/L；钠≤5μg/L；铜标准值≤5μg/L，期望值≤3μg/L；二氧化硅标准值≤15μg/L,期望值≤10μg/L；pH值有铜系统为9.0～9.2，无铜系统为9.4～9.6；联氨20～50μg/L；含油量＜0.10mg/L。

38. 蒸汽质量标准的内容是什么？新标准做了哪些修改？

蒸汽质量规定了饱和蒸汽和过热蒸汽中钠、电导率、二氧化

硅、铁和铜的标准，详见表 1-15、表 1-16。自然循环、强制循环汽包炉或直流炉的饱和蒸汽和过热蒸汽质量应符合表 1-15 的规定。

表 1-15　蒸汽质量标准

项目 \ 炉型 / 压力/MPa / 数值类别		汽包炉			直流炉			
		3.8～5.8	5.9～18.3		5.9～18.3		18.4～25.0	
		标准值	标准值	期望值	标准值	期望值	标准值	期望值
钠含量/(μg/kg)	磷酸盐处理	≤15	≤10	—	—	—	—	—
	挥发性处理		≤10	≤5	≤10	≤5	<5	<3
电导率/(μS/cm)	磷酸盐处理	—	≤0.30		—	—	—	—
	挥发性处理				≤0.30	≤0.30	≤0.30	≤0.30
	中性处理及联合水处理	—	—		≤0.20	≤0.15	<0.20	<0.15
二氧化硅含量/(μg/kg)		≤20	≤20		≤20		<15	<10

为了防止汽轮机内部积结金属氧化物，蒸汽中铁和铜的含量，应符合表 1-16 的规定。

表 1-16　蒸汽质量标准

项目 \ 炉型 / 压力/MPa / 数值类别	汽包炉				直流炉			
	3.8～15.6		15.7～18.3		15.7～18.3		18.4～25.0	
	标准值	期望值	标准值	期望值	标准值	期望值	标准值	期望值
铁含量/(μg/kg)	≤20	—	≤20	—	≤10	—	≤10	—
铜含量/(μg/kg)	≤5	—	≤5	≤3	≤5	≤3	≤5	≤2

① 蒸汽中的盐类主要是钠盐，故从含钠量可推算蒸汽中的含盐量，而且蒸汽中的含钠量可以很简便地用选择性钠离子敏感电极测得。由于过热蒸汽带入汽轮机的钠化合物，一般为 Na_2SO_4、Na_2SiO_3、NaCl 和 NaOH 等，由于这类杂质在过热蒸汽中的溶解度

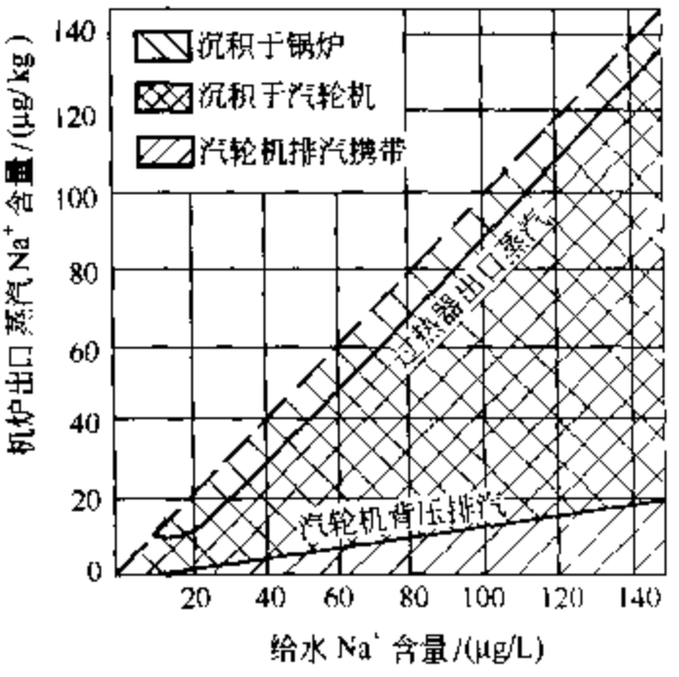


图 1-6　给水中的含钠量与 NaCl 在锅炉、汽轮机中的分配

不大，而且随蒸汽压力的下降，溶解度也会很快下降，所以在汽轮机内，当蒸汽压力稍有降低时，它在蒸汽中的含量就高于溶解度。因此，很容易从蒸汽中析出而沉积在汽轮机内，不仅影响汽轮机的出力，而且还会危及安全运行。因为 NaCl 在蒸汽中的溶解度很大，所以它主要被蒸汽溶解并带往汽轮机，沉积在直流炉内的量很少（见图 1-6）。Na_2SO_4 在蒸汽中的溶解度很小，在亚临界压力和超临界压力下，Na_2SO_4 在蒸汽中的溶解度只有 20μg/kg。因此，即使在超临界压力的锅炉中，当给水中的 Na_2SO_4 含量大于 20μg/kg 时，Na_2SO_4 也会沉积在锅炉内（见图 1-7）。在远低于临界压力的蒸汽参数下，Na_2SO_4 的溶解度就更小，能被蒸汽带走的量更少，大部分沉积在锅炉管壁内。虽然 NaOH 在蒸汽中的溶解度较大，但它可以与管壁上的金属氧化物反应生成亚铁酸钠（Na_2FeO_2）。因此，可能有一部分会沉积在直流炉。为了避免此类

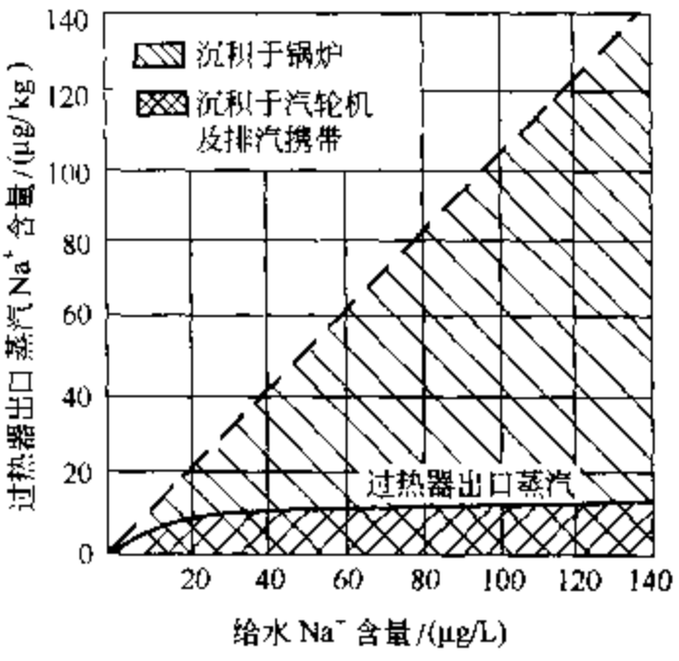


图 1-7　给水中的含钠量与 Na_2SO_4 在锅炉汽轮机中的分配

故障的发生，一定要监督蒸汽中的含钠量，以便及时发现蒸汽品质的恶化状况，迅速采取有效措施。

选择性钠离子敏感电极用于在线监控比较困难，因此一般仍用电导率监控为多。

② 锅炉的压力参数越高，蒸汽中 SiO_2 的溶解携带系数越高。因此，二氧化硅也是蒸汽质量控制的主要指标。

③ 铁的氧化物在蒸汽中的溶解度很小。在亚临界压力和超临界压力锅炉送出的过热蒸汽中，氧化铁的溶解度仅为 10～15 μg/kg。随蒸汽压力的增加，铁的氧化物溶解度有所增加。但随蒸汽温度的提高，铁的氧化物在蒸汽中的溶解度又下降，所以能被蒸汽带走的氧化铁量很少。

④ 在亚临界压力以下的直流炉，蒸汽中铜的氧化物的溶解度很小，所以亚临界压力以下直流炉给水中铜的氧化物主要沉积在炉内。而对超临界压力的锅炉，因为铜的氧化物在蒸汽中的溶解度较大，所以给水中铜的氧化物主要被蒸汽带到汽轮机，并沉积在汽轮机内。当压力降至 17～20MPa 时，就可能发生铜的沉积，如美国费洛电厂一台超临界机组，高压缸沉积物中铜氧化物含量高达 95%。汽轮机叶片上沉积铜后，对汽轮机运行危害很大，而且难以清除。它们主要是凝汽器、低压加热器、射水抽气器等设备中铜材的腐蚀产物，随给水进入锅炉。因此，国外很多超临界机组采用无铜系统，但目前也有有铜系统的超临界机组的运行，它在水化学工况控制上相对来说要严格得多。所以在超临界机组中对铜含量的标准应更加严格，标准值≤5μg/kg，期望值≤2μg/kg。

根据上述情况，在制定蒸汽质量标准时应符合以下几个条件：

① 杂质含量应尽量减少以保护汽轮机少结盐，甚至不结盐；

② 蒸汽中允许的杂质含量不应影响电厂的正常运行；

③ 蒸汽纯度标准应能达到；

④ 极限浓度可以测定。

蒸汽质量标准做了如下修改。

① 由于增加了超临界机组直流炉给水控制的有关指标，相应地也应增加蒸汽中超临界机组直流炉的控制指标：钠的标准值≤5μg/kg,期望值≤3μg/kg，电导率（经氢离子交换后25℃）的指标，标准值＜0.20μS/cm，期望值＜0.15μS/cm；二氧化硅标准值＜15μg/kg，期望值＜10μg/kg；铁＜10μg/kg；铜的标准值＜5μg/kg,期望值＜2μg/kg。

② 由于给水处理增加了联合水处理和中性水处理，也增加了给水电导率（经氢离子交换）的指标。相应地也应增加蒸汽电导率(经氢离子交换后，25℃）的指标。其标准值（经氢离子交换，25℃）＜0.20μS/cm，期望值＜0.15μS/cm。

39. 为什么要控制凝结水的质量?

因为锅炉给水大多是来源于蒸汽做功之后凝结而成的，水质应该是非常纯的，但是实际上往往受到污染，这是因为：

① 蒸汽系统的凝汽器渗漏　通常在凝汽器管子与管板结合的地方出现不严密处，使得冷却水渗漏到凝结水中；或是由于系统的腐蚀而出现裂纹、穿孔、振动、损坏等，造成凝汽器的泄漏，使凝结水受到污染。如发现硬度过高，说明凝汽器泄漏严重，应采取措施查漏、堵漏。

② 金属腐蚀产物的污染　凝结水系统的设备和管路由于某种原因被腐蚀，金属腐蚀产物进入凝结水中，其中主要是铁和铜的腐蚀产物的污染。

③ 热用户返回水的杂质污染　随着不同的应用场合与生产工艺，杂质的成分与污染的途径也不同。有时也有未经处理的原水、油类等漏入蒸汽的凝结水中。

④ 凝汽器不严密（正常运行时为负压）或凝结水泵轴封处不严密，凝汽器的过冷度太大。当凝结水的温度低于该真空度下氧饱和温度时，汽侧中氧有部分溶入水中，都会引起凝结水中溶解氧含量的升高。当凝结水含氧量较大时，会引起凝结水系统的氧腐蚀，还会使凝结水带入给水的腐蚀产物增多，影响给水水质。如发现溶解氧超标，可查找原因，消除隐患。

⑤ 为了能及时发现凝汽器的泄漏，除了要测其硬度外，还应测定凝结水的电导率。如发现电导率比正常值大得多时，说明凝汽器泄漏严重。如凝结水中有给水带来的氨时，为提高测定的灵敏度，通常将凝结水通过强酸氢型阳离子交换柱后，测得其氢电导，因此可快速地监督到凝汽器的泄漏情况。

为了提高监测凝汽器泄漏的灵敏度，有些大机组还装有微量钠在线监测仪表。因为冷却水中钠离子含量（特别是海滨电厂）通常比钙镁含量高，而微量钠表的精度又比硬度计高。用它来监测，可及时发现微量泄漏，便于及时处理，从而减轻凝汽器泄漏带来的危害。

鉴于上述几点，需经常对凝结水进行水质分析和测量，发现水质污染时，查明原因及时处理。

40. 凝结水质量标准是什么？制定依据是什么？新标准做了哪些修改？

汽轮机凝结水的质量标准是：

① 凝结水的硬度、钠、溶解氧的含量和电导率，应符合表 1-17 的规定。

② 凝结水经氢型混床精处理后硬度、二氧化硅、钠、铁、铜的含量和电导率应符合表 1-18 的规定。

表 1-17　凝结水的硬度、钠和溶解氧的含量和电导率标准①

锅炉压力/MPa	硬　度/(μmol/L)	钠含量/(μg/L)	溶解氧含量/(μg/L)	电导率(经氢离子交换后，25℃)/(μS/cm)		二氧化硅含量/(μg/L)
				标准值	期望值	
3.8～5.8	≤2.0	—	≤50	—		应保证炉水中二氧化硅含量符合标准
5.9～12.6	≤1.0	—	≤50			
12.7～15.6	≤1.0	—	≤40	≤0.30	<0.20	
15.7～18.3	≈0	≤5③	≤30②			
18.4～25.0	≈0	≤5③	<20②	<0.20	<0.15	

① 对于用海水、苦咸水及含盐量大而硬度小的水作为汽机凝汽器的冷却水时，还应监督凝结水的钠含量等。

② 采用中性处理时，溶解氧含量应控制在 50～250μg/L；电导率应<0.2μS/cm。

③ 凝结水有混床处理的钠含量可放宽至 10μg/L。

表 1-18　凝结水经氢型混床处理后的硬度及二氧化硅、钠、铁、铜的含量和电导率标准

硬　度/(μmol/L)	电导率(经氢离子交换后,25℃)/(μS/cm)		二氧化硅含量	钠含量	铁含量	铜含量
	标准值	期望值	μg/L			
≈0	≤0.20	≤0.15	≤15	≤5①	≤8	≤3

① 凝结水混床处理后的含钠量应能满足炉水处理的要求。

制定依据是：汽轮机凝结水是锅炉给水的主要部分，凝结水的某些监控项目应与给水规定的标准接近或一致。同时，凝结水质量也是检验汽轮机凝汽器及其真空系统严密性的标志之一。如当凝汽器不严，或凝结水泵轴封不严时，都会引起凝结水中溶解氧含量的升高。

凝结水质量标准做了如下修改。

① 目前各发达国家主要根据电导率（经氢离子交换）和含钠量来监督凝结水质量，除俄罗斯外，已无硬度标准，因此增加了含钠量标准。

② 增加了超临界机组凝结水标准值硬度约为 0；钠≤5μg/L；溶解氧＜20μg/L；电导率（经氢离子交换后，25℃）＜0.20μS/cm；期望值＜0.15μS/cm 的标准。

③ 由于给水处理增加了中性处理的有关指标，所以凝结水中也增加了采用中性处理的有关指标，溶解氧的标准值为 50～250μg/L，电导率（经氢离子交换后，25℃）时标准值＜0.20μS/cm。

④ 增加了凝结水经氢型混床处理后电导率期望值＜0.15μS/cm。

41. 为什么要控制炉水质量？

炉水质量不仅会直接影响蒸汽品质，同时对锅炉的某些部位发生碱性或酸性腐蚀也有一定影响。从多年的运行实践证明，即使采用补给水除盐、凝结水处理等措施，炉内多少还会有速度不等的沉积物形成。但是，通过对炉水中杂质含量的控制并加入适当的药剂进行辅助处理，有助于控制炉内沉积物的形成和各种腐蚀的发生。

42. 炉水质量标准是什么？新标准做了哪些修改？

（1）锅炉炉水质量标准

① 汽包炉炉水的含盐量、氯离子和二氧化硅含量，根据制造厂的规范并通过水汽品质专门试验确定，可参考表 1-19 的规定控制。

表 1-19　汽包炉炉水含盐量、氯离子和二氧化硅含量标准

锅炉压力/MPa	处理方式	总含盐量[①]	二氧化硅[①]含量	氯离子[①]含量	磷酸根含量/(mg/L)			pH 值[①](25℃)	电导率(25℃)/(μS/cm)
		mg/L			单段蒸发	分段蒸发			
						净段	盐段		
3.8~5.8	磷酸盐处理	—	—	—	5~15	5~12	≤75	9.0~11.0	—
5.9~12.6		≤100	≤2.00[②]		2~10	2~10	≤50	9.0~10.5	<150
12.7~15.6		≤50	≤0.45[②]	≤4	2~8	2~8	≤40	9.0~10.0	<60
15.7~18.3	磷酸盐处理	≤20	≤0.25	≤1	0.5~3	—	—	9.0~10.0	<50
	挥发性处理	≤2.0	≤0.20	≤0.5	—	—	—	9.0~9.5	<20

① 均指单段蒸发炉水，总含盐量为参考指标。

② 汽包内有洗汽装置时，其控制指标可适当放宽。

② 汽包炉进行磷酸盐-pH 值协调控制时，其炉水的 Na^+ 与 PO_4^{3-} 的摩尔比值应维持在 2.3~2.8。若炉水的 Na^+ 与 PO_4^{3} 的摩尔比低于 2.3 或高于 2.8 时，可加中和剂进行调节。

（2）锅炉炉水质量标准的修订

① 根据国内运行经验和试验情况，又考虑到挥发性处理时炉水缓冲性差，华东地区已对炉水 pH 值做了修改，同时又考虑了几个工业发达国家的炉水标准。德国 VGB 标准对给水采用挥发性处理的给水 pH 值须调为碱性运行方式的 pH 值，才能使四氧化三铁溶解度尽可能维持在低水平，降低了随给水进入炉内及因凝聚而浓缩的杂质的影响。由于凝结水和给水使用了挥发性碱化剂，pH 值就可维持在＞9 的水平，使用固体碱化剂可使炉水达到足够的碱

度。为了达到最佳混合，固体碱化剂（通常为氢氧化钠，但必要时也可使用磷酸三钠）应加到省煤器前的给水中，但不应影响采用喷水减温的减温水质量。如加药有良好的分配性能和能防止局部过剂量的话，固体碱化剂可直接加入锅炉汽包内。所以，将挥发性处理的 pH 值修订为 9.0～9.5。当汽包炉炉水电导率很低的情况下，以除盐水运行，防止痕量杂质进入水汽循环系统时，可只使用挥发性碱化剂。

② 炉水增加电导率控制指标的原因，近年来，锅炉水冷壁管腐蚀，结垢爆管事故时有发生。其原因主要是凝汽器泄漏或其他途径将腐蚀、结垢性杂质由给水带入锅炉，导致水冷壁管发生腐蚀、结垢。原炉水质量标准没有控制炉水腐蚀、结垢性杂质含量的指标。

炉水腐蚀、结垢性物质主要是 Cl^-、SO_4^{2-}、Ca^{2+}、Mg^{2+}等离子。水的导电率是水中电解质含量的一个灵敏的指标。控制炉水的电导率在一定指标以下，就可以控制炉水总的含盐量。一般直接测量出的电导率是加入碱化剂及盐类的总数。通过测量炉水的电导率，可以及时发现炉水腐蚀、结垢性物质大量增加的情况，可以及时采取加大锅炉排污、查漏、堵漏等措施，从而减少锅炉的腐蚀、结垢。

水的电导率可以连续监测，干扰因素较少，测量结果准确可靠。

另外，pH 值测量会受许多因素的干扰。例如电极老化导致响应速度减慢，测量过程中空气中的二氧化碳溶入使测量的 pH 值偏低。电磁干扰，斜率校正或零点校正不正确，水温过高或过低，水的流速等等都会使 pH 值测量不够准确，可能会使 pH 值控制得远高于炉水 pH 指标的上限。控制炉水的电导率，在一定程度上也可防止炉水 pH 值严重超出控制指标的上限。

用除盐水补充的凝汽式电厂，炉水的电导率主要由三部分组成：添加的 Na_3PO_4、NH_3 和其他杂质盐类组成。因此，炉水的电导率上限应等于 PO_4^{3-} 上限的电导率加 NH_3 上限值的电导率加允许的杂质

盐类的量，其中炉水 PO_4^{3-} 上限值对应的电导率见表 1-20，NH_3 调 pH 值的理论电导率见表 1-21，炉水电导率标准见表1-22。

表 1-20　炉水 PO_4^{3-} 与电导率的关系

PO_4^{3-} 含量/(mg/L)	3	8	10
电导率增加值(25℃)/(μS/cm)	9	27	34

表 1-21　NH_3 调 pH 值的理论电导率

pH 值	8.5	9.0	9.3	9.5
电导率(25℃)/(μS/cm)	0.9	2.8	5.2	14

参照国外 JIS 和 VGB 标准，修订后炉水的电导率如表 1-14。

表 1-22　炉水电导率标准

锅炉压力/MPa	电导率(25℃)/(μS/cm)	
	磷酸盐处理	全挥发性处理
5.9～12.6	＜150	—
12.7～15.6	＜60	＜20
15.7～18.3	＜50	＜20

43. 锅炉补给水质量标准是什么？为什么要增加澄清池出水浊度的标准？

锅炉补给水质量标准，以不影响锅炉给水质量为前提，提供符合机组运行要求的水质。对于除盐水如控制不当，原水预处理不当，离子交换树脂受污染，降低树脂使用性能和寿命，同时还会有部分有害物质漏过，从而引起设备结垢和腐蚀，因此控制好补给水质量也是十分重要的。

① 澄清器出水水质标准，澄清器（池）出水水质应满足下一级处理对水质的要求。

澄清器（池）出水浊度正常情况下＜5FTU，短时间＜10FTU。

② 进入离子交换器的水，应注意水中浊度、有机物和残余氯的含量。

a. 为了防止残余氯对强酸阳树脂的影响，应对原水进入离子交换设备前的残余氯含量做规定：Cl^- 含量<0.1mg/L。

b. 离子交换器进水浊度，对其运行有较大的影响，浊度大，会使污泥等被截留在树脂层表面，有时污泥会进入树脂层深处，影响出水和再生效果，尤其是对流再生设备，会造成大反洗次数增多，降低或失去了对流再生的优点。因此，现规定顺流再生设备，进入浊度小于 5FTU，逆流再生设备进入悬浮物浓度小于 2FTU。

c. 有机物对强碱阳树脂污染，不但造成交换容量明显下降，还会使出水导电率升高，漏硅量增大，pH 值降低。若进入热力系统还会引起腐蚀，所以有必要对进入离子交换设备的原水化学耗氧量做一规定：小于 2mg/L（$KMnO_4$，30min 水浴煮沸法）。

一级除盐水导电率（25℃）标准值≤5μS/cm，SiO_2 含量≤100μg/L。

二级除盐水电导率（25℃）标准值≤0.30μS/cm，期望值≤0.20μS/cm，SiO_2 含量≤20μg/L。

③ 离子交换器出水标准，一般可按表 1-23 控制。

表 1-23　补给水质量标准

种　　类	硬度/(μmol/L)	二氧化硅含量/(μg/L)	电导率(25℃)/(μS/cm)		碱度/(mmol/L)
			标准值	期望值	
一级化学除盐系统出水	≈0	≤100	≤5②	—	—
一级化学除盐—混床系统出水②	≈0	≤20	≤0.30①	≤0.20①	—
石灰、二级钠离子交换系统出水	≤5.0	—	—	—	0.8~1.2
氢—钠离子交换系统出水	≤5.0	—	—	—	0.3~0.5
二级钠离子交换系统出水	≤5.0	—	—	—	—

① 离子交换器出水质量应能满足炉水处理的要求。

② 对于用一级化学除盐—混床系统出水的一级化学除盐系统出水的电导率可放宽至 10μS/cm。

④ 蒸发器和蒸汽发生器中的水、汽质量，应符合下列规定。

a. 二次蒸汽　钠含量≤500μg/kg；二氧化硅含量≤100μg/kg；游离二氧化碳含量：以不影响锅炉给水质量为标准。

b. 蒸发器和蒸汽发生器的给水　硬度≤20μmol/L；溶解氧（经除氧后）含量≤50μg/L。

c. 蒸发器内的水　蒸发器和蒸汽发生器内水的质量，应根据水汽品质试验确定。

磷酸根含量应为 5mg/L～20mg/L，对于采用锅炉排污水作为补充水的蒸发器，磷酸根含量不受此限制。

补给水质量标准中，关于增加澄清池出水浊度标准的原因如下：

① 必要性　《火力发电机组及蒸汽动力设备水汽质量标准》(GB 12145—1989) 在补给水质量标准中规定了进入离子交换器水的浊度指标（其前级设备通常为过滤器），而未规定过滤器前级设备——澄清池的水浊度标准。过去，有人认为澄清池带出的悬浮物和胶体可以完全在过滤器中被截留，因此没有必要控制澄清池的出水浊度。但多年的研究和实践证明，过滤器进水浊度的增大会影响出水水质。再者，严格控制澄清池的出水浊度对节省过滤器的自用水和提高经济性都具有明显的好处。过滤器不能代替澄清池除浊，而只能起到对水质的保证作用。如果澄清池混凝效果不好，其出水就会有大量胶体和大分子有机物，这些杂质不能被过滤器截留，出水的浊度就会升高，达不到水质要求，进而导致离子交换系统出现积泥、树脂污染等问题，威胁电厂的安全经济运行。过滤器的进水浊度对出水质量有直接影响，有人通过测定大批的过滤器进、出水浊度，根据浊度频率分布研究了进水对出水浊度的影响，结论是：在正常运行中，只要把滤前水的浊度控制好，滤后水浊度的不合格率将降至 2‰以下。

在 20 世纪 70 年代，随着水力循环澄清池和机械搅拌澄清池进入我国，混凝澄清设备的格局发生了很大变化，但由于设计参数的选用不当，运行及管理技术没有跟上，运行效果不佳，出水浊度达不到设计指标。在这种形势下，无法制定与生产要求相适应的水质

标准。1990～1994 年，原电力工业部热工研究院深入、系统地研究了澄清池的运行及监控技术，使技术水平提到一个新的高度，使用了该项技术的澄清池，在正常情况下，出水浊度可以小于 2FTU（上升流速≤0.8mm/s），为制定澄清池的出水浊度标准创造了条件。

② 标准数值的依据　根据离子交换器进水浊度不大于 2FTU 的标准，国家电力公司热工研究院在完成了《低温低浊水除浊工艺的研究》之后，结合我国澄清池设备的实际运行情况，提出了澄清池出水浊度正常情况下小于 5FTU，短时间小于 10FTU 的控制指标。按这个指标控制后，过滤器（滤池）出水浊度可以小于 2FTU。1997 年 3 月，建工系统在“低温低浊水处理研究会”上也提出了相同的报批标准。根据我国现有的技术水平，这个指标是可以达到的。

44. 减温水的质量标准是什么？

锅炉蒸汽采用混合减温时，其减温水质量，应保证减温后蒸汽中的钠、二氧化硅和金属氧化物的含量符合蒸汽质量标准（见表 1-15、表 1-16）。如以化学除盐水或蒸馏水作为锅炉补给水时，给水质量与凝结水质量相当，可直接用做减温水。但如以软化水作为锅炉补给水时，则不能用做减温水。这时，可用减温水泵将汽轮机凝结水增压后作为减温水用，或在锅炉上装设自制冷凝水装置，将小部分蒸汽冷却成凝结水后作为减温水。

45. 疏水和生产回水的质量标准是什么？为什么要对疏水和生产回水质量进行控制？

疏水和生产回水质量标准，以不影响给水质量为前提，按表 1-24 控制。

表 1-24　疏水和生产回水质量标准

名　称	硬度/(μmol/L)		铁含量/(μg/L)	油含量/(mg/L)
	标准值	期望值		
疏水	≤5.0	≤2.5	≤50	--
生产回水	≤5.0	≤2.5	≤100	≤1(经处理后)

生产回水还应根据回水的性质，增加必要的化验项目。

对疏水和回水进行控制的原因：因为疏水和生产回水是锅炉给水的组成之一，如不控制会影响给水质量。因此，疏水和生产回水的质量以不影响给水质量为前提。

46. 停、备用机组启动时的水汽质量标准是什么？

① 锅炉启动后，并汽或汽轮机冲转前的蒸汽质量，可参照表 1-25的规定控制，且在 8h 内应达到正常运行的标准值。

表 1-25　汽轮机冲转前的蒸汽质量标准

炉型	锅炉过热蒸汽压力/MPa	电导率(氢离子交换后，25℃)/(μS/cm)	二氧化硅含量	铁含量	铜含量	钠含量
			μg/L		μg/L	
汽包炉	3.8～5.8	≤3.00	≤80	—	—	≤50
	5.9～18.3	≤1.00	≤60	≤50	≤15	≤20
直流炉	—	—	≤30	≤50	≤15	≤20

② 锅炉启动时，给水质量应符合表 1-26 的规定，且在 8h 内达到正常运行时的标准值。

表 1-26　锅炉启动时给水质量标准

炉型	锅炉过热蒸汽压力/MPa	硬度/(μmol/L)	铁含量	溶解氧含量	二氧化硅含量
			μg/L		
汽包炉	3.8～5.8	≤10.0	≤150	≤50	—
	5.9～12.6	≤5.0	≤100	≤40	—
	12.7～18.3	≤5.0	≤75	≤30	≤80
直流炉	—	≈0	≤50	≤30	≤30

③ 机组启动时，凝结水质量可按表 1-27 的规定开始回收。

表 1-27　机组启动时，凝结水回收标准

外状	硬度/(μmol/L)	铁含量	二氧化硅含量	铜含量
		μg/L		
无色透明	≤10.0	≤80	≤80	≤30

注：对于滨海电厂还应控制含钠量不大于 80μg/L。

④ 机组启动时，应严格监督疏水质量。当高、低压加热器的疏水含铁量不大于400μg/L时，可回收。

47. 为什么要制定停、备用机组启动时的水汽质量标准？该标准是怎样修订的？

因为停、备用机组在启动时，一般系统较脏，水中Cu、Fe、SiO_2含量较高。主要设备在停运后，因保护不当或没有采取保养措施，外界空气进入热力设备水汽系统，从而使金属遭到氧腐蚀，有时比运行时还要严重。当停用设备金属表面还有沉积物时，腐蚀过程进行得更快。另外，在停炉时，因金属温度较低，其腐蚀产物大都是疏松的氧化物。它们在金属表面附着力不大，易被水带走。机组启动后大量腐蚀产物转入炉内，加速在炉内沉积，有的腐蚀产物还会随蒸汽带入汽轮机。另一方面，机组启动时由于蒸汽不足，除氧器除氧效果差，蒸汽往往需数小时才能达到正常标准。

新的《停、备用机组启动时的水汽质量标准》做了如下的修订。

为了和近期修订的《电力建设施工及验收技术规范》中有关内容相一致，对个别指标也做了修改。

机组启动时，凝结水质量回收中增加了二氧化硅含量标准≤80μg/L，铁含量的标准由100μg/L改为80μg/L，硬度≤10.0μmol/L，铜含量≤30μg/L。对于海滨电厂还应控制含钠量不大于80μg/L。

48. 为什么要制定水质劣化时的水汽质量标准？标准包括哪些内容？

近年来，我国火电厂因水质严重恶化而发生的事故中，绝大多数与凝汽器泄漏有关。因此，必须严格监督凝结水的水质。此外，炉水pH值低也是造成这些事故的主要原因，一般此工况持续数十小时，就可造成锅炉损坏。国内某台320MW汽包炉运行不到5个月水冷壁管即产生了大面积氢损伤而爆管706段，使化学慢性病急性发作，水冷壁管大量损坏更换，给国家造成了巨大的直接和间接

的经济损失。正如原电力部部长史大桢说："电厂化学搞不好，厂无宁日"，对此应十分重视。

鉴于上述情况，为保证机组的安全运行，增加了水、汽质量劣化时的处理内容。与电力行业标准《火力发电厂水汽化学监督导则》(DL/T 561—1995）的有关内容一致，强调化学监督的全过程管理。应从设计、施工、检修和技术管理同时入手，每个环节互相衔接，才能贯彻化学监督必须以"预防为主"的方针，防患于未然。其具体指标主要参照美国电力研究所（EPRI）1986 年《火电厂化学运行管理导则》中的规定。如给水电导率经离子交换后 25℃大于 0.65 为三级处理值及 1989 年前苏联《电力工业技术管理法规》中的规定：汽包炉给水硬度稍超过标准时，需在 72h 内消除，当超过标准 3 倍时，需在一天内消除，超过标准 10 倍时，必须停炉。同时还参考了我国事故分析结果所得到的数据。

水汽质量劣化时处理的标准：

当水汽质量劣化时，应迅速检查取样是否有代表性；化验结果是否正确；并综合分析系统中水、汽质量的变化，确认判断无误后，应立即向本厂领导汇报情况，提出建议。领导应责成有关部门采取措施，使水、汽质量在允许的时间内恢复到标准值。

下列三级处理值的涵义为：

一级处理值——有因杂质造成腐蚀、结垢、积盐的可能性，应在 72h 内恢复至标准值。

二级处理值——肯定有因杂质造成腐蚀、结垢、积盐的可能性，应在 24h 内恢复至标准值。

三级处理值——正在进行快速结垢、积盐、腐蚀，如水质不好转，应在 4h 内停炉。

在异常处理的每一级中，如果在规定的时间内尚不能恢复正常，则应采用更高一级的处理方法。对于汽包锅炉，恢复标准的办法之一是降压运行。

① 凝结水（凝结水泵出口）或凝结水经氢型混床精处理的水质异常时的处理值见表 1-28 规定。

表 1-28　凝结水水质异常[①]时的处理值

项　　目		标准值	处　理　值		
			一级	二级	三级
电导率(经氢离子交换后,25℃)/(μS/cm)	有混床	≤0.20	0.20～0.35	0.35～0.60	>0.60
	无混床	≤0.30	0.30～0.40	0.40～0.65	>0.65
硬度/(μmol/L)	有混床	≈0	>2.0	-	—
	无混床	≤2.0	>2.0	>5.0	>20.0

① 用海水冷却的电厂，当凝结水中的含钠量大于400μg/L时，应紧急停机。

② 锅炉给水水质异常时的处理值，见表1-29规定。

表 1-29　锅炉给水水质异常的处理值

项　　目		标准值	处　理　值		
			一级	二级	三级
pH值(25℃)	无铜系统	9.0～9.5	<9.0或>9.5	—	—
	有铜系统	8.8～9.3	<8.8或>9.3	—	—
电导率(经氢离子交换后,25℃)/(μS/cm)		≤0.30	0.30～0.40	0.40～0.65	>0.65
溶解氧含量/(μg/L)		≤7	>7	>20	—

③ 锅炉水质异常时的处理值，见表1-30规定。

当出现水质异常情况时，还应测定炉水中氯离子含量、含钠量、电导率和碱度，以便查明原因，采取对策。

表 1-30　锅炉水质异常时的处理值

项　　目		标准值	处　理　值		
			一　级	二　级	三　级
pH值	磷酸盐处理	9.0～10.0	9.0～8.5	8.5～8.0	<8.0
	挥发性处理	9.0～9.5	9.0～8.0	8.0～7.5	<7.5

49. 炉水 pH 值偏高是什么原因?

在汽包炉中，有时炉水的pH值显著上升到超过PO_4^{3-}浓度所对应的pH理论值。测定的碱度中，酚酞碱度大于甲基橙碱度。很

明显，炉水中存在着大量的游离 NaOH。游离 NaOH 的来源之一是补给水，即阳床漏钠严重或阴床带出的残存的 NaOH；来源之二是凝结水，即凝汽器泄漏严重，冷却水中漏入的碳酸钠、重碳酸钠在高温下分解：

$$NaHCO_3 \longrightarrow CO_2\uparrow + NaOH$$

$$Na_2CO_3 + H_2O \longrightarrow CO_2\uparrow + NaOH$$

另一原因是盐类隐藏（暂时消失）现象造成的：

$$Na_3PO_4 + 0.15H_2O \longrightarrow Na_{2.85}H_{0.15}PO_4 + 0.15NaOH$$

当炉水中游离 NaOH 过高时，应查明原因，使制水系统尽量减少漏钠。如凝汽器泄漏，应及早堵漏。采取措施后，若 pH 值仍过高时，可向炉水中添加磷酸氢二钠来调节炉水的 pH 值。

50. 炉水的 pH 值不符合标准，对锅炉有何危害？

在汽包炉中，炉水的 pH 值应不低于 9.0，这是因为：

① 当 pH 值低时，金属表面的保护膜遭到破坏，水对金属的腐蚀加剧；

② 在汽包炉中，当炉水的 pH 值相当高时，磷酸根与钙离子才能生成容易排除的水渣；

③ pH 值高，才能抑制炉水中硅酸盐的水解，使炉水中硅酸维持在最低水平，这样可减少蒸汽中硅酸溶解携带量。

但锅炉水中的 pH 值也不能太高，因为当炉水中 PO_4^{3-} 浓度在规定范围时，如炉水的 pH 值仍很高，这表明炉水中游离的 NaOH 较多，容易引起碱性腐蚀和应力腐蚀。还可能使炉水产生泡沫而影响蒸汽品质。对于铆接和胀接锅炉，碱度过高还会引起苛性脆化。因此，需对炉水的碱度进行监督。

51. 汽包炉炉水磷酸盐含量不合格，是什么原因造成的？如何处理？

如发现炉水磷酸盐浓度不合格，可能是以下原因引起的：

① 由于磷酸盐的加入量过大或不足引起的，有时也因加药设备管路的堵塞，或是加药设备不完善造成的。处理此类故障时，首先要检修好加药设备，疏通管道，调整好磷酸盐的加量。当磷酸根

过高时，应注意对蒸汽质量的监督，并加大锅炉排污量。

② 有时，由于给水硬度较高，消耗了部分磷酸盐而引起磷酸根的不足。此时，首先要消除或降低给水硬度，以使磷酸盐的消耗不致过多，再增加药量以提高炉水的 PO_4^{3-} 浓度。

③ 磷酸三钠纯度不够，含 Na_2CO_3 量过多。应加强药品纯度的化验和监督。

④ 注意观察该炉运行中是否存在磷酸盐暂时消失现象，如有在机组启动和停运时较为明显，磷酸盐的加入量应适当控制。否则，等机组运行正常后会使 PO_4^{3} 含量升高。

52. 如果汽包炉炉水的含硅量、含钠量及碱度不合格，是什么原因造成的？如何处理？

如炉水的含硅量、含钠量及碱度不合格，可能是由以下几个原因造成的。

① 给水水质不良　造成给水水质不良的因素有两个：一是组成给水的各类水源中存在不合格的硅化物（除有可溶硅外，还有胶体硅），含钠量及碱度也偏高，污染了整个给水；处理办法是查出不合格的水源，采取措施使其合格或减少用量，甚至暂停使用。二是锅炉连续排污扩容器送出的蒸汽严重带水（水中含盐量很高），当此种蒸汽进入给水系统时，也会污染给水水质；处理办法是调整锅炉连续排污扩容器的运行工况。

② 锅炉的排污不正常　原因是排污量太小，排污阀门有缺陷，排污孔被堵死等。处理办法是，适当加大排污量，或消除排污装置存在的缺陷，使锅炉的排污能正常进行工作。

53. 为什么对直流炉给水质量的要求十分严格？

由于直流炉在正常运行时没有水循环，工质在受热面内受热后直接由水变成蒸汽并过热，且没有汽包，不能进行炉水的加药处理和排污处理。因此，给水带入的盐类和其他杂质，一部分沉积在锅炉的受热面内，如在水冷壁中结垢，在过热器中结盐；另一部分带入汽轮机，沉积在蒸汽通流部分，还有一小部分返回凝结水中。由此可见，如果给水质量不好，给水中的大部分盐类及杂质都沉积在

机炉中，过不了多久，就会发生爆管，或减小汽机蒸汽通流截面，被迫减负荷，甚至发生停炉、停机等事故，机组的安全经济运行得不到保证。因此，对直流炉的给水质量要求十分严格，应时刻保持良好的水质，达到与蒸汽质量相近的纯度才行。

54. 直流炉中给水含盐量对炉管结垢有什么影响?

给水中的盐分主要有 $NaCl$、Na_2SO_4、$CaCl_2$、$CaSO_4$、$CaCO_3$、$Ca(OH)_2$、$Mg(OH)_2$、$MgSO_4$、$MgCl_2$、硅酸化合物以及金属腐蚀产物，如 Fe_2O_3、FeO、CuO、Cu_2O、Cu 等。给水进入炉内后，要经过加热、蒸发、过热等几个阶段，水中的各种盐类在各受热面

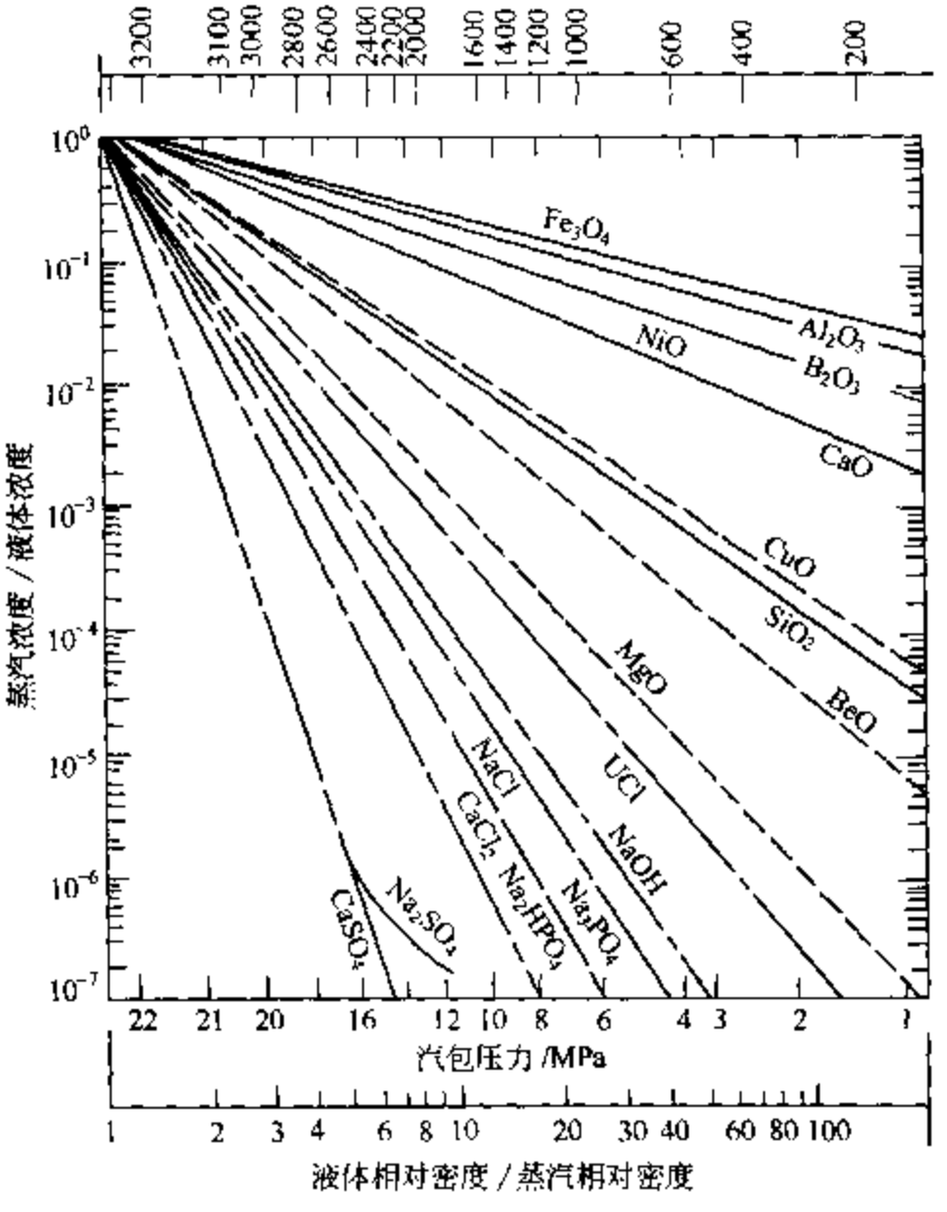


图 1-8　溶质在水和汽中的分配情况

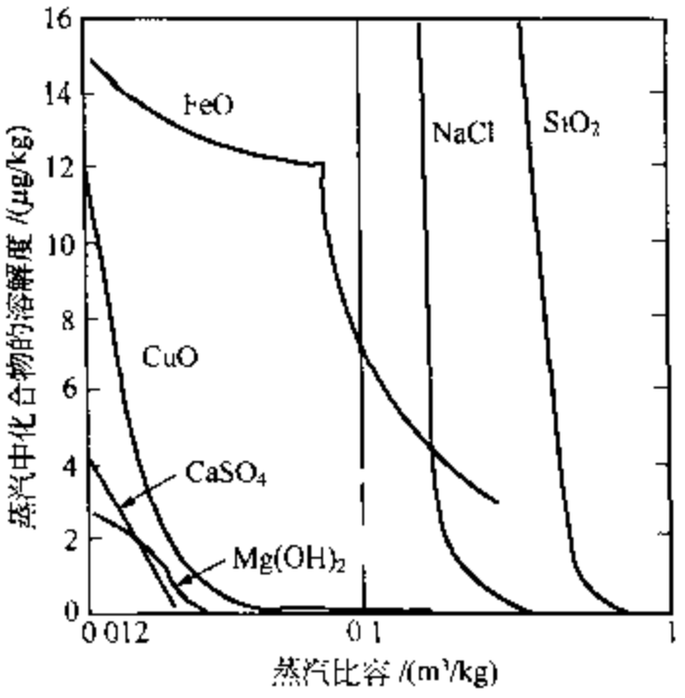


图 1-9　几种盐类和金属氧化物在汽轮机过热蒸汽中的溶解度

中的沉积及沉积量的多少，主要取决于给水中各盐类的含量和特性，取决于各种盐类在一定参数下饱和蒸汽和过热蒸汽中的溶解度，见图 1- 9。如果给水中某种盐类的浓度大于其在炉水中的溶解度时，该盐类就会在炉管中析出水垢；如果某种盐类在炉水中的浓度大于其在饱和蒸汽中的溶解度时，该盐类就会在炉水的蒸发过程中沉积在受热面上；如果某种盐类在饱和蒸汽中的浓度大于过热蒸汽中的溶解度时，该盐类就会沉积在过热器中。否则，它将全部由过热蒸汽溶解携带到汽轮机中。

微量杂质在蒸汽和炉水中的分配系数，随汽包压力的增高而增大，如图 1-8 和图 1-9 所示。

从图 1-8 和图 1-9 看到，不仅无机盐类的分配系数随汽包压力的增高而增大，金属氧化物也具有同样的规律。

55. 为什么运行中 15.7～18.3MPa 直流炉给水含钠量标准小于 10μg/L，18.4～25MPa 直流炉给水含钠量标准小于 5μg/L?

因为在蒸汽中对各种盐类按溶解度的大小进行分类，易溶盐及难溶盐类中都有钠盐。比如易溶盐有 NaCl、NaOH，难溶盐有 Na_2SO_4、Na_2SiO_3、Na_3PO_4 等，也就是说，钠盐中有一部分可沉

积在受热面中，有一部分被带往汽轮机并沉积在汽轮机内。试验表明，当蒸汽中含钠量大于10μg/kg时，开始有钠盐在锅炉受热面内沉积。因此，目前规定15.7～18.3MPa直流炉给水的含钠量不大于10μg/L，但这个指标还不能保证汽轮机通流部分完全不结盐，所以有些厂将给水及蒸汽的含钠量限制在5μg/L和5μg/kg以下。18.4～25MPa直流炉给水的含钠量不大于5μg/L。

56. 为什么运行中15.7～18.3MPa直流炉给水含硅量标准小于20μg/L，18.4～25MPa直流炉给水含硅量标准小于15μg/L?

因为直流炉中硅酸化合物在蒸汽中的溶解度很大，详见图1-10，所以给水中的硅酸化合物几乎全部被蒸汽溶解并带到汽轮机内。根据运行经验，当汽轮机进口蒸汽中的含硅量（以SiO_2表示）小于20μg/kg，基本上可避免汽轮机中沉积SiO_2。因此，15.7～18.3MPa的直流炉给水含SiO_2量定为<20μg/L。有些厂为了更有

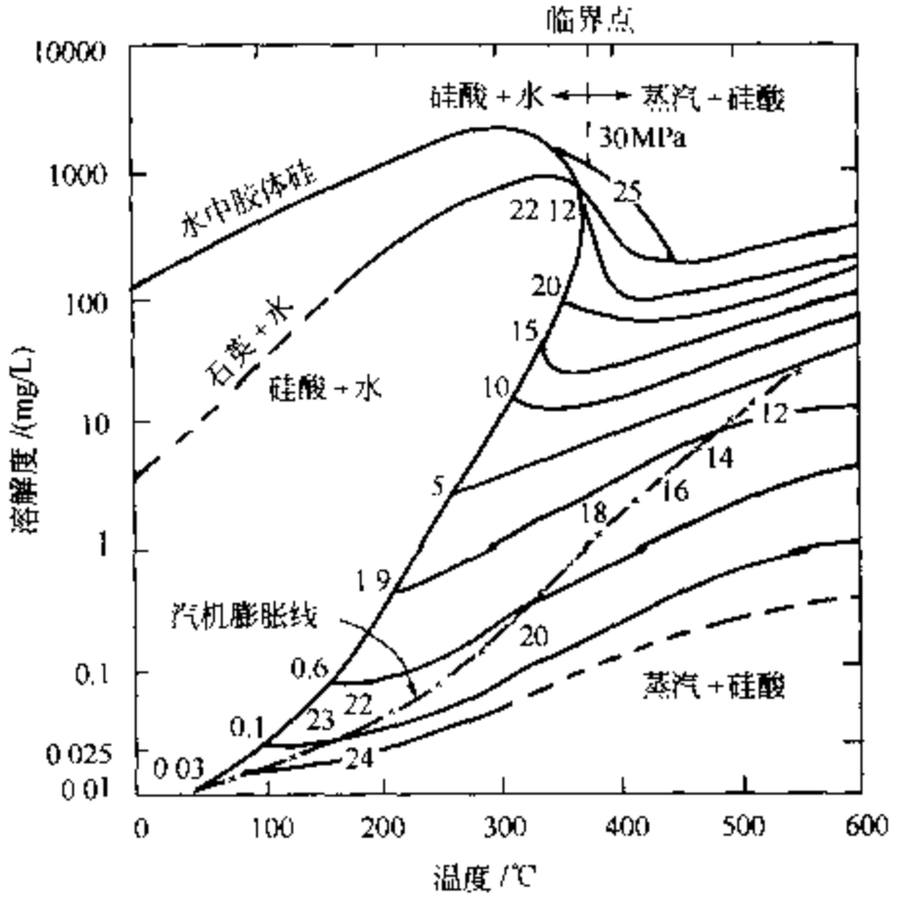


图1-10 二氧化硅溶解曲线

效地防止汽轮机沉积 SiO_2，将给水含 SiO_2 量限制在 15μg/L 以下。对于 18.4～25.0MPa 的直流炉给水含 SiO_2 量定为＜15μg/L。

57. 为什么运行中直流炉给水含铜量标准小于 5μg/L，期望值≤3μg/L?

给水中的铜常以 CuO、Cu_2O、Cu 的形式存在。给水中的铜大部分沉积在锅炉内，特别是热负荷高的蒸发区段，其余被过热蒸汽带走的铜又大部分沉积在汽轮机高压缸叶片上结成铜垢。根据试验，当给水中含铜量为 3～5μg/L 时，汽轮机中积铜垢还不严重；当给水中含铜量达 8～9μg/L 时，汽轮机叶片上就会有较多的铜垢(垢中 CuO 含量增多)。因此，目前对给水的含铜量做了严格的规定。根据我国的具体情况，将给水中含铜量标准值限制在 5μg/L 以下，期望值≤3μg/L。

58. 为什么运行中直流炉给水含铁量标准小于 10μg/L?

给水带进锅炉的铁，一部分沉积于锅炉中，一部分溶于蒸汽中。在锅炉热负荷高的受热面管壁内更容易沉积铁的氧化物。为了防止在处于高热负荷中的管内沉积铁的氧化物，将给水含铁量限制在 10μg/L 以下。为了防止还有一部分铁的氧化物沉积在汽轮机和再热器内，给水的含铁量应限制得更低。

59. 为什么运行中给水的 pH 值有铜系统控制在 8.8～9.3 之间，无铜系统控制在 9.0～9.5 之间?

锅炉给水在不同 pH 值条件下，不同金属的氧化保护层有着不同的溶解度。由于机炉设备主要是钢铁制成的，pH 值的选取首先要使铁的溶出降低到最小限度，同时还要兼顾到铜制部件（如低压加热器有的厂为铜加热器)。为了使给水中 Fe、Cu 含量符合标准，对 Fe_3O_4 而言，pH 值在 10.5 左右溶出量少；对 CuO 而言，pH 值在8.0～9.0时溶出量最少。因此，给水的 pH 值有铜系统控制在 8.8～9.3之间，无铜系统控制在 9.0～9.5 之间。

60. 为什么直流炉给水中不能有硬度?

因为形成硬度的钙、镁盐类在锅炉水中不断受热分解，形成水垢。因此，锅炉给水中应无硬度。对于汽包炉，可在锅内进行磷酸

盐处理，通过锅炉排污，排除微量硬度。因此，在短期内（水质异常时，如凝汽器泄漏），允许存在微量硬度。12.7～15.6MPa 汽包炉允许凝结水硬度不大于 1.0μmol/L。而直流炉无处理手段，若给水中有硬度，则其全部沉积在受热面上，所以直流炉给水中不允许有硬度。因此，在直流炉水汽循环系统中，均设有凝结水精处理装置。

61. 如何取得有代表性的水样？如何取得有代表性的蒸汽样品？

所谓有代表性的样品，就是说这种样品能反映设备和系统中水、汽质量的真实情况。否则，即使很精确的分析结果，也不能真正说明水、汽质量的真实情况。要取得具有代表性的水、汽样品，必须做到以下几点：

① 取样点必须合理；

② 设计、安装和使用的取样装置应正确；

③ 正确地保存样品，防止已取得的样品被污染；

④ 取样时应先开冷却水进行冷却，一般将水样冷却到 20～40℃；

⑤ 取样管应用不锈钢或紫铜制成，以防取样管腐蚀，污染水、汽样品；

⑥ 取样时，取样冷却器前的一个阀门应全开（一般为截止阀），后一个阀门（一般为针形调节阀）调节流量，一般流量为 500ml/min 左右；

⑦ 机组每次启动时，应大流量冲洗取样器，机组正常运行期间，也应定期冲洗取样器。

为了取得具有代表性的蒸汽样品，对饱和蒸汽，应注意以下几点：

① 取样点应设在蒸汽管内均匀分布的，即蒸汽流速超过蒸汽的破膜速度（管壁上的水膜被汽流扯碎时的蒸汽速度）5～6 倍的管道中；

② 为了防止发生汽流在取样器附近发生转弯现象，而使惯性

较大的水滴被甩出或抽入取样器，从而使样品中的杂质含量偏低或偏高，应使取样器进口的蒸汽流速与管道（蒸汽管道）内的蒸汽流速相等；

③ 取样点应装在蒸汽流动稳定，并远离阀门、弯头等处的管道内，最好是在垂直下行的蒸汽管道上。同时，还应减少取样器本身对汽流的干扰。

对于过热蒸汽，由于蒸汽中无水分，故只要保证取样孔中的蒸汽流速与装取样器的管道中的蒸汽流速相等，就可以取得具有代表性的蒸汽样品了。

第二章　锅炉补给水处理

第一节　水的混凝澄清处理

62. 混凝澄清的机理是什么?

用人工方法使胶体失去稳定性（脱稳），而在布朗运动的作用下相互凝聚成细小的初始絮凝物的反应过程称为凝聚。

细小的初始絮凝物在速度梯度的作用下或在絮凝剂的吸附架桥作用下，相互粘合成较大的絮状物的过程称为絮凝。

凝聚和絮凝的全过程称为混凝。

天然水中的胶体通常带有负电荷，颗粒间互相排斥，不能彼此靠近集聚成较大的粒子，因而使胶体处于稳定状态。此时，如果向水中投加带高价反离子的电解质后，水中反离子浓度增大，胶体颗粒的扩散层因受到压缩而变薄，ζ电位降低或消失。此时颗粒之间的排斥位能减小或消失，总位能为吸引位能，颗粒之间很容易凝聚，这就是机理之一。金属离子压缩双电层降低ζ电位的能力，与其价数有关，价数越高，脱稳的效果越好。

机理之二是电性中和作用。投加的混凝剂，如铝盐或铁盐，加入水中后，在一定pH值条件下，金属离子水解产生带正电荷的氢氧化物胶体，由于与水中带负电荷黏土胶体颗粒的电性中和作用，使两种胶体的ζ电位均降低或消失，而产生凝聚。为使两种胶体凝聚，必须控制适当的投加量，如投加量不足，仍保持一定的ζ电位值，凝聚效果不好，如投加量过大，由于原来水中带负电荷的黏土颗粒因吸附了过多的正离子而带正电荷，使胶体发生再稳现象。

水中初始絮凝物的粒径一般在1μm以上，此时布朗运动已不能推动它们，为了使初始絮凝物互相碰撞而成为大颗粒的絮凝体，

需要向水中输入能量，产生速度梯度（如机械搅拌）。有时还需向水中加入有机高分子助凝剂，利用它长链分子的吸附架桥作用，使初始絮凝物粘合成大颗粒的絮凝体。

63. 常用的混凝剂有哪几种？各有何特点？

常用的混凝剂有二类：铝盐和铁盐。

（1）铝盐

铝盐混凝剂有硫酸铝[$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$]、明矾[$Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$]、铝酸钠[$NaAlO_2$]、聚合铝等。其中以硫酸铝和聚合铝应用较多。

① 硫酸铝　硫酸铝有固体和液体两种产品，固体产品外观呈白色或微带灰色。液体产品外观呈微绿色或微灰黄色。

硫酸铝加入水中后，与水中碱度反应，形成带表面电荷的不溶性水解产物，即氢氧化铝胶体，该胶体在 pH 值 5.7～7.8 的范围内是稳定的，当 pH 值＜5.7 或 pH 值＞7.8 时，氢氧化铝胶体便会溶解。但也有资料指出，硫酸铝用于不同的水处理目的时，其最优 pH 值范围有所不同。当主要用于除去水中有机物时，应使 pH 值等于 4.0～7.0；当主要用于除去水中悬浮物时，应使水的 pH 值等于 5.7～7.8；当处理浊度高、色度低的水时，应使水的 pH 值等于 6.0～7.8。

硫酸铝适用于水温 20～40℃的水，不适用于低温低浊度水的处理。它投加量一般较聚合铝大，因此处理后水中强酸阴离子含量增加较多，增加了后续除盐设备的负荷。

② 聚合铝（PAC）　聚合铝的化学表达式有两种形式：一种称为聚合氯化铝，其通式为$[Al_2(OH)_nCl_{6-n}]_m$，其中 $n=1\sim5$，m 为＜10 的整数。当 $n=2$ 时，分子式为$[Al_2(OH)_2Cl_4]_m$，说明它是一个有 m 个$Al_2(OH)_2Cl_4$ 单体的聚合物。当 $n=5$，$m=8$ 时，聚合物的分子式为$Al_{16}(OH)_{40}Cl_8$。另一种称为碱式氯化铝，分子式为 $Al_n(OH)_mCl_{3n-m}$。可看做是各种复杂的多核络合物。如$Al_6(OH)_{14}Cl_4$及$Al_{13}(OH)_{34}Cl_5$ 等形式。

聚合铝是在一定温度和一定压力下，用碱和氧化铝制取的一类

聚合物。因此，聚合物中［OH］与［1/3Al］的相对比值，可在一定程度上反应它的成分，这个比值称为碱化度，用 B 表示。

$$B=\frac{[OH]}{[1/3Al]}\times 100\%$$

B 值与凝聚效果有密切关系，B 值越小，凝聚能力越低，出水残余浊度越高。但 B 值越高越容易沉淀。目前生产的聚合铝，B 值一般控制在 45%～85%。

聚合铝产品有固体和液体两种。固体外观有无色、浅灰色、淡黄色几种，液体外观有无色、浅灰色、淡黄色或棕褐色几种，是一种透明或半透明液体，无沉淀。

聚合铝与硫酸铝相比，具有以下优点：用药量少（约为硫酸铝用量的$^1/_2$～$^1/_3$）；絮凝物的生成速度快（约快 1.5～3 倍）；絮凝物较密实，吸附力强，容易沉降，因而除浊效果好（低浊度时为 1.2～1.5 倍，高浊度时为 2～5 倍）；适用范围广，对低浊度水、高浊度水、低温水及高色度水均有较好的处理效果；由于处理后，水中中性盐增加少，可节约除盐设备的用碱量，降低除盐设备的运行费用等。

(2) 铁盐

用做混凝剂的铁盐有硫酸亚铁（$FeSO_4\cdot 7H_2O$）、三氯化铁（$FeCl_3\cdot 6H_2O$）和聚合硫酸铁等。其中以硫酸亚铁和聚合硫酸铁应用较多。

① 硫酸亚铁　硫酸亚铁是半透明的淡绿色晶体，所以又名绿矾。易溶于水，呈酸性，在水温 20℃ 的溶解度为 21%，硫酸亚铁的相对分子质量为 278.01。

硫酸亚铁水解而形成的氢氧化亚铁在水中的溶解度可达 4mg/L，因此必须使其氧化，形成溶解度极小的氢氧化铁（氧化 1mg/L 的 Fe^{2+} 需要的理论氧气量为 0.143mg）。所以，采用硫酸亚铁做混凝剂时，应首先将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+}，其方法为：提高水的 pH 值到 8.5 以上，可以加速 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+}。因此，硫酸亚铁常与石灰处理联合使用。

另外，也可向水中加氯，使二价铁变为三价铁。

$$6FeSO_4 + 3Cl_2 \rightarrow 3Fe(SO_4)_3 + 2FeCl_3$$

1mg $FeSO_4$ 需加氯 0.234mg。

硫酸亚铁的优点是价格便宜。当原水色度或有机物含量较高时，不宜采用，因为 Fe^{2+} 与水中产生色度的物质作用，生成颜色深的不易沉淀的物质。此外，它对加药设备的腐蚀性较强。

② 三氯化铁　三氯化铁固体，外观为褐绿色晶体，为无水氯化铁，相对分子质量为 162.21，吸水性很强，易溶于水，具有很强的腐蚀性。三氯化铁的液体为红棕色。

三氯化铁形成的矾花大而致密，沉降速度快，因为凝聚效果受温度的影响不大，适用于低温水处理。三氯化铁适用于高浊度、pH 值等于 6.0～8.4 的原水，不宜用于低浊度原水处理。

③ 聚合铁　聚合铁有聚合氯化铁和聚合硫酸铁两种。聚合氯化铁是在一定温度和压力下，用碱中和氯化铁溶液制成的，其通式为 $[Fe_2(OH)_nCl_{6-n}]_m$。聚合硫酸铁是以硫酸亚铁和硫酸为原料，以亚硝酸钠为催化剂，用纯氧做氧化剂，在高压釜中缩合制成，其通式为 $[Fe_2(OH)_n(SO_4)_{3-n/2}]_m$。在日前水处理中，多采用聚合硫酸铁。聚合硫酸铁产品有固体和液体两种，固体外观呈淡黄色无定型固体粉末。液体外观呈红褐色黏稠透明状。

聚合硫酸铁的优点是：净化效率高，形成的矾花大而致密，沉降速度快；适应原水浊度变化范围比较宽（60～225mg/L）；药剂用量少；处理的原水 pH 值变化小；对原水中溶解性铁的去除率可达 97%～99%；适用 pH 值较宽（4.5～10）。聚合硫酸铁适用于有机物含量较高的原水或有机质水的处理。当投加量较大时，处理后的 pH 值低于 6，如过滤效果不好，则水中铁含量有所升高。

64. 常用混凝剂的质量标准是怎样的？

常用混凝剂的质量标准分别列于表 2-1～表 2-4。

表 2-1　硫酸铝的质量标准（HG 2227—1991）

指标项目		指标		
		固体		液体
		等品	合格品	
氧化铝（Al_2O_3）含量/%	≥	15.6	15.6	7.8
铁含量/%	≤	0.52	0.7	0.25
水不溶物含量/%	≤	0.15	0.15	0.15
pH值（1%水溶液）	≥	3.0	3.0	3.0
砷（As）含量/%	≤	0.0005	0.0005	0.003
重金属（以Pb计）含量/%	≤	0.002	0.002	0.001

表 2-2　聚合铝暂行质量标准

项目	指标							
	适用于饮用水处理				适用于非饮用水处理			
	液体		固体		液体		固体	
	优等品	一等品	优等品	一等品	一等品	合格品	一等品	合格品
相对密度(20℃)≥	1.21	1.19	—	—	1.19	1.18	--	—
氧化铝（Al_2O_3）含量/% ≥	12.0	10.0	32.0	29.0	10.0	9.0	29.0	27.0
盐基度/%	60.0～85.0	50.0～85.0	60.0～85.0	50.0～85.0	50.0～85.0	45.0～85.0	50.0～85.0	45.0～85.0
水不溶物含量/% ≤	0.2	0.5	0.5	1.5	0.5	1.0	1.5	3.0
pH值(1%水溶液)	3.5～5.0							
硫酸根（SO_4^{2-}）含量/% ≤	3.5		9.8		—			
氨态氮（N）含量/% ≤	0.01	0.03	0.03	0.09	—			
砷(As)含量/% ≤	0.0005				—			
锰(Mn)含量/% ≤	0.0025	0.015	0.0075	0.045	—			
6价铬（Cr^{6+}）含量/% ≤	0.0005		0.0015		—			
汞(Hg)含量/% ≤	0.00002				—			
铅(Pb)含量/% ≤	0.001		0.003		—			
镉(Cd)含量/% ≤	0.0002		0.0006		--			

表 2-3　硫酸亚铁的质量标准（GB 10531—1989）

指标项目	指标					
	饮用水处理用			工业水处理用		
	优等品	一等品	合格品	优等品	一等品	合格品
硫酸亚铁($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)含量/% ≥	97.0	94.0	90.0	97.0	94.0	90.0
二氧化钛(TiO_2)含量/% ≤	0.5	0.5	0.75	0.5	0.5	0.75
水不溶物含量/% ≤	0.2	0.5	0.75	0.2	0.5	0.75
游离酸(以 H_2SO_4 计)含量/% ≤	0.35	1.0	2.0	—	—	—
砷(As)含量/% ≤	0.0005	0.0005	0.0005	—	—	—
重金属(以 Pb 计)含量/% ≤	0.002	0.002	0.002	—	—	—

表 2-4　聚合硫酸铁的质量标准（GB 14591—1993）

项目		指标	
		Ⅰ型（液体）	Ⅱ型（固体）
密度（g/cm^3，20℃）	≥	1.45	—
全铁含量/%	≥	11.0	18.5
还原性物质（以 Fe^{2+} 计）含量/%	≤	0.1	0.15
盐基度/%		9.0～14.0	9.0～14.0
pH 值（1% 水溶液）		2.0～3.0	2.0～3.0
砷（As）含量/%	≤	0.0005	0.0008
铅（Pb）含量/%	≤	0.0010	0.0015
不溶物含量/%	≤	0.3	0.5

65. 影响混凝处理效果的因素有哪些?

混凝处理效果受许多因素影响，现分述如下。

（1）水温

水温对混凝效果有明显影响。一般说来，随着水温的降低，混凝剂的水解速度减慢，当水温低于 5℃ 时，水解速率极其缓慢，此外，在低温下形成的絮凝物颗粒细小、结构疏松，含水量多，澄清效果差。水温低时，形成絮凝物所需要的时间增长，絮凝物的沉降速度慢，所需混凝剂的剂量也要相应增加。

用铝盐做混凝剂（聚合铝除外），水温在 20～30℃时为宜，水温对出水浊度的影响见图 2-1。

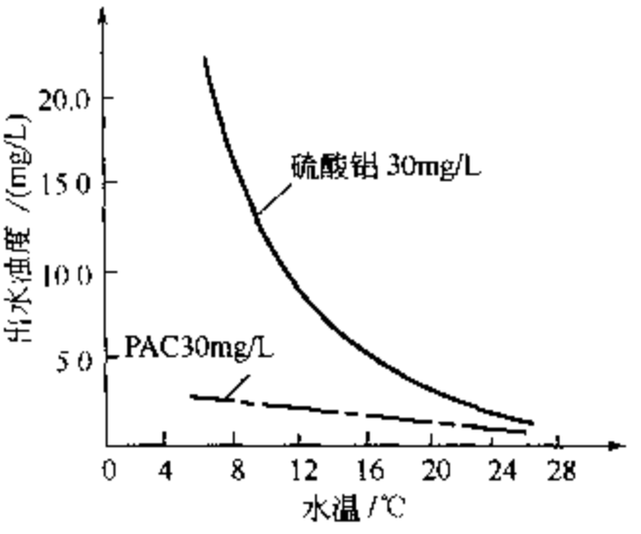


图 2-1　水温对出水浊度的影响

不同混凝剂受温度的影响是不同的，同为 PAC，由于生产厂家不同，对温度的影响却不一样，如图 2-2 所示。铁盐受温度的影响较小。

（2）水的 pH 值

不同 pH 值条件下，生成不同形态的水解中间产物，以铝盐为

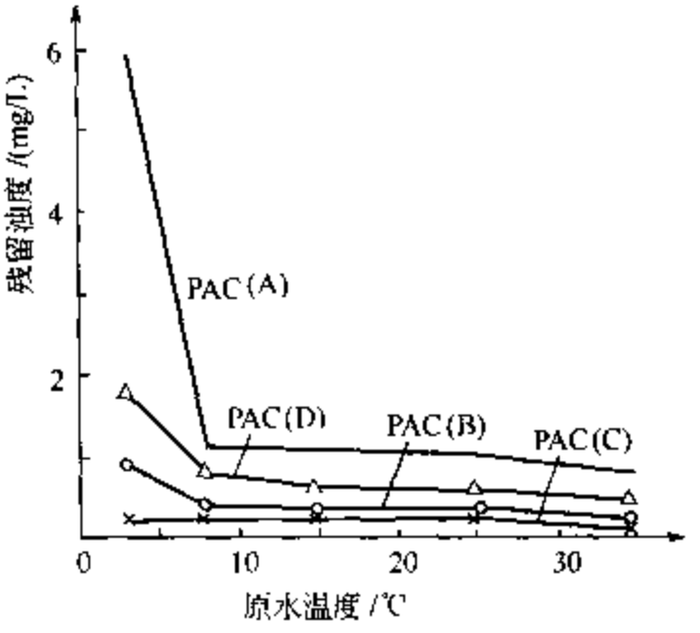


图 2-2　水温对同类混凝剂混凝效果的影响

（A、B、C、D 为不同厂家的 PAC 产品）

例，pH＜4 时，水解受到抑制，水中存在的主要是$[Al(H_2O)_6]^{3+}$；当 pH = 4～5 时，水中出现$[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}$、$[Al(OH)_2(H_2O)_4]^{+}$以及少量的$[Al(OH)_3(H_2O)_3]$；当 pH = 7～8 时，水中主要是$[Al(OH)_3(H_2O)_3]$沉淀物；当 pH = 8～9 时，氢氧化铝被溶解为可溶性的络合阴离子。

水的 pH 值影响胶体颗粒表面电荷，当 5.0＜pH＜8.0 时，氢氧化铝胶体带正电荷；pH＜5.0 和 pH＞8 时，水解产物带负电荷。在 pH 值在 5.8～7.5 之间，铁盐的水解产物所带电荷与水中杂质所带表面电荷相同，因而凝聚效果不良。另外，水的 pH 值还会影响初始絮凝物的形成速度，如 pH 值为 7 时，氢氧化铝絮凝物的形成速度最快。

水的 pH 值对去除水中有机物有影响。在 pH 值低时，水中有机物，如腐殖质，以带负电荷的腐殖酸胶体出现，容易在凝聚时被除去，在 pH 值升高时，腐殖质转变为可溶性的腐殖酸盐，除去效果较差。

（3）混凝剂的剂量

混凝剂剂量是影响混凝效果的重要因素。当剂量不足，未起到脱稳作用，剩余浊度较高；当剂量适宜时，出水剩余浊度急剧下降；当剂量继续增加，由于胶体颗粒吸附了过量的混凝剂水解中间产物，引起胶体颗粒电性变号，发生再稳现象，出水剩余浊度重新增加。如图 2-3 所示。

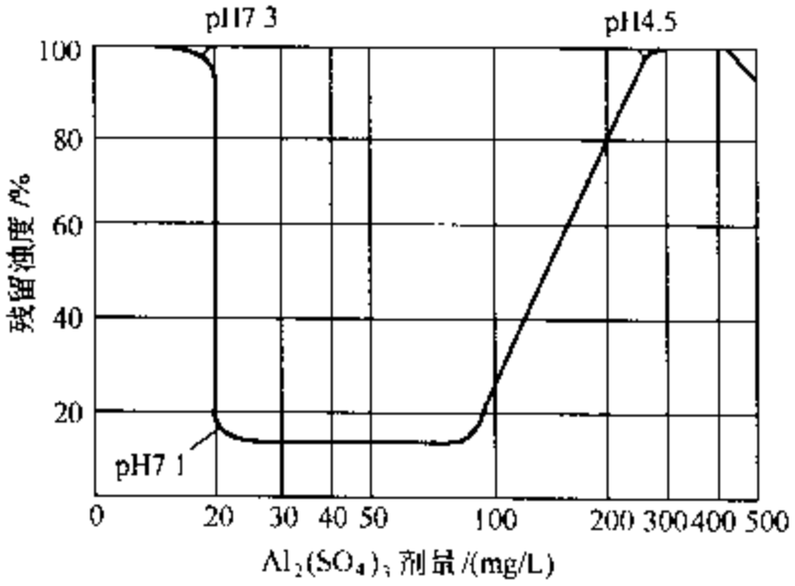


图 2-3　硫酸铝剂量与出水残留浊度的关系

各种混凝剂的剂量范围，可参考以下数据：硫酸铝 30～80 mg/L，聚合铝 5～20mg/L，硫酸亚铁 40～100mg/L，三氯化铁 25～60mg/L，聚合硫酸铁 5～50mg/L。

(4) 原水的浊度和溶解固形物含量

原水浊度越高，凝聚速度就越快；原水浊度太低，完成凝聚过程所需时间很长。原水溶解固形物含量高时，离子强度大，有利于胶体颗粒界面动电位的降低，使相互之间的斥力减弱，有利于凝聚的进行。

(5) 接触介质

混凝处理时，在澄清池中保持一定的泥渣层，可明显提高混凝处理的效果。此泥渣层是前期混凝处理过程中生成的絮状物，它有巨大的表面积，通过吸附、催化及结晶核心作用，可以提高混凝处理的效果。

66. 混凝剂剂量如何确定？

由于影响混凝效果的因素很多，目前还不能根据水样分析结果来确定合适的凝聚条件。只能通过凝聚试验来确定凝聚剂的剂量及适宜的凝聚条件等。凝聚试验台如图 2-4 所示。搅拌器的叶片尺寸为 4cm×6cm，叶片的旋转速度可以在 25～160r/min 内变化。凝聚试验的方法如下：

① 测定原水的浊度、pH 值、耗氧量、水温。

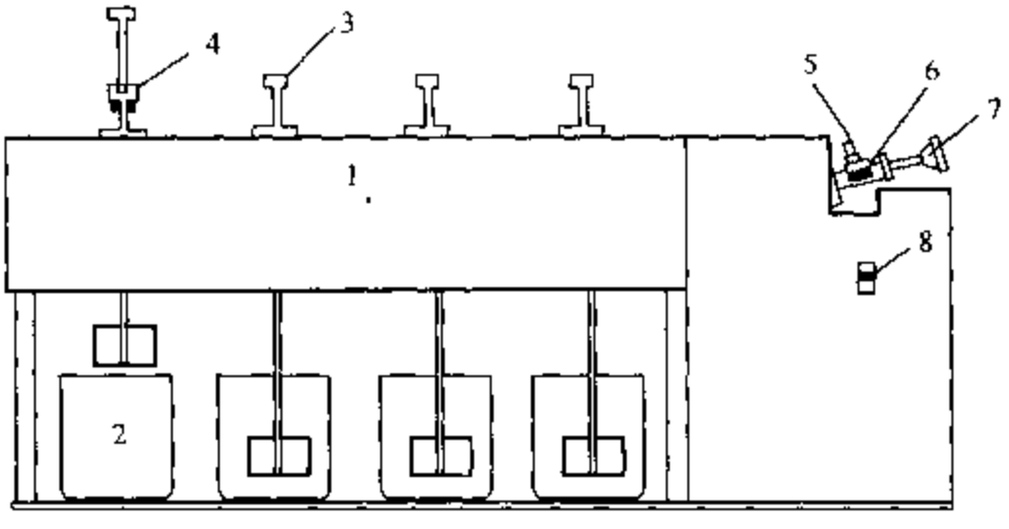


图 2-4 凝聚试验台

1—试验台；2—烧杯；3—搅拌器；4—离合器；5—调速拉钮；6—计数器；7—调速杆；8—开关

② 在每个 1000mL 的烧杯中，分别加入水样 1000mL，将搅拌器叶片放入各烧杯中。

③ 为了模拟水与凝聚剂的快速混合，先将转速调在 160r/min，待搅拌稳定后，转动加药柄，同时向各烧杯中倾注不同量的混凝剂溶液，2min 后（也可在 1～3min 中选取），将搅拌器转速降至 40r/min，持续 15～20min 后停止。

④ 搅拌结束后，轻轻提起搅拌器叶片，使水样静置沉降 15～20min。

⑤ 从各烧杯水面下 1.5cm 处用吸液管取水样，测定各水样的残留浊度、耗氧量、pH 值等，求出加药量与去除率的关系曲线，通过分析确定混凝剂的有效剂量。

从停止搅拌开始，每隔一定时间（如 2min）测定一次清水与沉渣层界面的高度，根据烧杯内清水层高度达到 100mm 所需要的时间，把絮凝物的沉降效果分为 4 个等级，如表 2-5 所示。

表 2-5　评价沉降效果的等级

等　级	清水层达到 100mm 所需的时间/min	沉降效果评价
1	<2	最佳
2	2～4	佳
3	4～7	一般
4	>7	差

表 2-6 列举了一些处理实例，可供选择混凝剂有效剂量时的参考。

表 2-6　一些企业的药剂投加量数据

水源	地点	原水悬浮物含量/(mg/L)	原水 COD_{Mn}/(mg/L)	混凝剂种类	混凝剂投量/(mg/L)	助凝剂种类及投量/(mg/L)
长江	黄石	69～194	—	硫酸铝	15～30	PAM 0.5
长江	镇江	67～164	2.2～5.1	PAC	8	—
长江	上海	135～222	—	PAC	34	PAM0.125
黄河	包头	200～300	0.9～1.8	$FeSO_4$	25	cao
珠江	广州	52～138	7.9～14.9	PAC	45～90	—
松花江	哈尔滨	51～82	7.7～8.6	硫酸铝	60	—
松花江	哈尔滨	106～167	7.7～14.7	PAC	30	—
牡丹江	牡丹江	1.2～28.8	8.2～11.9	硫酸铝	60	PAM 0.2～1.0
黄浦江	上海	257～558	—	PAC	40～50	—
水库水	平顶山	10～50	1～2	PAC	5～10	PAM 0.1～0.2

67. 混凝剂的投加方式有几种？

混凝剂一般采用湿法投加，此时，先在溶液箱中将混凝剂配成一定浓度的溶液，根据水量和水质的变化，调节加药量。如加药流量不变，可改变药液的浓度来调节加药量。

以往的投药装置有孔板加药器（利用孔板产生的压差，通过胶囊挤压加药罐的药液，加入到水中）、喷射器式加药器（利用喷射器产生的负压，将混凝剂吸入，加入到原水中，当喷射器工作水源的压头和流量保持一定时，药液的加入量是恒定的，改变工作水源的压头或流量，可以调节加药量）、剂量泵加药器等。剂量泵加药器是目前常用的加药装置，如图 2-5 所示。常用的剂量泵有柱塞式和隔膜式，通过调节剂量泵的行程或往复次数，可以调节加药量。该泵还可以与水管上的流量计联动，根据流量计发出的流量信号，调节泵的往复次数，从而实现药剂的准确剂量。

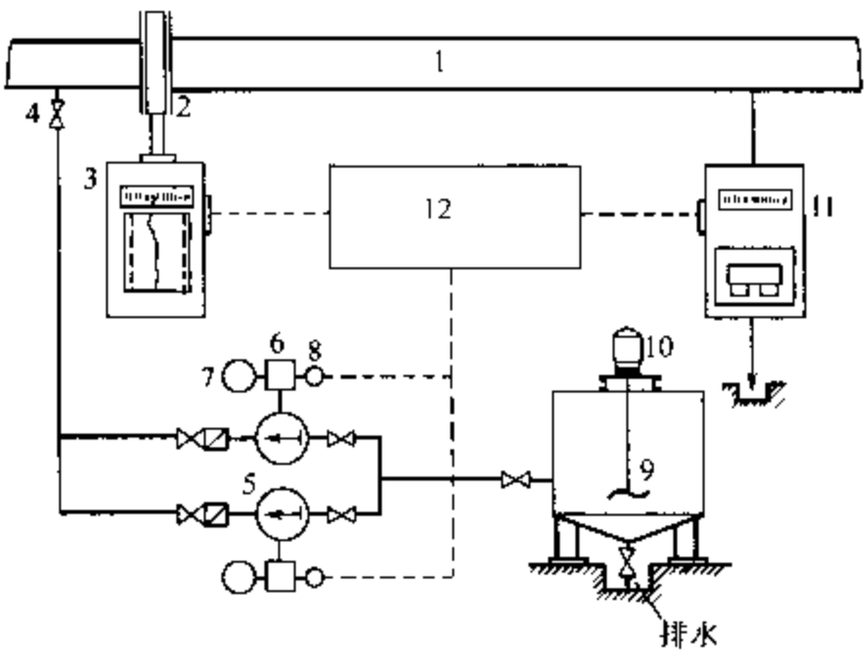


图 2-5　剂量泵加药系统

1—原水总管；2—流量孔板；3—流量计；4—加药点；
5—剂量泵；6—调速装置；7—电动机；8—伺服电动机；
9—溶液箱；10—电动搅拌器；11—自动分析仪；12—电控装置

68. 什么叫助凝剂？有哪些常用的助凝剂？

由于原水水质方面的原因（如低温低浊水），只用混凝剂不能

得到较好效果时，需投加一些辅助药剂来提高处理效果，这种辅助药剂，称为助凝剂。助凝剂在混凝过程中所起的作用可以分为三类。

① 调节 pH 值。每种混凝剂都有其最佳使用 pH 值范围，当原水碱度不能满足最佳 pH 值要求时，需加入一些碱性药剂或酸性药剂，石灰和硫酸就是常用的碱性和酸性药剂。

② 氧化作用。使用硫酸亚铁做混凝剂时，有时要添加氧化剂，如氯气（Cl_2）。氯化还可使水中有机物氧化，更易于凝聚和过滤。

③ 提高絮凝物的粒径、密度和牢固性，从而提高絮凝物的沉降速度。这类药剂，属于无机化合物的有活性水玻璃、活性炭、膨润土等。在设备启动或原水浊度低时，有时投加膨润土，有利于提高混凝效果。属于有机化合物的，有早期曾用过的天然聚合物，如明胶，骨胶和藻酸钠等。目前则采用人工合成的有机高分子聚合物，如聚丙烯酰胺（PAM），它是一种非离子型的有机高分子絮凝剂，相对分子质量一般为 200 万～600 万。还有水解聚丙烯酰胺（HPAM），它是聚丙烯酰胺的部分水解体，属于阴离子型絮凝剂，分子链伸展情况比聚丙烯酰胺好，处理效果一般比未水解的好。属于此类絮凝剂的还有聚甲基丙烯酸钠等。属于阳离子型的有聚二烯丙基二甲基氯化铵、聚丙烯酰胺的蛋夫曼反应物等。

上述有机高分子絮凝剂，可与铝盐或铁盐联合使用，即作为助凝剂，此外也可以单独作为混凝剂使用。

69. 什么是机械搅拌澄清池？有何优缺点？

机械搅拌澄清池属于泥渣循环型澄清池。一般由钢筋混凝土构成。横断面为圆形，内部有搅拌装置及导流隔墙。池体主要由第一反应室、第二反应室和分离室三部分组成，并设置有相应的进出水系统、排泥系统、加药管、取样管等，如图 2-6 所示。

这种澄清池的工作特点是利用机械搅拌叶轮的提升作用来实现泥渣的循环和接触絮凝。加有混凝剂的原水，由进水管进入环形进水槽，在此原水与混凝剂混合均匀后，由槽底配水孔流入第一反应室，在此与分离室回流的泥渣混合，在叶片的搅拌下进行接触絮

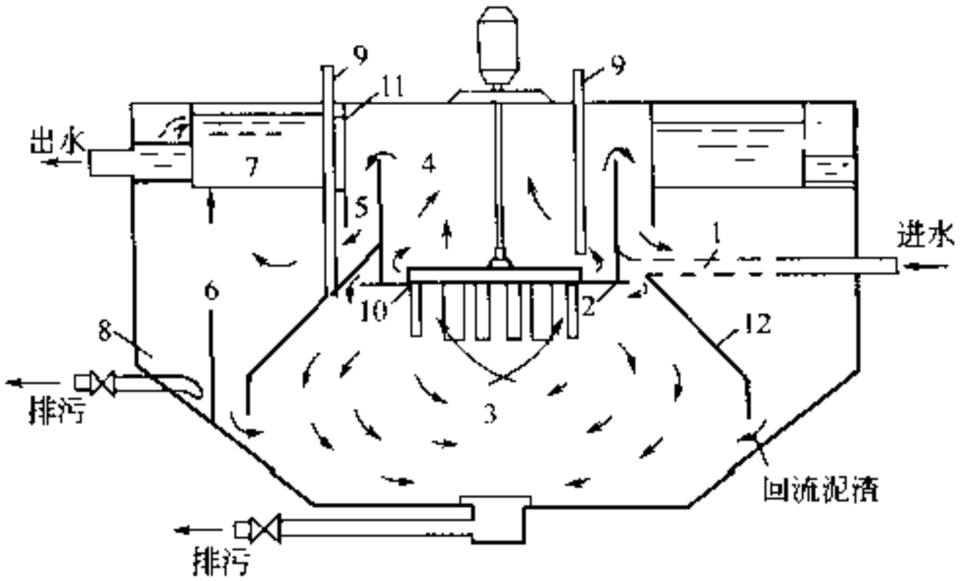


图 2-6　机械搅拌澄清池

1—进水管；2—环型进水槽；3—第一反应室；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—搅拌叶轮；11—导流板；12—伞形板

凝，混合后的水，由于叶轮的提升作用，从叶轮中心处进入，再向外沿辐射方向流出来，经叶轮与第二反应室底板间的缝隙流入第二反应室，在此继续反应以形成较大的絮粒，在第二反应室内设置有导流板，以消除因叶轮提升作用所造成的水流旋转，使水流平稳地通过导流室进入分离室沉淀分离，在此澄清水上升至清水区，最后通过集水槽送出。沉淀分离出的泥渣，大部分随回流再次进入第一反应室，重新与原水进行接触絮凝，过剩泥渣进入泥渣浓缩室，经浓缩后定期排出。

环形进水槽上设置有排气管，以排除进水中带入的空气。混凝剂一般加在进水管道中，助凝剂可加在第一反应室或第二反应室。

该澄清器的主要工艺参数如下。

① 清水区上升流速一般采用 0.8～1.1mm/s，处理低温低浊度水时，采用 0.7～1.0mm/s。

② 水在池中的总停留时间为 1.2～1.5h。第一反应室和第二反应室的停留时间为 20～30min。

③ 第二反应室的计算流量（包括回流），一般为进水量的 3～

5倍。

④ 第二反应室上升流速和导流室的下降流速为40～60mm/s。

⑤ 第二反应室高度大于1.8m。

⑥ 清水区高度为1.5～2.0m。

⑦ 环型出水槽壁上孔径为20～30mm，孔口流速为0.5～0.6m/s，集水槽中流速为0.4～0.6m/s。

⑧ 底部锥体坡角一般为45°。

⑨ 根据池子大小，设置1～3个泥渣浓缩斗（排泥斗），该斗容积为池子总容积的1%～4%。

⑩ 当进水悬浮物经常大于1000mg/L或池径≥24m时设机械刮泥机。

此种澄清池的优点是：澄清效率高，单位面积产水量较大；适应性较强，澄清效果稳定；当药剂选择适宜时，对低温低浊度水的处理有一定的适应性。它的缺点是：需要机械搅拌设备，维修较麻烦。

机械搅拌澄清池适用于进水悬浮物含量小于1000mg/L的原水，较短时间内亦不超过3000mg/L。水温波动幅度每小时不大于1℃。

70. 什么是水力循环澄清池？有何优缺点？

水力循环澄清池（亦称水力加速澄清池）也属于泥渣循环澄清池，一般为圆形，由钢筋混凝土构成，小型池子也有用钢板制造的。

水力循环澄清池主要由进水混合室（喷嘴、喉管）、第一反应室、第二反应室、分离室、排泥系统、出水系统等部分组成，如图2-7所示。

这种澄清池的工作原理与机械搅拌澄清池相似。只是泥渣循环的动力不是采用专用的搅拌机，而是靠进水本身的动能，所以池内没有转动部件。

带有一定压力的原水（投加了混凝剂）以高速通过喷射器喷嘴时，在喷嘴周围形成负压，从而将数倍于进水量的回流泥渣吸入喉

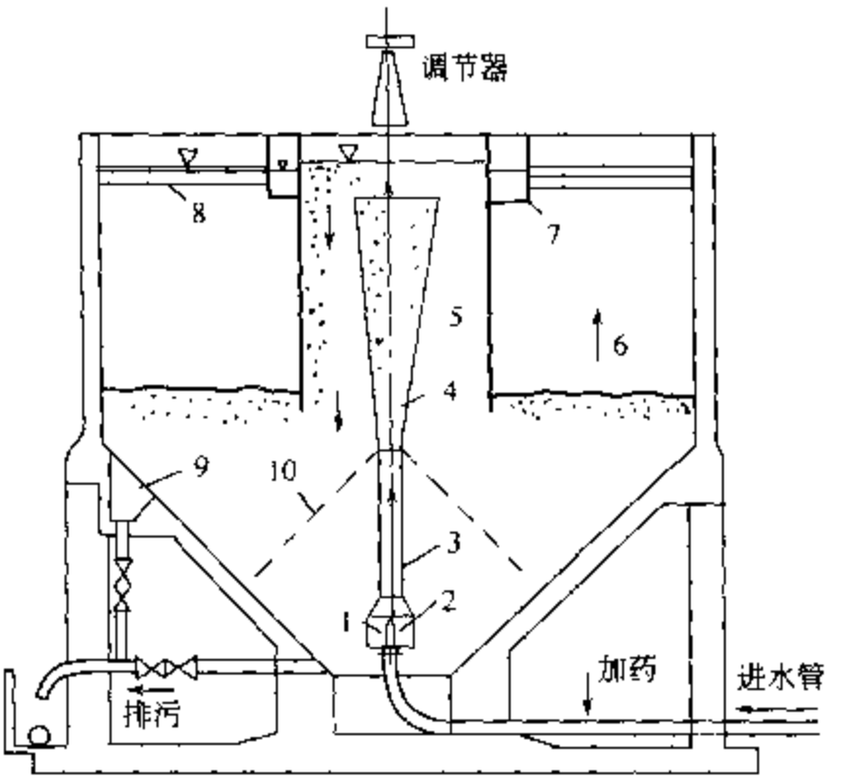


图 2-7　水力循环澄清池

1—混合室；2—喷嘴；3—喉管；4—第一反应室；5—第二反应室；6—分离室；7—环形集水槽；8—穿孔集水管；9—污泥斗；10—伞形罩

管，并与之充分混合。混合后的水进入第一反应室，进行初步接触絮凝后，进入第二反应室继续反应，以形成较大絮粒，然后进入分离室进行沉降分离，分离出的清水经上部集水系统收集后送出，从分离室沉下的泥渣绝大部分回流再循环，少部分泥渣进入浓缩室浓缩后排出池外或由池底排出池外。

泥渣回流量与原水浊度、泥渣浓度、喷嘴尺寸及喷嘴进水压力、喷嘴内水的流速、喉管的大小等因素有关。运行中可调节喷嘴与喉管下部喇叭口的间距来调整回流量，方法是利用池顶的升降机构使喉管和第一反应器一起上升或下降。另外，也可在检修时更换喷嘴。

此种池型的主要工艺参数如下：

① 清水区上升流速为 0.7～1.0mm/s，处理低温低浊度水时酌减；

② 水在池内总停留时间为 1.0～1.5h，第一反应室停留时间为 15～30s，第二反应室的停留时间为 80～100s（按循环总流量计）；

③ 喷嘴流速一般为 6～11m/s，水头损失为 2～5m；

④ 喉管流速为 2～3m/s，喉管内混合时间为 0.5～1.0s；

⑤ 喷嘴直径与喉管直径之比为 1∶3～1∶4，喷嘴口与喉管口的间距，一般为喷嘴直径的 1～2 倍；

⑥ 第一反应室出口流速 50～80mm/s，第一反应室的计算流量（包括回流量），一般为进水量的 2～4 倍；

⑦ 第二反应室出口流速 30～40mm/s，第二反应室有效高度 3.0m；

⑧ 池子斜壁与水平面夹角≥45°；

⑨ 池底直径一般为 1～1.5m，喷嘴口离池底距离＜0.6m；

⑩ 根据池子大小，设 1～3 个排泥斗；

⑪ 单台澄清池出力≥240m^3/h 时，在反应室下部设伞型罩，以避免第二反应室的出水短路和加强泥渣回流。

水力循环澄清池的优点是：无机械搅拌设备，结构简单，维护方便。它的缺点是：耗药量较大，对进水水质、水温的适应性不如机械搅拌澄清池。此种池型一般适用于中、小型水处理系统；要求进水温度变化幅度每小时小于 1℃；要求进水悬浮物含量小于 2000mg/L，短时间内允许达 5000mg/L。

71. 什么是脉冲澄清池？有何优缺点？

脉冲澄清池也是一种泥渣悬浮型澄清池。这种澄清池利用脉冲配水方法，自动调节悬浮层泥渣浓度分布，按一定周期充水和放水，使悬浮泥渣交替膨胀和收缩，增加原水悬浮颗粒与泥渣的接触机会，从而提高澄清效果。

脉冲澄清池，按脉冲发生器工作原理不同，可分为真空式、虹吸式、浮筒切门式等。目前多采用真空式和虹吸式。图 2-8 是一种真空式脉冲澄清池。它的工作原理如下：加有混凝剂的原水由进水管进入落水井，由于原水不断进入及真空泵不断抽气，井内水位不断上升，这期间称为充水期。当井内水位达到最高水位时，继电器自动打开空气阀，空气进入使真空破坏，此时水从落水井急剧下降，向澄清池底部注水，此期间称为放水期。当水位下降到最低水位时，继电器自动关闭空气阀，真空泵重新启动，再次使水进入落

水井，水位又重新上升，如此进行周期性的脉冲工作。

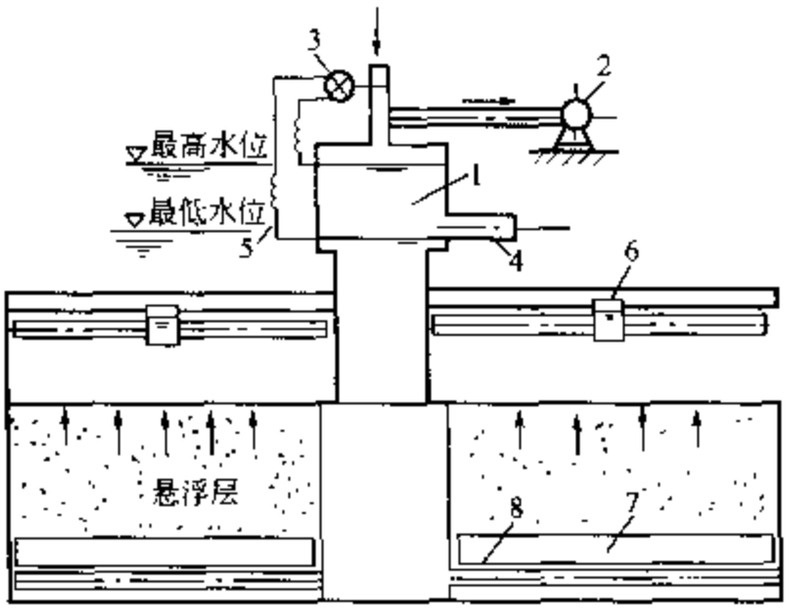


图 2-8　真空式脉冲澄清池

1—落水井；2—真空泵；3—空气阀开关；4—进水管；
5—水位电极；6—集水槽；7—稳流挡板；8—配水管

从落水井下降的水进入配水系统，从配水支管的小孔中喷出，碰到挡板后，水流将产生涡流，这将促使药剂和水的混合和反应。然后水流从两块挡板的缝隙中向上流，使泥渣层上浮、膨胀，并在此进行接触絮凝。通过泥渣的清水上升，经集水管和集水槽后流出。多余的泥渣在膨胀时溢流入泥渣浓缩室，经浓缩后排出。

真空式脉冲澄清池的主要工艺参数如下：

① 清水区的上升流速　一般为 0.8～1.2mm/s；

② 水在澄清池中的总停留时间　一般为 60～70min，其中配水区的停留时间为 6～12min，泥渣悬浮层的停留时间在 20min 以上；

③ 池体总高度　清水区高度 1.5～2.0m，泥渣悬浮层高度 1.5～2.0m，配水区高度 1.0m，保护高度 0.3m；

④ 落水井充水时间(t_1)　一般为 30～36s，落水井的放水时间(t_2)　一般为 10～12s，充放比$\left(\frac{t_1}{t_2}\right)$一般取(3:1)～(4:1)；

⑤ 配水管之间的间距　一般取 0.4～1.0m，穿孔管上小孔直径应大于 20mm，开孔角度均为向下 45°，两侧交叉开孔。

脉冲澄清池的优点是：混合充分，布水较均匀；池深较浅，便于布置。它的缺点是：真空式虹吸装置需一套真空设备，较复杂；对进水水质和水量的变化适应性差；操作管理要求高。该池适用于悬浮物小于 3000mg/L 的原水，进水温度变化幅度每小时小于 1℃；不适用处理低浊度水。

72. 什么是悬浮澄清池？有何优缺点？

悬浮澄清池的型式很多，现介绍一种常用的 ЦНИИ 型悬浮澄清池，此种澄清池在我国的应用已有 40 多年的历史，实践表明，此设备运行比较稳定，它可单独进行混凝澄清处理，也可同时进行石灰沉淀软化和混凝澄清处理。

ЦНИИ 型澄清结构如图 2-9 所示。

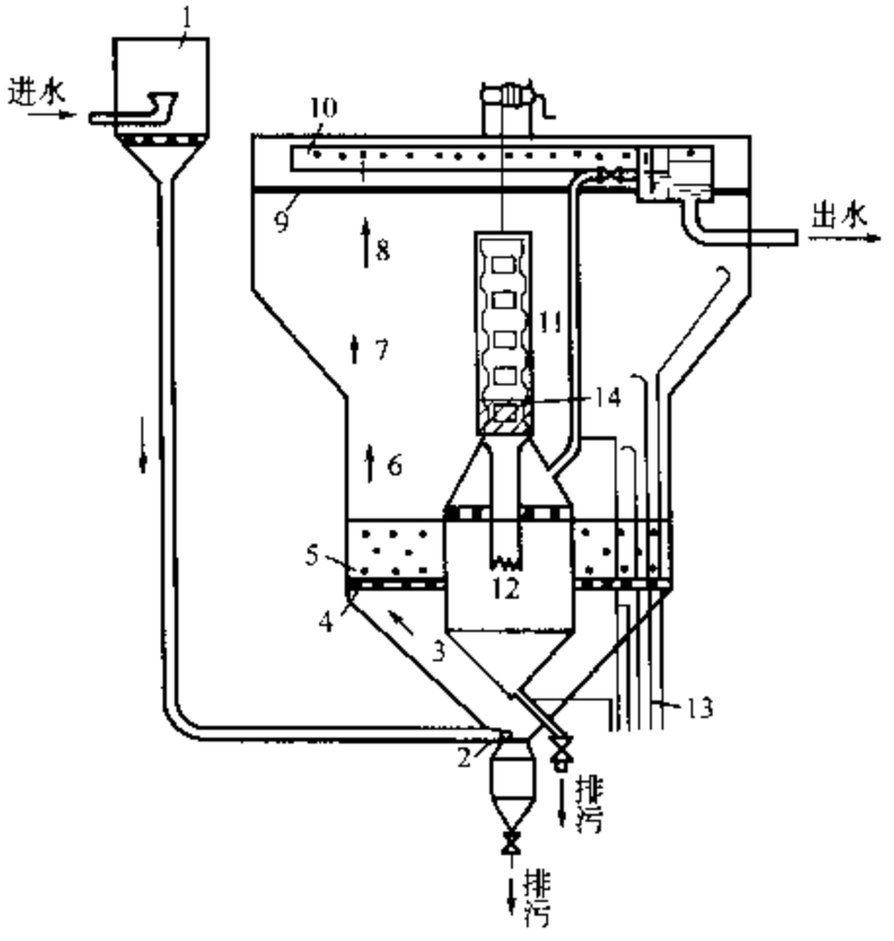


图 2-9　ЦНИИ 型悬浮澄清池

1—空气分离器；2—喷嘴；3—混合区；4—水平隔板；5—垂直隔板；6—反应区；7—过渡区；8—清水区；9—水槽；10—集水槽；11—排泥系统；12—泥渣浓缩器；13—采样管；14—可动罩子

原水经过空气分离器除去所夹带的空气，然后经喷嘴切线进入澄清池锥体混合区，借助水的旋转所产生的速度梯度，达到与混凝剂混合并使胶体脱稳的目的。然后水流通过隔板（消除旋转水流）进入反应区，和悬浮泥渣接触反应，再通过截面不断扩大的过渡区，在此使泥渣和水得到分离，清水上升到清水区经集水槽送出。过剩泥渣从排泥窗口进入泥渣浓缩器浓缩后定期排出。用升降泥渣窗口高度来调整悬浮层的厚度。

ЦНИИ悬浮澄清池的主要工艺参数如下：

① 清水区上升流速　用于石灰处理时为1.25～1.5mm/s，用于混凝澄清处理时为0.7～1.0mm/s；

② 总停留时间　用于石灰处理时为1.25～1.5h，用于混凝澄清处理时为2.0～2.5h；

③ 悬浮泥渣层高度　2～3m；

④ 进水喷嘴流速　加药后的进水流速约为2m/s，当与药剂分别进入时约为3m/s；

⑤ 过渡区高度　1～2m，坡度为30°；

⑥ 清水区高度　1.5～2.0m。

ЦНИИ悬浮澄清池的优点是：运行较稳定，结构较简单。缺点是设备很高（约15m），一方面需要配备相应高度的房屋建筑，另一方面运行管理也不方便，此外基建投资也较大，需要设气水分离器。

此种澄清池适用于处理水量不大的场合，一般出力为50～200m^3/h。要求进水悬浮物小于3000mg/L，流量变化每小时小于10%，水温变化幅度每小时小于1℃。

73. 影响澄清池性能的主要因素有哪些？

影响澄清池性能的主要因素如下。

(1) 清水区上升流速

它是一个非常重要的设计参数，我国1986年以前规定的清水区上升流速值为1.0～1.4mm/s，实践表明，此值偏高，以后将此值修订为0.7～1.1mm/s，对处理低温低浊度水时还可酌减。

(2) 速度梯度(G值)

通常是指澄清池混合区和接触絮凝区的搅拌强度。合适的 G 值应能使水中脱稳颗粒和絮凝物充分接触，又不会使絮凝物破碎。在澄清池的设计中，混合区采用的平均速度梯度为 $100s^{-1}$ 左右，进入接触絮凝区后逐渐减小到 $20s^{-1}$ 左右。

(3) 停留时间(T 值)

水在混合区的停留时间为 1～2min，只要速度梯度合适，此时间对于胶体颗粒的脱稳是足够的。在接触絮凝区，需要15～30min的停留时间。在澄清区，为了完成水和絮凝物的分离，一般需要30～60min。则澄清池的总停留时间为 1.0～1.5h。

(4) 原水水质

原水的浊度、有机物含量、pH 值等对混凝效果均有较大影响。当原水浊度小于 50FTU 时，浊度越低越难处理。当原水浊度小于 20FTU 时，为了保证混凝效果，需要加入适量黏土或加入助凝剂。原水浊度过高（如大于 3000mg/L），则因为排渣频繁而影响澄清池的出力和稳定性，所以高浊度水最好先经预沉淀处理。原水有机物含量越高，混凝处理越不易进行。

(5) 水温

低温对混凝是不利的。对原水进行加温是改善低浊度水混凝效果的一种常用方法，加温时必须保持水温的稳定，经验表明，对于各种类型的澄清池，每小时水温的波动值不宜大于 1℃。

(6) 药剂的投加量

原水的浊度、悬浮物和有机物越高，要求药耗越高。用混凝的方法除去水中有机物比除去悬浮物困难得多，因而需投加更多混凝剂。某些澄清池，如水力循环澄清池，由于其絮凝反应时间较短，在相同水质条件下，药耗高于其他池型。

(7) 运行条件

运行时如突然提高出力，且幅度大于 20% 设计出力，就可能使悬浮泥渣上浮（翻池），影响出水水质。此外，如水温突然升高，且幅度大于 1℃，也可能引起翻池。

澄清池在运行过程中，如水中带气、加药量未及时因水质变化

而调整、排渣不当等，都会给混凝处理带来不利影响。某些气候条件，如大风、烈日暴晒均可影响澄清池的稳定运行。

74. 提高混凝效果的方法有哪些?

提高混凝效果的方法，可以分为两大类，即化学方法和物理方法。

(1) 化学方法

化学方法是向水中加入添加剂，以改善混凝过程，提高混凝处理效果，具体方法如下。

① 投加碱和酸　对于碱度不高的中、低浊度水，可投加碱[$Ca(OH)_2$、$NaHCO_3$、NaOH 等]。对于高浊度水或碱度较高的高、中等有机物水，可投加酸（H_2SO_4、H_2CO_3 等）。用以改变水中胶体的电荷，改变混凝剂水解产物的结构并改善其吸附杂质的性质；降低机械杂质的分子电荷，从溶解胶体中转移物质。

② 投加助凝剂　此措施适用于各种浊度和中等有机物含量的天然水或污水。此措施可提高细小矾花的有效碰撞率，加速混凝过程。此外，由于聚合物的吸附架桥作用，增加了矾花的密度和强度，有利于矾花的沉降。

③ 投加膨润土及活性炭粉　此措施适用于低温、低浊度水和受有机物污染较严重的地表水。此措施可以加速矾花的形成和沉降，提高对有机物的去除率。

④ 向水中投加氧化剂（如氯、臭氧、高锰酸钾等）　此措施适用于微生物和有机物含量较高的水。它可以破坏亲水性的有机物和稳定的分散杂质。

(2) 物理方法

物理方法是改善混凝过程的物理条件，从而提高混凝处理效果，其具体方法如下。

① 将水温调整到 25～30℃　此措施可创造矾花形成的最佳温度条件，增加矾花的粒度和强度，适应于低温水。

② 在澄清池的分离区或清水区加装斜板或斜管　此措施可以缩短矾花的沉降距离，提高沉降效率，降低处理水的浊度。此措施

适用于各种水。

③ 预先对原水进行曝气吹脱处理　此措施可以去除水中挥发性有机物和溶解、分散气体，防止澄清池水面出现泡沫和矾花上浮，提高澄清池出水质量。此措施适用于含有较多挥发性有机物，受有机物污染较严重的天然水和某些污水。

④ 在矾花形成的开始阶段用空气进行搅拌　此措施可强化矾花形成，氧化有机化合物和二价铁盐，防止矾花上浮。此措施适用于各种水。

第二节　水的过滤处理

75．为什么水要进行过滤处理？

在锅炉补给水处理时，水经澄清处理后，水的浊度一般为10～20mg/L，这样的水不能直接送入后续离子交换设备，因为它会污堵交换剂层，妨害离子交换设备的正常工作。水中悬浮物对下向流运行的离子交换器的危害，是在离子交换树脂内有可能形成泥饼，从而造成树脂结块，造成水流分布不均匀，影响出水水质。由子在反洗时，难以冲散泥饼，被冲成块状的泥饼会沉入树脂层底部，这不仅会增加交换器的水流阻力，而且泥沙会被水流带走，污堵后级离子交换器。对上向流的浮床离子交换器，则会直接污堵树脂层，造成水流阻力急剧增大，以致无法运行。因此，对流离子交换设备要求进水浊度降至 2mg/L 以下。进一步降低水中浊度的常用方法就是过滤处理。

在锅炉补给水处理系统中，水经澄清处理后，水中悬浮物含量不多，但处理水量较大，因此一般采用粒状滤料过滤法处理。最常见的粒状滤料是砂子，将水通过砂层过滤，就可将水中的悬浮物截留下来。采用此法的另一理由，是此法设备比较简单，且当滤层被污堵后，易于用反洗的方法（包括压缩空气擦洗）恢复其过滤能力。

近年来，发现源水为井水时，运行一定时间后，在离子交换器的底部会沉淀出一定高度的砂层。为此，不论是地表水，还是地下水，锅炉水处理系统中都要设过滤设备。

76. 水的过滤原理是什么?

过滤原理认为，过滤过程中有两种作用，一种是机械筛分作用，另一种是吸附凝聚作用。在19世纪，过滤器中放置的砂粒很细，过滤速度很慢，约为0.1～0.3m/h（按空塔截面积计），这种过滤器称为慢速过滤器。慢速过滤器是利用砂层表面形成的一层泥饼来进行过滤的，也就是说，水中的悬浮物是被滤层中微小的孔眼所截留。这个时期，人们认为过滤作用是一种机械筛分作用。

目前使用的砂过滤器，所用砂粒粒径比慢速过滤器大，它不是依靠滤层表面形成的泥饼起作用。滤速也比较高，一般都大于5m/h,常达到8～12m/h，这种过滤器称为快速过滤器。这种过滤器甚至可以除去小于过滤介质间隙孔径的颗粒，所以不能仅用机械筛分原理来解释。在快速过滤器中，机械筛分作用主要发生在滤料层的表面，这是因为反洗滤层时，大颗粒滤料在下部，小颗粒滤料在上部，上层滤料形成的间隙小，易于将悬浮物截留下来。

快速过滤器中的吸附凝聚作用，可以这样来理解，因为滤料层中的砂粒排列得比澄清池中悬浮泥渣的颗粒更紧密，所以那些从澄清池中被带出的微粒，在流经滤料层中弯弯曲曲的孔道时，有更多的机会和原来截留的泥渣碰撞，起到更有效的吸附作用。悬浮杂质在滤料表面的吸附，其机理可以细分为以下作用：静电作用（若滤料表面带有负电荷，而水中残留絮凝物带有正电荷时，则因静电引力被吸附在滤料表面）、范德华力作用（杂质颗粒借助分子间的万有引力吸附在滤料表面）、水合作用（杂质颗粒和滤料表面之间通过水分子的氢键作用使杂质颗粒吸附在滤料表面）、互相吸附作用[已吸附在滤料表面上的杂质颗粒与未吸附的杂质颗粒，因水中的聚合电解质（或）金属离子的水解产物的架桥作用而互相吸附]。

77. 快速过滤的工艺型式有哪些?

快速过滤的工艺型式，按水流方向分为下向流、上向流和双向流。下向流运行时水自上而下通过滤层，清洗时冲洗水向上通过滤层，是最常见的工艺型式。其优点是设备结构简单，运行管理方便，缺点是在单层滤料时过滤周期较短，滤层的截污能力未能充分

利用。上向流运行时水自下而上通过滤层，清洗时水和空气也是自下而上，运行时水先通过较粗的滤料，因而阻力小，运行周期长，滤层截污能力高。缺点是运行流速必须控制在滤层膨胀流速以下，并要求滤速稳定，因而运行管理要求严格。双向流（即双流）运行时同时采用向上和向下的过滤方式，过滤水从滤层中部引出，反洗时，冲洗水和空气自下而上。按构成滤床的滤料品种数目，可分为单层滤料、双层滤料和三层滤料滤池。采用不同材质的滤料组成双层或三层滤料层，密度较小的滤料在上层，密度较大的滤料在下层，双层滤料一般采用无烟煤和石英砂，三层滤料一般采用无烟煤、石英砂和磁铁矿砂或石榴石，反洗时因滤料密度不同而自动分层。它具有截污能力大、过滤周期长、出水水质好，可以采用较高滤速等优点。按进水水质可分为直接过滤、混凝澄清过滤、接触凝聚过滤。直接过滤原水不经混凝澄清而直接通过滤池（器），它只能除去水中较粗的悬浮杂质，对于胶体状态的杂质去除能力低，适用于原水浊度低、对胶体杂质的去除要求不高的情况；混凝澄清过滤适用于各种水源；原水在进入滤池前，向原水管道中投加混凝剂，加药后的原水在反应器中反应 5～15min，然后进入过滤设备过滤，这种没有混凝澄清设备的凝聚称为接触凝聚或直流凝聚。它适用于常年原水浊度小于 50mg/L 的水源和去除地下水中的胶体硅。按滤池阀门个数可分为双阀滤池、单阀滤池和无阀滤池等。

78. 影响过滤的主要因素有哪些？

影响过滤的主要因素有以下几点。

（1）滤料的粒径和滤层的高度

在过滤设备的运行中，悬浮颗粒穿透滤层的深度，主要取决于滤料的粒径，在同样的运行工况下，粒径越大，穿透滤层的深度也越大，滤层的截污能力也越大，也利于延长过滤周期。增加滤层的高度，同样有利于增大滤层的截污能力。但是应当指出的是，截污能力越大，反洗的困难也同样增大。

（2）滤料的形状和滤层的空隙率

滤料的形状会影响滤料的表面积，滤料的表面积越大，滤层的

截污能力也越大，过滤效率也越高。如采用多棱角的破碎粒滤料，由于其表面积较大，因而可提高滤层的过滤效率。一般说，滤料的表面积与滤层的空隙率成反比，孔隙大，滤层的截污能力大，但过滤效率较低。

(3) 过滤流速

一般所指的滤速，是在无滤料时水通过空过滤设备的速度，也称为“空塔速度”。

过滤设备的滤速不宜过慢或过快。滤速慢意味着单位过滤面积的出力小，因此为了达到一定的出力，必须增大过滤面积，这样将大大增加投资。滤速太快会使出水水质下降，而且因水头损失较大，而使过滤周期缩短。

在过滤经过混凝澄清处理的水时，滤速一般取 8～12m/h。

(4) 进水的前处理方式

滤层的截污能力（又称泥渣容量），是指单位滤层表面或单位滤料体积所能除去悬浮物的重量，可用每平方米过滤截面能除去泥渣的千克数(kg/m^2)，或每立方米滤料能除去泥渣的千克数(kg/m^3)表示。滤层的截污能力与进水所经过的处理方式有关。例如，当滤料的粒径为0.5～1.0mm时，对于未经混凝处理的水，其截污能力为0.5～1.0kg/m^2；对于经石灰处理的水为1.5～2.0kg/m^2；对于经混凝处理的水为2.5～3.0kg/m^2。

(5) 水流的均匀性

过滤设备在过滤或反洗过程中，要求沿过滤截面水流分布均匀，否则就会造成偏流，影响过滤和反洗效果。在过滤设备中，对水流均匀性影响最大的是配水系统，为了使水流均匀，一般都采用大阻力配水系统。

79. 滤料的种类和质量标准是什么?

用做滤料的物质，必须具备以下条件：化学稳定性好，在过滤过程中极少发生溶解现象，不影响出水水质；机械强度好，使用中不碎裂；外形接近于球状，表面粗糙面有棱角；粒度适当；价格低廉，便于取材。常用的滤料有石英砂、无烟煤、大

理石、磁铁矿砂等。滤料的选择原则是：在确保滤料化学稳定性的前提下，尽量选择机械强度好、介质真密度大、粒度适中、孔隙率大的物质做滤料。根据原水水质的选择原则为：对中性和酸性水，一般选用石英砂；对碱性水，可选用无烟煤；对石灰处理水，为了提高出水的安定性，可选用大理石或半煅烧白云石。

我国和日本、美国的滤料质量标准，可参见表2-7。

表2-7　几个国家的滤料标准

滤料种类和项目名称		中　国	美　国	日　本
石英砂滤料	含泥量/%	不大于1	小于200号筛的颗粒不大于20	洗净浊度表示在30度以下
	密度/(g/cm³)	不小于2.55	不小于2.5	2.55~2.65
	机械强度/%	磨损率+破碎率不大于1.5		磨损率不大于3
	灼烧减量/%	不大于0.7	以有机质表示不深于标准色	不大于0.7
	盐酸可溶率/%	不大于3.5	不大于5	不大于3.5
无烟煤滤料	含泥量/%	不大于4.0	不含可见粘土、页岩	
	密度/(g/cm³)	不大于1.6，不小于1.4		
	机械强度/%	磨损率+破碎率不大于3	以莫氏硬度表示不小于2.7度	
	盐酸可溶率/%	不大于3.5	不大于5	不大于3.5
	密度大于1.8g/cm³的物质/%	不大于8		
磁铁矿滤料	密度/(g/cm³)	不小于4.5		
	含泥量/%	不大于2.5		

现将滤料的特性指标及其含义分述如下。

(1) 化学稳定性

盐酸可溶率是指在1:1盐酸中滤料溶出物的质量百分数。此值表示在酸性条件下滤料的化学稳定性。

对锅炉补给水的处理，最好是用中性、酸性和碱性水溶液浸泡各种滤料，以观察此水溶液被污染的情况，表2-8所示为某些滤料的实验数据。

表 2-8　多种滤料在不同介质中稳定性的比较

滤料名称	中　性			酸　性			碱　性		
	TDS mg/L	COD_{Mn} mg/LO_2	SiO_2 mg/L	TDS mg/L	COD_{Mn} mg/L	SiO_2 mg/L	TDS mg/L	COD_{Mn} mg/LO_2	SiO_2 mg/L
石英砂	2～4	1～2	1～3	4	2	0	10～16	2～3	5.7～8
大理石	13	4	—	—	—	—	6	1	—
无烟煤	6	6	1	4	3	0	10	8	2
半煅烧白云石	10	2	2	—	—	10	4	1	—

注：试验条件为温度 19℃，中性溶液是 NaCl(500mg/L)溶液，pH 值为 6.7；酸性溶液用 HCl 配成，pH 值为 2.1；碱性溶液用 NaOH 配成，pH 值为 11.8。浸泡 24h，每 4h 摇动一次。

经上述试验，如 TDS（溶解固体物）的增加量不大于20mg/L，COD_{Mn}（耗氧量）增加量不大于 10mg/L，SiO_2 增加量不大于 10mg/L，则滤料认为是合格的。

(2) 机械强度

衡量滤料机械强度的指标有两个，一是磨损率（反洗时颗粒与颗粒相互摩擦所造成的滤料磨损百分数），二是破碎率（由于颗粒破裂所引起的破碎百分数）。测定方法为：取 100g 粒径在 0.5～1.0mm 之间的滤料样品，置于装有 150mL 水的瓶内，在试验室的振荡装置上振荡 24h，再进行筛分。通过 0.25mm 筛孔的滤料质量为破碎率；0.25～0.5mm 之间的滤料质量为磨损率。

(3) 粒径

不同的过滤工艺对滤料的粒径有不同的要求，使用时应根据具体情况，选择合适的粒径。粒径的选择不宜过大或过小。滤料粒径过大时，细小的悬浮物会穿透过滤层，使出水浊度增加，而且在反洗时不能使滤层充分松动，造成反洗不彻底，沉积物和滤料容易结块，严重时，影响水流的均匀性，导致出水水质恶化和周期制水量降低；粒径过小，则水流阻力大，滤层中水头损失增加很快，从而缩短过滤周期，增加反洗水消耗量。

常用的粒径表示方法，是用滤料粒径的范围来表示，如用石英砂为滤料时，其粒径（d）为 0.5～1.2mm，即 $d_{max}=1.2$，$d_{min}=$

0.5。对于单层滤料过滤设备，使用石英砂或无烟煤作滤料时，粒径可采用0.5～1.2mm。当使用双层滤料时，石英砂粒径为0.5～1.2mm，无烟煤粒径为0.8～1.6mm。

粒径的表示方法还可以用平均粒径 d_{50} 和有效粒径 d_{10}。平均粒径是指50%滤料能通过的筛孔孔径（以mm表示）；有效粒径 d_{10} 表示10%能通过的筛孔孔径。

（4）不均匀系数

不均匀系数常用 K_{80} 表示，意为80%（按质量计）滤料能通过的筛孔孔径（d_{80}）与10%滤料能通过的筛孔孔径（d_{10}）之比，即

$$K_{80}=\frac{d_{80}}{d_{10}}$$

滤料颗粒不均匀，会产生两种不良后果，一是过滤情况恶化，因为颗粒大小不均匀意味着有细小的颗粒，反洗后这些细小的颗粒集中在滤层表面，结果，污物堆积在滤层表面，使水头损失急剧增加，过滤周期缩短。二是使反洗操作控制困难，因为反洗强度过大会带出小颗粒，反洗强度太小，又不能松动下部的滤层。

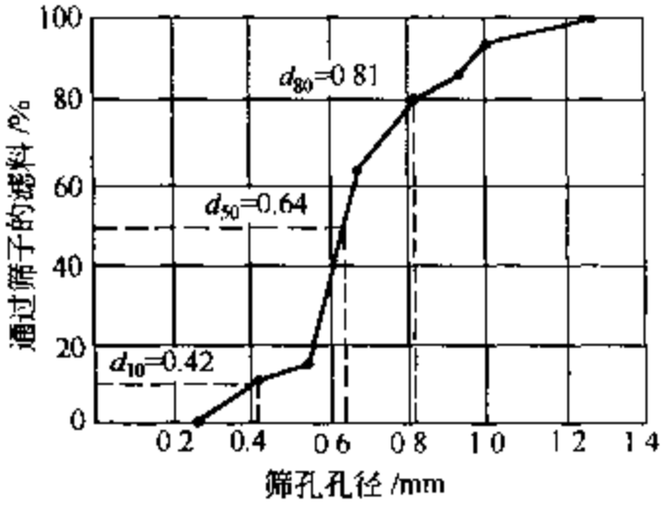


图2-10　滤料的筛分曲线

滤料的不均匀系数应不大于2。

滤料的粒径和不均匀系数，可以用筛分分析求得，试验结果绘制成曲线，如图2-10所示。

（5）孔隙率

指一定体积滤料中的间隙体积占其堆积总体积的百分数。其测定方法是：取一定滤料，在105℃烘干至恒重，用比重瓶测出重度（γ），然后放入过滤筒中，用清水过滤一段时间后，测量滤层高度（L）和过滤筒直径（ϕ），按下式求出滤

料层孔隙率。

$$f_K = 1 - \frac{4m}{\pi\phi^2 L\gamma}$$

式中 f_K——滤料层孔隙率，%；

m——滤料重量，g；

ϕ——过滤筒直径，cm；

L——滤层高度，cm；

γ——滤料重度，g/cm^3。

滤层的孔隙率与滤料颗粒形状、粗细程度、堆积时的松密程度等有关。颗粒越带棱角，越偏离球形，则孔隙率越大，粒径越均匀，孔隙率越大，粒径不均匀，因小颗粒可嵌入大颗粒之间的孔隙中，孔隙率减小。一般，石英砂的孔隙率在0.38～0.43之间，无烟煤的孔隙率在0.55左右，石榴石的空隙率在0.45～0.56之间。

过大的孔隙率，悬浮杂质易穿透；过小的孔隙率，则储泥空间小，过滤周期短，水流阻力大。

(6) 含泥量

指滤料中粒径小于0.08mm颗粒的质量百分数。

(7) 密度

指单位体积滤料颗粒（不包括颗粒间的间隙）的质量，以g/cm^{3}为单位。

80. 什么是虹吸滤池？

虹吸滤池一般是由6～8个单元滤池组成的整体，单元滤池之间相互连锁运行。它由钢筋混凝土构成，滤池平面形状为圆形、矩形或多边形，但以矩形为多。

虹吸滤池又称自助式冲洗滤池，其特点是：利用二根虹吸管——进水虹吸管和排水虹吸管代替进水阀和排水阀，依靠滤池滤出水自身的水头和水量进行反冲洗。

图2-11是一座圆形虹吸滤池的剖面图。图的右半部箭头表示过滤时的情况。进水由进水槽1流入环形配水槽2，再经过进水虹吸管3流入每个单元滤池的进水槽4，水流溢过进水堰5（调节单

元滤池的进水量）后，通过布水管 6 流入滤池，浑水在重力的作用下，依次通过滤料层 7、配水系统 8、环形集水槽 9、出水管 10、出水井 11，最后经过出水堰 12 和清水管 13 流向清水池。

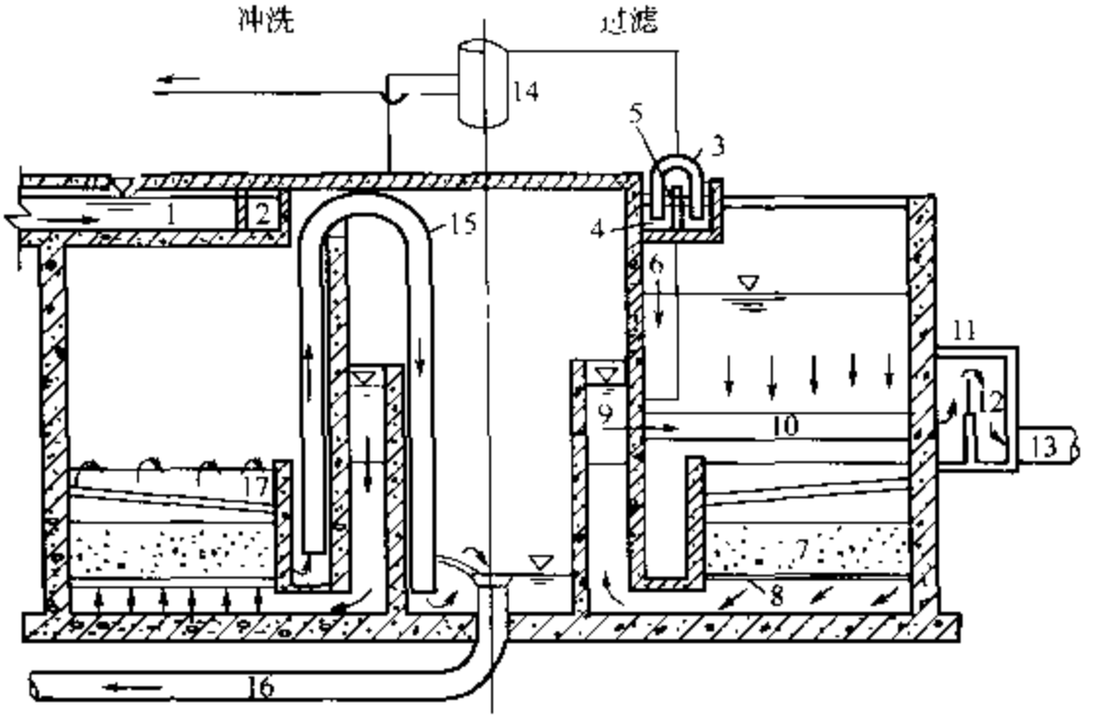


图 2-11　虹吸滤池

1—进水槽；2—配水槽；3—进水虹吸管；4—单元滤池进水槽；5—进水堰；6—布水管；7—滤料层；8—配水系统；9—集水槽；10—出水管；11—出水井；12—出水堰；13—清水管；14—真空系统；15—冲洗虹吸管；16—冲洗排管；17—冲洗排水槽

图 2-11 的左半部的箭头表示滤池冲洗情况。随着滤层水头损失的不断增加，滤池内的水位不断上升，当某个单元滤池内的水位上升到规定高度时，表明这一单元滤池需要反冲洗。规定的最高水位与出水堰溢流水位差即为终期水头损失，一般采用 14.7～19.6kPa。

反冲洗时，首先破坏进水虹吸管 3 的真空，停止进水。当池内水位下降不明显时，利用真空系统 14 抽出冲洗虹吸管 15 中的空气，形成虹吸，将池内存水吸至池中心下部并由冲洗排水管 16 排出。当集水槽 9 的水位与池内水位达到一定差值时（集水槽 9 与冲洗排水槽 17 的槽顶的高差称冲洗水头，一般为 9.8～11.76kPa），

反洗正式开始，此时其他单元滤池的出水经集水槽 9 供给冲洗水。冲洗时间 5～6min。滤料冲洗干净后，破坏冲洗虹吸管 15 的真空，冲洗停止，启动进水虹吸管 3 进水，滤池进入下一周期的运行。

虹吸滤池的主要工艺参数如下：

① 滤料　一般采用石英砂为滤料，粒径为 0.5～1.2mm，不均匀系数(K_{80})<2，滤层厚度≥700mm；

② 过滤速度　设计时一般采用 10m/h；

③ 过滤周期　当进水浊度小于 10FTU 时，周期时间大于 10h；

④ 冲洗强度　12～15L/(s·m^2)。

虹吸滤池的优点是：不用大型阀门；不需要专门冲洗设备；易于自动化操作。它的缺点是：构筑物较复杂，池深较大；变水头等速过滤，出水水质不如降速过滤。它的适用条件为进水浊度小于 10FTU，单池面积不大于 25m^2。

81. 什么是重力式无阀滤池？

无阀滤池以无阀门而得名。其特点是过滤和反冲洗过程自动地周而复始进行。

重力式无阀滤池的平面形状为方形和圆形。方形池一般为钢筋混凝土结构，通常由两座并联建造，圆形池一般为钢板结构。重力式无阀滤池的基本结构如图 2-12 所示。

运行时进水经进水管 2 进入滤层上部，自上而下通过滤层，清水经底部配水装置和连通管 10 进入上部冲洗水箱 11，水箱充满后经出水管 12 送入清水池。

运行中滤层不断截留悬浮物，阻力不断增大，虹吸上升管内的水位不断上升。当水位上升至虹吸辅助管 13 时，水从该管跌落，通过抽气管 14 抽走虹吸下降管 15 中的空气，当真空度达到一定程度时，即形成虹吸，这时冲洗水箱 11 中的水经过连通管 10 对滤层进行冲洗。当水箱中的水位下降到虹吸破坏管 18 的下口时，虹吸被破坏，冲洗结束，滤池进入下一周期的运行，如此周而复始地进行。

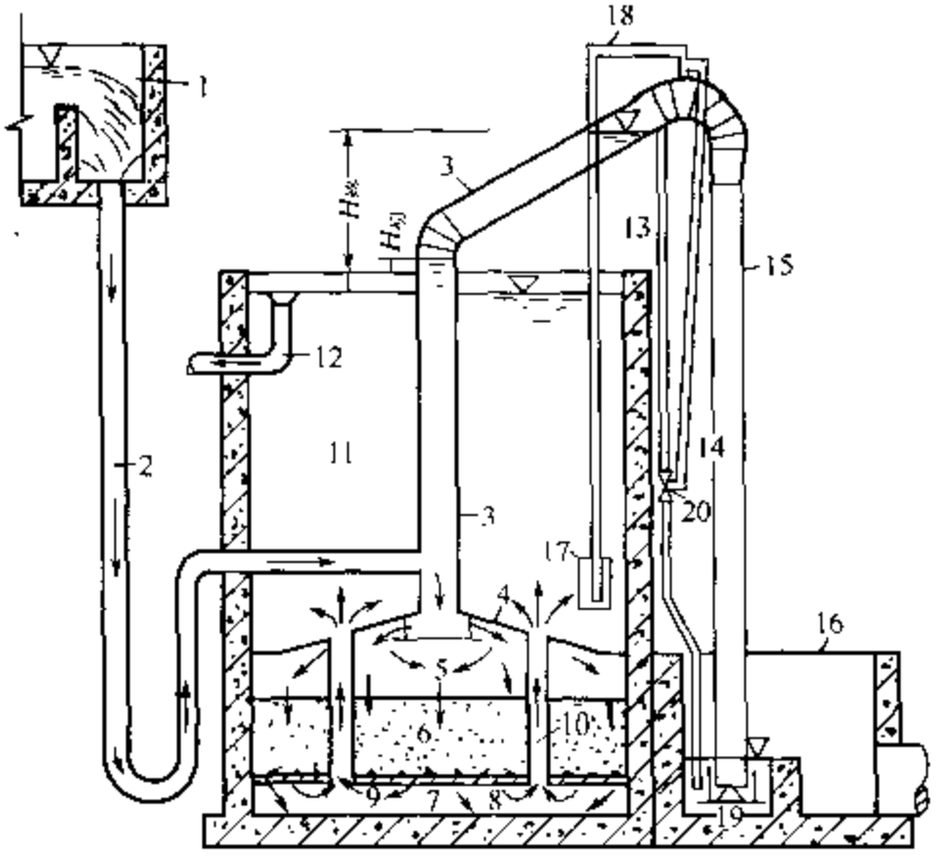


图 2-12　重力式无阀滤池

1—进水配水槽；2- 进水管；3 -虹吸上升管；4—顶盖；
5—配水挡板；6 -滤层；7　滤头；8 -垫板；9—集水空间；
10—连通管；11—冲洗水箱；12—出水管；13—虹吸辅助管；
14—抽气管；15—虹吸下降管；16—排水井；17—虹吸破坏斗；
18—虹吸破坏管；19—锥形挡板；20—水射器

重力式无阀滤池的主要工艺参数如下：

① 滤料　滤料及滤层规格同虹吸滤池；

② 过滤速度　设计时一般采用 10m/h；

③ 过滤周期　由水位自动控制，当进水浊度小于 10FTU 时，周期运行时间大于 10h；

④ 反冲洗强度　12～15L/(s·m^2)；

⑤ 反冲洗时间　4～5min。

重力式无阀滤池的优点是：不需要设阀门；自动冲洗，运行管理方便；可成套定型制作。它的缺点是：清砂不便；运行和反洗时看不到滤层情况；变水头等速过滤，出水水质不如降速过滤。

无阀滤池多用于中、小型给水工程，单池面积一般不大于$16m^2$。

82. 什么是变孔隙滤池？

变孔隙滤池的主要特点是其滤料层由不同粒径的滤料按一定比例混合而成，较粗的滤料所占比例较大。每次反洗后用压缩空气将滤料混合均匀，使较细的滤料均匀地填充在较粗滤料的孔隙之中，从而避免了因水力筛分作用造成的细滤料集中在滤层表面的表面薄膜过滤现象，同时减小了滤层的平均孔隙率，因此允许采用较高的过滤速度，且过滤周期较长。

从英国引进的变孔隙滤池如图 2-13 所示。从图中可看出，变

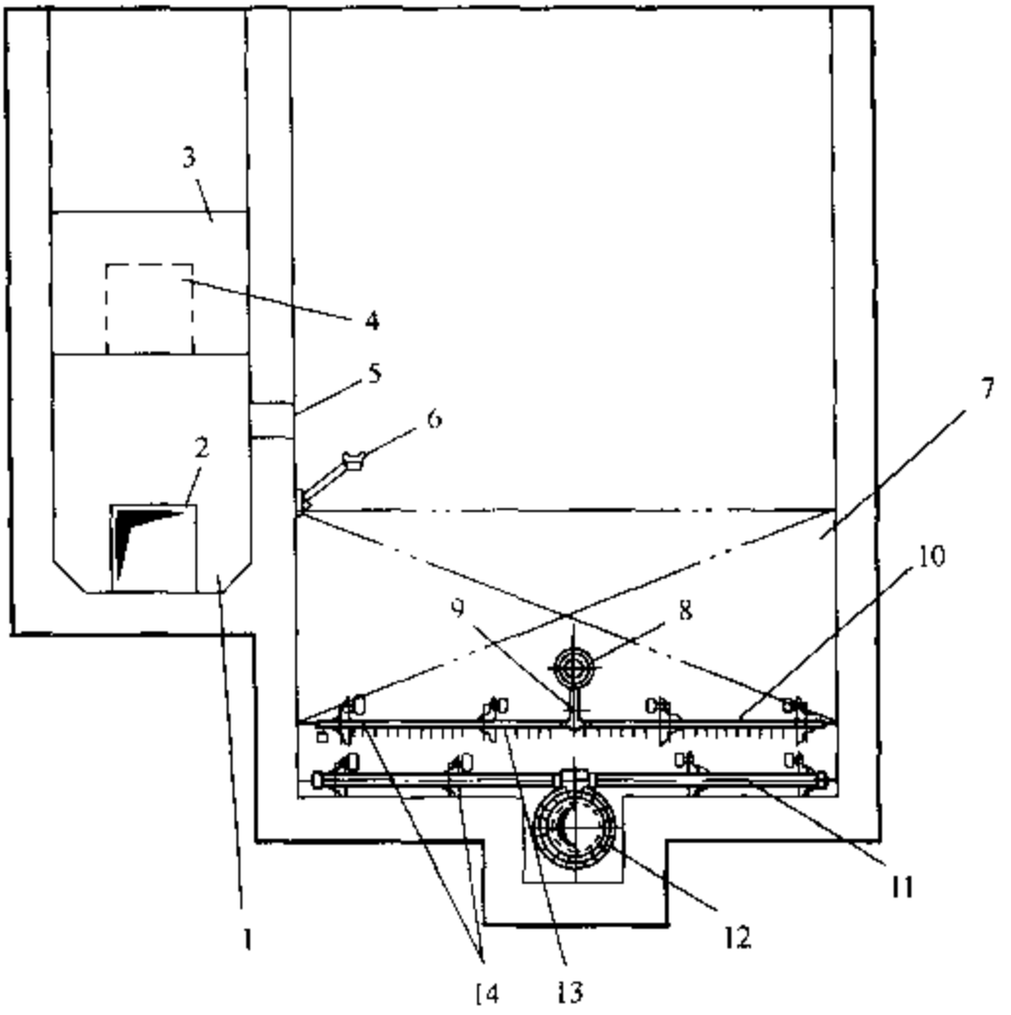


图 2-13　变孔隙滤池

1—进水、反洗排水堰；2—反洗排水孔；3—进水堰板；4—进水孔；5—滤池配水口；6—导流板；7—滤料层；8—进气母管；9—再分配支管；10,11—支管；12—集水母管、反洗入水；13—承托层；14—支管固定角钢

孔隙滤池的结构和通常的普通快滤池是相似的，主要不同点在于滤料层的组成。变孔隙滤池的反冲洗分三个阶段进行。第一阶段，用较大冲洗强度的水冲洗，以清除部分较松散的截留杂质；第二阶段用较小冲洗强度的水冲洗，并辅以压缩空气吹洗，以清除吸附在滤料表面的杂质，并使滤料混合均匀；第三阶段是用低流速（不使滤层膨胀）水漂洗，漂洗出残余杂质和滤层中的空气。

变孔隙滤池的主要工艺参数如下。

① 滤料　粒径为1.2～2.8mm的天然石英砂，层高1525mm；粒径为0.5～1.0mm的天然石英砂，层高50mm，混入粗滤料孔隙中，不占滤层高度。粗滤料和细滤料的堆积体积比为1:0.033。

② 过滤速度　18～21.6m/h。

③ 过滤水浊度　小于1.0mg/L。

④ 水冲洗强度　第一阶段15.8L/(s·m^2)；第二阶段11.9L/(s·m^2)；第三阶段11.9L/(s·m^2)。

⑤ 冲洗时间　6min。

变孔隙滤池的优点是：截污能力大，过滤周期长；可采用较高滤速。它的缺点是：对滤料选择要求高；运行、反洗操作要求严格；需要一套冲洗设备。

83. 什么是压力式过滤器？

所谓压力式过滤器是指设备在一定压力下工作，通常外壳为一个密闭的钢罐。压力式过滤器可分为单流和双流两种，单流式过滤器的滤料还可分为单层、双层和三层。双层单流压力式过滤器如图2-14所示。

运行时，进水从进水管进入过滤器，经进水挡板均匀配水，自上而下通过滤层。清水经滤嘴（水帽）收集后，由出水管引出。

当过滤阻力达到一定值时，停止运行，进行反洗。反洗方式可根据需要采用水冲洗或辅助空气冲洗、辅助表面冲洗。采用辅助空气冲洗时，一般先将过滤器内水垫层中的水放至滤层边缘，然后从底部送入压缩空气冲洗滤层，再用气、水同时冲洗，最后单用水冲洗。待滤层洗净后，停止反洗，进行正洗，待正洗水质合格后，进

入下一周期运行。

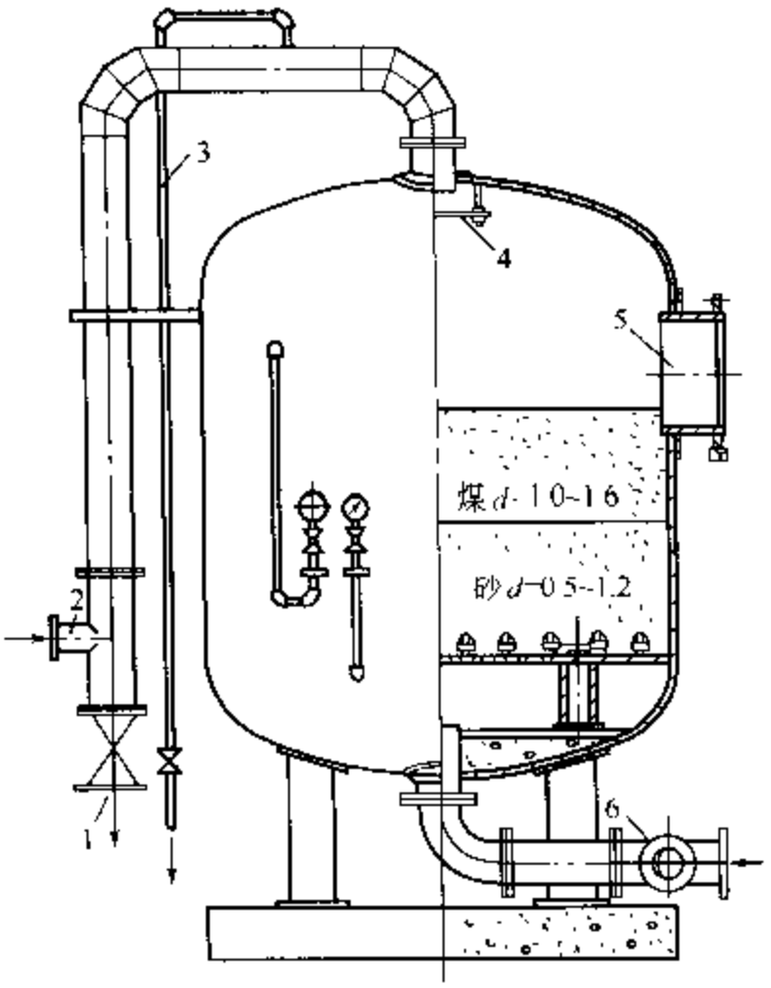


图 2-14　双层单流压力式过滤器

1,2—排水管；3—排气管；4　挡板；
5—人孔；6—冲洗水管

单流式压力过滤器的主要工艺参数如下。

① 滤料　见表 2-9。

表 2-9　单流压力式过滤器滤料层规格

滤　层	滤　　料	粒径/mm	厚　度/mm	不均匀系数(K_{80})
单层	石英砂	0.5～1.0	700	<2
双层	无烟煤	1.2～1.6	300～400	<2
	石英砂	0.5～1.0	400	<2
三层	无烟煤	0.8～1.6	450	<1.7
	石英砂	0.5～0.8	230	<1.5
	磁铁矿砂	0.25～0.5	70	<1.7

② 过滤速度　单层滤料时为 8～10m/h；双层滤料时为 10～14m/h；三层滤料时为 18～20m/h。用做接触凝聚过滤时，过滤速度应适当降低。

③ 过滤周期　一般以水头损失控制，单、双层滤料时采用 49～59kPa，三层滤料时采用 98kPa。

④ 冲洗强度　单层滤料时采用10～15L/(s·m²)，双层滤料时采用15～18L/(s·m²)，三层滤料时采用18～20L/(s·m²)。以滤层膨胀率达到 40%～50%为宜。

⑤ 冲洗时间　5～7min。

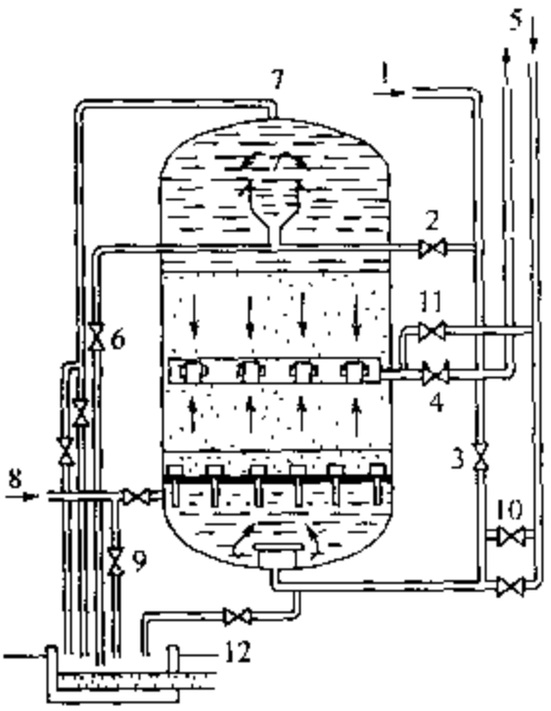


图 2-15　双流式压力过滤器
1—原水进口；2—上部进水管；3—下部进水管；4—过滤水出水管；5—冲洗水进口；6—冲洗水出口；7—排气管；8—空气进口；9—空气旁路管；10—冲洗水旁路管；11—过滤水集水管漂洗；12—至排水设施

双流式压力过滤器，可以提高单台设备的出力。此过滤器的工作原理如图 2-15 所示。运行时，进水分成两路，一路从上部进入，一路从下部进入，清水从滤层中部引出。上部滤料以薄膜过滤为主，下层滤料以深层过滤为主。

反冲洗时一般采用辅助空气冲洗方式。压缩空气从下部进入，冲洗水从底部和中部进入。冲洗时先用空气吹洗，然后用水和空气合洗，最后用低流速水漂洗（不使滤层膨胀）。然后正洗合格后重新投入运行。

双流式压力过滤器的主要工艺参数如下：

① 滤料　一般采用石英砂单层滤料，粒径 0.4～1.5mm，不均匀系数 2.5～3.0，滤层总厚度为 1400～2000mm，中部出水装置位于滤层总厚度的 2/3 处；

② 过滤速度　上、下滤层相同，均为 8～12m/h；

③ 过滤周期　按最大水头损失 49kPa 控制；

④ 冲洗强度　水冲洗强度为16～18L/(s·m^2)，气冲洗强度为18～25 L/(s·m^2)，漂洗时以不使滤层膨胀为限；

⑤ 冲洗时间　5～10min。

84. 活性炭在锅炉补给水处理中有何作用？

锅炉补给水，有时用自来水作为水源，自来水中的游离氯，会氧化离子交换树脂，因此必须除去水中的余氯。此外，当原水被有机物严重污染时，往往需要进行氯化处理，并维持水中有一定余氯，此时也要求除去水中的余氯。

混凝、澄清、过滤处理，只能除去水中部分有机物，对 COD 的去除率一般只有 40% 左右，当原水有机物含量较高时，将会造成阴树脂的有机物污染。

除去水中的余氯和进一步降低水中有机物含量，活性炭吸附处理是一种行之有效的方法。活性炭处理，在锅炉补给水处理中，也已逐渐成为一种不可缺少的水处理工艺，且随着天然水体污染日益严重，它的使用将会更加广泛。

85. 粒状活性炭的理化性能指标有哪些？

按电力行业标准《水处理用活性炭性能试验导则》(DL/T 582—1995)中的规定如下：

① 材料　果壳（核桃壳、山核桃壳、杏仁壳、椰子壳）；

② 粒度　10～28 目（1.651～0.589mm）占 90%；

③ 干燥减量　是指活性炭在 105～110℃ 下恒温干燥 2h 后测得的减少量，小于等于 10%；

④ 充填密度　是单位堆积体积活性炭具有的质量，0.4～0.5g/cm^3；

⑤ 强度　大于等于 90%；

⑥ 比表面积　大于等于 500m^2/g；

⑦ 总孔容积　大于 0.9cm^3/g；

⑧ pH值　大于等于 7；

⑨ 碘吸附值　是指在浓度为 0.1mmol/L ± 0.002mmol/L 的碘

溶液（内含25g/L的KI）50mL中，加入活性炭0.5g左右，振荡5min，测定剩余碘计算单位活性炭吸附碘的毫克数，单位为mg/g，大于等于1000mg/g；

⑩ 苯酚吸附值　称取试样0.2g（磨碎到90%以上能通过200目筛孔，过筛后在105～110℃下烘干2h），放入250mL干燥磨口锥形瓶中，加入0.1%苯酚溶液50mL，在振荡器上振荡2h，静置22h后，用干燥滤纸过滤，取滤液测定苯酚吸附值，单位mg/g，大于等于450mg/g。

86. 粒状活性炭过滤器的运行参数如何？

按电力行业标准（DL/T 582—1995）规定：

① 活性炭使用前的处理　锅炉补给水处理用活性炭通常使用的是颗粒状的果壳类，一般有核桃壳、杏核壳、椰子壳等，以椰子壳最好。使用前必须对活性炭进行预处理。即用5%（体积分数）的盐酸溶液浸泡活性炭，12～24h后，弃去废酸液。用除盐水正洗，除去活性炭中残留的HCl（以5% $AgNO_3$溶液检验），然后以除盐水反洗。弃去存水，刮去上层炭末，最后以除盐水正洗到硬度$(1/2Ca^{2+}+1/2Mg^{2+})<10\mu mol/L$。

② 水质要求

进水水质：进水浊度≤2mg/L，进水余氯≤1mg/L；

出水水质：出水COD_{Mn}<2.0mg/L，出水余氯<0.1mg/L；

出水COD_{Mn}与总阴离子含量之比：小于0.004。

③ 运行流速　5～15m/h。

④ 工作压力　≤0.6MPa。

⑤ 炭层高度　≥2000mm。

⑥ 运行周期　24h左右反洗一次，或进、出口总压差升到0.05～0.1MPa时需反洗。

⑦ 反洗

a. 反洗方式：放水，空气擦洗，最后水反洗；

b. 空气擦洗强度：≤20L/(m^2·s)；

c. 水反洗强度：≤14L/(m^2·s)；

d. 水正洗强度：≤1.5L/(m^2·s)；

e. 空气擦洗时间：15～20min；

f. 水反洗时间：20～30min；

g. 水正洗时间：120min 或出水变清时结束。

⑧ 失效标准　COD_{Mn}去除率≤20%。

⑨ 年损耗率　≤5%。

87. 影响活性炭对水中有机物吸附量的因素有哪些?

影响活性炭对水中有机物的吸附量有如下因素。

(1) 活性炭的结构及特性

因为活性炭对水中有机物的吸附是一种表面现象，所以活性炭的孔径、孔容分布及比表面积影响吸附容量。细孔越多，比表面积越大，吸附量也越大，但除去高分子有机物的效果较差。例如，用烟煤为原料制造的活性炭，从细孔到大孔各种孔径都有，所以高分子有机物也能一定程度地除去。而以椰壳为原料制造的活性炭，因大孔较少，所以只能吸附水中低分子量的有机物。

表 2-10 列出了三种木质活性炭的试验结果，从综合性能看，椰壳炭较优。

表 2-10　三种木质活性炭的试验结果

性能项目	活性炭种类		
	杏核炭	山核桃炭	椰壳炭
耐压强度/%	97.3	97.6	98.8
耐磨强度/%	66.9	64.6	81.7
碘吸附值/(mg/g)	837.0	832.3	1148.0
COD 去除率/%	45.2	40.7	56.4

(2) 被吸附有机物的性质

用相同的活性炭对不同的有机物吸附时，其吸附量与吸附速度都有明显差别，这主要与有机物在水中的溶解度、相对分子质量大小和浓度高低等因素有关。活性炭对有机物的吸附特点可以概括为：对芳香族有机物的吸附优于非芳香族有机物（因芳香族有机物能使溶液表面张力降低，因而容易被吸附）；对分子量大的有机物

吸附优于分子量小的有机物（一般水中有机物的分子量增加，吸附量也增加，但分子量增大到一定程度时，因扩散速度减慢，反而使吸附量和吸附速度降低。据文献介绍，当活性炭微孔大小为有机物分子的3～6倍时能够有效地吸附，如果这个比值小，由于分子筛的作用而使扩散阻力增加，吸附速度降低）；对水中溶解度小的有机物吸附优于溶解度大的有机物（因活性炭是一种憎水性物质，所以憎水性强的有机物越容易被吸附，因有机物的憎水性越强，在水中的溶解度就越小）。

（3）水的pH值

由于天然水中的有机物主要为有机酸，而有机酸在低pH值下电离较小，因为活性炭对分子态的弱电解质比对离子态的吸附量大，所以在低pH值条件下，可以提高活性炭对有机物的去除率。

（4）水中有机物的初始浓度

大多数有机物的初始浓度增加，吸附量按指数函数增加。但也有例外，如对ABS（烷基苯磺酸）的吸附，浓度改变对吸附量基本无影响。

（5）水的温度与共存条件

活性炭对水中有机物的吸附，温度的影响可以忽略不计。一般天然水中存在的无机离子对活性炭吸附有机物也几乎没有影响。但汞、铬、铁等金属离子含量较高时，则可能因为在活性炭表面起氧化、还原反应，并沉淀、积累在炭粒内，使活性炭的孔径变小，影响活性炭的吸附效果。

88. 粒状活性炭的再生方法有几种？

活性炭运行一段时间后，便逐渐饱和，失去吸附能力。由于活性炭价格较贵，因此应对其进行再生处理，以便重复利用。粒状活性炭的再生方法有如下几种。

（1）强制放电再生法

电力行业标准《水处理用活性炭性能试验导则》（DL/T 582—1995）推荐的再生方法。此法是国内近期研制成功的一种方法，这种方法采用直接通电方式，使炭粒间形成电弧，在很短的时间内完

成再生活化，使失效活性炭的干燥、焙烧、活化三个阶段一次完成。其再生温度 750℃，加热时间 7～15min，热效率 98%，电耗小于 1.45kW·h/kg。吸附容量的恢复率可达 95%以上。每次再生的炭损耗率<2%。该装置结构简单，体积小。

(2) 高温加热再生法

这是一种常用、比较彻底的再生方法，几乎能除去所有吸附的有机物。它的缺点是：活性炭损失大（再生一次约损失 3%～10%），设备费用高（耐火材料消耗大）；需严格控制温度等条件。

此法的再生过程分 5 个步骤进行：

① 脱水　使活性炭和输送水分离；

② 干燥　加热到 100～150℃，将吸附在活性炭细孔中的水分蒸发出来，同时部分低沸点有机物也能够挥发出来；

③ 碳化　加热到 300～700℃，高沸点有机物由于热分解，一部分成为低沸点有机物挥发出来，另一部分被碳化留在细孔中；

④ 活化　将碳化时留在细孔中的碳用活化气体（如蒸汽、二氧化碳及氧）进行气化，达到重新造孔的目的，活化温度一般为 700～1000℃；

⑤ 冷却　活化后的活性炭用水急剧冷却，防止氧化。

(3) 药剂再生法

此法是将某种化学药剂配成一定浓度，流过活性炭床，使活性炭吸附的物质与化学药剂相互作用，从而使活性炭得到再生。

药剂再生法大致可以分为两种：一种是用酸（HCl）、碱（NaOH）、有机溶剂（如苯、丙酮、甲醇等）洗脱的方法；另一种是用氧化剂（如高锰酸钾、重铬酸钾、过氧化氢、臭氧等）进行氧化分解的方法。

药剂再生法往往只对某些特定的有机物有效，它还与有机物的性质和再生条件有关，此法对活性炭吸附能力的恢复率一般可达 10%～70%，波动范围较大，因此选用这种再生方法前应进行试验。

(4) 水蒸气再生法

它是将失效的活性炭与水蒸气接触，进行吹脱，除去那些低沸点、低分子的有机物。水蒸气的用量一般为活性炭体积的5倍以上。

第三节　离子交换树脂

89. 离子交换树脂是怎样分类的？

离子交换树脂的种类很多，其主要分类方法如下。

（1）按活性基团的性质分类

根据离子交换树脂所带活性基团的性质，可分为阳离子交换树脂和阴离子交换树脂。带酸性活性基团，能与水中阳离子进行交换的称阳离子交换树脂，带碱性活性基团，能与水中阴离子进行交换的，称阴离子交换树脂。按活性基团上 H^+ 或 OH 电离的强弱程度，又可分为强酸阳离子交换树脂（磺酸基 SO_3H）和弱酸阳离子交换树脂（羧酸基 COOH）；强碱阴离子交换树脂[季胺基$CH_2N(CH_3)_3OH$]和弱碱阴离子交换树脂[伯胺基 CH_2NH_2、仲胺基 CH_2NHR、叔胺基 CH_2NR_2（常用产品中 R 为 CH_3）]。

（2）按单体种类分类

按合成树脂的单体种类不同，离子交换树脂可分为苯乙烯系（以苯乙烯为主要原料）、丙烯酸系（以丙烯酸衍生物为主要原料）、环氧系（以环氧氯丙烷和各种胺为主要原料）、酚醛系（以苯酚和醛为主要原料）等。

（3）按共聚物的结构分类

按共聚物的结构不同，离子交换树脂可分为凝胶型树脂和大孔型树脂。凝胶型树脂的网孔很小，平均孔径约1～2nm，实际上是分子或链之间的空隙（化学孔）。大孔型树脂的孔径一般在20～100nm。它在合成过程中，要在单体混合物中加入致孔剂，待聚合反应完成后，再将致孔剂抽取出来，这样就产生了物理性网孔。

（4）按离子交换树脂的用途分类

按用途不同，离子交换树脂可以分为工业用（指一般工业用）、食品用（此树脂要进行某种处理，以免污染食品）、化学分析用

(此树脂也要进行某种处理，使其中的杂质含量满足化学分析要求)、核工业用（此树脂要求进行某种处理，以提高树脂的耐辐射性，并降低不应有的杂质)。

90. 离子交换树脂的命名方法是怎样的?

离子交换树脂产品的命名是根据国家标准《离子交换树脂产品分类、命名及型号》(GB 1631—1979）而制定的。

(1）名称

离子交换树脂的全名称由分类名称、骨架（或基团）名称、基本名称依次排列组成。基本名称为离子交换树脂。大孔型树脂在全名称前加“大孔”字样。分类属酸性的，在基本名称前加“阳”字，分类属碱性的，在基本名称前加“阴”字。

根据以上原则，可以将离子交换树脂的全名称叫做强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂、大孔强碱性苯乙烯系阴离子交换树脂等。

(2）型号

离子交换树脂产品的型号以三位阿拉伯数字组成。第一位数字代表产品分类，第二位数字代表骨架组成，第三位数字为顺序号，用以区别活性基团或交联剂的差异。代号数字的意义见表 2-11 和表 2-12。

表 2-11　分类代号（第一位数字）

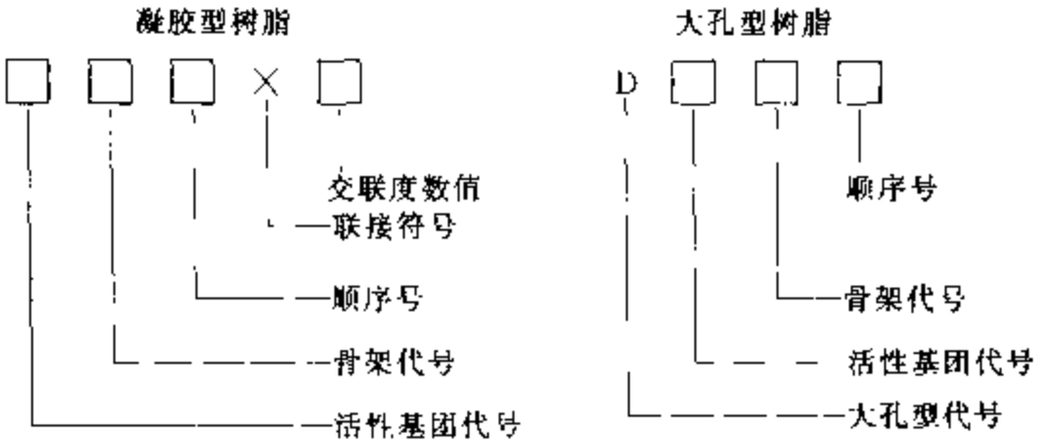
代　号	0	1	2	3	4	5	6
活性基团	强酸性	弱酸性	强碱性	弱碱性	螯合性	两性	氧化还原性

表 2-12　骨架代号（第二位数字）

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

大孔树脂，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。交联度值可在型号后用“X”符号联接阿拉伯数字表示。

离子交换树脂型号图解如下：



根据以上原则，强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂，型号为001×7；强碱性苯乙烯系阴离子交换树脂，型号为201×7；大孔型弱酸性丙烯酸系阳离子交换树脂，型号为D113；大孔型弱碱性苯乙烯系阴离子交换树脂，型号为D301。

对于某种除盐工艺要求的专用树脂，可在型号后分别加专用符号，如MB表示混床用，FC表示浮床用，SC表示层床用等。

91. 离子交换树脂的物理性能包括哪些指标？

(1) 外观

目前各种产品标准均无外观指标。通常对外观的要求如下。

① 为整齐的圆球状，无破裂颗粒及不定形颗粒和“软球”。软球是低聚物颗粒或未聚合好的颗粒，一般弱酸阳树脂中易出现软球。

② 凝胶型树脂应光滑透亮。大孔型树脂应是不透明的。

③ 颜色均一。离子交换树脂呈现的颜色是不同的。一般凝胶型苯乙烯系树脂大都呈淡黄色，大孔苯乙烯系阳树脂一般呈淡灰褐色，大孔苯乙烯系阴树脂为白色或淡黄褐色，丙烯酸系树脂呈白色或乳白色。如树脂中有杂色颗粒，说明混入了其他品种树脂或不同质量的树脂。

④ 无杂质。杂质包括包装材料的碎片和金属腐蚀产物等。使用前应将杂质除去。

(2) 粒度和粒度分布

离子交换树脂的粒径应适中，粒度应分布均匀。若树脂颗粒太大，交换速度慢。树脂颗粒太小，水流阻力大。如颗粒大小不均，

在树脂反洗时，若反洗强度大，会冲走小颗粒，而反洗强度小，又不能松动大颗粒，造成反洗不良，更主要的是，还会使某些除盐工艺无法正常运行。

目前各国粒度的标准，除规定粒度范围外，还要规定“有效粒径”和“均一系数”，有时还要规定上(下)限粒度。

① 粒度范围　对于通用树脂，规定其粒度范围为 0.315～1.25mm 内的颗粒体积占全部颗粒的 95%，即小于 0.315mm 的颗粒和大于 1.25mm 的颗粒的总体积不得超过全部树脂体积的 5%。

② 上(下)限粒度　在粒度范围的规定中，允许小于 0.315mm 的颗粒和大于 1.25mm 的颗粒的体积可以达到 5%，如果这 5% 的树脂偏向某个范围，如全部超过上限或全部小于下限，则会对某些除盐工艺的设备运行带来困难。如浮床，运行时，水自下而上，细颗粒树脂有可能堵塞布水装置，造成运行困难，因此要对下限粒径的颗粒加以限定，通常规定下限粒度应小于 1%，即表示全部树脂中，小于 0.315mm 颗粒的体积不得大于全部体积的 1%。再如混床用阴树脂，为了使阴、阳树脂分层良好，减少交叉污染，规定其上限粒度小于 1%，即表示全部树脂中大于 0.9mm 颗粒的体积不得大于全部体积的 1%。

③ 有效粒径和均一系数　有效粒径是指筛上保留 90%（体积）树脂样品的相应试验筛孔孔径（mm），用符号 d_{90}表示。

均一系数是指筛上保留 40%（体积）树脂样品的相应试验筛筛孔孔径与保留 90%（体积）树脂样品的相应试验筛筛孔孔径的比值，用符号 K_{40}表示。即

$$K_{40}=\frac{d_{40}}{d_{90}}$$

均一系数越接近 1，说明树脂粒度越均匀，粒径范围越窄。

由于树脂是在湿态下工作，所以粒度测定，是将湿态树脂用一系列试验筛，依次进行湿筛，测定不同筛孔孔径的筛子上累计保留树脂体积的百分数，然后以筛上累积保留树脂体积百分数为横坐标，以筛孔孔径为纵坐标作图，画出粒度分布曲线，根据此曲线求

出有效粒径 d_{90}和 d_{40}，并按上式计算均一系数。

现将某一离子交换树脂筛分测定结果列于表 2-13 中。根据表 2-13 的测定结果，绘制的粒度分布曲线如图 2-16 所示。从图 2-16 中查得 $d_{40}=0.61\text{mm}$，$d_{90}=0.45\text{mm}$，计算均一系数：

$$K_{40}=\frac{d_{40}}{d_{90}}=\frac{0.61}{0.45}\approx 1.36$$

表 2-13　某 001×7 树脂样品粒度实测结果

试验筛筛孔孔径/mm	筛上树脂体积累积百分数/%
0.800	11.0
0.710	17.0
0.630	33.0
0.500	82.0
0.400	94.0
0.315	97.5

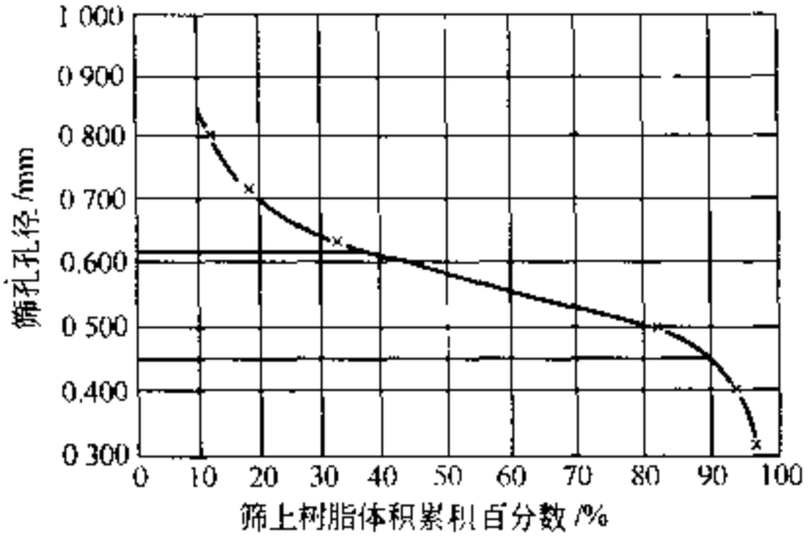


图 2-16　树脂粒度分布曲线

各种水处理工艺选用树脂粒度分布指标见表 2-14。

表 2-14　各种水处理工艺选用树脂粒度分布（供参考）

水处理工艺床型	可用粒径范围/mm	均一系数	有效直径/mm
顺流再生单床	0.3～1.2	<1.6	约 0.45
逆流再生单床	0.3～1.2	<1.6	约 0.45
浮动床单床	0.45～1.2	<1.6	约 0.6

续表

水处理工艺床型	可用粒径范围/mm	均一系数	有效直径/mm
双层床,强型树脂	0.6~1.0	<1.4	约0.7
弱型树脂	0.3~0.6	<1.4	约0.4
双室床	0.3~1.2	<1.6	约0.45
双室浮床	0.45~1.2	<1.6	约0.6
混床	0.4~1.0	<1.4	约0.45
凝结水处理混床			
阳树脂	0.7~1.2	<1.4	约0.8
阴树脂	0.4~0.8	<1.4	约0.45

(3) 密度

离子交换树脂的密度是指单位体积树脂所具有的质量，单位常用g/mL表示。离子交换树脂的密度可分为真密度和视密度两种。由于在水处理设备中，树脂都是在湿状态下使用的，所以与水处理工艺有关的是树脂的湿真密度和湿视密度。

① 湿真密度　是指湿树脂（吸收了平衡水量并除去外部水分后的树脂）的质量与湿树脂的真体积（指树脂在湿状态下的颗粒体积，不包括颗粒之间的空隙体积）之比。

$$\text{湿真密度}(\rho_Z)\quad\frac{\text{湿树脂的质量}}{\text{湿树脂的真体积}}$$

② 湿视密度　是指湿树脂的质量与湿树脂的堆积体积（包括树脂的真体积和颗粒间的空隙体积）之比。

$$\text{湿视密度}(\rho_S)=\frac{\text{湿树脂质量}}{\text{湿树脂的堆积体积}}$$

树脂颗粒之间的空隙体积与树脂的颗粒均匀程度有关，因为大小不同的树脂颗粒堆积在一起，由于小颗粒可以充填在大颗粒之间而使空隙体积减少，也就是说，颗粒越均匀，空隙率就越大。此外，空隙体积还与树脂的堆积状态有关，颗粒间排列得不紧密，空隙体积就大，颗粒间排列得紧密，空隙体积就小，在测试时，是采用不断振动容器，使空隙体积趋于最小值。

树脂的密度还与树脂的交联度和树脂的离子型态有关。

湿视密度和湿真密度有如下关系：

$$\rho_S = (1 - \rho)\rho_Z$$

式中 ρ_S、ρ_Z——树脂湿视密度、湿真密度，g/mL；

ρ——树脂层空隙率。

常用树脂密度测定结果见表 2-15。

树脂的真密度决定了树脂在水中的沉降速度，因而会影响树脂的反洗膨胀率和两种树脂的分层。树脂的湿密度可用来计算交换器需装入树脂的数量，因此它们是树脂的一项重要实用性能。

表 2-15 常用树脂密度测定值/(g/mL)

树脂牌号	离子型态	湿真密度	湿视密度
001×7	Na^+	1.26	0.83
	H^+	1.19	0.78
201×7	OH^-	1.08	0.71
	Cl^-	1.08	0.71
	SO_4^{2-}	1.12	0.84
D111	H^+	1.16	0.76
	Ca^{2+}	1.28	0.84
D301	HOH	1.05	0.66
	HCl	1.07	0.69
	H_2SO_4	1.12	0.72

(4) 含水量

树脂的含水率是指单位质量的湿树脂（除去表面水分后）所含水分的百分数。离子交换树脂所含水分，由与活性基团相结合的化合水、颗粒表面的水膜水和颗粒之间空隙中夹带的水分组成。采用离心法、吸干法、抽滤法除去后面两种表面水分后测得的树脂水分，就是树脂的含水量。

离子交换树脂的含水量与树脂的类别、结构、酸碱性、交联度、交换容量、离子型态等因素有关。从表 2-16 所列数据中就可以反映出来。凝胶型树脂的含水量与交联度的关系可参见表 2-17，随着交联度的提高，含水量明显减少。如果此类树脂在使用中含水量发生了变化，则可推断其交联结构也可能发生了改变。例如当水中游离氯含量较高时，强酸阳树脂会被氧化而发生交联结构断裂，

此时树脂含水量就会增加，如表 2-18 所示。

阴树脂被有机物污染后，含水量也会下降，如表 2-19 所示。

表 2-16　国产常用树脂含水量

树脂牌号	离子型态	含水量/%
001×7	H^+	55±2
001×7	Na^+	49±2
001×10	H^+	48+2
001×10	Na^+	43+2
D001×16	H^+	53±2
D111	H^+	47±2
D113	H^+	49±2
201×4	OH	65+2
201×7	OH	56+2
201×7	Cl	46+2
D301	OH	55±2

表 2-17　不同交联度 001 强酸阳树脂的含水量

交联度/%	7	10	12	14.5
含水量/%	55.75	48.21	44.19	40.22

表 2-18　强酸阳树脂氧化试验前后含水量的变化

样　品	试验前含水量/%	试验后含水量/%
1	53.4	57.2
2	54.0	57.6

表 2-19　Ⅱ型强碱阴树脂（OH 型）污染后含水量降低情况

样　品	新树脂含水量/%	旧树脂含水量/%	使用时间/a
1	49.21	34.31	约 6
2	49.21	40.46	约 6
3	51.64	33.95	约 6

(5) 不可逆膨胀和转型膨胀

新树脂的体积是不稳定的，经过若干周期使用后，其高分子骨架才充分膨胀开，此时树脂体积才稳定下来，此种膨胀是不可逆的，称为不可逆膨胀。

影响树脂不可逆膨胀的因素，主要是树脂制造过程中的后处理，如果后处理时间较长，转型和清洗又比较充分，则不可逆膨胀就比较小。

树脂的离子型态不同，吸收水分的能力不同，因而树脂的体积也不同。这种变化称为转型膨胀，是一种可逆膨胀。当恢复到原来的离子型时，树脂的体积也恢复到原来的值。

不同离子型的强酸阳树脂体积由大向小的排列顺序为：

$$H^+ > Na^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+} > NH_4^+ \approx K^+$$

001×7 强酸阳树脂由钠型转换为氢型时，体积增大约 5%～8%。由钙型转换为氢型时，体积大约增加 12%～13%。

不同离子型的强碱阴树脂体积由大向小的排列顺序为：

$$OH > HCO_3 \approx CO_3^{2-} > SO_4^{2-} > Cl$$

强碱 201×7 阴树脂由 Cl 型转为 OH 型时，体积增加约 10%～15%。

弱型树脂的转型膨胀就更为明显。如弱酸树脂，由氢型转为钠型时，体积一般可增加约 70%。由氢型转为钙、镁型时，体积增加 10%～30%。

在离子交换器的制水和再生过程中，会引起树脂离子型态的反复变化，这样就会使树脂颗粒不断膨胀和收缩，由此产生的应力是树脂颗粒产生裂纹直至机械强度降低的主要原因之一。因此，对转型膨胀率有一定的要求，表 2-20 列出的数据，可供参考。

表 2-20　水处理用树脂转型膨胀率要求值(参考)

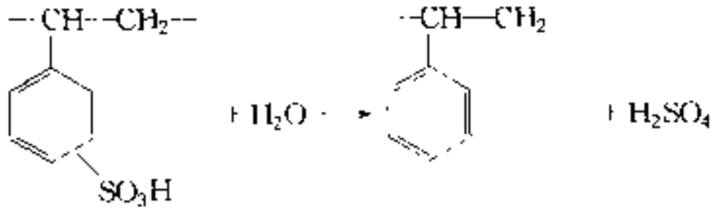
树脂类别	转型离子	转型膨胀率要求值/%
凝胶型强酸树脂	$Na^+ \rightarrow H^+$	<10
大孔型强酸树脂	$Na^+ \rightarrow H^+$	<5
弱酸树脂	$H^+ \rightarrow Na^+$	<70
Ⅰ型凝胶强碱树脂	$Cl^- \rightarrow OH^-$	<15
Ⅱ型凝胶强碱树脂	$Cl^- \rightarrow OH^-$	<10
大孔强碱树脂	$Cl^- \rightarrow OH$	<10
大孔弱碱树脂	$OH^- \rightarrow Cl^-$	<25

(6) 水溶性浸出物

将新树脂浸泡在除盐水中，水中会出现泡沫，有的浸泡水呈棕红色，有的呈乳白色，这是因为新树脂中的低聚物和残留化工原料进入浸泡水而引起的。强酸阳树脂的浸出物主要为低分子磺酸盐，阴树脂的浸出物主要为胺类。这类浸出物如果进入锅炉，将会造成炉水pH值降低和产生泡沫，危害设备的安全运行。因此要求对新树脂进行冲洗，至排水无色和无泡沫时，再取样测定交换器进出水耗氧量是否接近，最好再试运行1～2个周期，以消除水溶性浸出物的危害。

(7) 热稳定性

各种离子交换树脂所能承受的温度都有一个极限值，超过此值，树脂的热分解就会很严重。不同的树脂其热稳定性也不同。一般地说，阳树脂比阴树脂热稳定性好。如强酸阳树脂，最高使用温度可达100～120℃。当温度超过150℃时，会发生磺酸基脱落：



如因设备故障，阳树脂进入锅炉，就会发生上述反应，造成水汽系统的酸污染。

强碱阴树脂受热后的变化，主要是强碱基团转变为弱碱基团，部分脱落，因此交换容量和碱性同时降低。其降解反应如下：

$$RCH_2N(CH_3)_3OH + H_2O \longrightarrow RCH_2N(CH_3)_2 + CH_3OH$$

一般Ⅰ型苯乙烯型强碱阴树脂的使用温度不超过60℃。

一般地说，盐型树脂要比游离酸或碱型树脂强。如Ⅰ型强碱树脂R(OH)的允许使用最高温度为60℃，而R(Cl)允许使用最高温度为80℃。

此外，弱碱基团比强碱基团耐热性强，弱碱树脂可在80℃下使用。苯乙烯系强碱树脂要比丙烯酸系强碱树脂耐热性强。丙烯酸系强碱阴树脂的使用温度不应超过38℃。

(8) 机械强度

离子交换树脂的机械强度是一项非常重要的指标，如果树脂在使用过程中，破碎严重，极易堵塞排水系统，再加之树脂层中碎树脂增多，交换器的阻力会迅速增加，造成出力下降，影响正常供水。另外，破碎树脂有可能进入后级设备，影响后级设备的运行，从而导致系统出水水质恶化。此外，破碎树脂在反洗时，容易造成流失，而导致树脂层高的降低，这些都会降低交换器的周期制水量和出水水质。上述情况说明，树脂应具有良好的机械强度。

在实际应用中，由于摩擦（如反洗、空气擦洗、树脂输送等）、挤压（运行中受设备水流压差的挤压）、周期性转型而引起的树脂颗粒体积的膨胀和收缩而产生的应力，都有可能造成树脂颗粒的破碎。因而一些检测方法，也是考虑上述因素而制定的。

① 裂球率　合格的离子交换树脂颗粒应保持完整的球状并无裂纹。由于树脂制造工艺不合理，常常会使树脂颗粒出现裂纹。

树脂的裂纹可用显微镜观察，将一定数量的树脂颗粒，通过显微镜观察，将观察的裂球数与总观察数相比，就可求得树脂的裂球率（%）。

一般地说，凝胶型树脂的裂球状况比大孔树脂严重，好坏差别也很大。我们希望裂球率越小越好，新的 001×7 树脂的裂球率应小于 2%。新的 201×7 树脂的裂球率应小于 1%。

② 磨后圆球率　它是模拟树脂颗粒受摩擦力作用的情况。此法是按规定称取一定量的湿树脂，放入装有瓷球的滚筒中滚磨，磨后的树脂圆球颗粒占样品总量的百分数，即为树脂的磨后圆球率。

大量测定结果表明，磨后圆球率是衡量凝胶型树脂机械强度行之有效的指标之一。即使同一厂生产的同类树脂的磨后圆球率，有时也相差很多，好的可达 99.9%，差的只有 87%。

大孔树脂一般耐磨性能都比较好，因此，要用磨后圆球率来区分同类型大孔树脂的机械强度是比较困难的。

③ 耐渗透性　树脂转型时，它的体积会发生膨胀和收缩。如果其内部结构能承受这种体积上的变化，树脂仍完整无损，则表明此树脂的抗渗透能力强，反之，如树脂颗粒发生破裂，则表明此树

脂的抗渗透能力差。

树脂耐渗透性的测定，是反复对其进行酸、碱处理，然后测定树脂的裂球率。由于树脂颗粒大小对耐渗透压有较大的影响，一般是用相同粒径的树脂来测定。总结以往的经验，提出表 2-21 离子交换树脂耐渗透性能参考指标。

④ 渗磨圆球率　该测定是将树脂用酸、碱反复转型，然后用测磨后圆球率的方法测得树脂的磨后圆球率，称为树脂的渗磨圆球率。目前一般用来评价大孔型树脂的机械强度。

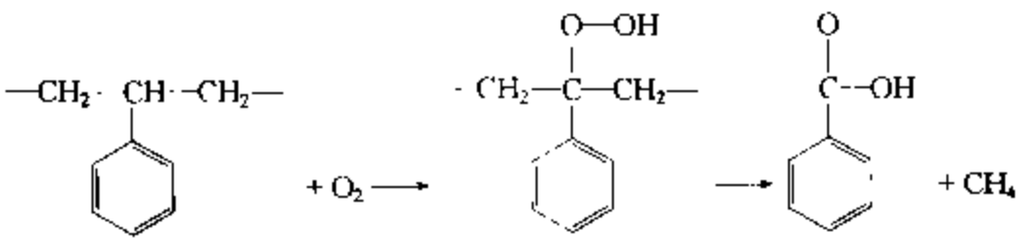
表 2-21　离子交换树脂耐渗透性能参考指标

树脂牌号	酸、碱处理周期数	裂球率/%	备　注
001×7	2	<20	酸、碱与树脂接触时间不得少于15mm
201×7	2	<10	
D001	100	<1	
D201	100	<1	
D111	100	<1	
D113	100	<1	
D301	100	<1	

92. 离子交换树脂的化学性能包括哪些?

(1) 抗氧化性

氧化剂对树脂骨架和活性基团都能起氧化反应。氧化剂对骨架的作用，会导致高分子链发生断链现象，其机理可能为：



强酸阳树脂的氧化，会产生水溶性低分子磺酸。在水处理系统中，进水中含有的游离氯是强酸阳树脂氧化的主要原因。

树脂的交联度与树脂的抗氧化性能有密切关系。交联度越高，树脂的抗氧化性越好。水中的重金属离子（铁、铜等）是树脂氧化反应的催化剂。

(2) 酸碱性

H 型阳树脂和 OH 型阴树脂如同酸、碱一样，在水中可以电离出 H^+ 和 OH^-，这种性质叫做树脂的酸碱性。

离子交换树脂的酸碱性，可通过滴定曲线说明，对强酸、强碱树脂，会有一个突跃区呈现，对子弱酸、弱碱树脂，一般无突跃区。总之，滴定曲线越平缓，酸、碱性就越弱。

树脂的酸碱性，可以表示它的许多化学性能，酸、碱性越强的树脂，其再生效率就越低，但去除弱解离性能物质的能力就越强。酸、碱性弱的树脂，再生效率高，但不能除去弱解离性物质。如强酸 H 型阳树脂，在水中电离 H^+ 的能力较大，所以它很容易与水中其他阳离子进行交换，当它与水中中性盐（NaCl、Na_2SO_4 等）交换时，反应仍能容易进行。而弱酸性 H 型阳树脂在水中电离 H^+ 的能力小，当水中存在一定量的 H^+ 时，交换反应就难以进行，当它与水中中性盐交换时，反应就比较困难。再如强碱树脂可以与水中弱解离的硅酸交换，而弱碱树脂则不能与硅酸交换。

（3）选择性

在解释离子交换树脂的选择性时，首先介绍一下选择性系数。现举例说明：

$$RH + Na^+ \rightleftharpoons RNa + H^+$$

根据质量作用定律，当交换反应达到平衡时

$$K_H^{Na} = \frac{[RNa][H^+]}{[RH][Na^+]}$$

这里，K_H^{Na} 称为选择系数。当选择系数大，则上述离子交换反应易向右进行。

在稀溶液中强酸阳树脂（交联度 8%）和 1 型强碱阴树脂的选择系数列于表 2-22、表 2-23。

表 2-22　强酸阳树脂的选择系数

K_H^{Na}	$K_H^{NH_4}$	K_H^{Mg}	K_H^{Ca}
1.6	2.0	2.6	4.1

表 2-23　Ⅰ型强碱阴树脂的选择系数

$K_{Cl}^{HSO_4}$	$K_{Cl}^{HCO_3}$	$K_{OH^-}^{Cl}$
2～3.5	0.11～0.15	10～20

接着再来谈谈选择性顺序。在离子交换水处理中，水中哪种离子容易被树脂交换，哪种离子较难被交换，这就是所谓选择性顺序。

选择性系数的大小不能完全代表选择性顺序。因为对于 1、1 价离子的交换反应和 1、2 价离子的交换反应来说，它们的选择性系数的表示式不同，化学计量系数也不同，两者无法比较。

在稀溶液中，各种离子交换树脂的选择性顺序如下。

强酸阳树脂：

$Fe^{3+} > Al^{3+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^{+} \approx NH_4^{+} > Na^{+} > H^{+}$

弱酸阳树脂：

$H^{+} > Fe^{3+} > Al^{3+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^{+} \approx NH_4^{+} > Na^{+}$

强碱阴树脂：

$SO_4^{2-} > NO_3^{-} > Cl^{-} > OH^{-} > HCO_3^{-} > HSiO_3^{-}$

弱碱阴树脂：

$OH^{-} > SO_4^{2-} > NO_3^{-} > Cl^{-} > HCO_3^{-}$

(4) 离子交换速度

在离子交换水处理过程中，水是以一定流速通过树脂层，如果离子交换速度比较快，那么让离子交换达到的平衡时间就短，交换过程进行得就比较彻底，离子的漏过就比较小，因而出水水质就比较好。

离子交换过程通常可分为五个步骤：

① 离子从溶液中通过树脂颗粒表面液膜扩散到树脂颗粒的表面；

② 离子从颗粒表面扩散到颗粒内部交换基团处；

③ 在交换基团上发生离子交换反应；

④ 被交换下来的离子从基团处向树脂颗粒表面扩散；

⑤ 离子通过表面液膜向溶液中扩散。

①、⑤是交换离子在边界水膜中的扩散，称为膜扩散；②、④是交换离子在树脂粒内网孔中的扩散，称为粒扩散；③是离子间的交换反应，通常会很快完成，因此它不是离子交换速度的控制步骤，而控制这个速度的是膜扩散或粒扩散速度。

离子交换速度是膜扩散控制还是粒扩散控制，决定于溶液的浓度、树脂颗粒大小、树脂的交联度、流速、水温等。当溶液浓度比较小时，膜扩散速度比较慢，成为控制因素，这相当于交换器的运行情况。当溶液浓度比较大时，膜扩散的速度比较快，而粒扩散速度却不能相应提高，此时粒扩散速度成为控制因素。

树脂颗粒越小，它的比表面积越大，水膜的面积也越大，所以膜扩散速度比较快。树脂颗粒越小，离子在颗粒内扩散的距离就越短，因此，粒扩散速度也相应增加了。

树脂的交联度越大，交换速度越慢。由于交联度对树脂网孔的影响较大，因此它对粒扩散速度的影响比膜扩散大。

水的流速高，树脂颗粒表面的水膜就薄，膜扩散速度就快。水的流速对粒扩散速度影响不大。

提高水温能同时增加膜扩散速度和粒扩散速度，因此对提高离子交换速度是有利的。

(5) 交换容量

交换容量是表示离子交换树脂交换能力大小的一项性能指标。

交换容量可以分为全交换容量和工作交换容量，全交换容量又可分为质量全交换容量和体积全交换容量。交换容量还可分为基团交换容量、平衡交换容量等。

全交换容量是指单位质量或体积的离子交换树脂中全部交换基团的数量。质量全交换容量是指单位质量树脂中交换基团的总量，通常用 mmol/g 表示，它是干基交换容量，即单位质量的树脂中不包括水分，在水处理实际应用中没有实际意义。通常具有实用意义的是体积全交换容量，是指单位体积树脂中交换基团的总量。通常用 mol/m^3 或 mmol/L 表示，这里的体积是指湿状态下树脂的堆积体积。

体积交换容量与质量交换容量有以下关系：

$$q_v = q_m(1 \quad W)\rho_S$$

式中 q_v——体积交换容量，mmol/L；

q_m——干态质量交换容量，mmol/g；

ρ_S——树脂湿视密度，g/mL；

W——树脂含水率，%。

某些离子交换树脂具有两种或两种以上的交换基团。基团交换容量是指单位质量或体积树脂中某种离子交换基团的量（如磺酸基团容量、羧酸基团容量、季胺基团容量、仲胺基团容量等）。

平衡交换容量是指在给定的平衡条件下，达到平衡状态时单位质量或体积树脂中参与反应的交换基团的量。

树脂的交换容量与其离子型有关，这是因为不同离子型态的树脂，其质量和体积是不相同的。如一摩尔的离子交换基团 RSO_3Na 的质量为 x（约为222g），当它变为 RSO_3H 时，质量减少为 $x-(23-1)$ g（约为200g），在计算单位质量树脂中交换基团的量时，前者约为4.5mmol/g（钠型），后者约为5.0mmol/g（氢型）。

93. 我国水处理用离子交换树脂的性能标准是怎样的？

现将常用树脂的性能指标列于表2-24～表2-27。

表2-24 001×7树脂的性能指标

指标名称			指标		
			优	一等	合格
含水率/%			46～52	45～53	
质量全交换容量/(mmol/g)		≥	4.5	4.4	4.3
体积全交换容量/(mmol/mL)		≥	1.8	1.7	
湿视密度/(g/mL)			0.77～0.87		
湿真密度/(g/mL)			1.24～1.28		
粒度/%	0.315～1.25mm		95		
	小于0.315mm		1	—	
有效粒径/mm			0.4～0.6		
均一系数		≤	1.7		
磨后圆球率/%			95	85	70

表 2-25　201×7 树脂的性能指标

指标名称			指标		
			优	一等	合格
含水率/%			42～48		
质量全交换容量/(mmol/g)		≥	3.6	3.4	3.2
体积全交换容量/(mmol/mL)		≥	1.4	1.3	1.2
中性盐分解容量/(mmol/g)		≥	3.2	3.0	2.8
湿视密度/(g/mL)			0.66～0.75		
湿真密度/(g/mL)			1.06～1.11		
粒度/%	0.315～1.25mm	>	95		
	小于 0.315mm	<	1	—	
有效粒径/mm			0.42～0.58		
均一系数		<	1.7		
磨后圆球率/%		≥	95	90	75

注：转型体积改变率（氯型→氢氧型）≤20%（参考值）。

表 2-26　D113 树脂的性能指标

指标名称		指标		
		优	一等	合格
含水率/%		45～52		45～55
质量全交换容量/(mmol/g)	≥	11.0	10.8	10.5
体积全交换容量/(mmol/mL)	≥	4.5	4.2	3.9
湿视密度/(g/mL)		0.76～0.80	0.74～0.80	0.72～0.80
湿真密度/(g/mL)		1.15～1.20		
粒径(0.315～1.25mm)/%	>	95		90
有效粒径/mm		0.35～0.55		
均一系数	<	1.7		
转型体积改变率(H→Na)/%	≤	65	75	80
渗磨圆球率/%	≥	90	75	60

表 2-27　D301 树脂的性能指标

指标名称			指标		
			优	一等	合格
含水率/%			50～60	45～65	
质量全交换容量/(mmol/g)		≥	4.8	4.6	4.2
体积全交换容量/(mmol/mL)		≥	1.5	1.4	1.3
湿视密度/(g/mL)			0.65～0.72		
湿真密度/(g/mL)			1.03～1.07		
粒度/%	0.315～1.25mm	≥	95		
	小于 0.315mm	≤	1		
有效粒径/mm			0.45～0.70		
均一系数		≤	1.6	1.7	
渗磨圆球率/%		≥	95	90	85

注：转型体积改变率（游离碱型→氯型）≤28%（参考值）。

94. 离子交换树脂的工艺性能包括哪些?

离子交换树脂的工艺性能是指实际工作条件下树脂的相关性能，包括工作交换容量、再生剂比耗等。

(1) 工作交换容量

工作交换容量是指在一个运行周期中单位体积树脂完成的离子交换量。

工作交换容量的高低决定于再生工况和运行工况。在再生工况中包括再生剂用量，当再生剂用量增加，树脂的再生度也增加，当然树脂的工作交换容量也会相应增加。但当再生剂用量增加到一定量后，再生度增加的幅度就会降低，直至很小。另外，再生剂的纯度也会影响再生的效果，从离子交换平衡中可知，再生剂的纯度越高，反离子就越少，再生效果就越好，相应的工作交换容量就高。在工业应用中，苛性钠中氯化钠的含量多少，对再生的影响是很大的。再生效果还与再生液浓度、再生液温度、再生流速、失效树脂的离子型态等因素有关。特

别应该指出的是，树脂的酸碱性的影响，弱型树脂对氢离子或氢氧离子的亲和力最大，它容易被再生，强型树脂则相反，所以弱型树脂比强型树脂工作交换容量高。

在运行工况中，影响工作交换容量的因素有树脂层高度（树脂层越高，工作交换容量也越大）、水中离子总量（水中被除去的离子总量越大，树脂工作层高度也越高，未被利用的再生树脂量就多，当然工作交换容量就低）、运行流速（对弱型树脂影响较大）、运行水温（对弱型树脂影响较大）等。

（2）反洗展开率

反洗是一个重要操作步骤。良好的反洗操作，既要使树脂层中的污物及碎树脂被冲洗掉，又要保证粒状树脂不被冲走而损失。要达到上述要求，必须保持树脂层适宜的展开率。各种树脂的反洗展开率可从产品说明上查得。

（3）清洗水比耗

为了清洗掉再生时的再生产物和残留的再生剂，必须对树脂层进行清洗。单位体积树脂清洗时所消耗的水量，称为清洗水比耗，单位为 m^3/m^3。通常阳树脂的清洗水比耗为 3～5m^3/m^3，阴树脂的清洗水比耗为 8～12m^3/m^3。如果清洗水比耗超过上述数值，又排除了设备死角、水流分配不均等因素的影响，就认为此树脂的清洗特性不佳。

（4）树脂层的水流阻力

树脂层的水流阻力的大小，会影响到设备的出力。树脂层的水流阻力与树脂层的高度、树脂的粒径、树脂的表面状况、水的流速、水温等因素有关。

如果树脂层没有截留悬浮物，则树脂层的水流阻力可用下式计算：

$$h = k \times v \times \frac{\mu H}{D_P}$$

式中 h——树脂层水流阻力，Pa；

μ——水的运动粘度系数，cm^2/s；

v——运行流速，m/h；

H——树脂层高度，m；

D_P——树脂的有效粒径，mm；

k——系数。

当树脂中有较多的碎树脂时，极易造成交换器通流部分的堵塞，此时，水流阻力将明显增加，影响设备的正常运行。另外，当弱酸树脂粒比较软时（刚性小），由于它的转型膨胀率比较大，而水流压力又限制了树脂层的膨胀，此时就会引起树脂颗粒变形，导致通流空间减小，水流阻力增大，所以在选用弱酸树脂时应注意颗粒的刚性。

(5) 分层性能

如果两种不同的树脂置于同一交换器内（如双层床和混床），工艺上往往要求两种树脂的分层界面清晰。

离子交换树脂的分层性能与它的颗粒大小和密度有关。也就是说，在反洗分层时，处于上层和处于下层的树脂，其沉降速度应保持一定的差值，只有这样，才能保持树脂分层清晰，按目前的资料，这一差值可按 20～40m/h 考虑。

95. 离子交换树脂怎样运输和储存？

(1) 树脂的运输

① 离子交换树脂的包装应保证其在搬运中不损坏。为了防止树脂在使用前脱水，应用两层塑料袋包装并封口，再装入包装箱、桶中。四大类树脂的包装应有明显的区别。包装容器上应标明树脂牌号、名称、生产厂名。在包装容器内应有产品合格证、生产日期、产品批号。

② 产品包装中应无游离水分，如运输中包装损坏时，不应有水漏出。

③ 发货期应避开冰冻季节，以防树脂冻裂。

④ 树脂到货后，应及时验收，并按标准方法取样检验，然后分类妥善保存。

(2) 树脂的储存

① 树脂应分类存放，并有明显标志。

② 防止树脂失水。树脂在储存期间，应使树脂保持充分湿润。如发现树脂变干，切勿用水浸泡，以防树脂体积突然膨胀而造成破碎，此时，应用饱和食盐溶液浸泡树脂，然后再逐步稀释食盐溶液。

③ 防止树脂受冻、受热。树脂应尽量保存于室内。周围环境温度尽可能保持在5～40℃，绝不应低于0℃，以防树脂冻结崩裂。如无条件保存于室内时，为了防冻，根据当地气温条件，可以将树脂储存于不同浓度的盐水中。食盐溶液浓度与冰冻点的关系见表2-28。

表2-28 食盐溶液的浓度和冰冻点

食盐溶液浓度/%	相对密度(15℃)	冰冻点/℃
5	1.036	-3.0
10	1.073	-7.0
15	1.111	-10.8
20	1.151	16.3
23.5	1.178	-21.2

保存于室外的树脂，应避免日光直接照射。当存放处温度过高时，树脂易于脱水，还会加速强碱阴树脂的降解。

④ 防止霉变。使用过的树脂长期在水中存放时，当温度较高时，其表面容易滋生微生物，发生霉变。为此，应定期换水或用水反冲洗，必要时也可用1.5%的甲醛溶液浸泡。但应注意甲醛对环境的污染。

⑤ 强碱阴树脂不宜长期存放，即使储存温度低于40℃，也会有所降解，有胺释放出来，因此，存放处应有通风设施。

96. 如何鉴别失去标志的树脂？

下面介绍一种简便的鉴别方法。

第一步：

① 取试料树脂2mL，置于30mL试管中，用吸管吸去树脂的附着水；

② 加入 1mol/L HCl 溶液 5mL，摇动 1～2min，将上部清液吸去，重复操作 2～3 次；

③ 加入纯水清洗，摇动后，将上部清液吸去，重复操作 2～3 次；

④ 加入 10% $CuSO_4$ 水溶液，摇动 1min，按③充分用纯水清洗。

第二步：

经第一步处理后，如树脂变色（浅绿），加入 5mol/L NH_4OH 溶液 2mL，摇动 1min，用纯水充分清洗。如树脂经此处理后，颜色加深（深蓝），则为强酸阳离子交换树脂。如树脂颜色不变，则为弱碱性阴树脂。

第三步：

经第一步处理后，如树脂不变色，则

① 加入 1mol/L NaOH 溶液 5mL，摇动 1min 后，用倾泻法充分清洗；

② 加入酚酞 5 滴，摇动 1min 后，用纯水充分清洗；

③ 经此处理后，树脂呈红色，则为强碱阴树脂。

第四步：

① 加入 1mol/L HCl 溶液 5mL，摇动 1～2min，然后用纯水清洗 2～3 次；

② 加入 5 滴甲基红，摇动 1min，用纯水充分清洗；

③ 经处理后，树脂呈桃红色，则为弱酸阳树脂。如不变色，则无离子交换能力。

97. 为什么要对新树脂进行预处理？如何处理？

新树脂中，常含有一些过剩的原料及反应不完全而生成的低聚物和某些重金属离子，如不除去这些物质，就可能在运行初期污染出水（如有些厂就发现炉水耗氧量及 Cl 显著增加），所以，新树脂在使用前最好进行预处理。

新树脂的预处理宜在离子交换器中进行。

（1）阳树脂的预处理

水清洗（先反洗后正洗，洗至排水无色和无泡沫时为止）→用约为树脂体积2倍的2%～4% NaOH溶液浸泡4～8h→排掉碱溶液，用水清洗至排液碱度小于20mmol/L→通入约为树脂体积2倍的5% HCl溶液→浸泡4～8h→排掉酸溶液，用水清洗至排水酸度与进水强酸阴离子总和相近时为止。

（2）阴树脂的预处理

水清洗（先反洗后正洗，洗至排水无色、无味和无泡沫时为止）→用约为树脂体积2倍的5%盐酸溶液，浸泡4～8h→排掉盐酸溶液，用水清洗至排酸度＜20mmol/L时为止→通入约为树脂体积2倍的2%～4%的NaOH溶液，浸泡4～8h→排掉碱液，用H^+交换水清洗至排水接近中性为止。

在处理过程中，氢氧化钠溶液的配制和浸泡后的清洗，应使用纯水、H^+交换水、软化水，以免产生大量沉淀。

98. 受污染的离子交换树脂如何进行复苏？

当树脂吸着的杂质，不能用正常再生方法置换出来，而需定期进行一些针对性的处理，以提高树脂交换性能的方法，称为树脂的复苏。

复苏的方法要根据污染树脂的杂质性质进行选择，如铁污染可用盐酸清洗，常用2倍以上树脂体积的5%～10%盐酸溶液，在常温下浸泡约24h后排掉。

对于被有机物污染的强碱树脂，通常用氯化钠加氢氧化钠的混合溶液进行处理，复苏液的配比常用10%的NaCl加入2%～4% NaOH溶液，在40℃下浸泡16～48h。

由于氯化钠与氢氧化钠溶液混合后，会生成大量沉淀，所以用混合溶液处理后，应再用盐酸进行处理。对于被有机物污染不很严重的树脂，用此法处理时，树脂易漂浮在混合溶液之上，影响处理效果，实际操作时，应加以注意。

两次复苏处理的间隔时间与进水的污染指数、树脂类型和有机物的组分有关，一般情况下，强碱树脂每6～12个月复苏一次。

国外资料介绍，某些表面活性剂对于复苏被有机物污染的强碱

树脂有较好的效果。但国内试验，未找到合用的表面活性剂。

99. 离子交换树脂的报废标准是什么?

离子交换树脂在使用过程中，其大分子链会逐渐氧化断链。当氧化断链达到某一程度时，部分结构将解体，进入水中，这对锅炉的安全生产危害极大。因此，必须在临近这一状态时将这种离子交换树脂报废，或者当继续使用的经济性已经不合理时，也应报废。

电力行业标准《火电厂水处理用 001×7 强酸性阳离子交换树脂报废标准》(DL/T 673—1999)规定，当 001×7 强酸性阳离子交换树脂的技术指标达到表 2-29 或经济指标达到表 2-30 的值时，应予报废。

表 2-29　水处理单床用 001×7 强酸性阳离子交换树脂报废技术指标

项　　目	报废技术指标	说　　明
含水量/%	≥60	钠型
体积交换容量下降分率	≥0.25	与新树脂相比
含铁量(湿树脂)/(μg/g)	≥9500	
圆球率/%	≤80	

表 2-30　水处理单床用 001×7 强酸性阳离子交换树脂报废经济指标

项　　目	报废经济指标	说　　明
回收年限	≤3	回收年限为 3～4 时，酌情处理

注：1. 更换新树脂的费用与更换后一年内减少的运行费用的比值称为回收年限。
2. 回收年限的具体计算方法请参阅上述标准。

电力行业标准《火电厂水处理用 201×7 强碱性阴离子交换树脂报废标准》规定，当 201×7 强碱性阴离子交换树脂的技术或经济指标达到表 2-31、表 2-32 中规定的值时，应予以报废。

表 2-31　水处理用 201×7 强碱性阴离子交换树脂报废的技术指标

项　目　名　称	指　标　值
工作交换容量下降/%	≥16
强碱基团容量下降/%	≥50
含水率/%	≤40
圆球率/%	≤80
有机物含量$(COD)_{Mn}$/(mg/L)	≥2500
铁含量 Fe(湿 R)/(mg/kg)	≥6000

表 2-32　水处理用 201×7 强碱性阴离子交换树脂的报废经济指标

项目名称	指　标　值	说　　明
回收年限	≤3	回收年限为 3～4 时，应根据具体情况，酌情处理

注：1. 更换新树脂所需的费用与更换后一年内减少的运行费用的比值称为回收年限。

2. 回收年限的具体计算方法请参阅上述标准。

第四节　离子交换除盐

100. 水的化学除盐的原理是什么?

当水通过 H 型强酸树脂层后，原水中的 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Na^{+} 等阳离子与树脂上的 H^{+} 交换，水中的各种阳离子被树脂吸着，树脂原吸着的 H^{+} 则进入水中，并和水中的阴离子 SO_4^{2-}、Cl^{-}、HCO_3^{-} 等组成相应的酸，其反应式如下：

$$RH+\begin{cases}Na^{+}\\Ca^{2+}\\Mg^{2+}\end{cases}\begin{cases}SO_4^{2-}\\Cl^{-}\\HCO_3^{-}\\HSiO_3^{-}\end{cases}\longrightarrow R\begin{cases}Na^{+}\\Ca^{2+}\\Mg^{2+}\end{cases}+\begin{matrix}H_2SO_4\\HCl\\H_2CO_3\\H_2SiO_3\end{matrix}$$

含有无机酸的 H^{+} 交换水，通过强碱阴离子交换树脂层时，水中的阴离子被树脂吸着，树脂上 OH 被置换到水中，并与水中的

H^+结合成水，其反应式如下：

$$ROH+\begin{cases}H_2SO_4\\HCl\\H_2CO_3\\H_2SiO_3\end{cases}\longrightarrow R\begin{cases}SO_4^{2-}\\Cl\\HCO_3^-\\HSiO_3^-\end{cases}+H_2O$$

这样，水中的盐类被转换成水而被除去，也就是说，水经阳、阴离子交换后变成了除盐水。

当树脂充分吸着了被交换离子后，也就是树脂失效后，应对其进行再生。再生是将一定浓度的酸、碱溶液通过失效的树脂层，利用溶液中的 H^+ 和 OH^-，将树脂上吸着的阳、阴离子置换下来，使树脂重新具有交换水中阳、阴离子的能力。其反应式如下：

$$R\begin{cases}Na^+\\Ca^{2+}\\Mg^{2+}\end{cases}+HCl\longrightarrow RH+\begin{matrix}NaCl\\CaCl_2\\MgCl_2\end{matrix}$$

$$R\begin{cases}SO_4^{2}\\Cl^-\\HCO_3\\HSiO_3\end{cases}+NaOH\longrightarrow ROH+\begin{matrix}Na_2SO_4\\NaCl\\NaHCO_3\\Na_2SiO_3\end{matrix}$$

在 H^+ 交换后，水中会存在大量的碳酸，虽然它可以被其后的强碱阴树脂除去，但与用除碳器相比，其运行费用高，因此在化学除盐系统中，一般均没有除碳器。

101. 常用的化学除盐系统有哪几种？

离子交换除盐系统虽然很多，实用上可以将其分为二类：一级除盐系统和一级除盐 + 混床系统。一级除盐系统是化学除盐工艺中最简单的系统，如图 2-17 所示。

此系统因原水经阳、阴树脂各交换一次而得名。如果原水经二次或三次阳、阴离子交换，则称为二级除盐和三级除盐系统。

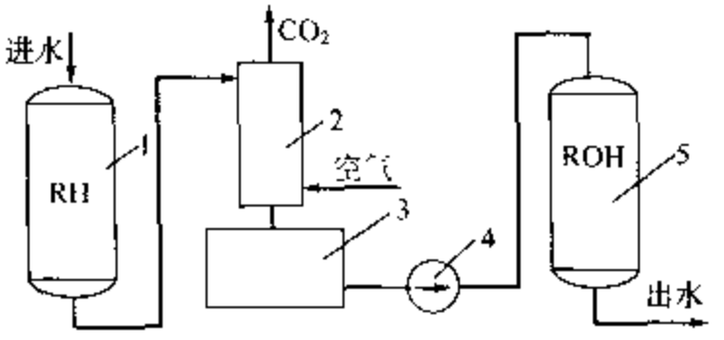


图 2-17　一级除盐系统

1—强酸 H 交换器；2--除碳器；3—中间水箱；
4—中间水泵；5—强碱 OH 交换器

近年来，由于对流再生工艺的出现和树脂性能的提高，为了节省投资和简化运行操作，多级除盐系统已不常使用。当原水水质较差和为了提高化学除盐设备的经济性，可以在强酸阳床前设弱酸单元，在强碱阴床前设弱碱单元，而成四床五塔式，如图 2-18 所示。从图中可看出，虽然阳床和阴床各有两台设备串联，但其本质仍属于一级除盐系统。

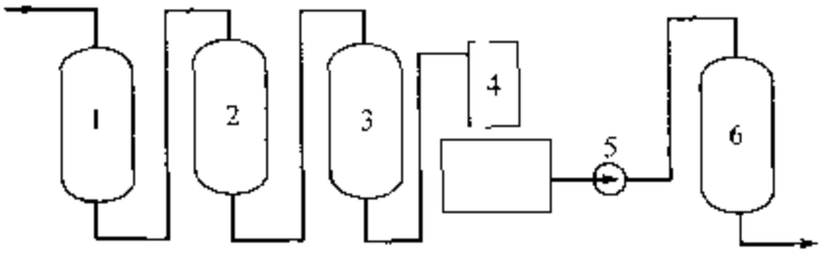


图 2-18　四床五塔式一级除盐系统

1—弱酸阳离子交换器；2--强酸阳离子交换器；3—弱碱阴离子交换器；
4--除碳器；5—中间水泵；6—强碱阴离子交换器

一级除盐系统，虽然系统简单，但出水质量不很高；监督不及时时，也容易影响出水质量。因此，当要求出水水质较高时，可选择一级除盐 + 混床系统。如图 2-19 所示。

现将常用化学除盐系统列于表 2-33。供参考。

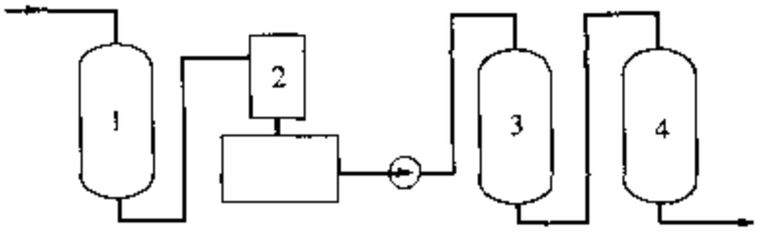


图 2-19　一级除盐 + 混床系统

1—强酸阳离子交换器；2 -除碳器；3—强碱阴离子交换器；4—混合床

表 2-33　常用化学除盐系统

序号	除盐系统	出水水质		适用情况
		电导率(25℃)/(μS/cm)	SiO_2 含量/(mg/L)	
1	H -C—OH	<10(5)	<0.1	原水含盐较低的中压锅炉
2	H_W—H—C- OH	<10(5)	<0.1	原水碳酸盐硬度>4mmol/L，中压锅炉，运行经济性好
3	H_W—H—C- OH_W—OH 或 H_W—H—OH_W—C-·OH	<10(5)	<0.1	进水碳酸盐硬度，强酸阴离子都高，中压锅炉，运行经济性好，但设备费用高
4	H—C- OH—H/OH	<0.2	<0.02	高压及以上汽包炉、直流炉，原水碱度、含盐量较低
5	H_W—H—C- OH_W—OH—H/OH 或 H_W -H—OH_W—C- OH—H/OH	<0.2	<0.02	高压及以上汽包炉、直流炉、原水碱度、含盐量、SiO_2 均高

注：H—强酸 H^+ 交换器；H_W—弱酸 H 离子交换器；OH—强碱 OH 离子交换器；OH_W—弱碱 OH 离子交换器；H/OH- 混合离子交换器。

表中括号外为顺流再生工艺的出水电导率，括号内为对流再生工艺的出水电导率。

化学除盐系统的选择，应能满足下列要求：

① 保证所要求的出水水质；

② 在原水水质条件下，应能保证周期运行时间，手动操作不低于 20h，自动操作不低于 10h；

③ 保证系统的制水量，可以完全满足供水和自用水量的要求；

④ 基建投资少，运行费用低；

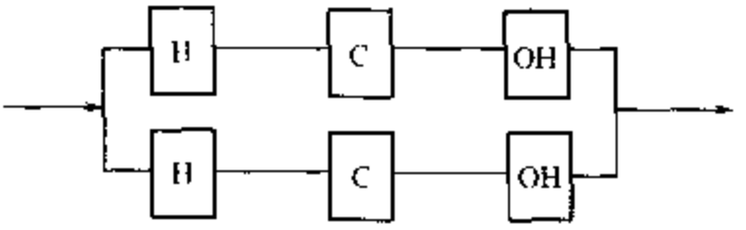
⑤ 运行安全可靠；

⑥ 操作简单，易于实现自动控制。

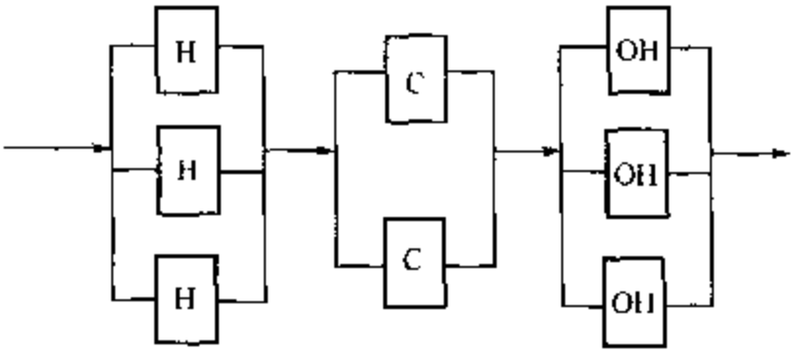
102. 化学除盐系统的组合方式有几种?

化学除盐系统的组合方式一般有两种，即单元制（串联组合）和母管制（并联组合），如图 2-20 所示。

单元制组合方式，互相间不干扰，不易发生误操作，且易实现自动控制，对确保出水水质有利，因此，目前采用此种方式较多。当原水水质比较稳定（特别是强、弱酸阴离子比值稳定）时，采用此系统更佳。在此系统设计时，考虑阴树脂有 10%～15% 的富裕容量，即让阳床先失效，这样阳床漏过的 Na^+，经 OH^- 交换后，生成 NaOH，导致出水电导率显著升高；也就是说，只要安装电导仪就可监督系统运行终点，简化了运行监督。但在实际运行中，由于再生工况的波动，原水水质的变化，特别是强碱阴树脂的污染而导致工作交换容量的降低等因素，往往使阴床先失效。所以对于此组合方式，还应监督出水 SiO_2 的含量，以保证系统出水水质。



(a) 单元制



(b) 母管制

图 2-20　化学除盐系统的组合方式

母管制组合方式运行的灵活性较大。在此组合方式中，阳、阴床分别监督，失效者从系统中解列，进行再生，与此同时，已再生好的备用设备投入运行。此组合方式较适合于原水中强、弱阴离子

比值变化较大，交换器台数较多的情况。此组合方式由于交换器切换频繁，监督工作量大，因而发生误操作的可能性也比较大。

103. 化学除盐系统中设备的设置原则是什么?

① 系统中的第一个交换器是H交换器。这是因为强酸阳树脂交换容量大，对金属离子具有较强的吸着能力，即使溶液中具有很高的反离子浓度，交换反应仍能较彻底地进行。而强碱阴树脂交换容量低，且只有在酸性水中（氢交换水）进行离子交换反应时（减少了反离子作用），才具有高的反应效率。因此，这样设置是比较经济的。

原水先经氢离子交换，生成的H_2CO_3可用除碳器除去，减少了阴床的负荷，也提高了运行的经济性。

如果第一个是OH交换器，运行时会在交换器中析出$CaCO_3$、$Mg(OH)_2$等沉淀物，这些沉积物附着在树脂颗粒表面，阻碍水与树脂的接触，影响交换器的正常运行。这些沉积物在再生时又不能被溶解除去。

原水先经阳床，进水中带来的少量杂质（如矾花等），可在阳床中滤除，并可在阳床再生过程中除去。

② 要求水除硅时，应设强碱OH交换器，因为只有强碱阴树脂才能起除硅作用。对于除硅要求高的水应采用二级强碱OH交换器或带混合床的系统。

③ 在H交换器后和强碱OH交换器之前设除碳器，这样可以减轻强碱OH交换器的负荷和降低碱耗。当原水碱度≤0.6mmol/L时，可不设除碳器。

④ 当对除盐水水质要求很高时，可采用一级除盐+混床系统。一般混床设置在一级除盐之后。这是因为混床可以制备纯度很高的水，放在一级除盐系统后，可以提高除盐系统的出水水质。一级除盐系统，如失效监督不及时，会造成出水水质恶化，混床可以起保证出水质量的作用。混床的再生操作复杂，再生剂耗量高，设在一级除盐系统后，可以减少再生次数和再生剂耗量。

⑤ 当原水碳酸盐硬度比较高时，可增设弱酸H交换器，弱酸H交换器应置于强酸H交换器前。

⑥ 当原水中强酸阴离子含量较高时，可增设弱碱阴交换器。弱碱应置于强碱 OH 交换器之前。由于弱碱阴树脂对水中 CO_2 基本上不起交换作用，因此它可置于除碳器前，也可置于除碳器后。不过将其设置在除碳器前，对弱碱阴树脂交换容量的发挥更有利。

⑦ 当原水水质差时，可以采用强、弱型树脂联合应用工艺。该工艺发挥了弱型树脂交换容量高，再生效率高的特点，提高了系统的经济性，扩大了化学除盐适用的水质范围。在采用此工艺时，除了复床串联系统外，为了降低投资，可以根据具体情况，采用双层床、双室双层床、双室双层浮床和变径双室双层浮床等。

104. 化学除盐设备对进水水质有哪些要求？

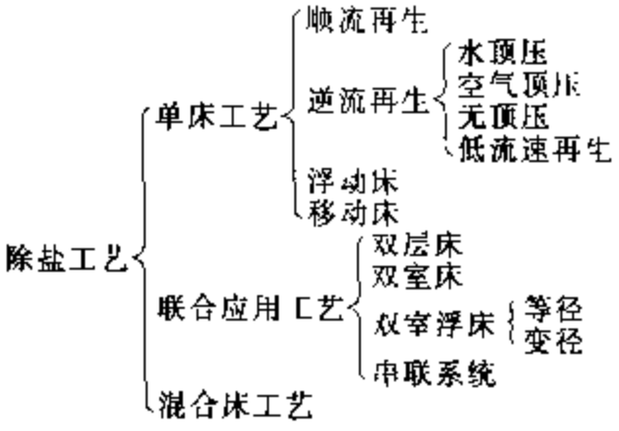
为了保证化学除盐设备安全、经济地连续运行，对进水水质有一定要求，如表 2-34 所示。

表 2-34　化学除盐设备进水水质要求

项　目	数　据	超标后果
浊度	固定床顺流再生＜5mg/L 固定床对流再生＜2mg/L	会造成堵塞，引起阻力升高、出力下降
活性氯	＜0.1mg/L	造成阳树脂氧化、断链而损坏
耗氧量(COD_{Mn})	＜2mg/L	会对强碱阴树脂造成有机物污染
含铁量	一级除盐系统＜0.3mg/L 混床＜0.1mg/L	污染阳、阴树脂

105. 化学除盐工艺是怎样分类的？

化学除盐系统中，根据所用树脂、设备和运行方式的不同，而得到多种除盐工艺。除盐工艺的分类如下：



单床工艺是指一个离子交换器只装一种树脂。联合应用工艺

中，有可能在一个离子交换器中装入强、弱两种不同的树脂。

106. 什么是顺流再生工艺?

顺流再生工艺，是离子交换技术用于水处理以来，应用最早的一种工艺。此工艺运行时水流方向和再生时再生液的流动方向都是自上而下，即水和再生液的流向是相同的。

(1) 顺流再生离子交换器的结构

交换器是一个圆柱形压力容器。在器内设有进水、排水装置和再生液分布装置。器外设有人孔、树脂装卸孔和窥视孔。顺流再生设备的结构示意图如图 2-21 所示。

顺流再生设备的外部管路系统如图 2-22 所示。

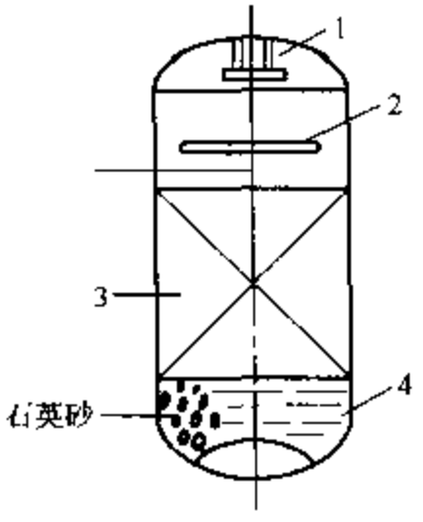


图 2-21 顺流再生设备结构示意图
1—进水装置；2—再生液分配装置；
3—树脂层；4—排水装置

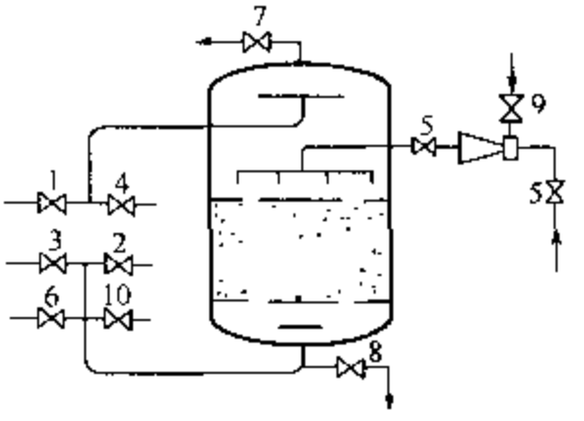


图 2-22 顺流再生设备的
外部管路系统
1～9—阀门（参见表 2-36）

① 进水装置 它的作用是使进水能均匀分布，并使水流不直接冲刷交换剂层表面。另外，它也具有均匀收集反洗排水的作用。由于进水装置到交换剂层表面有一段水垫层高度，进水虽分配不够均匀，但对交换器出水均匀性影响不大，交换器出水的均匀性主要取决于底部排水装置的均匀性。

进水装置常用的有挡板、漏斗、多孔分配板、十字支管、辐射支管、环形开孔管、多孔板上拧水帽和开孔圆筒等形式。

进水装置的选择与设备直径及水垫层高度有关。直径小的交

换器，进水装置可采用简单形式（如挡板、漏斗等）。常用的进水装置有十字管式和开孔圆筒式。其结构示意如图 2-23 和图 2-24 所示。

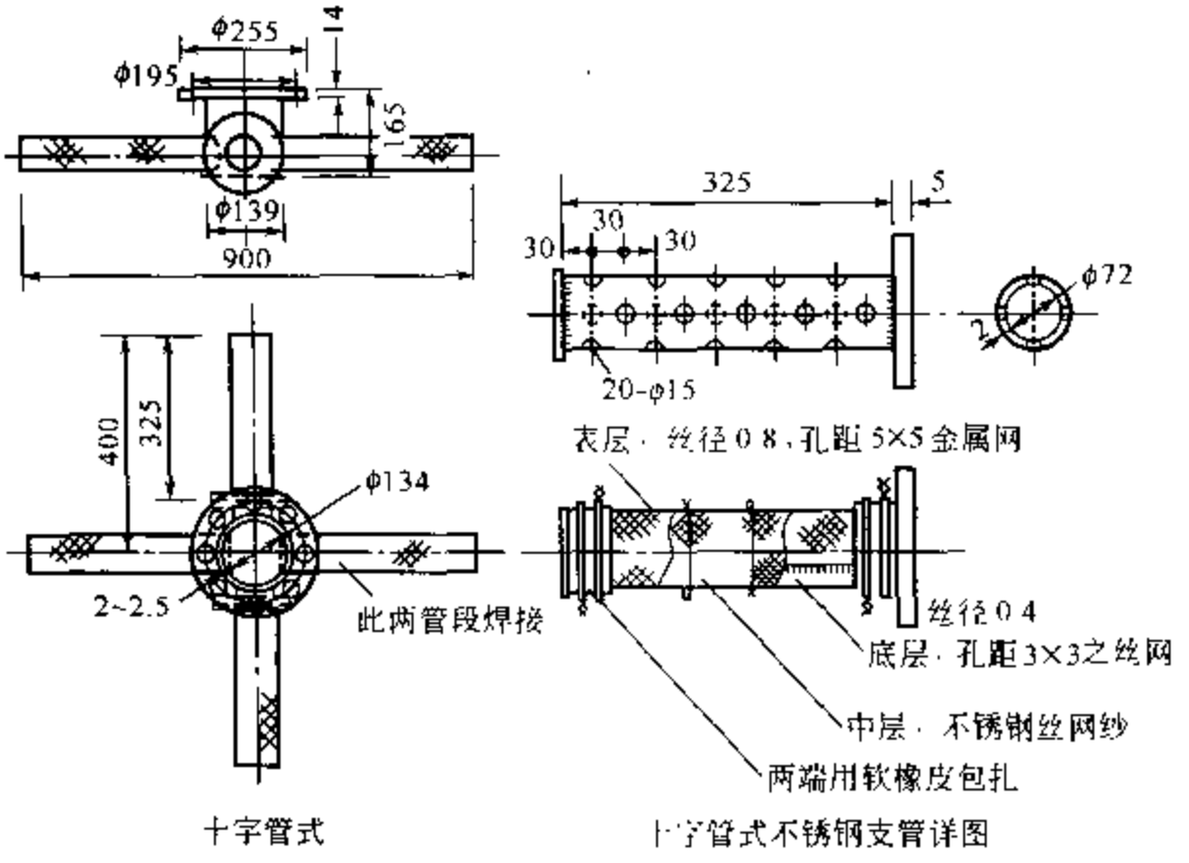


图 2-23　十字管式进水装置（单位：mm）

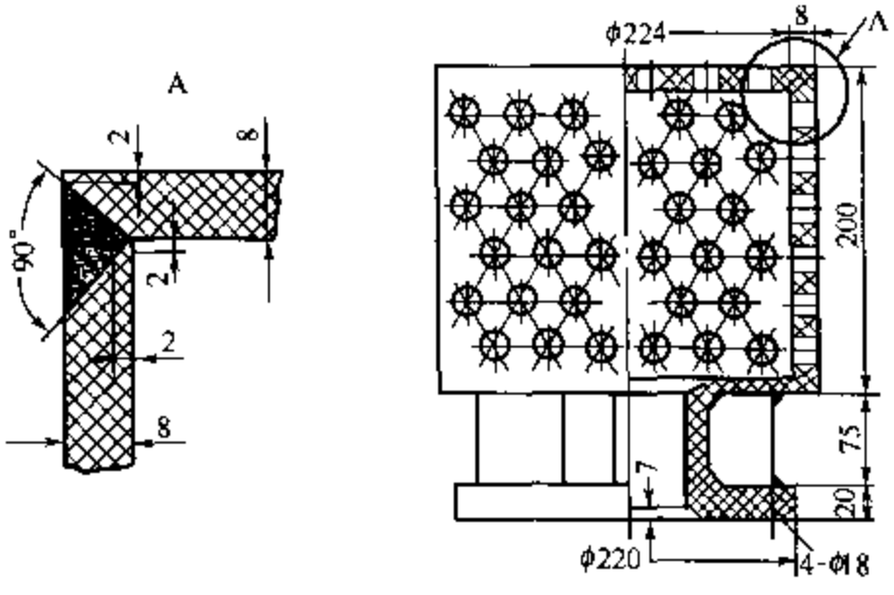


图 2-24　开孔圆筒式进水装置（进出水管径 Dy100）（单位：mm）

材料：硬聚氯乙烯；开孔总数：φ12mm×105 个

多孔板水帽式布水均匀性较好，但结构较复杂。

② 排水装置　排水装置的作用是均匀收集处理好的水，当然也起均匀分配反洗进水的作用。常用的排水装置有穹形孔板石英砂垫层式、多孔板上拧水帽［或多孔板之间夹滤网（布）］、支管式（有支管上拧水帽、支管开孔包滤网或支管开缝）等。目前使用最多的是穹形孔板石英砂垫层式。穹形多孔板的结构如图 2-25 所示。

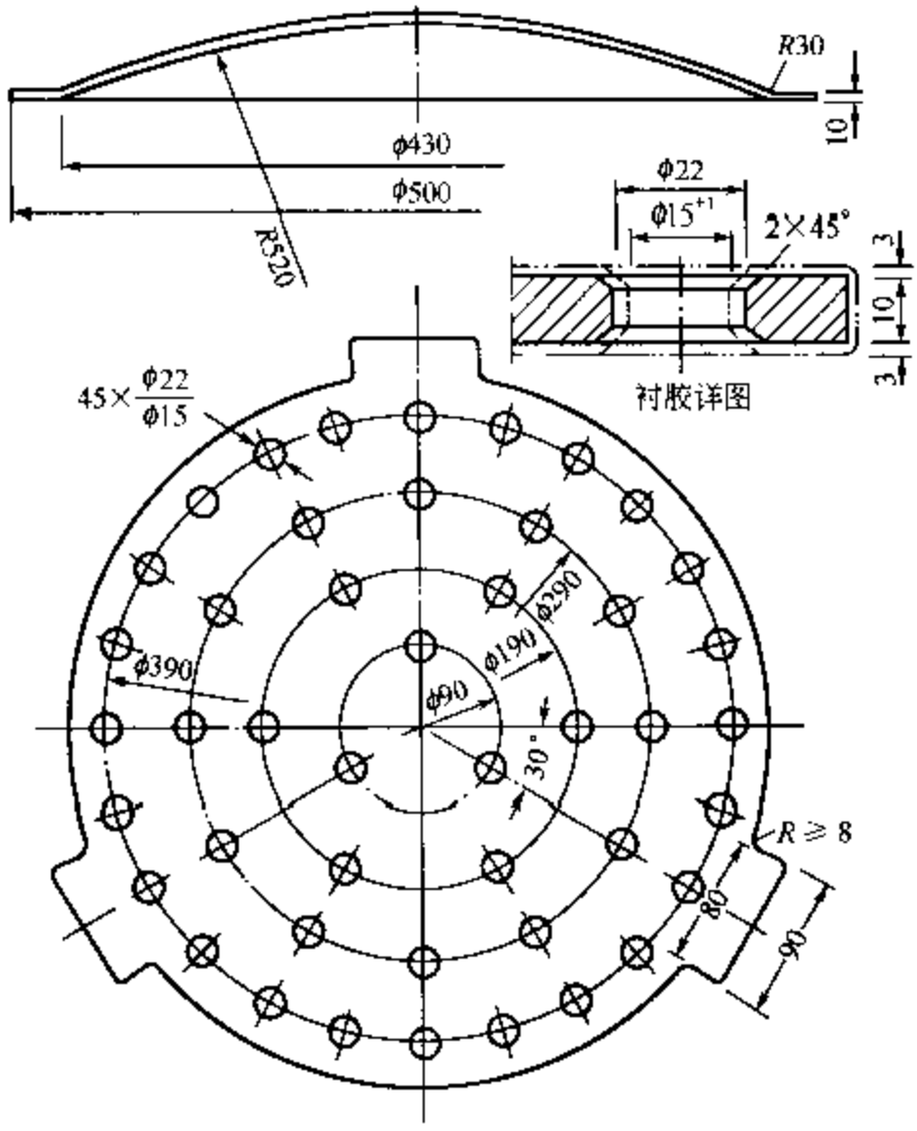


图 2-25　穹形多孔板结构示意图(单位：mm)

穹形多孔板起支撑石英砂垫层的作用，常用材料为碳钢衬胶。石英砂垫层的级配和高度参见表 2-35。

石英砂的质量应选用优质产品，含 SiO_2 99% 以上，使用前应用 10%～15% HCl 浸泡一昼夜，然后用水清洗，以除去其中的可

溶性杂质。当必要时，还应用 4% NaOH 浸泡。

表 2-35　石英砂垫层的级配和高度

石英砂粒径/mm	设备直径/mm		
	≤1600	1600～2500	2500～3200
1～2	200	200	200
2～4	100	150	150
4～8	100	100	100
8～16	100	150	200
16～32	250	250	300
垫层总高度	750	850	950

③ 再生液分配装置　小型设备可以不专设再生液分配装置，由进水装置分配再生液。为了提高再生效率，中、大型设备一般都应设置再生液分配装置。常用的再生液分配装置为母管支管式，如图 2-26 所示。

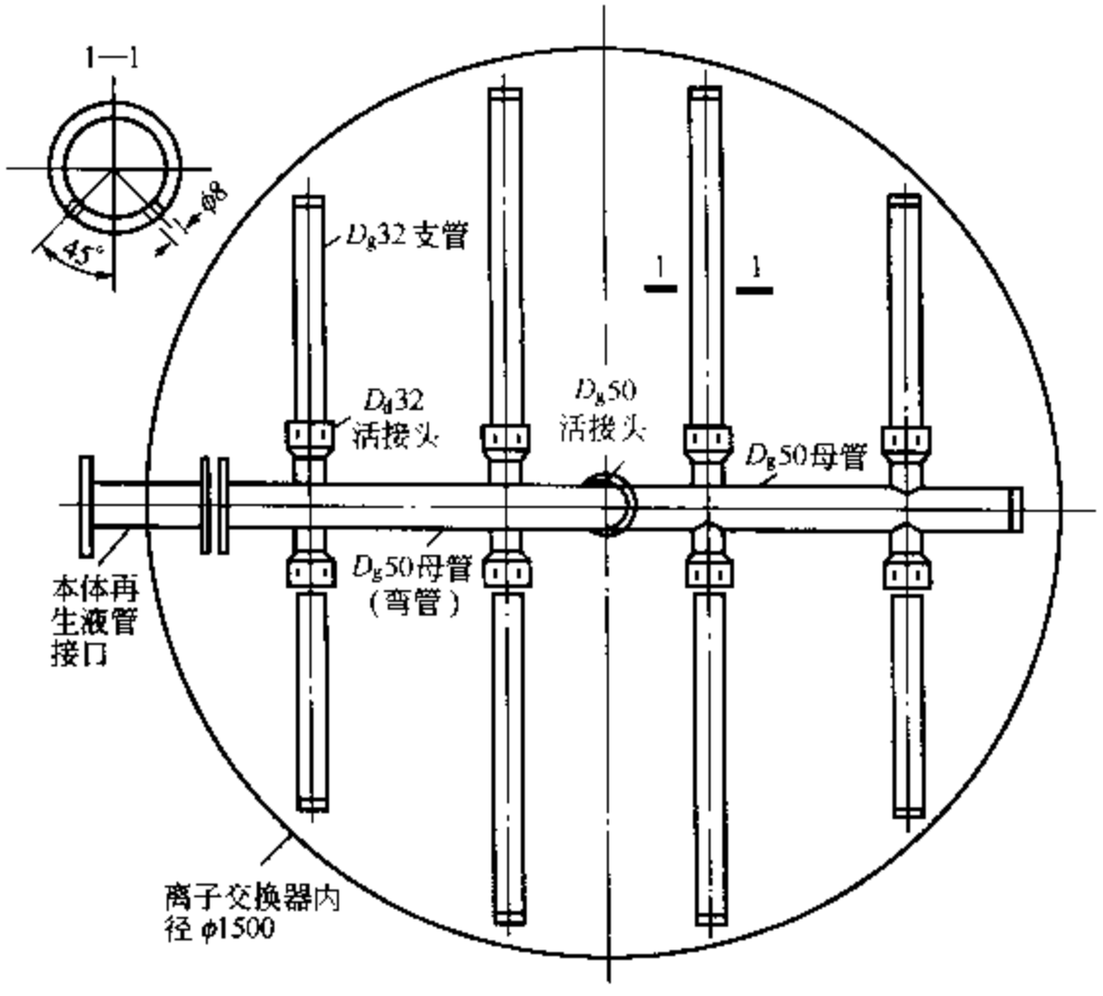


图 2-26　母管支管式再生液分配装置(单位：mm)

再生液分配装置距树脂层面约 200～300mm。在支管的两侧下方开孔，两孔之间的夹角 60°～90°；孔径一般为 ϕ6～8mm。包二层涤纶网后的小孔流速约 0.2～0.5m/s。

(2) 顺流离子交换器的运行

顺流离子交换器的操作程序列于表 2-36。

表 2-36 顺流离子交换器操作程序

序号	操作程序	阀门启闭										备注
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1	运行	○	○									
2	停运											
3	反洗			○	○							
4	沉降							○			○	○—阀门开，但应调节阀门编号参见图 2-22
5	预喷射					○	○					
6	再生					○	○			○		
7	置换					○	○					
8	正洗	○					○					
8′	正洗水回收	○									○	
9	投入运行	○	○									

① 反洗　反洗的目的是清除上层树脂中的悬浮物和碎树脂，同时可以松动树脂层，有利于再生液的均匀分布。

要保证反洗效果，须维持一定的反洗强度，即交换剂层要有一定的膨胀高度。对强酸阳树脂，树脂膨胀率要求达到 50%～60%。对于强碱阴树脂，树脂膨胀率要求达到 60%～80%。各类树脂反洗膨胀率和反洗强度的关系，可参见树脂产品说明书。

反洗水的水质应澄清，阳床反洗可用清水，阴床反洗可用 H 离子交换水。

反洗膨胀率还与反洗水温有关，其温度校正系数可参见图 2-27。

②再生　再生是为了恢复树脂的交换能力(工作交换容量部

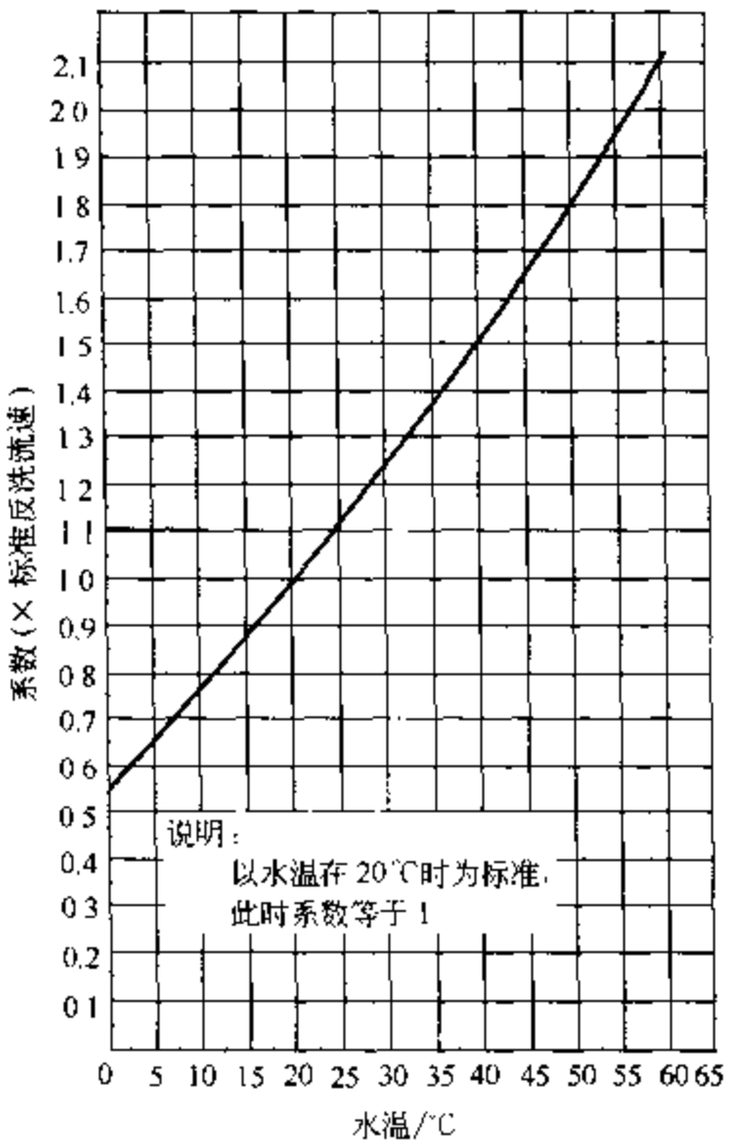


图 2-27　树脂反洗膨胀率的温度校正系数

分)。影响再生效果的因素，除了设备结构外，还有树脂的种类，再生剂的类别、纯度、浓度、流速、接触时间，再生液温度和再生剂的单位耗量等。

a. 再生剂选用　阳树脂在氢离子交换时，再生剂可选用硫酸或盐酸，两者的比较结果列于表 2-37。我国锅炉水处理中，常用的是盐酸。阴树脂一般用 NaOH 再生。但应尽量选用其中氯化钠含量低者。

b. 再生剂浓度　对于阳树脂再生，如采用 HCl，再生液浓度一般为 2%～4%。用硫酸再生时，由于再生产物中有易沉淀的$CaSO_4$，所以应采取措施，以防止 $CaSO_4$ 在树脂层中析出。

再生过程中，是否析出 $CaSO_4$ 沉淀，与进水水质、再生液浓度和再生液流速有关。

表 2-37　两种再生剂性能比较

H_2SO_4	HCl
有生成 $CaSO_4$ 的可能；须采用较低的再生液浓度和较高的再生液流速，因而影响了再生效率	再生过程中不产生沉淀
H_2SO_4 稀释时发热，须采用价高的聚四氟制造喷射器	再生液稀释时发热小，喷射器可用廉价的材料制造
工作交换容量小，相应需要交换剂数量多	再生效率高，工作交换容量大，相应需用树脂量少
采用逆流再生时比较困难	适宜于逆流再生
对人身危害大，应十分注意安全	有酸雾，须采用适当防护措施
便宜；输送储存简单；外地使用便利；无酸雾	价略高
出水 Cl^- 漏过低	出水 Cl^- 漏过比硫酸再生高

图2-28 给出了进水 Ca^{2+} 的浓度与总阳离子比值与允许的 H_2SO_4 再生液最高浓度的关系曲线。

从图 2-28 中可看出，进水中 Ca^{2+} 含量占总阳离子的比值越大，则失效后树脂中 Ca^{2+} 的相对含量也越大，若用较高浓度的 H_2SO_4 再生，就容易在树脂层中析出 $CaSO_4$ 沉淀，所以必须限制硫酸的浓度。为了防止 $CaSO_4$ 的析出，一是采用低浓度的 H_2SO_4 再生（0.5%～2%）；二是提高再生液流速（一般大于 10m/h）。因为 $CaSO_4$ 从过饱和状态到析出沉淀需要一定的时间，流速高，沉淀就不可能在树脂层中析出。

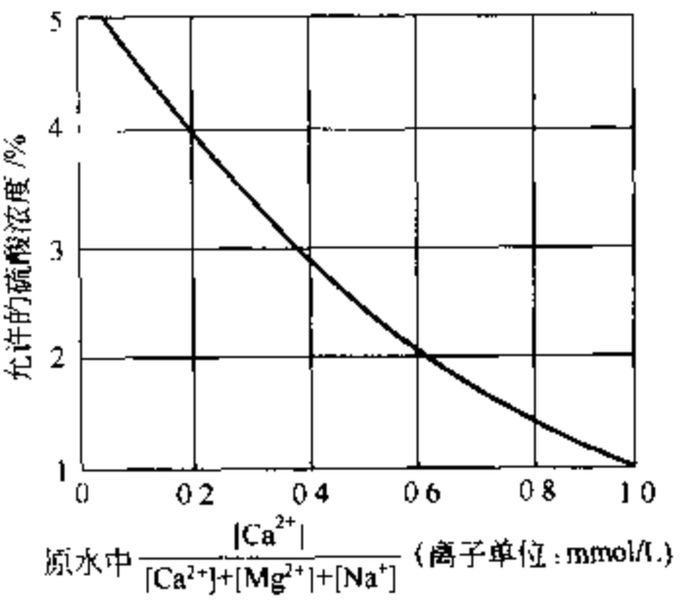


图 2-28　进水 Ca^{2+} 的浓度比值与 H_2SO_4 再生液浓度的关系曲线

采用低浓度、高流速再生，虽然操作比较简单，但再生效率低，且再生时间长，自用水量大，再生废液量多。为了改善此状况，可以采用分步再生，如表 2-38 所示。

表 2-38　硫酸分步再生程序

再生步骤	二步再生法			三步再生法		
	硫酸用量占总量的份率	浓　度/%	流　速/(m/h)	硫酸用量占总量的份率	浓　度/%	流　速/(m/h)
第一步	1/2	0.8～1.0	8～10	1/3	1.0	8～10
第二步	1/2	2～3	4～5	1/3	2～3	5～7
第三步	—	—	—	1/3	3～5	4～6

强碱 OH 离子交换器再生时再生液的浓度一般为 2%～4%（浮动床为 1%～3%）。对于弱型树脂，由于再生效率高，再生液浓度对再生效率影响不大。因此，常采用比强型树脂更低的再生液浓度。

c. 再生流速与再生时间　为了使离子交换反应尽量完全，充分地利用再生剂，再生时需维持适当的流速和充分的接触时间。

当再生剂比耗和浓度确定后，再生液的体积即为一定，再生液通过交换器的流速与再生时间成反比。控制再生流速，实际上就保持了再生液与树脂的接触时间。必要的再生时间与树脂的类型和失效形态有关。001×7 树脂的必要再生时间为 30min，而 001×12 树脂的必要再生时间则需 60min。氯型、硫酸型或重碳酸型强碱树脂的再生时间只需 30min，而硅酸型树脂的再生时间则需 90min。有资料指出，强碱阴树脂必要的再生时间与进水中 SiO_2 占总阴离子的比例（%）有关，如表 2-39 所示。

表 2-39　强碱阴床再生时间与 SiO_2 占总阴离子比例的关系

SiO_2/%	5	10	20
再生时间/min	60	75	90

再生液的流速通常采用 4～6m/h。流速高，再生液与树脂的接触时间短，不能充分利用再生剂。但流速太低，既增加了再生操作时间，又可造成偏流，影响再生效果。因此，再生液流速一般不低

于 3m/h。

d. 再生液温度　再生液温度，对强酸阳树脂的再生影响不大。但如将盐酸溶液的温度提高到 40℃，则能清除树脂中的铁及其氧化物。

如果为了取代强碱阴树脂吸着的氯离子、硫酸根离子、重碳酸根离子，碱液加温对提高再生效果影响是不大的。但是为了取代强碱阴树脂吸着的硅酸，碱液加温是必要的。有资料指出，在 16℃时，即使再生时间高达 100min，硅酸的洗脱率也只有 50%，而再生液加热至 35℃，其洗脱率可接近 100%。

考虑到温度太高，会造成强碱阴树脂的基团降解，所以，一般采用的碱液温度如下：Ⅰ型强碱阴树脂 35～40℃；Ⅱ型强碱阴树脂 30～35℃。

e. 再生剂纯度　再生剂的纯度对强型树脂的再生效果和出水水质的影响是很大的。强酸阳树脂的再生，主要是盐酸中的铁对树脂的污染。另外，就是使用副产品盐酸（含有苯、游离氯、有机溶剂等杂质）再生。对强碱阴树脂，再生剂纯度的影响是非常大的。目前我国多采用工业液体烧碱作为再生剂。工业碱中的杂质主要是 NaCl 和铁的化合物，当碱中氯化钠含量高时，由于再生液中反离子 Cl^- 浓度的增加，根据离子交换平衡，将会大大降低树脂的再生度，导致阴床制水量和出水水质显著下降。

目前，我国常用的再生液碱有两种：一种是 30% 的工业液碱，标准规定其中 NaCl 含量≤5%；另一种是 42% 的工业液碱，标准规定其中 NaCl 含量≤2%。若按平衡常数 K_{OH}^{Cl} 等于 15 计算，其最高再生度分别为 37% 和 66%，可见再生剂纯度影响之大。

f. 再生剂用量　再生剂的用量与离子交换器的制水量（工作交换容量）、出水水质（离子的泄漏率）和制水成本有密切关系。工业化学除盐设备的再生，出于经济上的原因，并不是对整个交换器进行彻底再生，而是在一个经济点下进行。随着再生剂用量的增多，其工作交换容量也随之增加，但当再生剂用量增加到一定值以后（一般是 4 倍理论量），工作交换容量的增加就趋于平缓，如图

2-29 所示。对图的曲线作切线，相交的一点，就是再生剂的经济用量。

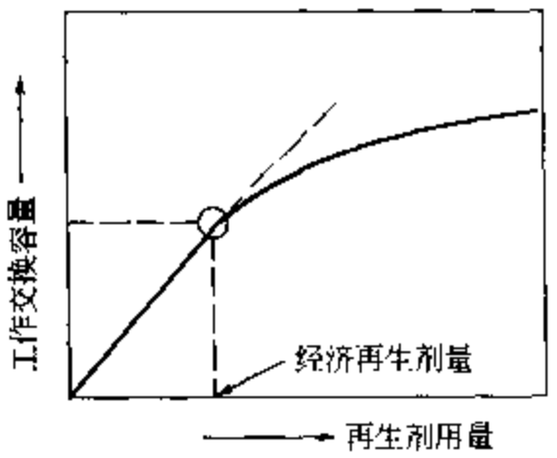


图 2-29 再生剂用量与工作交换容量的关系

这里应当指出的是，由于原水水质很差，采用顺流再生时，往往在经济再生剂用量的情况下，无法获得要求的出水水质，此时只能被迫增加再生剂用量。

再生剂用量一般以再生水平或再生比耗表示。再生水平是对一定体积树脂使用再生剂的质量（以纯度 100% 计），以 g/L 或 kg/m^3表示。再生比耗为每交换一定量水中离子所消耗再生剂理论量的倍数。顺流再生条件下，建议的再生比耗和再生水平列于表 2-40。

表 2-40 建议的再生比耗和再生水平(顺流再生)

树脂类别	再生剂	再生比耗		再生水平 /(kg/m³)
		理论耗量 /(g/mol)	理论量的倍数	
强酸阳树脂	HCl	36.5	1.5～2.5	50～70
弱酸阳树脂	HCl	36.5	1.0～1.2	90～110
强酸阳树脂	H_2SO_4	49.0	2.0～3.0	60～90
弱酸阳树脂	H_2SO_4	49.0	1.0～1.2	120～160
Ⅰ型强碱阴树脂	NaOH	40.0	2～3	30～50
Ⅱ型强碱阴树脂	NaOH	40.0	1.5～2.5	35～60
弱碱阴树脂	NaOH	40.0	1.0～1.2	40～50

g. 树脂层高度 在再生水平一定的条件下，树脂层高的增加，延长了再生液与树脂的接触时间，降低了排出废液的浓度，提高了再生剂的利用率。另外，再生液的水流阻力增大，有利于再生液的均匀分布。

h. 再生用水质量的影响 再生用水的质量对再生效果有一定

的影响，这种影响在对流再生工艺中更加明显。为了减少这种影响，阳床的再生用水（包括配制再生液用水和置换用水）应使用氢离子交换水或除盐水。阴床的再生用水应使用除盐水。

顺流再生的再生操作是：在进再生液前，先将交换器内的水放至树脂层以上约 200mm 处，然后启动喷射器，进行预喷射，当调整好流量后，开启浓再生剂剂量箱出口门，配置好一定浓度的再生液，以一定流速自上而下通过树脂层。

③ 置换　当浓再生剂剂量箱的液位下降至要求值时，关闭剂量箱出口门，用原配再生液的水进行置换。因为当全部再生液进完后，树脂层中仍存在着再生液，如果此时加大流量正洗，将使再生液不能与树脂充分接触；从而降低了再生剂的利用率。所以说，置换是再生过程的延续，是继续用与再生流速相同的速度进水，至大部分再生液被顶出交换剂层为止。一般置换时间约 20min。水量约为交换器中树脂体积的 1.5～2 倍。

④ 正洗　置换过程结束后，增加流速，开始正洗，将交换剂层中残留的再生剂和再生产物清洗掉，直至出水水质合格为止。顺流再生时，正洗的有关数据见表 2-41。

表 2-41　正洗的有关数据(顺流再生)

项　　目		强酸阳床	强碱阴床
正洗流速/(m/h)		10～15	10～15
正洗水比耗/(m^3/m^3)		3～6	8～12
正洗时间/min		20～30	30～60
正洗终点	硬度/(mmol/L)	0	
	含钠量/(mg/L)	<0.5 或<1.0	
	酸度($Cl^-+SO_4^{2-}+NO_3^-$)/(mmol/L)	<酸度+0.2	
	电导率/(μS/cm)		<5 或<10
	SiO_2/(mg/L)		<0.1

⑤ 运行　正洗合格后，即可投入运行。下面再谈谈影响离子交换器运行的因素。

a. 运行流速　通水流速过慢，树脂外层液膜加厚，离子穿透

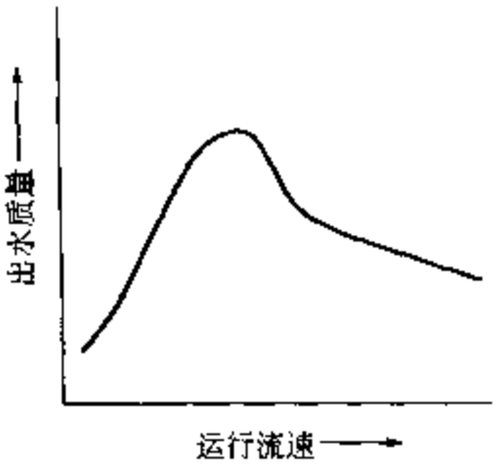


图 2-30　运行流速与出水质量的关系

液膜的时间增长，影响交换速度，不利于交换反应的进行。此外，树脂粒内吸附的再生剂也会放出，同样会影响出水水质。通水流速过快，虽然使液膜减薄，但缩短了水与树脂的接触时间，交换反应进行不完全，也增加了树脂工作层的厚度，这将造成出水水质恶化和树脂工作交换容量的降低。运行流速与出水质量的关系可参见图 2-30。

运行流速的选取与进水水质、出水水质要求、运行周期和阻力损失等因素有关。目前对于顺流再生的固定床一级除盐设备的运行流速一般选为 15～30m/h。

还应当特别指出的是，对于凝胶型树脂，当运行流速超过 60m/h 时，树脂的破碎将非常严重。

b. 树脂层高度　按柱上操作原理，树脂层可分为失效层、工作层和保护层。工作层越厚，失效时，交换柱内未被利用的树脂交换容量越多，树脂的工作交换容量就会降低。因此，适当增加树脂层的高度对提高树脂的工作交换容量是有好处的。另外，由于增加了水与树脂的接触时间，出水水质随树脂层高的增加而提高。但是，树脂层高度的增加也不是无限的，一是当树脂层高度达到一定值后，对出水水质和工作交换容量的影响就比较小了；另一方面，过高的树脂层，将会使水流阻力和动力消耗大大增加。目前固定床顺流再生设备，其树脂层高度一般为 1.5～3.0m。

c. 进水总离子含量　随着进水总离子含量的增加，工作层高度也会相应增加，将导致树脂工作交换容量的降低和周期制水量的减少，造成再生频繁，而使离子交换器无法正常工作。当进水总离子含量很高时，甚至不能制出合格的除盐水。也就是说，化学除盐只适用于一定含盐量的水，当原水总离子含量很高时，应采取反渗透等预脱盐措施。

d. 进水中各种离子比例的影响　现将进水中各种离子比例对阳床和阴床的影响分述如下。

(a) 强酸阳床　$Na^+/\sum$阳离子 ($Na^+/\sum K$) 比值的影响。此比值高，说明进水中相对的含 Na^+ 量高，在再生水平一定的条件下，此比值越高，出水中的含 Na^+ 也相应增加。如果在出水相同漏 Na^+ 量的情况下，此比值越高，树脂的工作交换容量和周期制水量就越低。

另外，$Na^+/\sum K$ 比值增高，失效树脂中 RNa 所占比例也相应增加，而 RNa 比 RCa 易再生。所以，有利于提高树脂的再生度，增加了树脂的工作交换容量。

进水 $HCO_3/\sum A$ (总阴离子) 比值的影响。原水经氢离子交换后，水中 HCO_3^- 将形成解离度很小的 H_2CO_3，其大部分以分子状态存在，解离的 H^+ 很少，即减少了氢离子交换的反离子作用，使交换反应易于进行。因此，随此比值的增加，即氢离子交换水中矿物酸含量减少，有利于降低离子漏过和提高树脂的工作交换容量。

(b) 强碱阴床　$SiO_2/\sum A$ 比值的影响。在顺流再生的交换器中，交换器出水端的树脂层再生度低。因此，这部分树脂层中积聚的 $HSiO_3^-$ 也多，如进水中 $SiO_2/\sum A$ 比值越高，则出水端树脂层中 $HSiO_3^-$ 占失效离子的比例也大，出水中漏过的 SiO_2 也就越多，同时还会影响到树脂的工作交换容量。在对流再生条件下，这种影响就比较小。

Cl^-/强酸阴离子比值的影响。因天然水中 NO_3^-、NO_2^- 等离子的含量都较小，所以，此比值实际上代表了水中 Cl^- 和 SO_4^{2-} 含量的大小。原水中的 SO_4^{2-} 经氢离子交换后，一部分转变为 HSO_4^-，它与 Cl^- 能更好地为树脂交换。但在再生时，由于 pH 值的升高，HSO_4^- 又变为 SO_4^{2-}，SO_4^{2-} 易于再生，所以，水中 SO_4 比例提高 (即 $Cl^-/\sum$强酸阴离子比值降低)，对提高树脂的工作交换容量有利。另外，由于再生剂氢氧化钠中的杂质主要为 NaCl，上述比值越高，失效时 RCl 所占比例也越高，

再生时，反离子的影响也越大，这也将影响树脂的再生度，继而影响树脂的工作交换容量。

此外还应指出的是，工作交换容量是按原水 SO_4^{2-} 计算的，而实际上有一部分是按 HSO_4^- 交换的，这样也会产生偏差。

阳床出水含 Na^+ 量对阴床出水漏硅的影响。阳床出水中所含的Na^+(一般为中性盐)，进入阴床后，生成 NaOH，由于水中反离子 OH 的增加和水的 pH 值升高，都抑制了强碱树脂与 $HSiO_3^-$ 的交换反应。另外，顺流再生时，OH 对出水端 R-$HSiO_3$ 树脂的自再生作用，都会使出水中漏硅量增大。

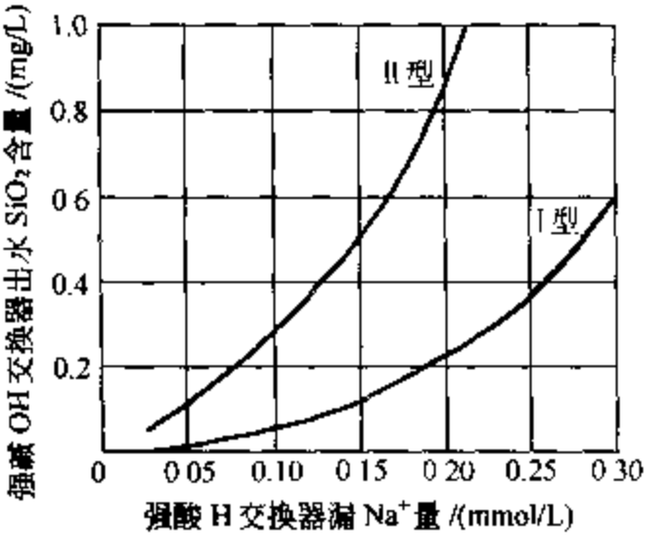


图 2-31 强酸 H 交换器漏 Na^+ 对强碱阴树脂除硅的影响

试验结果表明，阴床进水含 Na^+ 量＜0.8mg/L 时，出水的 SiO_2 含量＜20μg/L，含 Na^+ 量增至 1.6mg/L 时，SiO_2 的含量增至 40μg/L，当含 Na^+ 量＞2mg/L 时，SiO_2 的含量约为 100μg/L。此影响还可参见图 2-31。

e. 水温的影响 对强型树脂，水温的影响较小；对弱型树脂，水温的影响则比较明显。通常水温在 20～30℃为宜。由于水温升高，树脂对离子的吸着能力降低，此外，还会加速 $RHSiO_3$ 树脂的水解。因此，对于除硅来说，最佳水温为 12～25℃。

(3) 顺流再生离子交换的工艺特点

天然水中各种离子，根据树脂对它们的选择顺序，依次沿水流方向分布，最下部尚存一部分未被利用的树脂。现以氢离子交换为例，说明如下。顺流再生时氢离子交换器各阶段离子分布示意如图 2-32 所示。

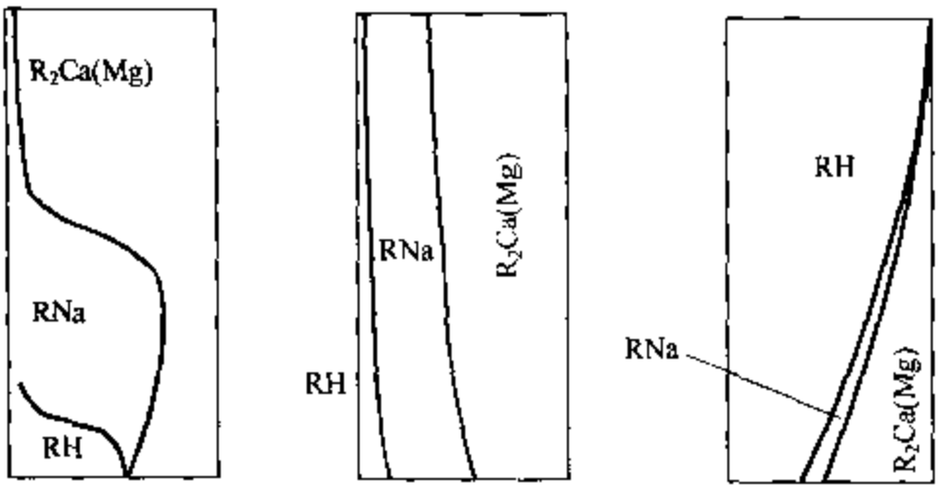


图 2-32　顺流再生时氢离子交换器各阶段离子分布示意图

从图 2-32 中可看出，失效时，基本上是按照 Ca、Mg 和 Na 的顺序自上而下排列，最下部尚存一部分未能利用的 H 型树脂。反洗后，部分地打乱了原来的分层情况，再生时，由于再生液自上而下通过树脂层，就出现了以下情况：

① 上部树脂一直接触新鲜再生液，因而得到较充分的再生。而下部树脂的再生则不完全，在顺流再生工艺中，水与再生液的流向相同，所以与出水接触的是再生不完全的树脂。往往在进水端时已经处理好，而当它流至出水端时，由于水中 H^+ 对再生不完全树脂的自再生作用，重新使水质变差。

② 由于再生液自上而下通过树脂层，因而自上而下发生下列排代反应：

$$R_2Ca + 2H^+ \longrightarrow 2RH + Ca^{2+}$$

$$R_2Mg + Ca^{2+} \longrightarrow R_2Ca + Mg^{2+}$$

$$2RNa + Mg^{2+} \longrightarrow R_2Mg + 2Na^+$$

$$RH + Na^+ \longrightarrow RNa + H^+$$

从上述反应可以看出，再生液总是和最难于再生的 RCa 接触，致使树脂层的再生效率低。

③ 再生液自上而下通过树脂层时，底部未失效的 H 型树脂

也会因再生产物通过，而转成失效态，既损失了这部分残余的交换容量，又多消耗了再生剂，因而是不经济的。此时，如果要提高底部树脂层（出水端）的再生度，其方法是增加再生剂量，但再生度的提高与再生剂量的增加并不成正比，这将导致运行费用的增加。

总结上述情况，顺流再生工艺的缺点是：在相同再生水平的情况下，出水质量较差，在原水含盐量高的情况下，出水水质甚至达不到要求值。在相近的出水水质条件下，再生剂耗量大，运行费用高。

当然，顺流再生工艺也有它的优点，如交换器设备结构简单，投资小，运行操作方便，工艺控制容易，对进水悬浮物含量要求不太严格（浊度≤5mg/L）等。这种交换器适用于对经济性要求不高的小出力除盐设备；原水含盐量低及 $Na^+/\sum K$ 比值较低的水质；采用弱型树脂时。

107. 什么是逆流再生工艺？

逆流再生是对流再生方式的一种。运行时水流的方向自上而下，再生时，再生液的流向是自下而上，因而俗称为逆流再生。

在逆流再生工艺中，由于再生液和置换水都是从下向上流动，如不采取措施，当流速稍大时，就会使床层中树脂颗粒发生扰动现象，床层中原有的排列次序就会被打乱，这样就会失去逆流再生工艺的优点，这种现象，称为乱层。为了防止乱层，必须在设备结构和运行操作中采取相应的措施。这些措施主要是两点：一是在上部设置中间排液装置，此装置位于上部树脂层中，它上部的树脂层主要起防止树脂层混乱的压实作用，故称压脂层，再生废液及置换水能均匀从中间排液装置排出，不会因液流分布不匀而造成树脂层扰动；二是在从交换器下部进再生液的同时，从交换器上部通以少量水（或空气），两者一起从中间排液装置排出，这样产生一个自上向下的力以阻止液流向上，这种措施俗称为顶压。

(1) 逆流再生交换器的结构

逆流再生离子交换器的结构和管路系统如图 2-33 和图 2-34所示。它与顺流再生离子交换器的主要区别是增加了中间排液装置。此装置常用的型式为母管支管式。其结构如图 2-35 所示。支管用法兰与母管连接，支管中心距一般为 150～250mm，其他技术数据如下：

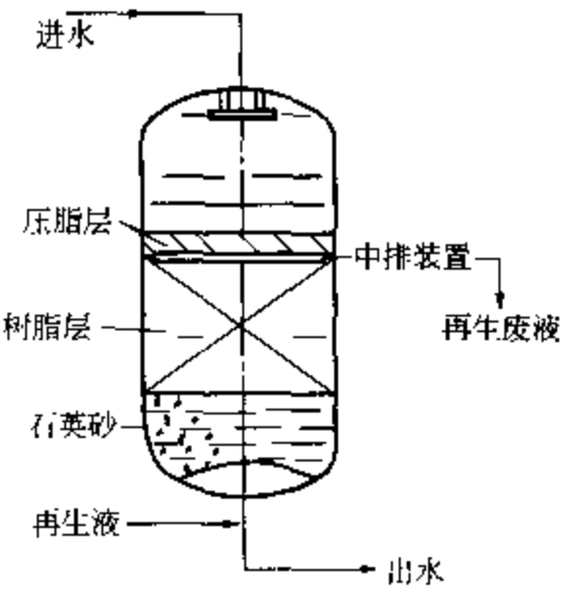


图 2-33 逆流再生离子交换器结构示意图

母管流速 约 1m/s；

支管流速 1～1.5m/s；

支管小孔流速 0.3～0.5m/s（无顶压逆流再生时约 0.1m/s）；

小孔孔径 ϕ6～10mm；

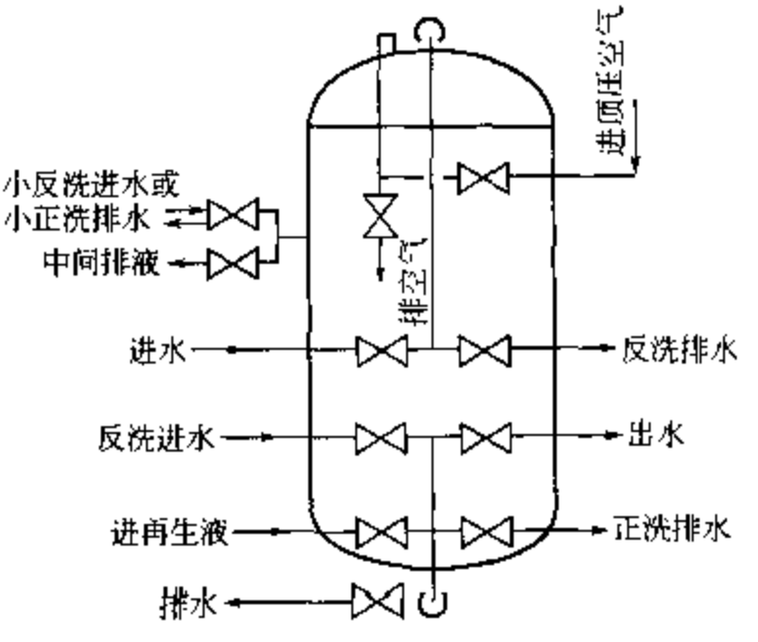


图 2-34 空气顶压逆流再生交换器外部管路系统

小孔排列 支管两侧向下开孔，两孔夹角 60°～90°，孔眼在同一水平线上；

开孔支管外包滤网两层，内层为0.5mm×0.5mm 聚氯乙烯窗纱，外层为 50～60 目涤纶网套。

在中间排液装置上部设有压脂层，压脂层一般就是交换器中所装的树脂，其厚度约为 200mm。实际上压脂层所产生的压力很小，并不能靠自身起到压脂作用。压脂层能够起到的作用，一是过滤掉水中的悬浮物，小反洗时可以将其除去而不影响中排下部树脂的层态；二是可以使顶压空气或水通过压脂层均匀地作用于整个树脂层表面，从而防止树脂扰动。

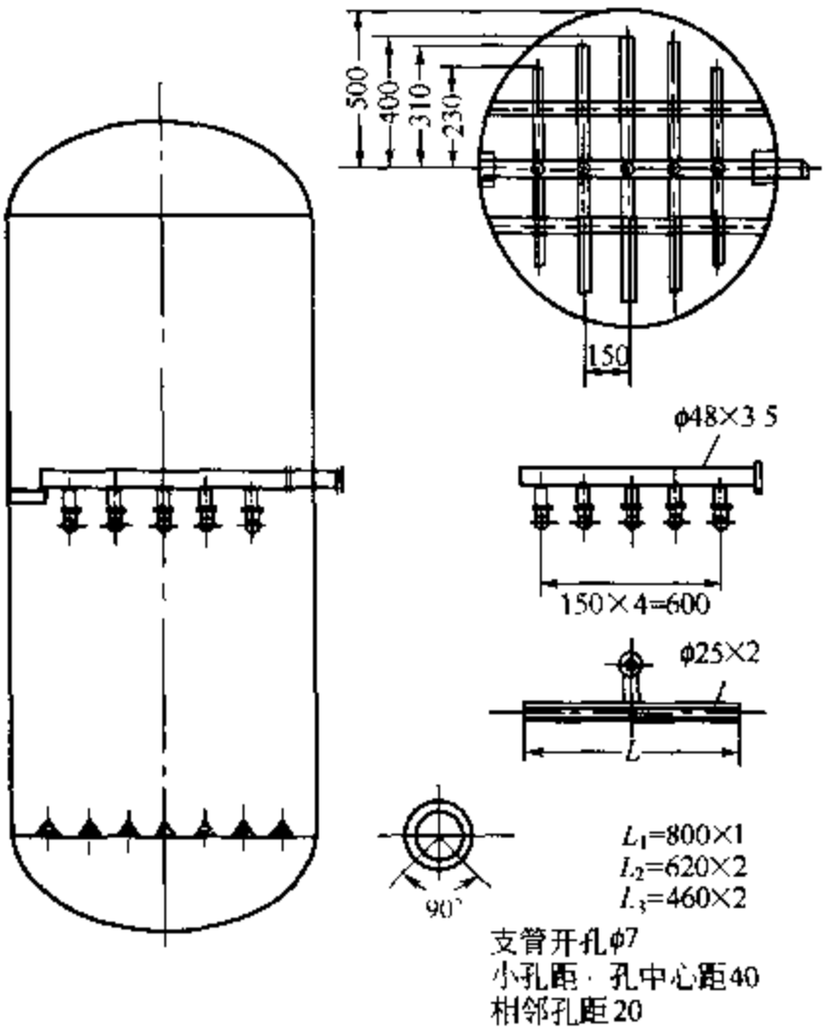


图 2-35　中间排液装置结构简图(单位：mm)

(2) 逆流离子交换器的运行、再生

逆流再生离子交换器的运行操作和顺流式没有区别。它们的差异主要是再生操作。根据顶压的方法不同，逆流再生工艺

可以分为四种再生操作方法。即气顶压、水顶压、无顶压及低流速再生。

空气顶压时，气压应维持稳定，气源不可中断。用水顶压时，水从交换器顶部引入，顶压水流量以不乱层的最小流量为宜。其操作工艺参数见表 2-42。下面以气顶压再生操作为例，介绍如下。其再生操作示意如图 2-36 所示。

表 2-42　逆流再生交换器操作工艺参数

项　　目		强酸阳床		强碱阴床
运行流速/(m/h)		15 - 30		15～30
小反洗	流速/(m/h)	5 - 10		5～10
	时间/min	15		15
放水		至树脂层之上		至树脂层之上
顶压	气顶压/kPa	30 - 50		30～50
	水顶压/kPa	50(流量为再生液流量的 1～1.5 倍)		50(流量同阳床)
再生	再生剂	H_2SO_4	HCl	NaOH
	耗量/(g/mol)	≤70	50～55	≤60 - 65
	浓度/%		1.5～3	1～3
	流速/(m/h)		≤5	≤5
置换	流速/(m/h)		≤5	≤5
	时间/min	30		30
小正洗	流速/(m/h)	10～15		7～10
	时间/min	5 - 10		5 - 10
正洗	流速/(m/h)	10～15		10～15
	时间/min	至排水水质合格		至排水水质合格

注：大反洗间隔时间与进水浊度、周期制水量等因素有关，一般约 10～20d 进行一次。

小反洗　从中排装置进水，反洗压脂层中的污物从交换器顶部排出，反洗进行到排水澄清为止。

放水　打开中排放水门，放掉中排装置以上的水，使压脂层处于无水状态。

顶压　从交换器顶部送入压缩空气，使气压维持 30～50kPa。顶压空气量按上部空间体积计算，一般约为 0.2～0.3m^3/(m^3·min)。用来顶压的空气应经除油净化。

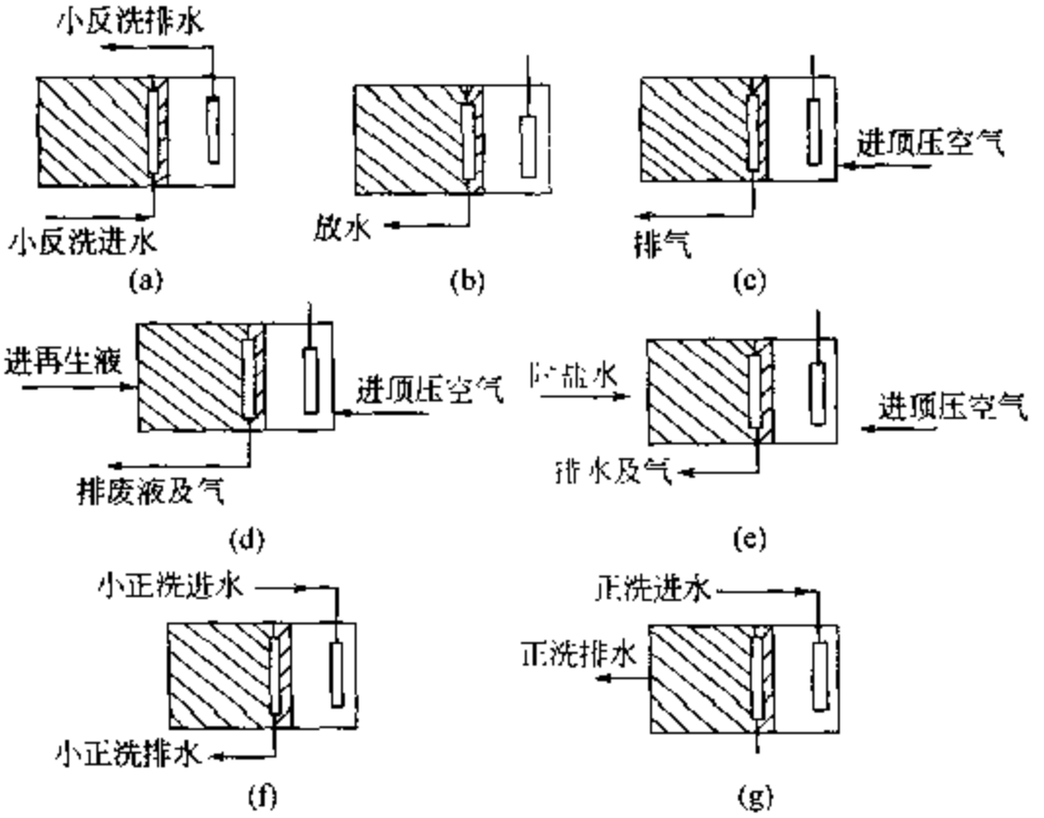


图 2-36　气顶压逆流再生操作示意图

(a) 小反洗；(b) 放水；(c) 顶压；(d) 进再生液；
(e) 置换；(f) 小正洗；(g) 正洗

进再生液　在顶压的情况下，将再生液从交换器底部送入，调整好再生液浓度和流速。

置换　当再生液进完后，关闭计量箱出口门，用水在相同流速下进行置换，置换时间约 30min。置换终点：阳床，酸度≤10mmol/L，硬度≤10mmol/L；阴床，碱度≤10mmol/L。置换结束后，先关下部进水门，然后再停止顶压，以防止乱层。

小正洗　再生后，压脂层中往往有部分残留的再生废液，所以必须冲洗干净。小正洗时，水从上部进入，从中排装置排水管排出，时间约 5～10min。

正洗　从上部进水，下部排水，加大流量进行正洗。阳床正洗至排水 Na^+ 含量<0.5mg/L，可投入正常运行。阴床（一级除盐）正洗至电导率≤5μS/cm，SiO_2 含量<100μg/L 时，可投入正常运行。

水顶压法的操作与气顶压法基本相同，只不过是用压力水代替

压缩空气，使树脂层保持压实状态。在用水顶压时，通常保持水压50kPa，水以再生液流量1～1.5倍从交换器顶部引入，与再生废液一起从中排装置排出。

无顶压逆流再生 在采用逆流再生时，如采用顶压方式，不仅需增加顶压设备及系统，而且操作也比较麻烦。因此，人们就研究了无顶压逆流再生方式。无顶压逆流再生工艺，是利用加大中间排液装置开孔面积，使这些孔的水流阻力较小，并且在中排装置上仍保持约200mm的压脂层，就可以解决乱层问题。研究指出，对于强酸阳树脂，只要将中间排液装置的小孔流速控制在0.1～0.15m/s,再生液上升流速控制在小于7m/h，就可使树脂层保持稳定。对于强碱阴树脂，由于它的湿真密度比阳树脂小，但只要控制小孔流速小于0.1m/s，再生液上升流速小于4m/h，也可以使树脂层保持稳定。

低流速再生法 此方法是控制非常低的再生流速（一般＜3m/h),使再生液缓慢地自下而上通过床层，使树脂层保持稳定，但实际操作上较难掌握。

(3) 逆流再生的工艺特点

① 底部树脂（出水端）再生彻底 交换器失效时，底部树脂的失效程度最低，在逆流再生时，这部分树脂总是与新鲜再生液接触，所以它再生得非常彻底。这样，在相同再生水平下，比顺流再生可获得更好的出水水质。

② 合理的离子排代 逆流再生交换器失效后，各离子在树脂层中的分布规律，与顺流再生交换器基本上是一致的，如图2-37所示。由于逆流再生交换器在再生前仅对压脂层进行小反洗，所以树脂层仍保持着失效时的层态，当再生液自下而上通过树脂层时，酸中的H^+首先与NaR交换，使其变为H型树脂，而继续向上移动的再生液，

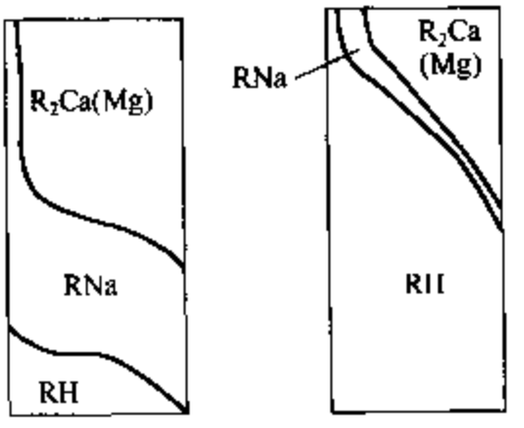


图2-37 逆流再生阳离子交换各阶段离子分布示意图

除了少量未被消耗的酸外，其主要组成变为NaCl溶液，它将和镁型、钙型树脂交换，使树脂变为钠型树脂，而再生废液将变为$MgCl_2$、$CaCl_2$溶液而排出。新生成的钠型树脂又被后而进入的酸再生为RH。由于离子的依次排代，再生液中的H^+总是首先与容易再生的钠型树脂接触，而不直接接触最难再生的钙型树脂，可以使再生液得到更充分的利用，因而提高了再生效果。

③ 树脂残留的交换容量不损失　逆流再生时，上周期底部树脂残留的交换容量，仍然保留在树脂层中，而不会被顺流再生时再生废液中的失效离子所消耗，使残留交换容量不会损失。

④ 废酸、碱量排放少　逆流再生与顺流再生比较，排出的废酸、碱浓度低，数量少，有利于减少污染和保护环境。而且也简化了废酸、碱处理设备及降低了处理费用。

总之，逆流再生工艺具有许多优点：如出水水质好（强酸阳床出水Na^+含量一般都低于100μg/L，一级除盐出水电导率一般均低于2μS/cm)；再生剂比耗低（一般为理论值的1.5倍左右)；对水质的适应性强（顺流再生时，原水中NaCl含量大于120mg/L时，出水已不合格，而采用逆流再生时，原水NaCl含量达到200mg/L,出水仍然合格)；自用水率低（一般比顺流再生低30%～40%)；废酸、碱排放量少等。

逆流再生的缺点是：设备较复杂；操作步骤多，运行麻烦，且操作要求严格。如发生树脂乱层，将影响处理效果；对再生、置换用水的质量要求高；对进水浊度要求较严(一般应≤2mg/L)等。

108．什么是浮动床工艺？

所谓浮动床，就是运行时水流方向是自下而上，再生时，再生液的流动方向是自上而下，正好与逆流再生的流向相反，是对流再生的另一种形式。

目前的浮床工艺又可分为交换器内充满树脂和不充满树脂两种，我国使用的浮床多为前者，实质上它是一个满室床，并无法浮动。

对于充满树脂的浮床设备，在投运时，树脂（再生态）基本充满交换器。因此，在运行初期和中期交换器停止运行，由于树脂层

不可能发生扰动，也就不会对出水水质和树脂的工作交换容量产生影响。但在运行后期，由于树脂转为失效型，树脂体积会收缩，这时会出现一个小的水垫层，同时保护层也已很薄，此时停运后再次起床，对出水水质和工作交换容量会产生一定的影响。装满树脂的浮床，因为去掉了反洗空间，运行的稳定性得到了提高，但却带来了无法反洗的缺点。为此，浮床设备要求进水浊度严格，而且必须设有体外清洗装置。

不充满浮床保留了交换器内的反洗空间，可以进行反洗。由于这一空间的存在，运行中将出现部分树脂的浮动现象。浮动树脂的多少取决于交换器内上部空间的大小和起床时的流速。但至少应有40%的树脂，在运行中呈压实状态，以保证出水的质量。对于此种浮床，在运行初期，交换器下部就会出现水垫层，所以为了防止乱层，不能停止运行。

(1) 浮床交换器的结构

浮床的结构如图 2-38 所示。浮床的外部管路系统如图 2-39 所示。

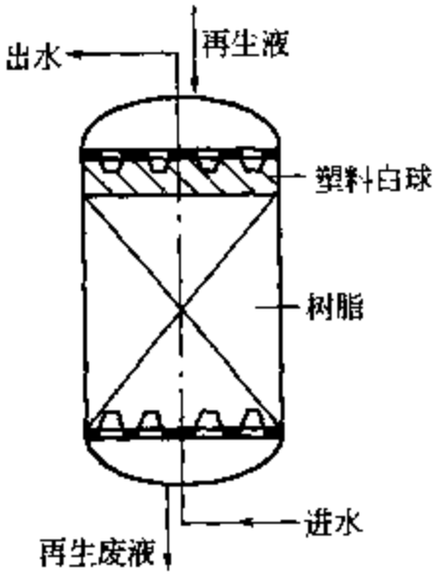


图 2-38　浮床结构示意图

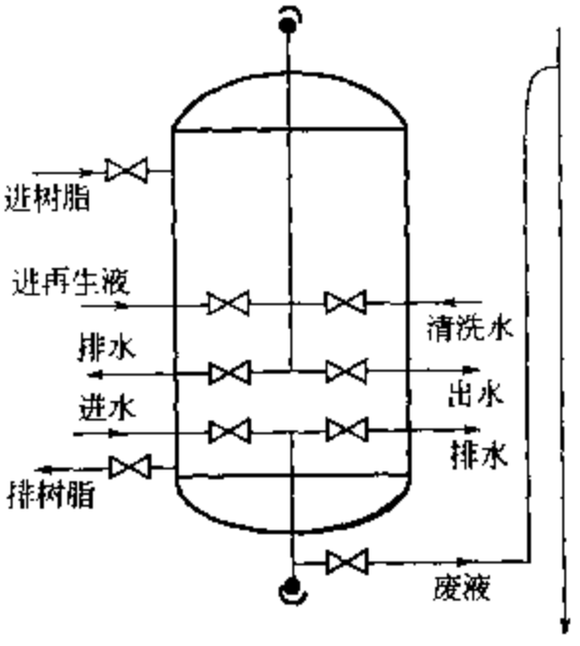


图 2-39　浮床的外部管路系统图

底部进水装置：有多孔板水帽式和穹形孔板石英砂垫层式等。大、中型设备使用最多的是穹形孔板石英砂垫层式。石英砂层在流速 80m/h 以下不会乱层。但当进水浊度较高时，会因截污较多，

造成清洗困难。

顶部出水装置：有多孔板夹滤网、多孔板加水帽和弧形母管支管式等。前两种装置多用于小直径设备，后者多用于大直径设备。此出水装置的结构如图 2-40 所示。弧形支管上开孔，外包塑料窗纱和 40～50 目涤纶滤网套。将支管制成弧形，是为了减少树脂层向上移动时对支管的冲击，防止支管在运行中弯曲或断裂。另外，还可减少水流死区，有利于清洗。多数浮床出水装置兼做再生液分配装置，但由于再生液流量比进水流量小得多，很难使再生液分配均匀。因此，有的设备还是增设了环形多孔管再生液分配装置。

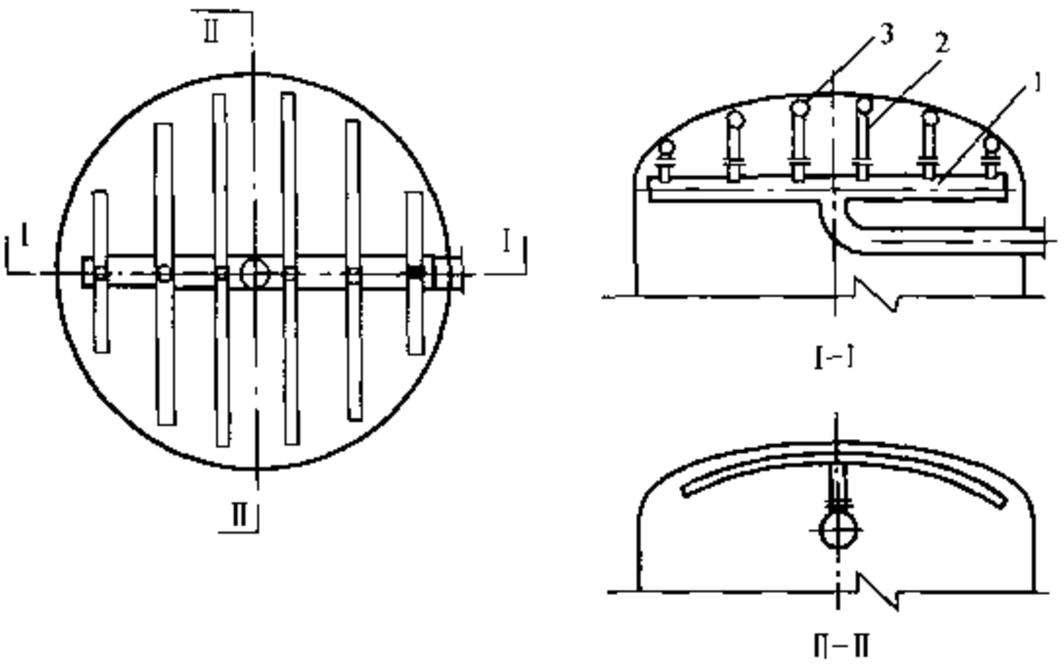


图 2-40　弧形母管支管式出水装置

1—母管；2—支撑短管；3—弧形支管

倒 U 型排液管：浮床再生时，由于交换器内树脂层以上空间很小，水垫层很薄，操作上稍不注意，就会造成再生液排干，空气进入，影响再生效果。为了解决此问题，常在再生排液管上加装倒 U 型管。倒 U 型管的顶部应高于交换器的最高点约 50～100mm，并在 U 型管的最高点开孔通大气，防止发生虹吸现象。

在交换器顶部设塑料白球层：为了防止破碎或细小树脂堵塞顶部出水装置，在交换器顶部加装塑料白球，塑料白球的粒径为

1.0～1.5mm，密度小于1g/mL（一般为0.2～0.4g/mL），装填高度为200～300mm。塑料白球应有一定的刚度，不能太软，还应有良好的化学稳定性，不会恶化出水水质。同时，对再生液没有吸附能力，否则会延长清洗时间。还应该指出的是，加装的塑料白球层还可以改善再生液分配的均匀性。

(2) 浮动床设备的运行、再生

浮动床设备运行、再生工艺参数可参考表2-43。

表2-43 浮动床设备运行、再生工艺参数

项目		强酸阳浮床		强碱阴浮床
运行	流速/(m/h)	20～40		20～40
	终点	Na^+ 含量>500μg/L		SiO_2 含量≥100μg/L，电导率≥10μS/cm
落床		靠树脂重力自然下沉		
再生	再生剂	H_2SO_4	HCl	NaOH
	用量/(g/mol)	55～70	40～55	55～65
	流速/(m/h)	8～10	3～5	3～5
	浓度/%	1～2	1.5～3	1.5～3
置换	流速/(m/h)	同再生		同再生
	时间/min	20～30		30～40
	终点	酸度<10mmol/L		碱度<10mmol/L
成床	流速/(m/h)	20～30		20～30
清洗	流速/(m/h)	同运行流速		同运行流速
	时间/min	15～20		30～40
	终点	Na^+ 含量≤500μg/L		SiO_2 含量≤100μg/L，电导率≤10μS/cm

注：1. 防止乱层和落床的最低流速：阳床>10m/h，阴床>7m/h。

2. 体外清洗周期与进水浊度、周期制水量等有关。一般间隔时间，阳床为15～30d，阴床为1～3个月。体外清洗后，再生剂量应增加50%～100%。

浮动床的运行过程为：制水→落床→进再生液→置换→成床→向上流清洗→制水。上述过程构成一个运行周期。在整个运行过程中，将定期进行体外清洗。

由于浮动床内树脂是基本装满的，无法进行体内清洗。当树脂需要清洗时，将其转移至专门设置的清洗罐中进行。清洗罐的容积应能满足一台浮动床全部树脂反洗用，还应允许树脂在罐中具有反洗展开率60%的空间。阳、阴清洗罐应各设一台，以免造成混脂。清洗罐中最好设有压缩空气装置，以便使用空气擦洗技术，提高清洗效果。

(3) 浮动床的工艺特点

浮动床阳离子交换各阶段离子分布示意如图2-41所示。

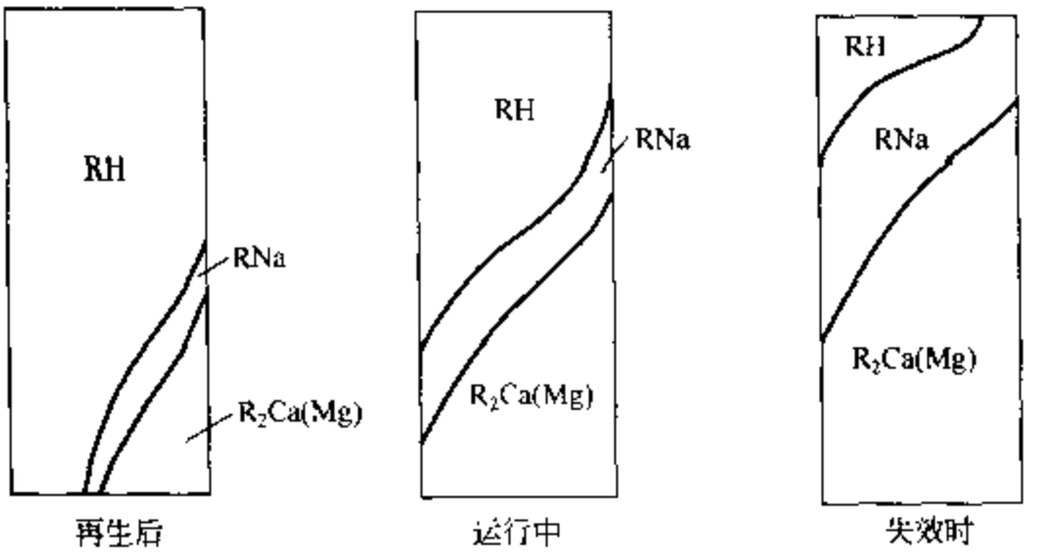


图2-41 浮动床阳离子交换各阶段离子分布示意图

从图2-41中可以看出，浮床是对流再生的一种形式，它在运行和再生中的离子排代情况与逆流再生相同，所以它具有和逆流再生相同的优点（如出水水质好，再生比耗低等）。此外，它还具备以下一些自身的特点。

① 再生时，再生液自上而下，较逆流再生更能保证树脂层处于稳定压实状态，不会出现乱层现象，且操作简单。另外，由于省去了容易损坏的中排装置，也提高了运行的可靠性。

② 浮动床由于其水流方向和重力方向相反，在相同流速条件下，与水流从上而下的流向相比，树脂层的压实程度较小，因而降低了水流阻力。

③ 浮动床设备由于树脂充满交换器，所以，其空间利用率可达

95%以上，而顺流再生设备和逆流再生设备空间利用率只有60%。

④ 浮动床由于节省了反洗用水，再加上水垫层空间很小，清洗水耗也可降至树脂体积的2倍，因而总的自用水耗可降至5%以下。

浮动床工艺虽然有很多优点，但也存在以下不足：

a. 需要增设专门的体外清洗罐，因而增加了投资和体外清洗操作的复杂性；

b. 运行周期的最后阶段，如果中断运行，有可能造成树脂乱层，影响出水水质和周期制水量；

c. 由于浮动床无法反洗，因此对进水浊度要求严格，一般应<2mg/L，否则会使树脂层阻力升高，影响设备正常运行；

d. 浮动床内的碎、细树脂集中在树脂层的顶部，而运行时，水流自下而上，容易将其带出，阳树脂带入阴床，会引起出水电导率上升，阴树脂带入热力系统，会造成热力设备腐蚀，为此，浮动床出水管道上应装设树脂捕捉器。

109. 何谓强、弱树脂联合应用工艺？

强型、弱型树脂联合应用工艺是指同时使用强、弱两种树脂来去除水中离子的除盐工艺。

① 联合应用工艺的特点　强型树脂具有交换的彻底性。它能除去水中的全部离子。因此，当原水含盐量不太高时，只用强酸、强碱树脂进行水的化学除盐，也可获得合格的除盐水。但它也存在以下缺点：

a. 交换容量低　在经济比耗下，强酸树脂的交换容量仅800～1000mol/m^3。强碱树脂交换容量更低，在经济比耗下，用一般工业碱再生时，只有250～300mol/m^3。

b. 酸、碱比耗大，制水成本高。排放的废酸、碱量大，对环境的污染较严重。

c. 不适用于含盐量较高的原水。当原水含盐量较高时，运行周期短，再生频繁，影响安全供水。

弱型树脂虽然不能除去水中的全部离子，但它却具有工作交换

容量高和再生剂比耗低的优点。因此将强、弱两种树脂联合应用于水的化学除盐，可以发挥此两种树脂的优点，又可相互弥补其缺点，从而形成一种新型的化学除盐工艺。

在联合应用工艺中，原水首先进入弱型树脂交换器，除去水中大部分离子，然后再进入强型树脂交换器，彻底除去水中的离子，从而保证出水水质。再生时，则相反，再生液先进入强型树脂交换器，然后再进入弱型树脂交换器，从而使排出废液中的再生剂降至最低水平。以一级除盐为例，原水先经弱酸交换器，水中的暂时硬度几乎被全部除去，然后进入强酸交换器，除去其余的阳离子，氢离子交换水，先进入弱碱阴离子交换器，除去水中的强酸阴离子，再进入强碱阴交换器，除去其余的阴离子，制得优质的一级除盐水。在再生时，将再生两种树脂的全部再生液先通过强型树脂，后通过弱型树脂，使强型树脂的再生水平大大提高。既提高了强型树脂的工作交换容量，也保证了出水水质。从强型树脂层排出的再生液，仍能很好地再生弱型树脂，使排出的再生剂非常少。

在联合应用工艺中，由于两种树脂的特长都得到了充分发挥，因此在再生比耗 1.0～1.2 范围内，阳离子交换工艺的平均工作交换容量达到 1300～1700mol/m^3。阴离子交换工艺的平均工作交换容量可达到 600～900mol/m^3。

② 联合应用工艺的组合方式和常用的床型　根据原水水质不同，在化学除盐系统中，强、弱树脂联合应用工艺，有以下几种常见的组合方式：

a. 原水→H_W→H→C→OH→除盐水

b. 原水→H→OH_W→C→OH→除盐水

c. 原水→H_W→H→OH_W→C→OH→除盐水

注：H_W——弱酸交换器；H——强酸交换器；OH_W——弱碱交换器；OH——强碱交换器；C——脱碳器。

除了上述串联系统外，目前联合应用的几种常用的床型还有：双层床、双室床、双室浮床。

③ 联合应用适用的水质条件　由于弱型树脂价格较高，因而联合应用的投资较高，所以此工艺宜用于中、高含盐量原水的处

理。以下提供的适用水质条件，可供选用时参考。强、弱型阳树脂联合应用，适用的水质条件为：碳酸盐硬度大于 3mmol/L；原水硬碱比为 1.0～1.5 为宜。强、弱型阴树脂联合应用，适用的水质条件为：进水强酸阴离子含量大于 2mmol/L，或有机物含量较高的水为宜。

④ 联合应用中强、弱树脂的配比　在联合应用中，为了使两种树脂具有相同的运行周期，各自的交换容量都得到充分利用，强、弱两种树脂应保持合适的比例。两种树脂的比例可根据各自吸着的离子量和工作交换容量进行计算。

a. 强、弱型阳树脂的体积比　根据两种树脂周期制水量相等的原则，即

$$V=\frac{q_W V_W}{H_T-\alpha}=\frac{q_S V_S}{\sum K-H_T+\alpha}$$

$$\frac{V_W}{V_S}=\frac{q_S(H_T-\alpha)}{q_W(\sum K-H_T+\alpha)}$$

式中　V——周期制水量，m^3；

q_W 和 q_S——弱酸树脂和强酸树脂的工作交换容量，mol/m^3；

V_W 和 V_S——弱酸树脂和强酸树脂的体积，m^3；

$\sum K$——原水总阳离子含量，mmol/L；

H_T——原水碳酸盐硬度，mmol/L；

α——弱酸树脂周期平均漏过碳酸盐硬度量，mmol/L，α 值可按表 2-44 选取。

表 2-44　α 值参考数据

原水水质	硬度/碱度	1.0～1.4		1.5～2.0	
	H_T/(mmol/L)	<2	>2	<3	>3
α 值/(mmol/L)		0.15～0.20	0.2～0.3	0.1～0.2	0.3～0.4

b. 强、弱型阴树脂的体积比：

$$\frac{V_{W'}}{V_{S'}}=\frac{q_{S'}(C_F-\beta)}{q_{W'}(C_R+\beta)}$$

式中　$V_{W'}$ 和 $V_{S'}$——弱碱树脂和强碱树脂的体积，m^3；

q_S和 q_W——强碱树脂和弱碱树脂的工作交换容量，mol/m³；

C_F——原水强酸阴离子含量，mmol/L；

C_R——原水弱酸阴离子含量，mmol/L；

β——弱碱树脂平均漏过酸度，mmol/L，一般取 $\beta=0.1\sim0.2$mmol/L。

阳树脂工作交换容量值可参考表 2-45 选取。

表 2-45　联合应用工艺中阳树脂工作交换容量/(mol/m³)

树脂	原水的硬度和总阳离子量比值		
	0.5	0.5~0.7	>0.7
D111	2000	2000~2200	2200~2300
D113	2500	2500~2700	2700~2800
001×7	1200~1300	1300~1500	1500~1700
001×10	1100~1150	1150~1400	1400~1600

阴树脂的工作交换容量可参考表 2-46、表 2-47 选取。

表 2-46　联合应用工艺中弱碱阴树脂的工作交换容量/(mol/m³)

原水水质	C_F	2~5		5~10	
	Cl^-/C_F	<0.2	>0.2	<0.2	>0.2
0301		950~1100	900~1000	1000~1200	900~1000

表 2-47　联合应用中强碱阴树脂工作交换容量/(mol/m³)

树脂 \ 再生剂及再生条件	固碱或高纯液碱		一般工业液碱	
	再生水平/(mol/m³)		液碱浓度/%	
	40~100	>100	30% NaOH	40% NaOH
201×7	600~700	700~850	300~350	400~450

⑤ 采用联合应用工艺应注意的问题：

a. 应尽量利用对流再生原理。两种树脂比例应尽量接近计算比例。两种树脂装填高度均不应低于最低极限层高：弱型树脂不低

于 600mm；强型树脂高度在流速 20m/h 时不低于600mm(001×7)和 800mm(201×7)，在流速 40m/h 时，不低于 800mm (001×7)和1000mm(201×7)。在弱型树脂层中水的流速宜不大于 20m/h。

b. 在采用双层床等特种工艺时，应确保两种树脂分层良好。在选用弱酸树脂时，应选择具有一定刚度的树脂，以防止在运行过程中结块，影响再生和运行。

c. 防止胶体硅的析出。由于在联合应用中，强碱树脂吸着的主要是硅酸和碳酸。而再生时，再生液首先通过强碱树脂层，因而强碱树脂层排出的再生液中含有大量的硅酸盐和碳酸盐，随着再生的进行，此种再生液将进入弱碱树脂层，此时再生液 NaOH 的浓度和 pH 值不断降低，当 pH 值低于 9 左右时，硅酸盐就会水解生成硅酸。水解反应从再生液开始进入弱碱树脂层就会发生，随着弱碱树脂层内硅浓度越来越高，pH 值越来越低，这就为硅酸的聚合创造了条件，如果再生液温度较低，流速较慢，就很容易在弱碱树脂层中析出胶硅。在联合应用工艺设备运行时，弱碱树脂层中的胶态硅化合物，会随水流进入强碱树脂层，部分可转变为硅酸，而对强碱阴树脂造成硅污染，有的甚至会漏过强碱树脂层，而进入锅炉。

防止胶硅析出的措施，对于串联系统，可将首先通过强碱交换器的再生液排至地沟，当再生液中出现 NaOH 时，再引入弱碱交换器，进行串联再生，此时再生液中含有大量硅的部分已排至地沟，pH 值也已提高，因而在弱碱交换器析出胶硅的可能性就比较小了。对于其他床型，则可采取以下措施解决。提高再生液流速(6～12m/h)，减少含硅废液在树脂层中的停留时间，使胶硅的析出在交换器外发生。在再生初期采用较低的再生液浓度（1%～2%），这样可以降低此时再生液中的硅浓度，当强碱树脂中大部分硅酸被取代后，再提高再生液的浓度。实践表明，先用 1%～1.5%的稀碱，以较快流速（5～6m/h）通过树脂层，使强碱树脂得到部分再生，使弱碱树脂得到一定再生，避免了弱碱树脂层中硅酸浓度过高，防止了胶硅的析出。然后再以 2%～3%的碱液，以 3m/h 流速进行再生，使强碱树脂得到良好再生。此外，提高再生

液的温度（35～40℃），也有助于防止胶硅的析出。

d. 控制好弱碱树脂的运行终点。在联合应用工艺中，处于前面的大孔弱碱树脂，由于它对有机物具有较好的吸着和解析能力，因面可以保护强碱树脂，减轻它的有机物污染问题。天然水中的有机物多为有机酸（腐殖酸和富里酸等），它们和弱碱树脂的亲和力比无机酸小，因而它们比无机酸提前漏过，进入强碱树脂层，为此，在运行中必须监督弱碱树脂出水中有机物含量，根据监测结果确定弱碱树脂的运行终点。实践表明，弱碱交换器宜在酸度刚刚穿透时停止运行。

110. 什么叫双层床?

将强、弱两种树脂，分层装填在同一交换器中，这种联合应用工艺，称为双层床，如图 2-42 所示。装填弱酸阳树脂和强酸阳树脂的称阳双层床，装填弱碱阴树脂和强碱阴树脂的称阴双层床。

在双层床中，通常情况下，上层是弱型树脂，下层是强型树脂。利用这两种树脂真密度和粒度的差别，用反洗使其分为上、下两层。交换器运行时，水自上而下先通过弱型树脂层，后通过强型树脂层。再生时，再生液自下而上先通过强型树脂层，后通过弱型树脂层。

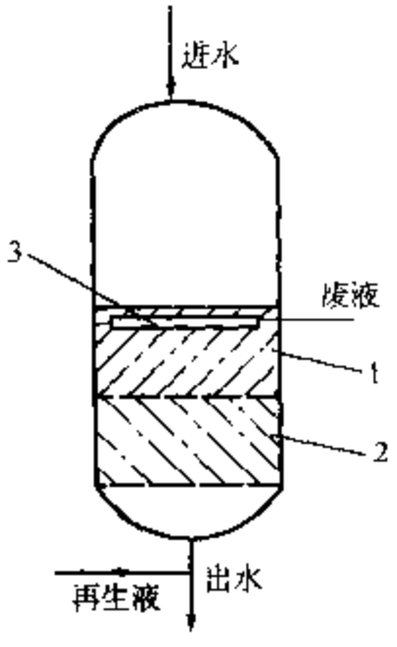


图 2-42 双层床结构示意图
1—弱型树脂层；2—强型树脂层；3—中间排液装置

双层床设备的结构和管系及运行操作程序和逆流再生设备相同。

双层床工艺的成败，取决于两种树脂分层的好坏。如果分层不好，就会影响设备的出水水质和经济性。试验结果表明，对于阳双层床，当混脂层高度达 25% 时，平均工作交换容量约降低 5%。对于阴双层床，当混脂层高度达 30% 时，对平均工作交换容量就有明显的影响。为了保证两种树脂分层良好，两种树脂的真密度应有

一定的差别，阳树脂的密度差应大于0.06g/mL，阴树脂的密度差应大于0.04g/mL。两种树脂的粒径也应有差别。强型树脂的粒径范围为0.6～1.0mm，有效粒径约0.7mm。弱型树脂的粒径范围为0.3～0.6mm，有效粒径约0.4mm。通常都是采用树脂生产厂提供的双层床专用配套树脂，但为了保险起见，对提供的树脂，最好预先进行小型试验，确认两种树脂在水力反洗后能分层良好，方可装入交换器中。此外，在小型试验中，还应观察弱型树脂有无结块现象，如有结块问题，此树脂也不能使用。另外，选择的强型树脂，机械强度应较高，不易破碎，否则在反洗分层中，碎强型树脂将进入弱型树脂层中，影响设备的运行经济性和出水水质。

双层床的优点是系统和设备简单。它的缺点是对树脂性能和分层操作要求严格，再生操作也比较复杂。

111. 什么叫双室床?

双室床的结构示意图如图2-43所示。

在双室床中，通常是用一块装有双向水帽的多孔板，将交换器分割为上、下两室，故而得名。弱型树脂在上室，强型树脂在下室，由于强、弱树脂各处一室，就完全避免了两种树脂混层的问题。多孔板上的水帽可以使上、下室的液流得到沟通。和双层床工艺一样，双室床也采用了向下流运行和向上流再生。

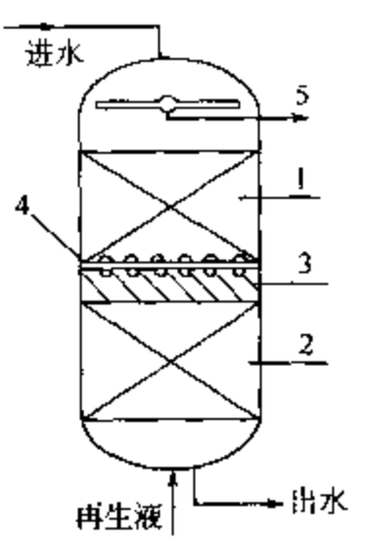


图2-43 双室床结构示意图
1—弱型树脂；2—强型树脂；3—白球；4—水帽多孔板；5—再生液收集装置

为了防止破碎的强型树脂堵塞水帽的缝隙，也考虑到减少强型树脂失效后体积收缩在上部出现的水垫层高度，防止再生时乱层，在下室强型树脂层上充填了白球。上室弱型树脂在再生时的乱层对运行效果影响不大，因而再生时无需采用顶压措施，再生液收集装置也无需置于树脂层中。

双室床的优点是：由于两种树脂完全分割，因而对树脂的真密度和粒径无特殊要

求；由于不需要采用顶压措施，也省去了仔细的反洗分层操作，因而再生操作比较简单。进水首先通过上室弱型树脂层，因而进水中的悬浮物主要为弱型树脂层截留，而这些悬浮物在每个周期的反洗时可以被除去，此点较浮床有明显的优点。双室床的缺点是：由于设备下室中是装满树脂的，所以强型树脂不能在体内进行清洗，需另设体外清洗罐定期清洗树脂。另外，强型树脂失效出现的水垫层难以避免，因而在再生时有乱层的可能性。

112．什么叫双室浮床？

双室浮床的结构示意图如图 2-44 所示。

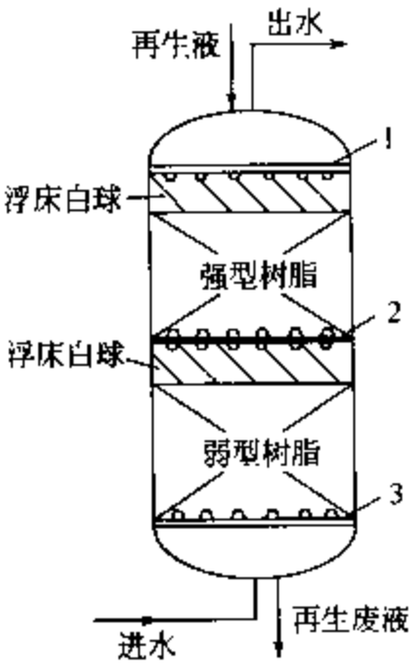


图 2-44　双室浮床结构示意图

1—顶部多孔板；2—中间多孔板；3—底部多孔板

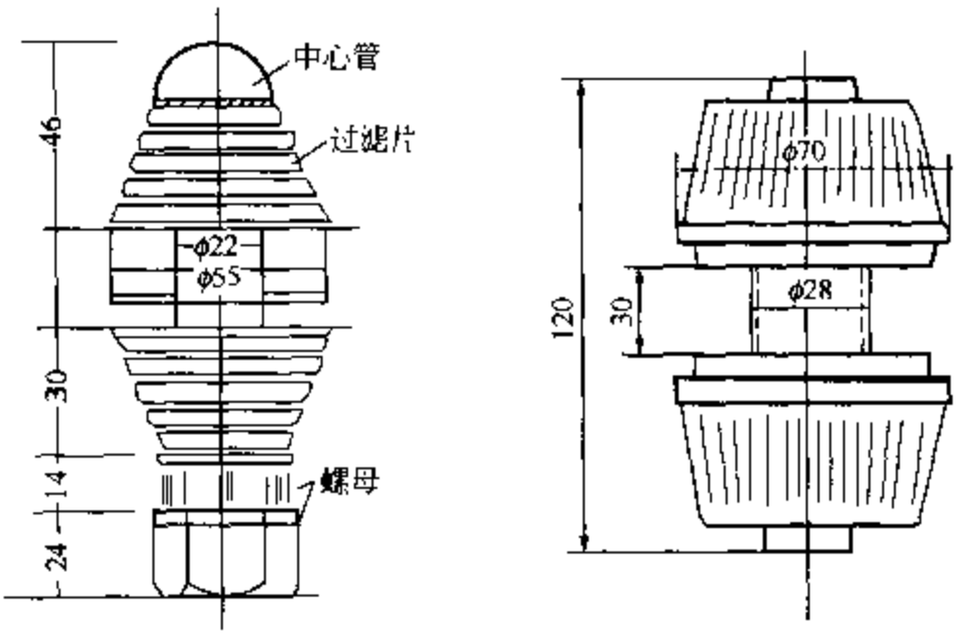
在双室浮床中，交换器的中部也装有一块多孔板，将交换器分隔成上、下两室。和双室床的不同点是，强型树脂置于上室，弱型树脂置于下室，在运行和再生时，液体流向相反，运行时，水流自下而上，再生时，再生液自上而下。双室浮床的运行和再生操作与普通浮床相同。

双室浮床具有浮动床和双室床的优点，既不会发生树脂混层问题，又可以提高运行流速。它的缺点是：由于上、下室中是基本装满树脂的，所以需另设树脂体外情况设备；由于树脂不能进行体内清洗，因此，要求进水浊度低；后级应设置树脂捕捉器，设备间断运行会影响出水水质。

在双室床和双室浮床中，都设有中间多孔板。它的结构有多孔板上拧双头水帽式和多孔板夹涤纶网式两种。通常采用水帽式较多。目前国内常用的水帽有叠片式和竖缝式两种，两种水帽的结构如图 2-45 所示。

对水帽的技术要求是：水帽缝隙应小于 0.3mm（即缝隙尺寸

应小于交换器中的填料尺寸)；水帽材料应耐酸、碱，并有足够的强度（有些叠片式水帽用不锈钢制造)；结构形状好，运行阻力小，有足够的通流面积。



(a) 叠片式　　(b) 竖缝式

图 2-45　双头水帽结构

113. 什么叫变径双室浮床？

联合应用工艺适合于处理较高含盐量的水，而这种原水，一般中性盐比较高，也就是水中强酸阴离子含量较高，大大高于阴床入口水中弱酸阴离子的含量。对于这类水，在采用联合应用工艺时，根据计算得出的弱碱、强碱树脂的体积比值很大（如 4:1)，此时，如弱碱树脂层高取值合适，则强碱树脂层高将会低于最低极限层高，这将导致出水水质恶化。如强碱树脂层高按最低极限层高选取，则弱碱树脂层会很高，设备高度会受到制造、运输和厂房高度等限制。另外，运行阻力也是一个制约因素。此外，弱型树脂由于交换速度比较慢，所以一般流速不宜太高（最好不超过 20m/h)，而强型树脂由于交换速度快，可以允许运行流速较高（30～40m/h)，而等径的交换器是无法解决两种树脂的流速匹配问题的。

为了使两种树脂比例接近最佳值，同时满足强型树脂最低层高

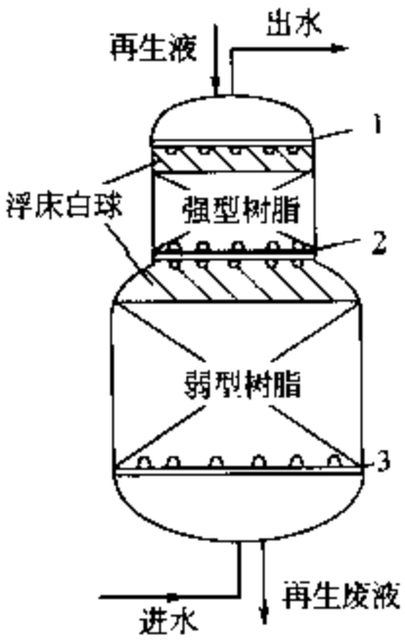


图 2-46　变径双室浮床结构示意图

1—顶部多孔板；2—中间多孔板；3—底部多孔板

要求，解决两种树脂流速匹配问题，最佳的解决方案是采用变径双室浮床。

变径双室浮床的结构示意图如图 2-46 所示。

变径双室浮床除具有双室浮床的各种优点外，还具有以下的优点：

① 因缩小了强型树脂室直径，当设备在较低负荷下运行时，仍能维持强型树脂室一定的流速，使强型树脂不会发生落床乱层现象。因此，这种床型更适用于负荷波动较大的情况下使用。

② 用直径较小的孔板作为大直径浮床的中间隔板，简化了设备结构。

③ 变径床中弱型树脂的体积比强型树脂大得多，因而使强型树脂的再生水平得到极大的提高（如强碱树脂的再生水平可达 220kg/m^3，约为一般单床的 10 倍），这使强型树脂得到更彻底的再生，提高了工作交换容量和出水水质。

114. 判断单床离子交换器运行效果的指标有哪些?

判断离子交换器运行效果的主要指标有：出水水质（包括周期水质变化），工作交换容量，再生剂比耗。

(1) 出水水质（包括周期水质变化）

① 弱酸 H 交换器　弱酸 H 交换器在整个周期中，出水水质自始至终都在变化，所以其出水水质是指一个运行周期中的平均水质。

弱酸 H 交换器周期出水水质变化如图 2-47 所示。

从图 2-47 可看出，运行初期出水呈微酸性，说明弱酸树脂对水中的中性盐有微弱的分解能力，原水中硬碱比越大，出水酸度维持时间越长。当原水硬、碱比大于1时，由于有非碳酸盐硬度存在，所以制水一开始就有硬度漏过。当原水硬、碱比小于1时，此时水中

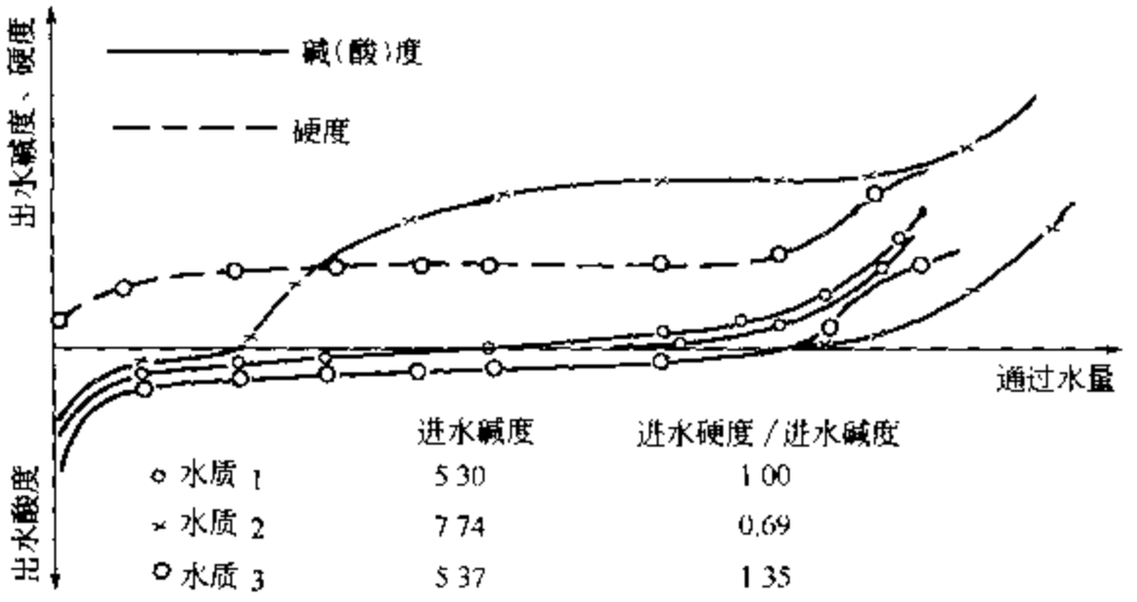


图 2-47　弱酸 H 交换器周期出水水质变化

的 Ca^{2+}、Mg^{2+} 均以碳酸盐硬度形式存在，所以硬度的去除较彻底，硬度的漏过只有在周期末才会出现，但在此种水质条件下，周期开始出水呈酸度的时间很短，由于原水中的重碳酸钠很快漏过，因此周期的大部分时间出水有碱度漏过。在原水硬碱比等于 1 的情况下，出水水质介于上述二者之间，运行初期硬度很低，直至碱度穿透后，硬度才明显漏出。

弱酸 H 交换器主要用于除去水中的碳酸盐硬度，所以可以用出水碱度或硬度的变化作为运行的水质控制指标。

② 强酸 H 交换器　一般强酸 H 交换器出水水质应达到：硬度 = 0；Na^+ 含量≤500μg/L。

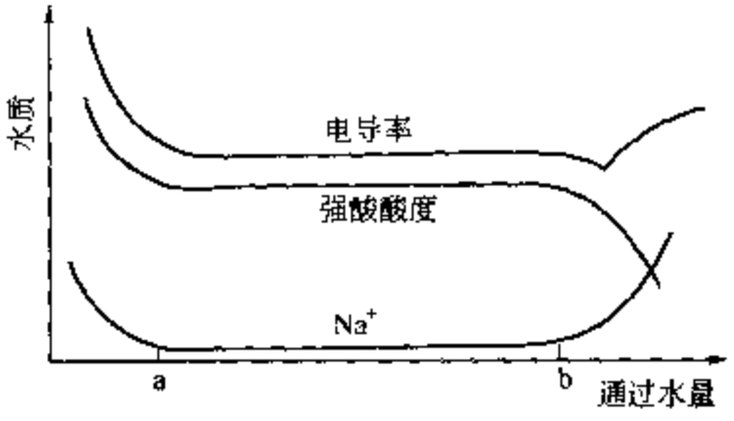
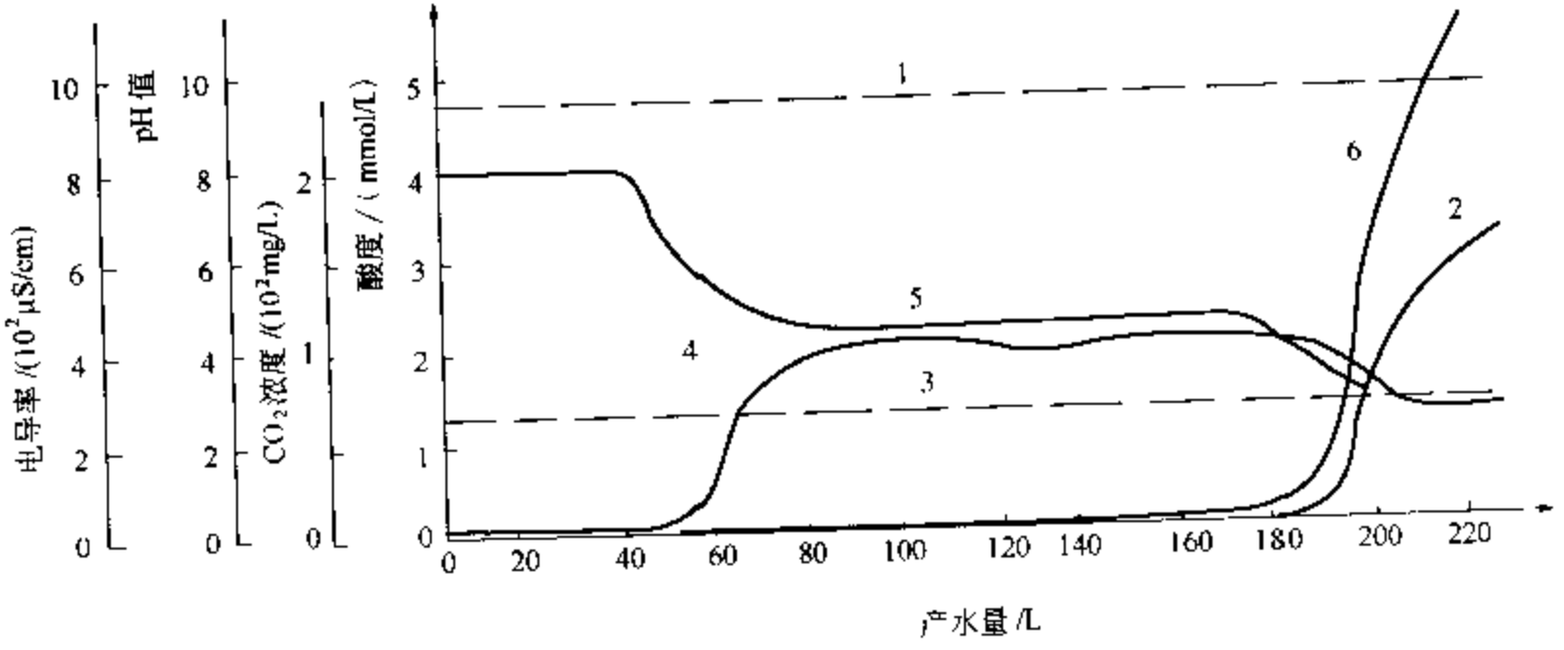


图 2-48　强酸 H 交换器周期出水水质变化曲线

(a) 弱碱OH交换器置于除碳器后(进水 CO_2 - 5mg/L)



(b) 弱碱 OH 交换器置于除碳器前(进水 CO_2 - 66mg/L)

图 2-49　弱碱 OH 交换器周期出水水质变化曲线

1—进水酸度;2—出水酸度;3—进水 CO_2;4 —出水 CO_2;
5—出水 pH 值;6—出水电导率;7—进水 COD;8—出水 COD

强酸 H 交换器周期出水水质变化情况，如图 2-48 所示。图中 a 点前为正洗时的情况，从 a 点至 b 点，为制水阶段，b 点为 Na^+ 穿透点，随着出水 Na^+ 浓度的升高，强酸酸度相应降低，电导率先略下降后又上升。

强酸 H 交换器，是要除去水中全部阳离子。因此，它必须在出水 Na^+ 漏过不超过 500μg/L 时，即停止运行。

③ 弱碱 OH 交换器　弱碱 OH 交换器，是在酸性条件下，除去水中的强酸阴离子（SO_4^{2-}、Cl^-、NO_3^- 等）的。因此，它的出水水质应是酸度为 0。宜在酸度穿透时停止运行，这样还可以起到去除有机物、保护强碱树脂的目的。

弱碱 OH 交换器周期出水水质变化如图 2-49 所示。

从图中可看出，由于弱碱 OH 交换器主要是交换强酸酸度，因此，出水酸度一直保持在零。由于弱碱树脂中总含有少量强碱基团，所以运行初期也交换部分弱酸阴离子（如碳酸），此时出水 CO_2 很小，但在后期吸着的 CO_2 会被进水中强酸阴离子排代出来，使出水 CO_2 含量高于进水 CO_2 含量，就整个周期而言，弱碱 OH 交换器并没有交换 CO_2。从图中还可以看出，当强酸阴离子穿透后，电导率升高，随着强酸漏过的增加，电导率也急剧上升。因此，还可用出水电导率作弱碱 OH 交换器运行终点的控制。

弱碱 OH 交换器在制水的前半周期，对有机物(COD)的去除率较高，随后逐渐降低。在酸度穿透后，甚至开始放出已吸着的有机物。

就整个周期制水而言，弱碱 OH 交换器并不交换 CO_2，但弱碱交换器放在除碳器之前或之后，对弱碱树脂交换容量的利用率有较大影响。对比图 2-49（a）和（b）可以看出，出水 pH 值的变化与水中 CO_2 的释放有关。当 CO_2 释放时，水的 pH 值下降，大约维持在 4.4～4.6。显然在低 pH 值条件下，弱碱树脂对水中强酸阴离子的交换更有利，进水 CO_2 高者，出水酸度穿透的时间推后，酸度变化曲线也更陡，因而可以提高弱碱树脂的工作交换容量。所以，对于强、弱树脂联合应用工艺，如采用串联系统时，将弱碱交换器置于除碳器前是有利的。

④ 强碱 OH 交换器　强碱 OH 交换器的出水水质应达到：出水电导率≤5μS/cm；SiO_2 含量≤100μg/L。

强碱 OH 交换器的周期出水水质变化曲线如图 2-50 所示。

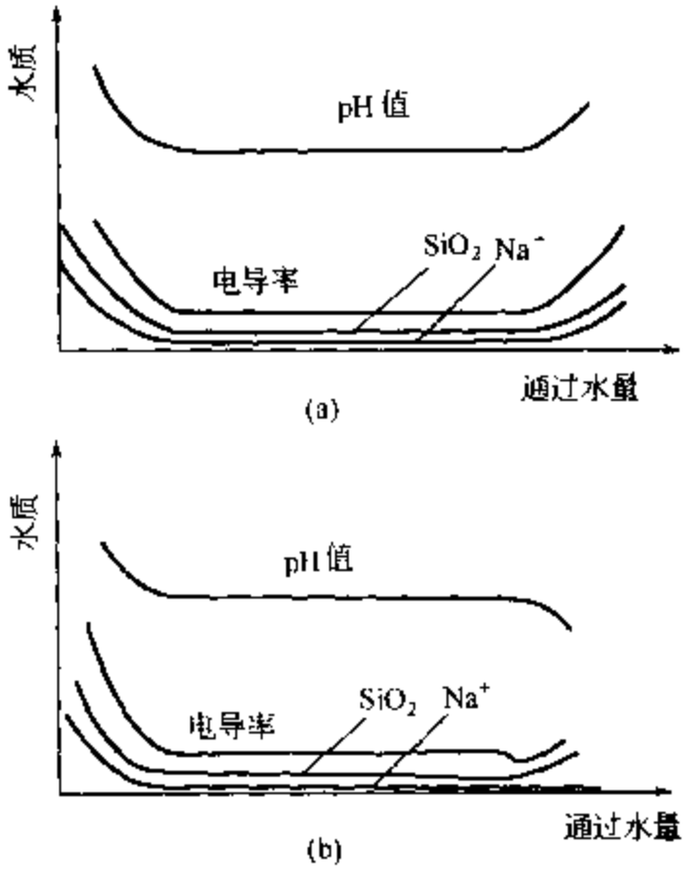


图 2-50　强碱 OH 交换器周期出水水质变化曲线

从图 2-50 中可看出，当强酸 H 交换器先失效时，则强碱 OH 交换器进水中 Na^+ 含量增加，相应出水中 NaOH 含量上升，其结果是出水的 pH 值、电导率、SiO_2 和 Na^+ 的含量均增大。

当强碱 OH 交换器先失效时，通常是出水 SiO_2 含量增大。由于强碱 OH 交换器未失效时，出水中通常有微量 NaOH，而当其失效时，这部分电导率高的 NaOH 被电导率低的 Na_2SiO_3 所替代，所以此时电导率有微小下降。此后由于有碳酸和强酸漏过，出水电导率会急剧上升。

(2) 工作交换容量

工业运行的除盐设备，其实际工作交换容量应与试验求得的工作交换容量相近，如二者相差太大，说明除盐设备在设备结构及再

生、运行操作等方面存在一定问题，应当查明后进行改进。

① 弱酸H交换器　弱酸H交换器的工作交换容量可按下式计算：

当交换器平均出水有碱度时，

$$q_1=\frac{(B_J-B_C)V}{V_{R_1}}$$

当交换器平均出水有酸度时，

$$q_1=\frac{(B_J+A_C)V}{V_{R_1}}$$

式中　q_1——弱酸H交换器的工作交换容量，mol/m^3；

B_J和B_C——弱酸H交换器进水碱度和周期出水平均残留碱度，mmol/L；

A_C——弱酸H交换器周期出水平均酸度，mmol/L；

V——周期制水量，m^3；

V_{R_1}——弱酸H交换器中树脂体积，m^3。

D113弱酸树脂工作交换容量试验结果可参见图2-51。

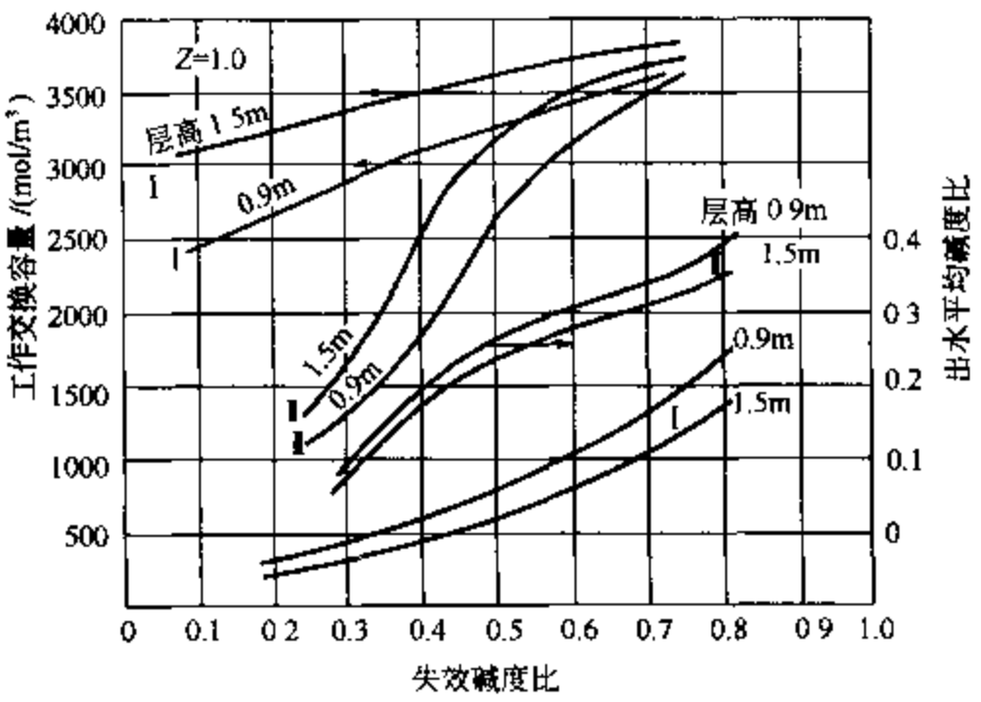


图2-51　D113弱酸树脂工作交换容量试验结果

Ⅰ—硬碱比=1、3；Ⅱ—硬碱比=0.7

失效碱度比=失效时出水碱度与进水碱度的比值

出水平均碱度比=出水平均碱度与进水碱度的比值

② 强酸 H 交换器　强酸 H 交换器的工作交换容量按下式计算：

$$q_2 = \frac{(B_J + A_C)V}{V_{R_2}}$$

式中　q_2——强酸 H 交换器的工作交换容量，mol/m³；

B_J——进水平均碱度，mmol/L；

A_C——出水平均酸度，mmol/L；

V——周期制水量，m³；

V_{R_2}——交换器内的树脂体积，m³。

对流再生时，H 型强酸阳树脂的工作交换容量试验曲线见图 2-52和图 2-53。

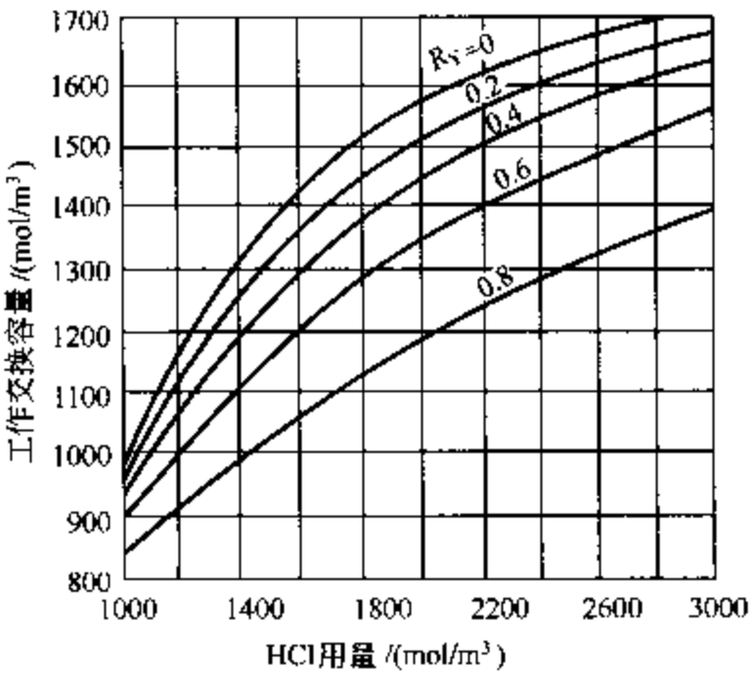


图 2-52　001×7 强酸阳树脂对流 HCl 再生工作交换容量

试验条件：钙硬度/总硬度 = 0.75，树脂层高 = 2m，

失效 Na^+ 浓度 = 400μg/L，R_Y = 硬度/总阳离子浓度

当实际使用条件与图中所注条件不同时，按下式修正：

盐酸再生时　　$q_2 = q_0 \cdot a_1 \cdot a_2$

硫酸再生时　　$q_2 = q_0 \cdot a_1$

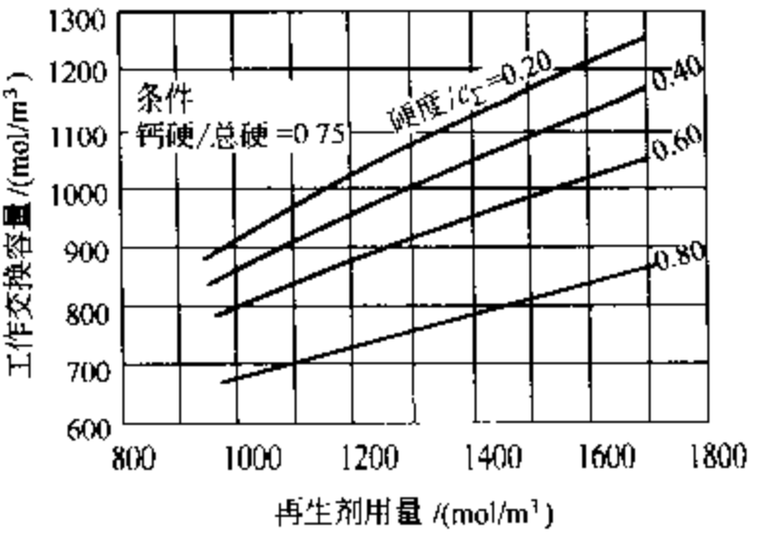


图 2-53　001×7 强酸阳树脂对流 H_2SO_4 二步再生工作交换容量

试验条件：钙硬度/总硬度 - 0.75，树脂层高 = 2m，
失效 Na^+ 浓度 - 800μg/L，H_2SO_4 分步再生：
第一步，用酸量为总量的 35%，浓度 1%，流速 10m/h；
第二步，浓度 2%～4%，流速 4～6m/h

式中　q_2——修正后的工作交换容量，mol/m^3；

q_0——由图 2-52 和图 2-53 查出的工作交换容量，mol/m^3；

a_1——进水钙硬度与总硬度比值的修正系数，见图 2-54；

a_2——树脂层高度修正系数，见图 2-55。

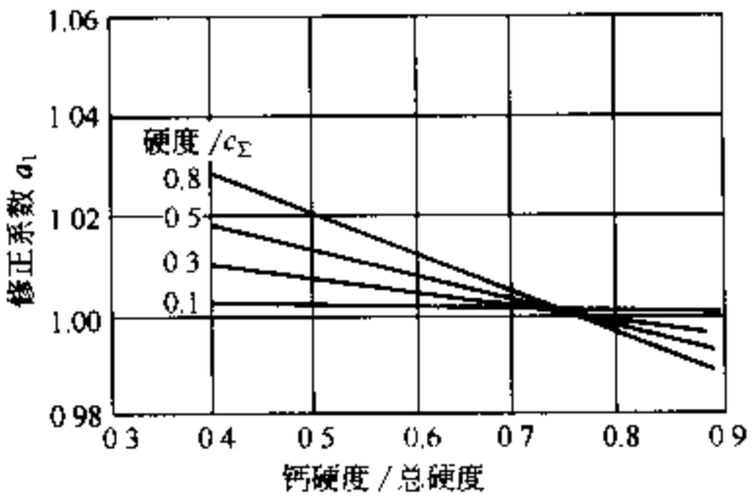


图 2-54　钙硬度与总硬度比值的
修正系数（a_1）

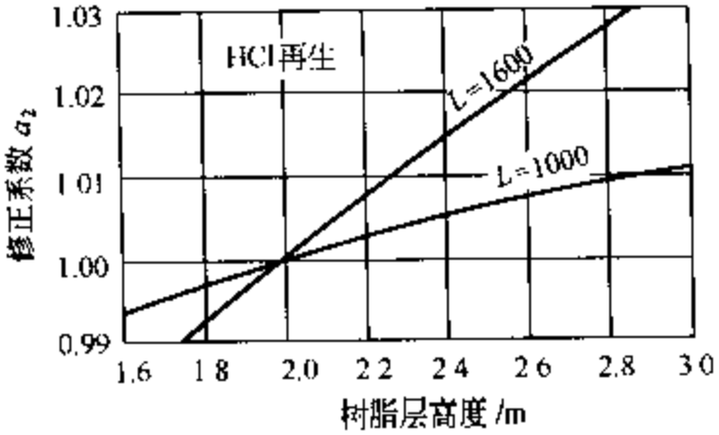


图 2-55　对流再生树脂层高度的
修正系数（a_2）
（L 为再生剂用量）

顺流再生时，氢型强酸阳树脂（001×7）盐酸再生时工作交换容量试验曲线如图 2-56 所示。

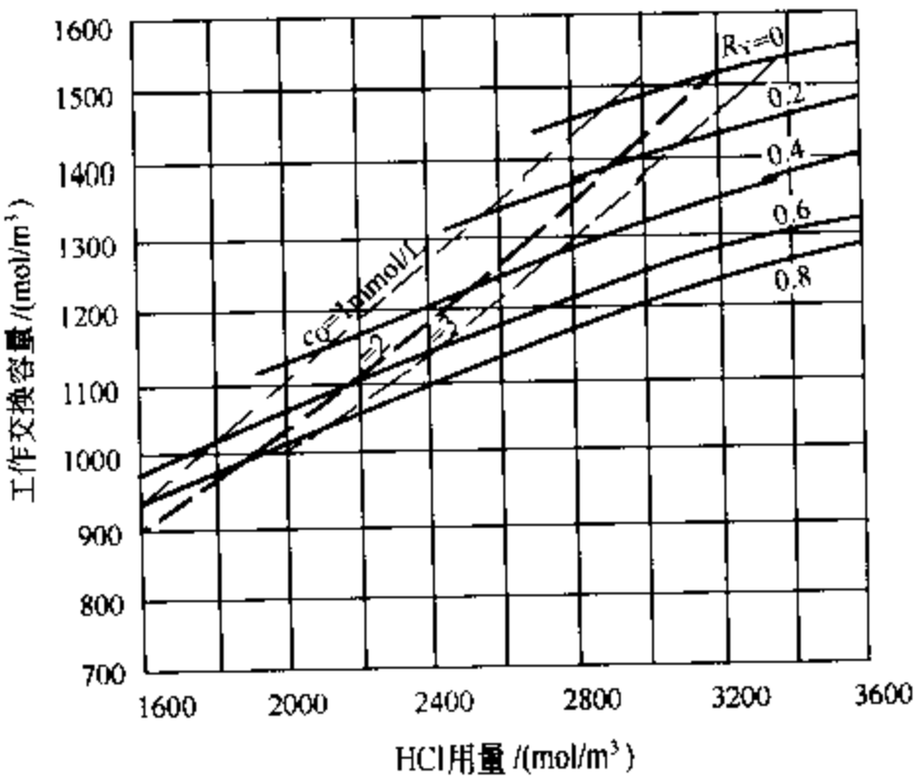


图 2-56　001×7 阳树脂顺流 HCl 再生工作交换容量
试验条件：总阳离子浓度 4mmol/L，钙硬度/总硬度＝0.75，
层高 1.6m，运行流速 20m/h，失效 Na^+ 浓度
400μg/L，碱度/c_Q＝0.5，运行水温
20℃，c_Q 为进水强酸阴离子浓度

当实际使用条件与图中所注条件不同时，按下式修正：

$$q_2 = q_0 \cdot a_1 \cdot a_3 \cdot a_4 \cdot a_5 \cdot a_6$$

式中 q_2——按实际条件修正后的工作交换容量，mol/m^3；

q_0——按图 2-56 查出的工作交换容量，mol/m^3；

a_1——进水钙硬度/总硬度比值的修正系数，见图 2-54；

a_3——树脂层高度的修正系数，见图 2-57；

a_4——进水总阳离子含量的修正系数，见图 2-58；

a_5——进水碱度/c_Σ比值的修正系数，见图 2-59；

a_6——运行水温的修正系数，见图 2-60。

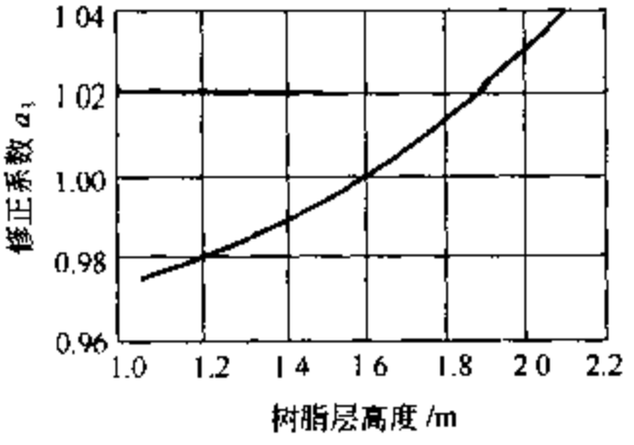


图 2-57 顺流再生树脂层高度修正系数(a_3)

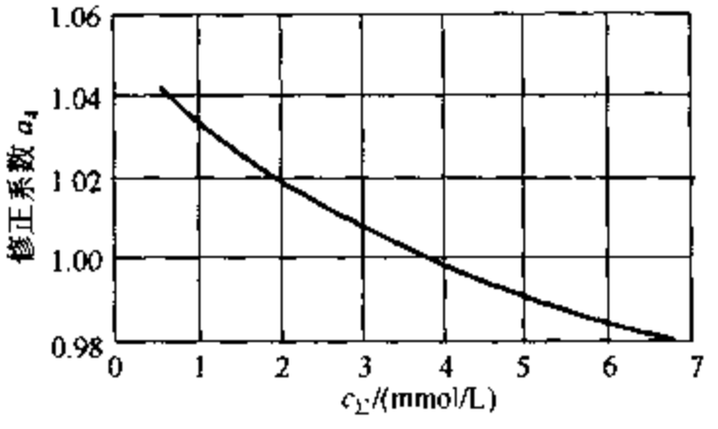


图 2-58 顺流再生进水总阳离子含量修正系数(a_4)

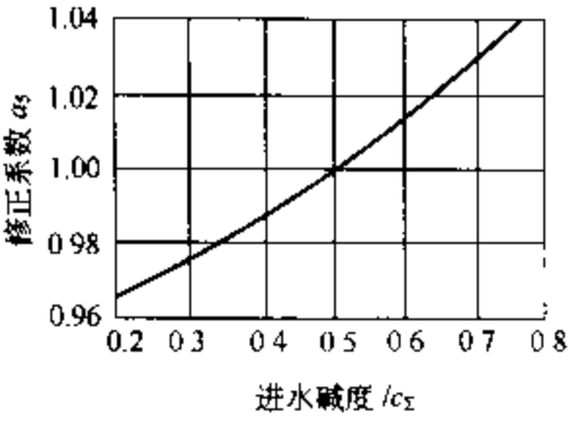


图 2-59 顺流再生进水碱度/c_Σ（总阳离子）比值修正系数(a_5)

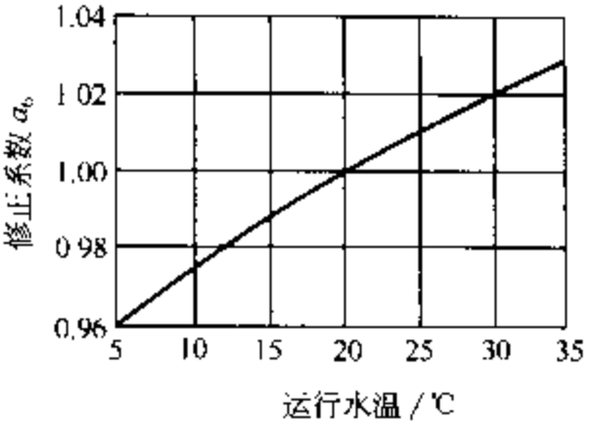


图 2-60 顺流再生运行水温修正系数(a_6)

③ 弱碱OH交换器 弱碱OH交换器的工作交换容量按下式计算：

当交换器周期平均出水有酸度时，

$$q_3 = \frac{(A_J - A_C)V}{V_{R_3}}$$

当交换器周期平均出水有碱度时，

$$q_3 = \frac{(A_J + B_C)V}{V_{R_3}}$$

式中 q_3——弱碱OH交换器的工作交换容量，mol/m^3；

A_J 和 A_C——弱碱交换器进水酸度和周期出水平均残留酸度，mmol/L；

B_C——弱碱交换器周期出水平均碱度，mmol/L；

V——周期制水量，m^3；

V_{R_3}——弱碱交换器中树脂体积，m^3。

D301弱碱树脂工作交换容量试验曲线如图2-61所示。

④ 强碱OH交换器 正常工作情况下，强碱OH交换器的工作交换容量按下式计算：

$$q_4 = \frac{\left(A + \frac{[CO_2]}{44} + \frac{[SiO_2]}{60}\right)V}{V_{R_4}}$$

式中 q_4——强碱 OH 交换器的工作交换容量，mol/m^3；

A——进水平均强酸酸度，mmol/L；

$[CO_2]$——进水平均 CO_2 含量，mg/L；

$[SiO_2]$——进水平均 SiO_2 含量，mg/L；

V——周期制水量，m^3；

V_{R_4}——强碱 OH 交换器中树脂体积，m^3。

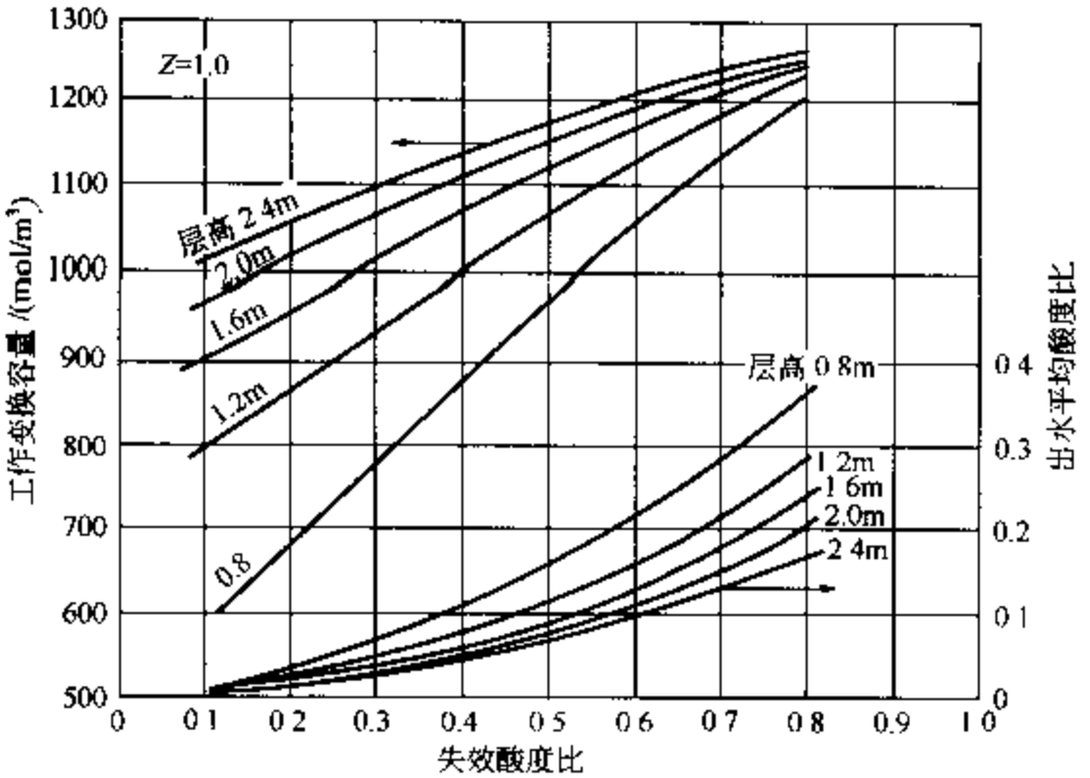


图 2-61 D301 弱碱树脂工作交换容量试验结果

试验条件：进水酸度 5mmol/L，H_2SO_4 酸度分率为 0，

30%工业液碱再生，比耗≥1.35，$Z=1.0$

运行流速、水温和树脂粒度的影响，用动力学参数 Z 表示

$$Z=k\left(\frac{20}{u}\right)^{0.8}\left(\frac{273+t}{293}\right)^{6}$$

式中 u——运行流速，m/h；

t——水温，℃；

k——树脂粒度影响系数。

失效酸度比：失效时出水酸度与进水酸度的比值

出水平均酸度比：出水平均酸度与进水酸度的比值

对流再生时，强碱阴树脂（201×7）的工作交换容量的试验结

果如图 2-62 所示。

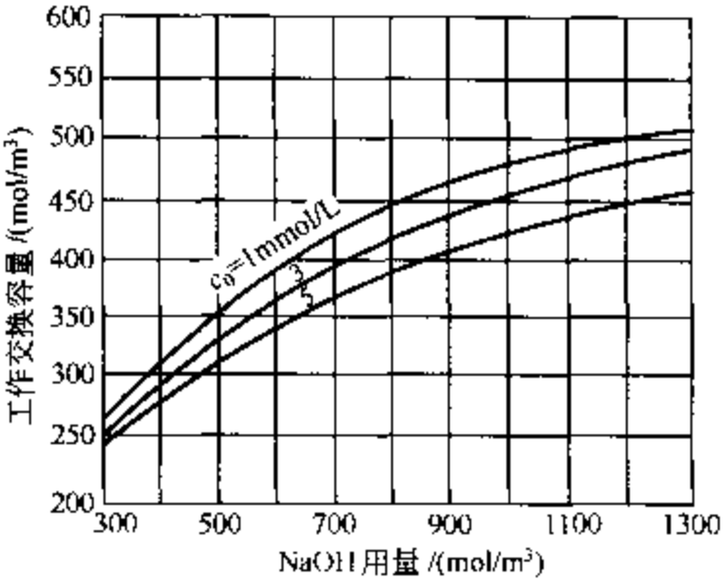


图 2-62　201×7 强碱阴树脂对流再生工作交换容量

试验条件：进水 SiO_2 浓度 10mg/L，进水 CO_2 含量 5mg/L，树脂层高 2m，30% 工业液碱 40℃ 条件下再生

c_0—进水阴离子总浓度

顺流再生时，201×7 强碱阴树脂的工作交换容量的试验结果如图 2-63 所示。

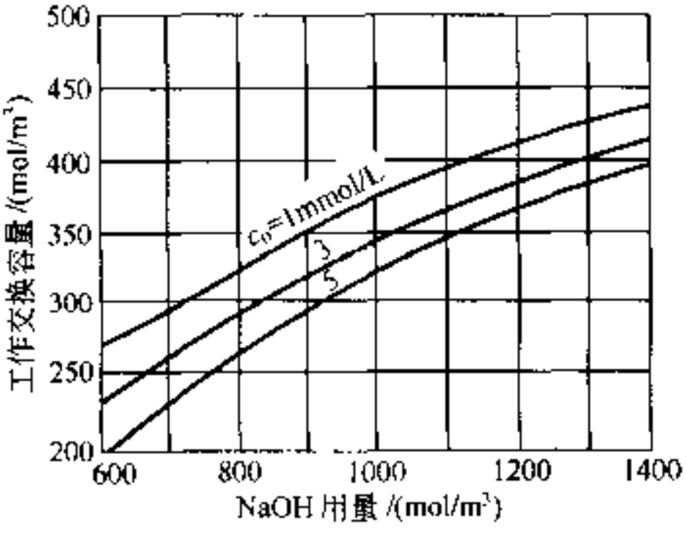


图 2-63　201×7 强碱阴树脂顺流再生工作交换容量

试验条件：除树脂层高度为 1.6m 外，其他条件与图 2-62 相同

若进水 SiO_2 浓度、树脂层高度及再生剂含量与上述条件不同时，工作交换容量按下式修正。

$$q_4 = q_0 \cdot a_1 \cdot a_2 \cdot a_3$$

式中 q_0——由图 2-62 和图 2-63 查出的工作交换容量，mol/m³；

a_1——树脂层高度修正系数，由表 2-48 查得；

a_2——采用 42%工业液碱修正系数，由表 2-49 查得；

a_3——进水 SiO_2 浓度修正系数，由表 2-50 查得。

表 2-48 树脂层高度修正系数(a_1)

层　高/m	对　流		顺　流	
	1.5	1.0	1.4	1.2
a_1	0.98	0.94	0.98	0.95

表 2-49 采用 42%工业液碱修正系数(a_2)

NaOH 用量/(mol/m³)		300	600	900	1200
a_2	对　流	1.03	1.07	1.11	1.16
	顺　流	—	1.03	—	1.06

表 2-50 进水 SiO_2 浓度修正系数(a_3)

NaOH 用量/(mol/m³)		400		≥600	
SiO_2 含量/(mg/L)		20	40	20	40
a_3(进水阴离子总浓度 1～5mmol/L)	对流	1.02～1.01	1.04～1.02	1.04～1.02	1.08～1.05
	顺流	—	—	1.02～1.01	1.05～1.02

(3) 再生剂耗（酸、碱）、比耗

再生剂耗（酸、碱）按下式计算：

$$R = G/(q \cdot V)$$

$$G = (c \cdot V_Z \cdot d) \times 1000$$

式中 R——酸耗或碱耗，g/mol；

G——一次再生所用纯酸（碱）量，g；

q——树脂的工作交换容量，mol/m³；

V——树脂的体积，m³；

c——再生液的浓度，%（质量/体积）；

V_Z——一次再生用再生液的体积，m³；

d——再生剂溶液的密度，kg/m^3。

比耗按下式计算：

$$R_b = R/N$$

式中 R_b——比耗；

R——酸耗或碱耗，g/mol；

N——再生剂的摩尔质量数，g/mol（盐酸为 36.5，硫酸为 49，氢氧化钠为 40）。

对流再生时，各种树脂经济比耗的参考数据列于表 2-51。

表 2-51 各种树脂的经济比耗参考数据（对流再生）

树脂牌号	001×7	D113	201×7	D301	001×7+D113	201×7+D301
经济比耗	1.1～1.5(HCl) 1.8～2.2(H_2SO_4)	约 1.2 (HCl)	1.3～1.8	约 1.2	约 1.2	约 1.2

顺流再生时，各种树脂经济比耗的参考数据列于表 2-52。

表 2-52 各种树脂比耗参考数据（顺流再生）

树脂牌号	001×7	201×7	D113	D301
经济比耗	1.5～2.5(HCl)	1.8～3.0	约 1.2(HCl)	约 1.2

115. 什么叫混合床除盐？

混合床（以下简称混床）是将阳、阴两种树脂（通常为强型树脂）按一定比例装入同一个交换器中，在两种树脂混合状态下，同时进行阳、阴离子交换反应的设备。

(1) 混合床的作用

除了原水水质中含盐量很低（小于 200mg/L）及设备出力非常小的情况，很少用混床单独处理原水，因为这样做不经济（酸、碱耗高）。当原水含盐量达一定值，单用混床不能制出合格的除盐水。混床的作用主要有以下两点。

① 进一步提高出水水质。经一级除盐系统处理过的水，往往不能满足高压以上锅炉对补给水质的要求，所以将混床串联在一级除盐后，进一步提高出水水质。此时出水电导率可达 0.1～0.2 μS/cm，SiO_2 含量小于 20μg/L，pH 值接近中性。

② 在一级除盐设备监督不及时的情况下，瞬间会造成水质恶化，影响锅炉给水水质。如一级除盐后串接混床，作为一个再净化设备，可以保证除盐设备的出水水质一直稳定。

(2) 除盐原理

在混床运行中，由于阴、阳树脂互相渗入，接触紧密，所以阴、阳离子的交换反应几乎是同时进行的。或者说水中阳离子交换和阴离子交换是多次反复进行的。因此，阳离子交换产生的 H 离子和阴离子交换产生的 OH ，都不会累积起来，而是互相中和生成 H_2O，这就使交换反应进行得十分完全，出水水质极好，其交换反应可用下式表示：

$$2RH + 2ROH + \begin{matrix} Ca \\ Mg \\ Na_2 \end{matrix}\Bigg\{\begin{matrix} SO_4 \\ Cl_2 \\ (HCO_3)_2 \\ (HSiO_3)_2 \end{matrix} \longrightarrow R_2\Bigg\{\begin{matrix} Ca \\ Mg \\ Na_2 \end{matrix} + R_2\Bigg\{\begin{matrix} SO_4 \\ Cl_2 \\ (HCO_3)_2 \\ (HSiO_3)_2 \end{matrix} + H_2O$$

它与复床的交换不同，阳床的交换是生成强矿物酸，矿酸会电离出 H^+，这种反离子会影响 H 型树脂对水中 Na^+ 的交换，也可能对残留的 Na 型树脂进行自再生，所以阳床出水总含有一定量的 Na^+。漏过的 Na^+ 又导致阴床出水含 NaOH，强碱电离的 OH ，这种反离子又会影响 OH 型树脂对 $HSiO_3^-$ 的交换，也可能对残留的 $HSiO_3$ 型树脂进行自再生，所以，除盐水中都残留一定量的 SiO_2。

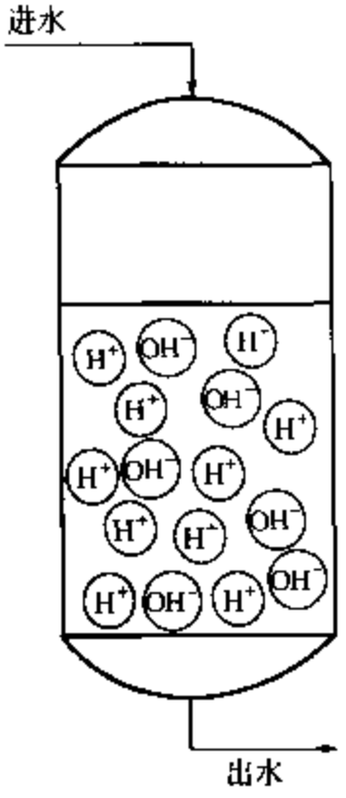


图 2-64 混床制水示意图

阴、阳树脂在混床运行时相互呈均匀混合状态，因此，每一对相邻的阳树脂和阴树脂颗粒，都可以看做是一级复床，那么整个混床可以看做是由多级复床组成的，如图 2-64 所示。据推算，一台混床包含的复床级数可达 1000～2000。这也是它出水质量很好的又一原因。

混床中的树脂失效后，应先将两种树脂分离，然后分别进行再生和清洗，再生、清洗后，再将两种树脂用压缩空气混合均匀，重新投入运行。

（3）混床的结构

混床的设备结构如图 2-65 所示。

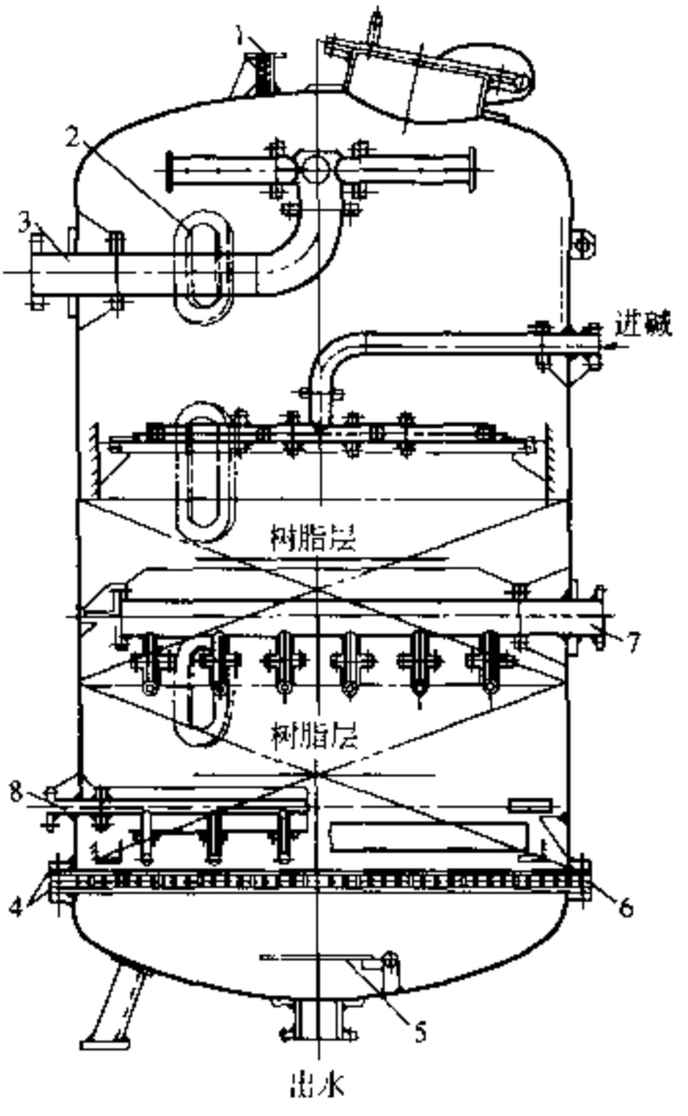


图 2-65　混床的结构

1—排气管；2—窥视孔；3—进水装置；4—多孔板；5—挡水板；6—滤布层；7—中间排液装置；8—进压缩空气装置

在体内再生混床中，器内的主要装置有：上部进水装置、下部配水装置、中间排液装置、进碱装置及压缩空气装置。

混床的外部管路系统如图 2-66 所示。

（4）混床树脂的选用和配比

在选择混床树脂时，既要考虑到失效树脂的分层，也要考虑到再生树脂的混合，而两种树脂的分层与混合又是一对矛盾。即容易分层的树脂，不易混合均匀；容易混合的树脂，又不易分层。因此，要妥善考虑，解决好这对矛盾，而不能片面追求某一方面。

一般混床所用树脂的粒径应稍大，以降低混床的阻力，同时要求粒度均匀，一般以控制在0.45～0.65mm为好。如果阳树脂粒径过小或阴树脂粒径过大，将会影响分层结果；反之，阳树脂粒径过大，阴树脂粒径过小，就会影响树脂的混合。

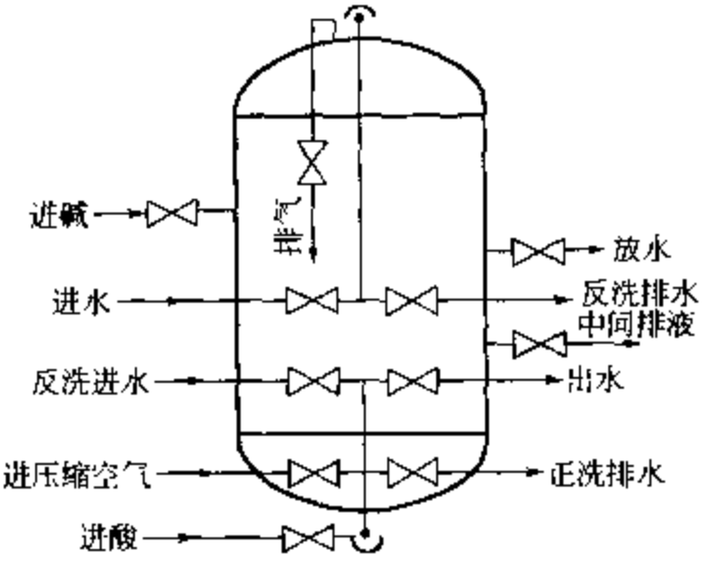


图 2-66　混床的外部管路系统

此外，为了保证树脂分层良好，两种树脂的湿真密度应有一定的差别，一般应大于0.15g/mL。

当然，混床最好采用均粒树脂（目前国内已有生产，这种树脂90%以上树脂的粒度范围在±0.1mm以内）。当阴、阳树脂密度差相同时，普通粒径树脂和均粒树脂的沉降速度曲线，如图2-67和图2-68所示。从图中可看出，普通树脂在反洗分层后，存在阴、阳树脂的交叉区，而对均粒树脂此交叉区完全消失，因而避免了交叉污染，改善了混床的出水水质。

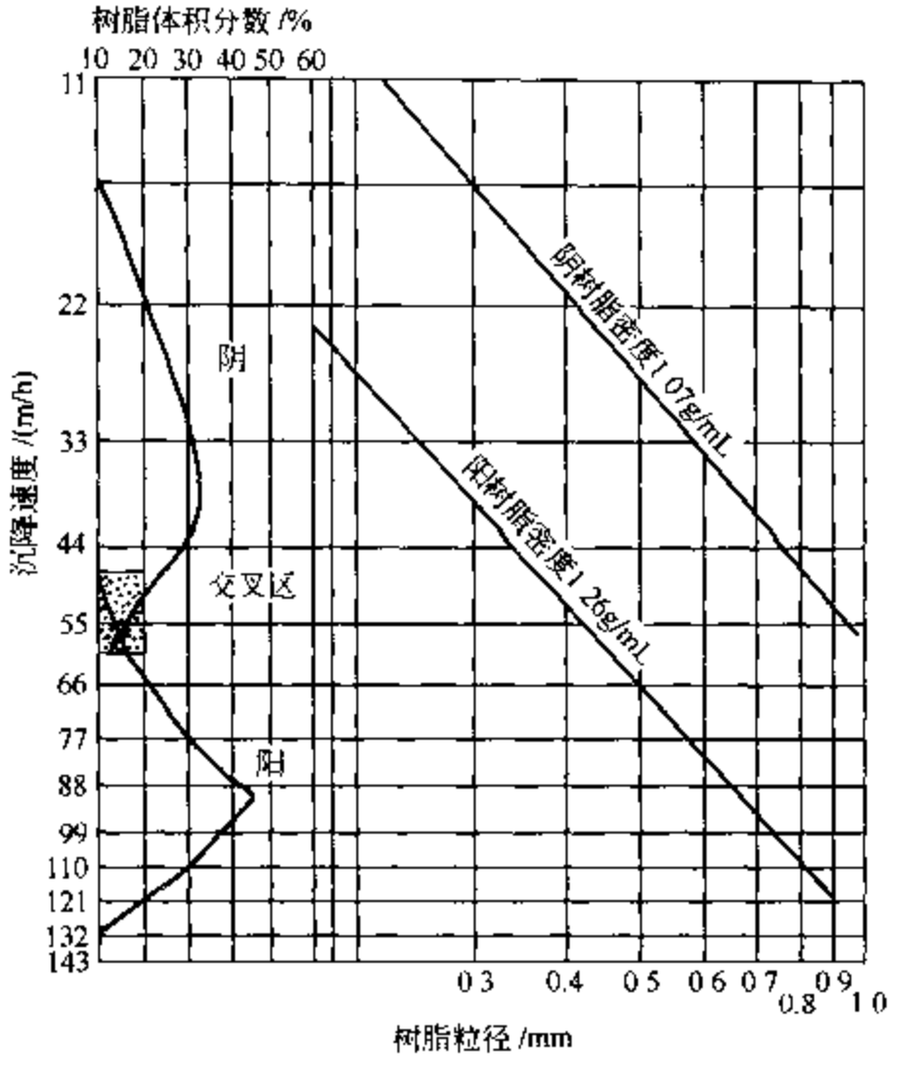


图 2-67　普通粒径树脂的沉降速度分布和反洗后床层纵向剖面图

树脂配比，对于锅炉补给水处理的混床，通常采用的阴:阳树脂的体积比为 2:1。国内混床中树脂层高多采用 1.5m，即阴树脂层高 1.0m，阳树脂层高 0.5m。

(5) 混床的运行

混床的运行与普通固定床相同。作为二级除盐的补给水处理混床，多采用凝胶型树脂，它的运行流速可以提高，但应低于60m/h。

混床的运行失效标准：当它作为二级除盐设备时，出水电导率为 0.2μS/cm 或 SiO_2 含量为 20μg/L。当出水水质超过此标准时，应停运再生。

水中有机物含量会影响混床的出水纯度。如要求 25℃ 时的出水电导率<0.1μS/cm，只有在进水中不含有机物时才能达到，混

床出水中 COD_{Mn} 和电导率之间的关系如表 2-53 所示。

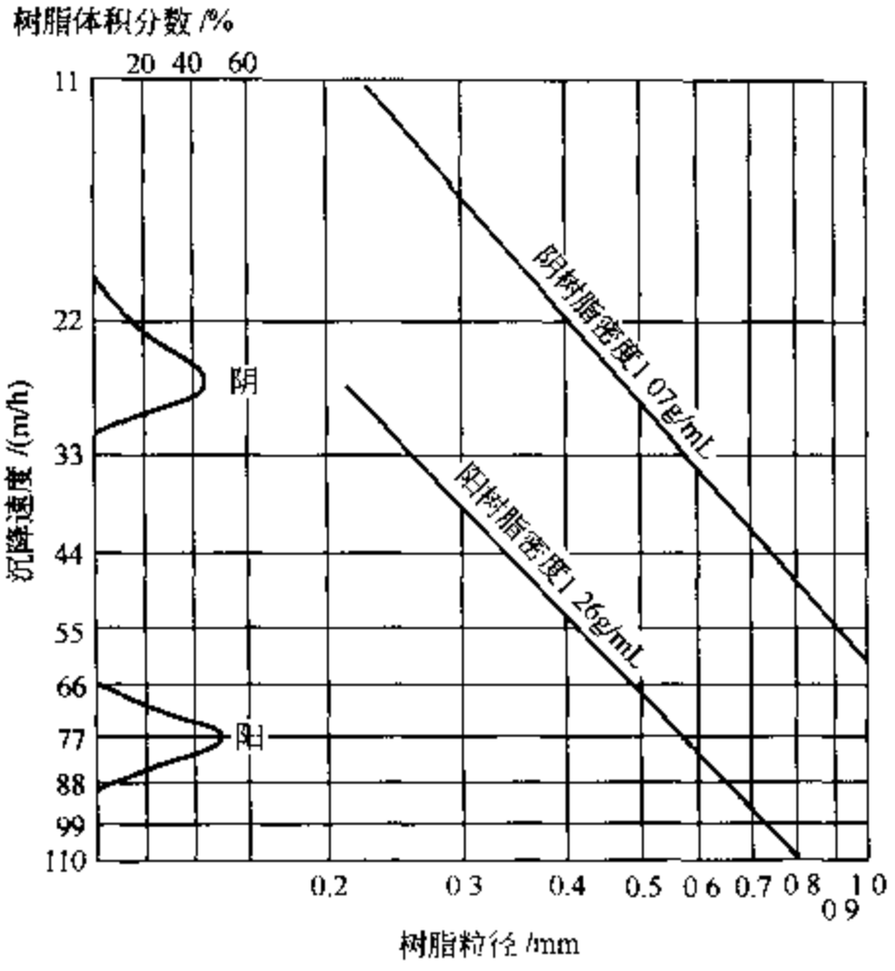


图 2-68　均粒树脂的沉降速度分布和反洗后床层纵向剖面图

表 2-53　混床出水中 COD_{Mn} 和电导率间的关系

COD_{Mn}/(mg/L)	0.6	0.34	0.24	0.12	0.08
电导率(25℃)/(μS/cm)	0.3	0.27	0.24	0.17	0.16

当混床使用新树脂时，由于新的强碱阴树脂可以吸着一部分有机物，降低混床出水中有机物的含量，使出水电导率有所降低。当树脂使用一定时间后，强碱阴树脂已被有机物污染，不能吸着进水中的有机物时，混床出水电导率就会升高。此时只能采取对旧树脂进行复苏处理或更换新树脂等措施来改善水质。

混床和其他单床一样，当停止制水后再投入时，出水水质会恶化，必须先进行清洗，至出水水质合格后，方可投入运行。此清洗时间，混床只要 3～5min，而复床则需要 10min 以上，如图 2-69 所示。

补给水处理混床的运行周期时间，一般为 10～30d，当进水水质电导率≤10μS/cm、SiO_2 含量≤100μg/L 时，混床的比制水量约为 10000～15000m^3/m^3。也可以据此来估算混床的运行时间。

混床的进、出口压差通常应小于 0.2MPa，如果经较长时间运行，压差大于 0.2MPa，虽出水水质仍合格，也应考虑进行再生。

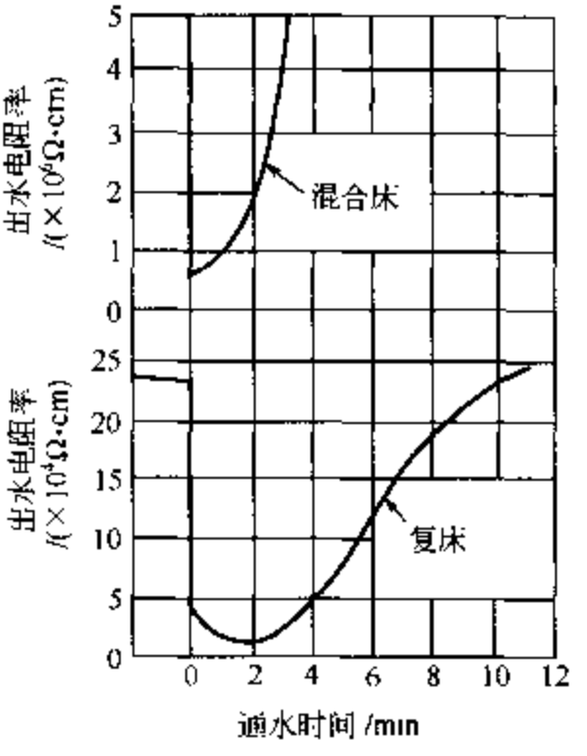


图 2-69 间隔运行对混床和复床出水纯度的影响

(6) 混床的再生

混床的再生方式可分为体内再生和体外再生两种，一般用于锅炉补给水处理的混床，都采用体内再生。

混床的再生操作分为下列步骤：

① 反洗分层 借助反洗的水力，使树脂悬浮起来，并使树脂层达到一定的膨胀率，从而使阴、阳树脂达到分层的目的。分层以后，密度较大的阳树脂在下部，密度较小的阴树脂在上部。如果分层良好，可在两层树脂之间观察到明显的分界面。

反洗分层时，反洗流速一般为 10～12m/h，反洗时间约 15～20min，树脂层的反洗膨胀率应达到 80%～100%。反洗完毕，缓慢地关闭进水阀，使树脂平稳沉降。

新投入运行的混床，阳、阴新树脂有互相抱团现象，造成分层困难。混床中新树脂抱团，是因为阳树脂表面的阳电荷与阴树脂表面的阴电荷间发生静电吸引的缘故。为了消除抱团现象，在分层前，先用碱液通过树脂层，即可消除抱团。用含一定电解质的水（如阳床出水）作为反洗分层水，也可消除抱团。

② 静置　为了使悬浮状态的树脂颗粒沉降下来，反洗后，需静置 5～10min。

③ 再生　对于体内再生混床的再生，按进酸、碱和清洗步骤的不同，可分为两种再生方法：两步法和同时再生法。

a. 两步法　其操作过程如图 2-70 所示。其具体操作是：反洗分层后，将交换器中的水放至树脂层表面以上约 100mm 处，从上部进入碱液，再生阴树脂。废液从中间排液装置排出。碱液进完后，按同样的流程和流速，用除盐水进行阴树脂的置换和清洗，清洗至排水 OH^- 碱度至 0.5mmol/L 以下。在阴树脂再生和清洗时，由交换器下部进水，通过阳树脂层，从中排排出，以阻止碱液向下渗透而污染阳树脂。阴树脂再生后，接着进行阳树脂再生，酸由底部进入，废液从中排装置排出。同时，为了防止酸洗进入已再生好的阴树脂层，需继续自上部通以小流量的水清洗阴树脂。酸液进完后，按同样的流程和流速，对阳树脂进行置换和清洗。清洗至出水的酸度降至 0.5mmol/L 为止。

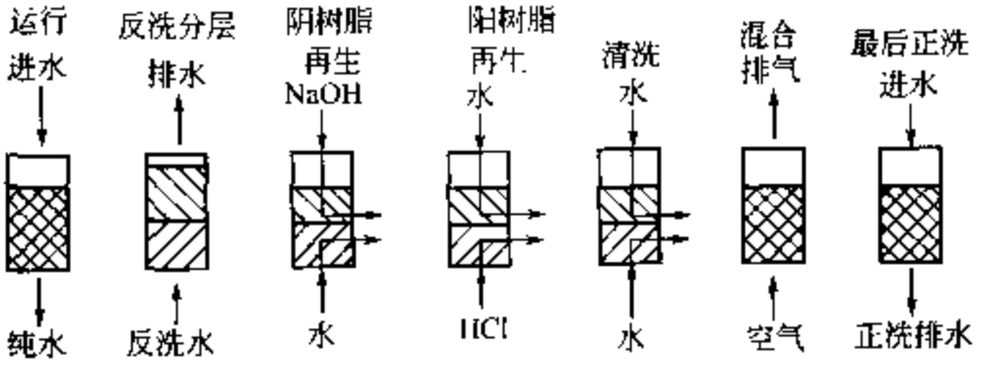


图 2-70　两步法再生示意图

b. 同时再生法　此法为同时从上部进碱和下部进酸，进行再生，再同时进行置换、清洗，废液均从中排装置排出，如图 2-71 所示。

同时再生法比两步法再生时间短，但操作更应精心。

混床的操作步骤和参考数据见表 2-54，表中对应阀门管系见图 2-72。

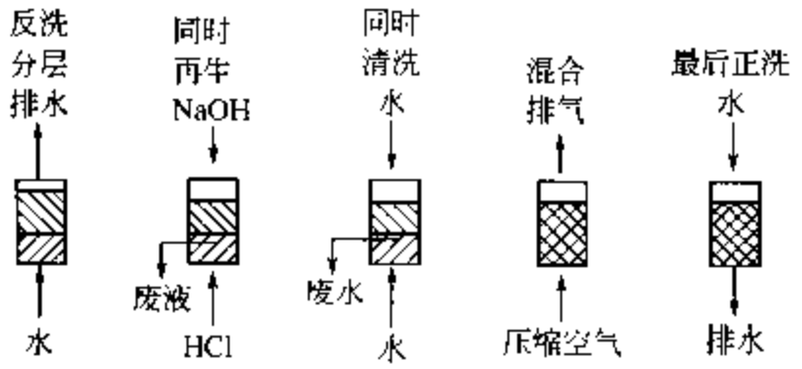


图 2-71　同时再生法示意图

混床的再生水平，阳树脂可选择80g/L(HCl/R，R代表树脂)，阴树脂可选择100～120g/L(NaOH/R)。应尽量使用高纯度液碱或固体烧碱再生。

表 2-54　混床再生操作步骤

序号	操作步骤	阀门开启													备注
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
1	运行	○			○											$v=40\sim60$m/h
2	停运															
3	反洗分层		○	○												$v=12\sim15$m/h，$t=15\sim20$min
4	沉　降															$t=5$min
5	进碱预喷射						○		○		○			○	○	$t=1$min
6	阴树脂再生						○		○		○	○		○	○	$v=4\sim6$m/h，4% NaOH
7	阴树脂置换						○		○		○			○	○	$v=4\sim6$m/h，$t=40$min
8	阴树脂正洗	○									○					$v=10\sim15$m/h，$t=20$min
9	进酸预喷射								○		○				○	$t=1$min
10	阳树脂再生								○		○		○		○	$v=4\sim6$m/h，5% HCl
11	阳树脂置换								○		○				○	$v=4\sim6$m/h，$t=20$min
12	阳树脂清洗			○							○					$v=10\sim15$m/h，$t=10$min
13	放水					○		○								放水至树脂面上约100mm
14	树脂混合							○		○						$t=2\sim5$min
15	满水	○						○								
16	最后正洗	○				○										$v=10\sim30$m/h

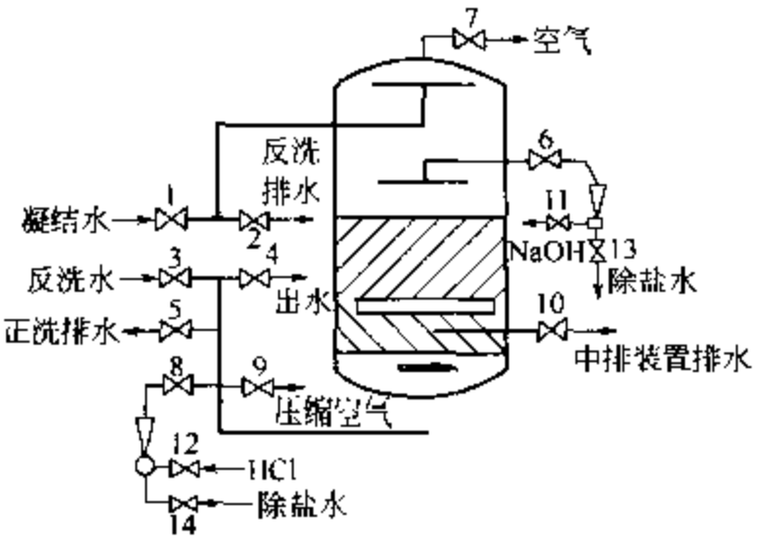


图 2-72　混床阀门管系

1～14—阀门

④ 阴、阳树脂混合　首先将交换器内的水位放至树脂层上约100mm处，用经过净化的压缩空气进行树脂的混合，压缩空气的压力为0.1～0.15MPa，流量为2.5～3.0$m^3/(m^2 \cdot s)$，混合时间3～5min。

⑤ 最后正洗　混床充满水后，用一级除盐水进行正洗，清洗流速10～30m/h，直至出水合格为止。

116. 离子交换除盐设备运行中出现的问题是什么？如何解决？

离子交换除盐设备在实际运行中，曾出现过许多问题，现分述如下。

(1) 离子交换树脂性能劣化

① 树脂颗粒的破碎　当树脂破碎严重时，将会造成水流阻力的急剧增加，从而使设备出力达不到要求，影响正常运行。在正常情况下，树脂的年损耗率为001×7<5%，201×7<10%，当树脂的损耗超过正常值时，除了检查树脂的流失情况外，还应考虑树脂是否存在破损问题。

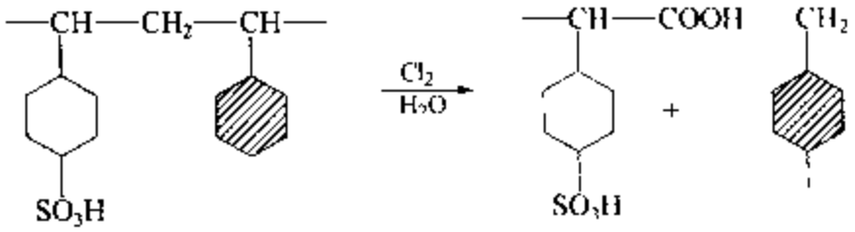
造成树脂破损的原因有：制造质量差，树脂受冻，树脂反复干燥、湿润等，可以针对存在问题采取相应措施解决。

② 树脂的氧化和降解

a. 阳树脂的氧化　自来水中残留的活性氯，是造成强酸阳树

脂氧化的主要原因。阳树脂氧化后，外观表现为色淡、透明度增加，树脂体积增大并破碎，引起树脂体积交换容量减少，树脂层压力损失增大。

强酸阳树脂的氧化机理如下：



表现为骨架断链，生成低分子的磺酸化合物及羧酸基团。这些物质还可污染其后的强碱阴树脂。

强酸阳树脂为活性氯氧化后，性能变化的具体数据列于表 2-55。

表 2-55　强酸阳树脂氧化后的性能变化

装置序号	运行时间/月	原水中 Cl_2 含量/(mg/L)	体积中性盐分解容量/(mmol/mL)①	膨胀率/%
1	6	0.6～0.7	0.9	52
2	7	0.6～0.7	1.24	35
3	13	0.6～0.7	1.45	23
4	24	0.4～0.6	1.37	28

① 新树脂为 1.9mmol/mL。

防止阳树脂氧化的解决方法如下：

(a) 如果是在自有的澄清池加氯，则应严格控制加氯量，使进入除盐设备的水中，游离氯的含量小于 0.1mg/L。如果使用城市自来水，则应采取去除水中游离氯的措施。

(b) 添加 Na_2SO_3 等还原剂。对于 1mg/L 的 Cl_2，加入 2mg/L 的 Na_2SO_3，即可完全除去，添加 Na_2SO_3 的效果如表 2-56 所示。

表 2-56　添加 Na_2SO_3 的效果

装置序号	运行时间/月	Na_2SO_3 添加情况	体积交换容量/(mmol/mL)
1	6	未添加	0.9
2	12	添加	1.86
3	12	添加	1.90

（c）用活性炭吸附。用活性炭去除游离氯的原理，不单纯是吸附作用，而是一种表面上的化学反应，当活性炭表面吸附的氯达到一定浓度时，就会发生下列反应：

$$Cl_2 + H_2O \longrightarrow HOCl + HCl$$

$$C^* + HOCl \longrightarrow CO^* + HCl$$

式中，C^*为活性炭；CO^*为活性炭表面上生成的氧化物。

有资料指出，用活性炭吸附比加还原剂经济，因为用活性炭除活性氯与用活性炭除有机物不同，可以采用较高的流速（约50m/h），处理水量大约是活性炭量的10万倍，活性炭大体可用一年到一年半左右。还有资料指出，在活性炭层高0.76m，过滤速度6.1m/h的条件下，对含游离氯2mg/L的水除氯，其使用寿命约为6年左右。

当活性炭过滤器仅用于去除游离氯时，可用漏Cl_2量≥0.1mg/L作为终点。

当使用地下水作为除盐设备进水中，不存在游离氯对树脂的氧化问题，但应注意使用质量好的盐酸作为再生，严禁使用副产品盐酸。

b. 强碱阴树脂的降解　强碱树脂被氧化后，主要表现是季胺基团的逐渐降解，即按顺序分解为叔、仲、伯胺，甚至非碱性物质。在化学除盐实际应用中，则表现为中性盐分解容量，特别是硅交换容量的降低。造成强碱阴树脂氧化的氧化剂主要是水中的溶解氧，温度升高和有重金属存在时，可以促进氧化的进行。再生过程中遇到的氧化剂主要是碱中所含的ClO_3^-和FeO_4^{2-}。

防止强碱阴树脂降解的方法有：使用真空除碳器，在除去水中CO_2的同时，减少了阴床进水中的含氧量；采用高质量的碱，即$NaClO_3$和含铁量较低；做好碱液储存及输送系统的防腐工作，降低再生液的含铁量；严格控制再生液温度，Ⅰ型树脂不得高于40℃，Ⅱ型树脂不得高于35℃。

③ 树脂微孔的污堵　虽然凝胶型树脂的微孔孔径很小，但某些低溶解度的化合物，若在树脂颗粒内部形成沉淀，则有可能堵塞树脂微孔。

a. 铁污染　阳、阴树脂都可能发生铁的污染。对于阳树脂，发生的是离子性污染，由于阳树脂与 Fe^{3+} 的亲合力强，所以它吸着了 Fe^{3+} 后，不易被再生下来。原水中的 Fe^{2+}，使用铁盐作凝聚剂的预处理设备运行不当，再生剂工业盐酸中存在大量 Fe^{3+}，都会造成阳树脂的铁污染。

阴树脂的铁污染往往比阳树脂还严重，这是因为阳树脂在每次再生中，会除去部分铁化合物。污染阴树脂的铁，其主要来源为再生液，一般隔膜法生产的烧碱，其中铁的含量相当 0.01%～0.03% 的 Fe_2O_3，同时，还含有 6～7mg/L 的 $NaClO_3$，这样的烧碱在储存和输送过程中与铁制容器和管道接触，将生成高铁酸盐，高铁酸盐随碱液进入阴床后，因 pH 值降低，将发生分解，其反应如下：

$$4FeO_4^{-2} + 2OH^- \longrightarrow 4Fe^{3+} + 3O_2 + 10H_2O$$

Fe^{3+} 进一步生成 $Fe(OH)_3$，附着于阴树脂颗粒上，造成铁的污染。

树脂被铁污染后，外观变为深棕色，严重时可以变为黑色，会降低其交换容量，也会污染出水水质。

防止树脂铁污染的措施有：减少阳床进水的含铁量，对含铁量高的地下水应先经过曝气处理或锰砂过滤除铁；对输送高含盐量原水的管道及储槽应采用必要的防腐措施，以减少原水的含铁量；尽量使用质量较好的再生剂；对储存及输送碱液的铁制容器及管道采取适当的防腐措施。

对于已被铁污染的树脂（当树脂含铁量超过 1.5mgFe/gR 时），应用盐酸进行清洗，清洗盐酸浓度一般为 10%～15%，浸泡时间 6～12h。由于工业盐酸中含铁量较高，因此，酸洗被铁污染的阴树脂，宜用化学纯的盐酸。

b. 树脂的硅污染　树脂的硅污染，主要是阴树脂被胶态硅污染。当再生液通过阴树脂层时，硅化合物被再生下来，成为硅酸盐：

$$RHSiO_3 + 2NaOH \longrightarrow ROH + Na_2SiO_3 + H_2O$$

当再生液继续流动时，因其 OH^- 减少，pH 值下降，甚至出现酸性，再生下来的硅酸盐会水解而转化为硅酸：

$$Na_2SiO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SiO_3 + NaOH$$

如果硅酸浓度较大，就会形成胶态硅酸，严重时，再生液可以变成胶冻状。它可以覆盖在树脂颗粒表面，影响树脂的交换容量，并造成出水 SiO_2 含量的增高。

硅的污染主要发生在原水中硅的含量与总阴离子含量（不包括碱度）比值高的对流再生单床，尤其是弱、强阴离子交换树脂联合应用的设备和系统中。因为硅化合物通常集中在树脂层的出水端，而在对流式设备的再生过程中，这些被置换出的硅化合物，须流经整个树脂层，这就会经历 pH 值下降的情况，也为硅酸变为胶态硅酸提供了时间条件。

防止树脂硅污染的措施有：降低初再生时的再生液浓度（2% NaOH）；再生液流速不应低于 5m/h（但应保证再生时间不少于 30min）；再生液应加温至 35℃；阴床失效后应及时再生，不在失效态备用，以防硅酸聚合。

对已发生严重硅污染的树脂，可使用热的 4% NaOH 溶液进行循环清洗。

④ 树脂的有机物污染　有机物对强碱阴树脂的污染，是化学除盐设备运行中遇到的较严重的问题之一。

a. 树脂污染后的症状　凝胶强碱阴树脂被有机物污染后，颜色变为深棕色或黑色，原先透明的珠体变成不透明，并可以嗅到一种污染的气味。

目前尚无强碱阴树脂被有机物污染程度的判断标准。但有资料提出了一个简易的判别方法：将 50mL 被污染的树脂装入锥形瓶中，用除盐水摇动洗涤 3～4 次，以去除树脂表面污物，然后加入 10% 的 NaCl 溶液，剧烈摇动 5～10min 后，按溶液色泽大致判别污染程度，如表 2-57 所示。

表 2-57　溶液色泽与树脂污染程度的大致关系

色　泽	无色透明	淡草黄色	琥珀色	棕　色	深棕或褐色
污染程度	无污染	轻度污染	中度污染	重度污染	严重污染

有机物污染的另一症状是树脂的工作交换容量降低，有资料介绍，每立方米树脂吸着了 50kg 氧的有机物，其工作交换容量将下降 67%。这可能是树脂的活性基团被有机物遮盖及正洗水量的增大，消耗了部分交换容量。

此外，由于运行中可能存在有机物漏过，而使出水电导率逐渐上升和 pH 值逐渐下降（有时可降至 5.0～5.5）。同时引起清洗水量的显著增加（严重时清洗水量可增加 10 倍）和清洗时间的延长。这是因为吸附的有机物上有羧基（—COOH），所以这些截留的有机物，就好像在阴树脂上增添了弱酸基团，当用 NaOH 再生时，会发生以下反应：

$$R'COOH + NaOH \longrightarrow R'COONa + H_2O$$

而在清洗时，R′COONa 又按下式慢慢地水解：

$$R'COONa + H_2O \longrightarrow R'COOH + NaOH$$

此反应伴随有 NaOH 的漏出，要使全部—COONa 水解而恢复至—COOH，则需消耗大量清洗水。

另外，树脂被有机物污染后，出水 SiO_2 含量增大。因为水中所含有机酸（富维酸和腐殖酸）的解离常数大于 H_2SiO_3，因此，附着在树脂上的有机物可以抑制树脂对 H_2SiO_3 的交换，或排代出已吸着的 H_2SiO_3，造成阴床 SiO_2 过早地漏过。

b. 污染机理　凝胶强碱阴树脂，由于其高分子骨架属于苯乙烯系，是憎水性的，而富维酸和腐殖酸（世界各地的地表水中有机物的组分仍以腐殖酸和富维酸为主）也是憎水性的，因此两者之间的分子吸引力很强，难以在用碱液再生树脂时解析出来。由于腐殖酸或富维酸的分子很大，以及凝胶树脂结构的不均匀性，因此一旦大分子有机物进入树脂中后，容易卡在树脂凝胶结构的许多缠结部位。有机物渗入树脂微孔，在用 NaOH 再生时，生成有机物的钠盐，使体积增大，这样有机物更难从树脂中解析出来。由于树脂吸着了有机物之后，在再生时不能将它们解析下来，使树脂中有机物越积越多，造成有机物污染。

c. 影响有机物污染的因素

(a) 水中有机物的含量与组成　地下水中一般含有机物较少(COD_{Mn}一般在 0.5mg/L 左右)，树脂的有机物污染问题通常都不严重。

在地表水中，因为有植物腐烂的产物和工业及生活污水的混入，不同程度地含有各种有机物，除了富维酸和腐殖酸外，还包括工业污水中的木质磺酸等。有资料指出，当原水 COD_{Mn} 大于 1mg/L（回流沸腾 10min 的方法）时，就可观察到强碱树脂的有机物污染。当原水中 COD_{Mn} 大于 2mg/L（回流沸腾 10min）时，肯定会产生污染。如 COD_{Mn} < 2mg/L 时，当其中强酸性有机酸（如木质磺酸）含量多时，则要污染，弱酸性有机酸多时，则不产生污染。因此有的资料认为，树脂有机物污染主要取决于有机物的组成(分子大小、酸性强弱等)。总之，强碱树脂的有机物污染，与水中有机物含量及组成均有关系。

(b) 水中总阴离于的含量　强碱树脂有机物污染情况，在水中有机物含量一定时，与水中总阴离子量成反比，如表 2-58 所示。

表 2-58　进水 COD_{Mn}/总阴离子量比值与防止有机物污染的措施

进水 COD_{Mn}(mg/L)/总阴离子量①	防止树脂有机物污染的措施
<0.004	不采取措施
0.004～0.008	采用凝胶均孔树脂②
0.008～0.015	采用有机物清除器
>0.015	采用加 Cl_2 处理、凝聚过滤

① COD_{Mn}测定方法为 27℃ $KMnO_4$ 氧化 4h 的方法。总阴离子量（以 $CaCO_3$ 计）单位为 mg/L。

② 如国外 IRA—402 树脂。

d. 防止强碱树脂有机物污染的措施

(a) 添加氧化剂　添加氧化剂可以破坏有机物，有资料指出，当水中有机物含量很大时，加氯能使天然水中的 COD 降低 80%。常用的氧化剂有氯气和臭氧。在加氯时，应保持较高的残余游离 Cl_2 含量（应大于 0.5mg/L），并连续加入，其具体加入量通过小型试验确定。

过量的氧化剂会对阳树脂造成损害，因此，应采取措施，去除残留氧化剂。

(b) 混凝一澄清过滤　用高锰酸钾溶液氧化有机物的间接测定COD的方法，有三种加热方式：回流沸腾10min的方法（简称1法）；在恒温水浴中（100℃）保持30min的方法（简称2法）；在27℃时保持4h的方法（简称3法）。三种方法测定的数据，对于大多数地表水，有以下的近似关系：1法:2法:3法=3:1.5:1。当COD（3法）小于1.5mg/L时，有机物大部分是离子状态的；当此值为2.5～3.0mg/L时，一定有胶体有机物存在。

当天然水中有悬浮和胶体有机物时，使用混凝澄清和过滤的方法去除是很有效的，经此处理后，通常COD_{Mn}可以降低40%～50%。使用混凝澄清处理还可以去除粒径2～10mm的杂质，对粒径为0.2～1mm的腐殖物，大约可以去除60%～80%。

(c) 活性炭过滤　活性炭去除有机物的效果见表2-59。

当水中有机物含量少时，粒状活性炭层高可选0.6～1.5m，当水中有机物含量多时，层高可选1.5～3.0m。运行流量（以$1m^3$活性炭计）为$8～12m^3/h$。

活性炭过滤器一般设在强酸阳床前，此时既可除有机物，又可除去活性氯，保护阳树脂。如水中无活性氯，它也可以设在强酸阳床后，因为活性炭对低pH值水中溶解性高分子物质的吸附效果好。

表2-59　粒状活性炭去除水中有机物效果

项　　目	原　水	活性污泥处理水	凝聚沉淀处理水	粒状活性炭处理水
BOD_5/(mg/L)	200～400	20～100	<1	<1
COD_{Cr}/(mg/L)	400～600	80～160	30～60	3～16
ABS(洗涤剂)/(mg/L)	2～4	1.1～2.9	1.1～2.9	0.002～0.05
色度/度	—	—	约30	5

活性炭过滤器，当截污过多和活性丧失时，可进行反洗和再生，其操作步骤如下。

反洗：反洗强度$8～10L/m^2·s$，时间15～20min；

蒸汽吹洗：开过滤器的排汽阀和进汽阀，以 0.3MPa 的饱和蒸汽吹洗 15～20min；

碱洗：用 4%～6% 左右 NaOH，温度 40℃，淋洗滤料层，NaOH 溶液用量为滤料体积的 1.2～1.5 倍；

清洗：用软水清洗至出水符合要求时为止。

活性炭完全失效后，可在 1000℃下焙烧再生。

在选择活性炭时，最好通过小型试验，筛选出对有机物吸附效率高的，吸着容量大的，而对出水水质污染小（特别是硬度和硅的污染）的活性炭。应用试验表明，同为木质活性炭，杏核炭 COD_{Mn} 除去率为 45.2%，山核桃炭为 40.7%，椰壳炭则高达 56.4%。说明通过试验筛选的必要性。

(d) 有机物清除器　采用 Cl 型有机物清除器。目前这种清除器被国外广泛使用。是在交换器中装入 Cl 型凝胶和大孔强碱树脂，它的失效终点按出水漏过有机物的含量控制，失效后用碱性氯化钠溶液再生。每升树脂可除去 25～30g 的有机物（以 COD_{Mn} 法，mg/L为单位）。

小型试验结果表明，Cl 型有机物清除器（201×7）对天然水中有机物的平均吸着率为 75.6%，用碱性氯化钠溶液的洗脱率为 52.7%。Cl 型有机物清除器（D201）的平均吸着率为 71.9%，洗脱率为 81.4%。

采用 OH 型有机物清除器。为了防止 Cl 型有机物清除器造成出水 Cl 含量增加，阴床周期制水量降低等缺点，可以采用 OH 型有机物清除器。清除器设置于阴床之前，它的运行失效终点按要求的有机物漏泄量确定。清除器内可以装新的苯乙烯强碱树脂，也可装废弃的强碱树脂，其有机物平均吸着率可达 60%。失效后，可用含氯化钠的碱溶液再生。

(e) 选用抗污染的树脂　抗污染的树脂有大孔和丙烯酸强碱树脂，大孔树脂在合成中加入了致孔剂，使树脂颗粒内部带有许多孔道结构，具有较大的平均孔径和比表面积。这样有机酸易于进入孔道被吸附，再生时，也比较容易被洗脱出来，因而不易被有机物污

染。丙烯酸强碱树脂具有弹性和多孔结构，对有机物有良好的吸着和解析能力，如 DSA—14 丙烯酸强碱树脂，在处理 16000 床体积水后，对有机物的吸着率仍可达 91%，解析率近似 100%，上述结果表明，此类树脂不易被有机物污染。

抗污染的树脂还有大孔弱碱树脂。它对有机物也具有较好的吸着率和解析率。将其设置在强碱阴床的前面，可以有效地保护强碱树脂。但在运行控制上应注意，因为水中的强酸阴离子对弱碱树脂吸着的有机物有排代作用，所以在强碱树脂失效前，应保持弱碱交换器无矿酸漏过，以防矿酸排代的有机物，造成对强碱树脂的污染。

(2) 设备故障

① 中间排液装置的损坏　早期投入的逆流再生离子交换器，经常发生此类故障。造成中排装置损坏的主要原因，是树脂层中有气泡和干层的情况下或树脂层长期未反洗而被严重压实，此时如反洗流速过高，树脂层将呈活塞式移动，使处于树脂层中的中排装置被向上托起而损坏。防止措施是用不锈钢制造中排装置，支撑应牢固可靠；改进中排装置的结构，将母管布置在树脂层上，而将支管插入树脂层中需要的高度；开始反洗时，进水流量应小（流速为 2～3m/h），待树脂层松动后，再加大流量反洗。

② 顶部装置的损坏　对于浮床等向上流的交换器，运行时顶部装置容易损坏，损坏的主要原因是树脂层顶部干层，底部进水流速高时，树脂层活塞式移动，压向顶部装置，而造成损坏。改进措施为：使用弧形支母管式顶部装置；底部进水时，先用小流量水流充满树脂层，然后再逐渐增大水的流量。

对采用弱型树脂的浮床，如果在装填新树脂时，未考虑足够的可逆或不可逆的转型膨胀空间，树脂失效膨胀时，也会损坏交换器的顶部装置。

③ 多孔板弯曲变形　在双室双层浮床中，水流自下而上流动，树脂层上部小颗粒和破碎树脂，容易堵塞多孔板上水帽缝隙，造成多孔板两边压差增加，严重时会造成多孔板弯曲变形。另一个造成

多孔板变形的原因是，在装填树脂时，未考虑足够的树脂可逆或不可逆膨胀空间。

解决此问题的办法是：及时进行体外清洗，及时去除细小和破碎的树脂。装填树脂时，应按实际测量的树脂转型膨胀率，留有适当的空间。

④ 水帽的损坏和脱落　在双室双层浮床设备的运行中，常因水帽的强度低或安装质量差，发生水帽的损坏或脱落。下孔板上的水帽损坏，在再生时会造成大量树脂流失。中间多孔板上的双头水帽损坏，会造成强、弱型树脂混脂。顶部多孔板上水帽损坏，会使树脂随出水带入后级设备中。因此，水帽在运行和再生过程中的损坏，会带来严重的后果。

解决此问题的办法是：选择质量好、强度高的水帽，如不锈钢叠片式水帽。安装前应对每个水帽的强度，有无裂纹，缝隙尺寸等进行逐个检查。水帽安装完后，应对安装是否牢固及其他问题进行认真检查。

⑤ 石英砂垫层乱层　当反洗操作不当或反洗水从局部冲出，都会造成石英砂垫层乱层。当石英砂层积污而使石英砂层结块，在反洗时也会造成乱层。

解决此问题的办法是：石英砂垫层应严格按照级配逐层铺垫，每层的厚度必须符合要求，铺垫完成后，装入树脂前，可进行反洗试验，要求在流速达 40～60m/h 时，石英砂层不乱层、不移动。石英砂垫层下面的穹形多孔板的中心，不应开孔，以避免底部进水流速过高冲乱石英砂层。如果穹形多孔板是全部开孔的，可在穹形多孔板下面加装挡板，以分散水流。进水浊度应符合除盐设备进水水质要求，以防石英砂层结块。在反洗操作时，开始应缓慢地进水，然后逐渐加大流量。

(3) 运行及再生操作中的问题

① 再生液漏入除盐水中　再生液漏入除盐水中的情况，以往曾频繁发生。再生液漏入会造成出水水质严重恶化，威胁锅炉设备的安全运行。

再生液漏入的主要原因是运行设备的再生液入口门未关闭，再生液入口门不严密或气动阀门因压缩空气压力低而漏泄等，当有设备再生时，就可能发生再生液漏入事故。

为了防止此类事故的发生，除了检查再生液入口门是否关严，有无泄漏等情况，并及时消除外，还可以采取以下措施，即在再生液入口管上，再增加两个阀门 A、C，再生时，关闭阀门 C，开启阀门 A、B，再生完毕后，关闭阀门 A、B，开启阀门 C。这样，如果阀门 A 不严密，漏过的再生液，可以从阀门 C 排掉，不会进入制水系统。如图 2-73 所示。

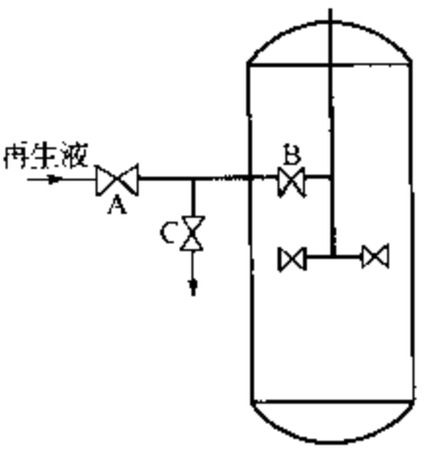


图 2-73 防止再生液进入除盐水的措施

② 再生液质量引起的问题 再生液质量引起的问题是各式各样的。如某厂使用含苯的副产品盐酸再生交换器，导致供热蒸汽中都含有苯。某厂对来碱质量未进行取样监督，一次来碱质量不合格，碱浓度和碱中氯化钠含量均在 15% 左右（平常使用 30% 液碱，含氯化钠约 5%），致使再生后，制不出合格的除盐水。

③ 离子交换器过度失效 离子交换器运行中，未能及时捕捉到失效点，以致造成出水质量恶化。阳床过度失效，会使出水含钠量明显增大，严重时还可能造成硬度的漏过。阴床过度失效主要是硅酸的漏过，严重时会发生强酸漏过，造成热力设备腐蚀。

防止过度失效的办法是：加强出水水质的监督，特别是当交换器接近失效时，要缩短检测间隔，增加检测次数。采用在线分析仪表监督出水质量（阳床可使用差值电导式失效监督仪，阴床最好使用微量硅酸根自动分析仪）。

④ 运行操作不当 某厂新树脂装入后，未进行彻底冲洗和预处理，就直接再生投入运行，造成炉水严重起泡沫和炉水氯离子极高，影响了热力设备的安全运行。

某厂由于反洗不当，造成树脂的大量流失，造成周期制水量明显下降。某厂反洗不当时，造成石英砂垫层乱层，阳树脂进入阴床，造成出水电导率升高。

某厂阳双室浮床使用 H_2SO_4 再生，因浓度控制不当，造成硫酸钙沉淀大量析出，堵塞了水帽，由于压差升高而使水帽损坏，又未及时发现，虽然只有 3～4 个水帽破裂，竟跑掉数吨树脂。

第三章　水中杂质对锅炉运行的危害

第一节　水垢的形成及其危害

117. 锅炉水处理的目的是什么?

锅炉水处理的目的，就是要防止锅炉结垢、腐蚀，保证蒸汽品质合格。

水中的杂质对锅炉运行的危害，概括起来有以下三点。

① 结垢　给水中的杂质进入锅炉内，会在和水接触的受热面上析出，成为与金属壁紧密结合的固体附着物，叫做水垢。对于不同的锅炉，水垢的化学组成也不相同。但多数以某种化学成分为主。对于直接用天然水做补给水的小型低压锅炉，形成的水垢主要是钙、镁垢，是水中硬度成分进入锅炉造成的。以一级钠离子软化水做补给水的中、低压锅炉，水垢的主要成分是碳酸钙、硅酸钙和硫酸钙等；以二级钠离子软化水做补给水的高压锅炉，水垢的主要成分是复杂的硅酸盐，是硅酸盐垢；以除盐水做补给水的高压、超高压、亚临界锅炉，水垢的主要成分为铁和铜的氧化物，是氧化铁垢和铜垢。

② 腐蚀　水中的杂质会引起金属腐蚀。

③ 恶化蒸汽品质　水中杂质进入蒸汽，就会使蒸汽品质恶化。

118. 水垢对锅炉有哪些危害?

① 造成锅炉受热面损坏。水垢的导热性能差，大约仅为金属的$^{1}/_{15}$～$^{1}/_{300}$。水垢及其他物质的导热系数见表 3-1。在有水垢时，要达到无水垢相同的炉水温度，受热面管壁温度必然要提高。当温度超过了金属所能承受的允许温度时，就会引起鼓包和爆管事故。根据图 3-1 的曲线可知，水垢的厚度及导热系数（λ）对金属管壁温度应低于 450℃。从图 3-1 可见，即使炉管内附着很薄的水

垢，也会使炉管温度大大超过 450℃ 允许值。例如 1.0MPa 的锅炉，管壁温度为 280℃，当结有 1mm 的硅酸盐水垢时，管壁温度可达 680℃，此时，钢板强度自 4.0MPa 降为 1.0MPa，造成炉管鼓包，引起爆破。此外，当锅内金属表面覆盖有水垢时，破坏了正常的锅炉水循环，也容易造成炉管过热，还会引起沉积物下的腐蚀。

表 3-1　水垢及其他物质的导热系数

物　质　名　称	热传导率/[kcal/(m·h·℃)]
水	0.5～0.6
碳钢	30～40
铸铁	25～50
软钢	40～60
铜	320～360
含油水垢	0.1
硅酸盐为主成分的水垢	0.2～0.4
碳酸盐为主成分的水垢(非晶形)	0.4～0.6
碳酸盐为主成分的水垢(晶形)	0.5～5.0
硫酸盐为主成分的水垢	0.6～1.0
氧化铁为主成分的水垢	1～2

注：1kcal=4.1868kJ。

锅炉的补给水处理，在 20 世纪 30～40 年代，主要是采用软化和蒸馏方法，由于出水水质往往不合要求，锅炉水冷壁管积结钙、镁水垢及过热器管积盐的问题较为突出。到 50～60 年代，大型锅炉的补给水，大多改为除盐处理，补给水水质有了很大的提高；随着凝汽器管材材质的改进以及凝结水处理的采用，锅炉给水的水质，已达到“高纯”的程度。在这种条件下，锅炉水冷壁管积结钙、镁水垢及过热器管积结盐垢的问

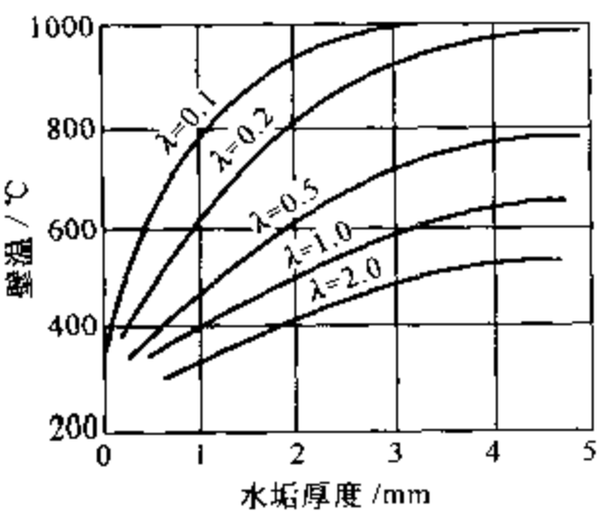


图 3-1　壁温与水垢厚度的关系

题已很少发生，但积结金属氧化物及金属腐蚀问题，却变得甚为突出。这是因为铁、铜较易在纯水中溶出，而且纯水的缓冲性很弱，微量杂质就能引起纯水水质的较大变化。

因此，尽管锅炉的补给水改用了除盐处理，若水、汽质量管理不善，仍会引起锅炉的严重结垢和腐蚀。

锅炉水质若管理不善，不但会引起锅炉本身的腐蚀和结垢，还会引起汽轮机的积盐和腐蚀。这是因为在高压条件下，不但水中的胶体和无机盐会显著地溶于蒸汽，带入汽轮机，而且金属氧化物也会有明显的携带，引起汽轮机的积盐和腐蚀损坏。

② 浪费燃料。锅炉结垢后，由于水垢的导热性差，使受热面传热情况变坏，燃料燃烧放出的热量不能有效地传给水，造成排烟温度升高，增加了排烟热损失，降低了锅炉的热效率，也就浪费了燃料。例如，结 1.5mm 硫酸盐水垢，将多耗燃料 10%。

③ 降低了锅炉的出力。

④ 锅炉结垢后，须经常洗炉，既影响正常供汽，又耗费大量人力、物力，还会降低锅炉的使用寿命。

119. 常见的锅炉水垢有哪些?

① 碳酸盐水垢　其主要成分为钙、镁的碳酸盐，以碳酸钙为主，对低压锅炉有时高达 50%以上。

② 碳酸盐水垢　其主要成分为硫酸钙 $CaSO_4$，对低压锅炉有时高达 50%以上。

③ 硅酸盐水垢　其成分复杂，绝大部分是铝、铁的硅酸化合物。在这种水垢组成中往往含有 40%～50%的二氧化硅、25%～30%的铝和铁的氧化物以及 10%～20%的钠的氧化物，钙、镁化合物的总含量一般不超过百分之几。

④ 磷酸盐水垢　主要成分是 $Ca_3(PO_4)_2$。

⑤ 混合水垢　是各种水垢的混合物。

⑥ 氧化铁垢　主要成分是铁的氧化物，其含量可达 70%～90%。此外，往往还含有金属铜、铜的氧化物和少量钙、镁、硅和磷酸盐。

⑦ 磷酸盐铁垢　主要是磷酸亚铁钠（$NaFePO_4$）和磷酸亚铁[$Fe_3(PO_4)_2$]。

⑧ 铜垢　水垢中金属铜的含量很大，当达到20%～30%或更多时的水垢为铜垢。

120. 锅炉中的沉积物有哪几种?

① 水垢　水垢是由于溶液中直接析出并附着在金属表面的沉积物。通常按其主要化学成分将水垢可分成钙镁水垢、硅酸盐水垢、氧化铁垢、磷酸盐铁垢和铜垢等。

② 盐垢　它是锅炉蒸汽中含有的盐类（杂质）在热力设备中的蒸汽通流部分析出并形成的固体附着物。

③ 水渣　水渣是指在锅水中生成的松散沉积物（包括淤泥、黏泥）。例如，碱式磷酸钙、蛇纹石、磷酸镁和氢氧化镁等。

④ 腐蚀产物，它是由金属与周围介质发生化学或电化学反应的产物。这些腐蚀产物也是聚集于热力设备管壁上的一种固体附着物。

121. 在锅炉中沉积物是如何分布的?

① 碳酸盐水垢：容易在锅炉省煤器、加热器、给水管道以及凝汽器冷却水通道和冷却塔中生成。

② 硫酸盐—硅酸盐水垢：主要在热负荷较高的受热面上，如锅炉炉管，蒸发器和蒸汽发生器内生成。

③ 硅酸盐水垢：有的多孔，有的很坚硬、致密，常常匀整地覆盖在热负荷很高或水循环不良的炉管内壁。

④ 氧化铁垢：最容易在高参数和大容量的锅炉水冷壁管内生成，但在其他锅炉中也可发生。这种铁垢主要生成在热负荷很高的炉管管壁部位上，如喷燃器附近的炉管；对敷设有燃烧带的锅炉，在燃烧带上下部的炉管；燃烧带局部脱落或炉膛内结焦时的裸露炉管内等处。

⑤ 磷酸盐铁垢：这些水垢通常发生在分段蒸发锅炉的盐段水冷壁管上。

⑥ 铜垢：主要产生在局部热负荷很高的炉管内，有时在汽包

和联箱内的水渣中也发现有铜，这些铜是从局部热负荷很高的管壁上脱落下来，被水流带到水流速度较缓慢的汽包和联箱中，与水渣一起积聚在那里形成的。铜垢层内铜含量分布是不均匀的，表层含铜率高，可达70%～90%；靠近金属表面的垢层中，铜含量可在10%～25%，甚至更少。在铜垢的表层，可看到闪闪发亮的金属颗粒。

⑦ 盐垢：主要在热力设备的蒸汽通流部分，如在过热器和再热器中附着。

122. 锅内沉积物如何鉴别?

简易的鉴别法是通过某些元素或官能团的特征反应，定性或半定量地鉴别其中一些成分，为进一步选择定量分析方法和准确地分析结果提供有价值的依据。

(1) 物理方法

物理方法鉴定是通过对垢和腐蚀产物的颜色、状态、坚硬程度，有无磁性等进行观察和试验，大致判断垢和腐蚀产物的某些成分。

三氧化二铁呈赤色，四氧化三铁和氧化铜为黑色，钙镁水垢、硫酸盐水垢、硅酸盐水垢和碳酸盐水垢为白色。但硅垢和硫酸盐水垢一般较坚硬，钙镁水垢，碳酸盐水垢较疏松。四氧化三铁垢和铁垢均有磁性。

(2) 化学方法

化学方法鉴定是根据垢和腐蚀产物与某些化学试剂发生的特征反应来鉴别某些成分，方法如下：称取0.5g试样，置于100mL烧杯中，加50mL蒸馏水，配成悬浊液，然后进行溶液试验和加酸试验。见表3-2和表3-3。

表3-2 水溶液试验

试验项目	试 验 方 法	现象和可能存在的成分
pH值	用澄清液20～30mL，用pH玻璃电极法测定pH值	pH>9，说明有氢氧化钠、磷酸钠等强碱性盐类为主；pH<9，说明试样中无强碱性水解盐类存在

续表

试验项目	试 验 方 法	现象和可能存在的成分
硝酸银试验	取数滴澄清液，置于黑色滴板上，加2～3滴酸性硝酸银(5%溶液)	若有白色沉淀物生成，说明有水溶性氯化物存在
氯化钡试验	取数滴澄清液，置于黑色滴板上，加2～3滴氯化钡溶液(10%溶液)再加入两滴盐酸溶液(1+1)	若有白色沉淀物生成，而且加酸不溶解，说明有水溶性硫酸盐存在

表3-3 加酸试验

序号	试 验 方 法	现 象	可能存在的成分
1	取少量此悬浊液的试液注入试管中，加1～2mL盐酸	产生气泡，碳酸盐含量越高、气泡越多	碳酸盐
2	取少量此悬浊液的试液注入试管中，加1～2mL盐酸和硝酸	溶解缓慢，可看到白色不溶物，加入氟化钠（NaF）、氟化钾（KF）后，可溶解	硅酸盐
3	取少量此悬浊液的试液注入试管中，加1～2mL冷盐酸，若难溶，加1～2mL硝酸，加热后溶解	溶解后溶液呈淡黄色，加5%硫氰酸铵溶液数滴，溶液变红色；或者加入5%亚铁氰化钾溶液数滴，溶液变蓝色	氧化铁
4	取少量此悬浊液的试液注入试管中，加1～2mL冷盐酸，若难溶，加1～2mL硝酸，加热后溶解	溶解后溶液呈淡黄色、绿色或淡蓝色。取一部分溶液注入另一试管，加浓氨水生成氢氧化铜和氢氧化铁沉淀物。继续加氨水，氢氧化铜溶解，生成铜氨络离子，蓝色加深。另取数滴溶液，加数滴5%亚铁氰化钾，生成红棕色沉淀	氧化铜
5	取少量此悬浊液的试液注入试管中，加1～2mL盐酸	取一部分酸溶液，加入10%钼酸铵溶液，生成黄色磷钼黄沉淀物，加浓氨水至溶液呈氨碱性，黄色沉淀物溶解	磷酸盐
6	取少量此悬浊液的试液注入试管中，加1～2mL盐酸和硝酸	取一部分酸溶液，加入10%氯化钡溶液数滴，溶液混浊，有白色沉淀物生成	硫酸盐

123. 锅炉的水渣组成是什么？有何危害？

水渣的化学组成很复杂，形成水渣的主要物质有：碳酸钙($CaCO_3$)、氢氧化镁[$Mg(OH)_2$]、碱式碳酸镁[$Mg(OH)_2 \cdot MgCO_3$]、磷酸镁[$Mg_3(PO_4)_2$]、碱式磷酸钙、碱式磷灰石[$Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6$]、蛇纹石($3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)、镁橄榄石($2MgO \cdot SiO_2$)以及金属的腐蚀产物如铁的氧化物($Fe_2O_3 \cdot Fe_3O_4$)和铜的氧化

物($CuO \cdot Cu_2O$)等。有时水渣中还可能含有某些随给水带入锅炉水中的悬浮物。

由于水渣的组成不同，其性能也有所不同，有些水渣较疏松、松软，常悬浮于水中，不会粘附在受热面上，可随锅炉排污时排除，如$Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6$和$3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$等。还有些水渣容易粘附在受热面管内壁上，经高温烘焙后，常常会转变成水垢（称二次水垢），如$Mg_3(PO_4)_2$、$Mg(OH)_2$等。

炉水中水渣太多，会影响蒸汽品质，并有可能会堵塞炉管，危及锅炉的安全运行。增大锅炉的排污量会增加锅炉的热损失。

124. 钙镁水垢是如何形成的？

① 热分解　当给水中含有钙、镁杂质时，给水进入锅炉后，随着水温的升高，某些钙、镁盐类由于热分解，从水溶液中析出转化为难溶于水的$CaCO_3$和$Mg(OH)_2$沉淀：

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

$$Mg(HCO_3)_2 \xrightarrow{\triangle} MgCO_3 + CO_2\uparrow + H_2O$$

$$MgCO_3 + H_2O \longrightarrow Mg(OH)_2\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$$

② 溶解度降低　如$CaCO_4$不是随温度升高溶解度增加，而是随水温的升高，溶解度下降，见图 3-2。从图中可见，无水$CaSO_4$在 20℃时在水中溶解的量达 3000mg/L，而在 180℃时降低到 100mg/L。由于溶解度降低，使它们从水中析出而结垢。

③ 水的浓缩　随着水的不断被蒸发，水中盐类逐渐被浓缩，当钙、镁盐类离子的浓度乘积超过溶度积

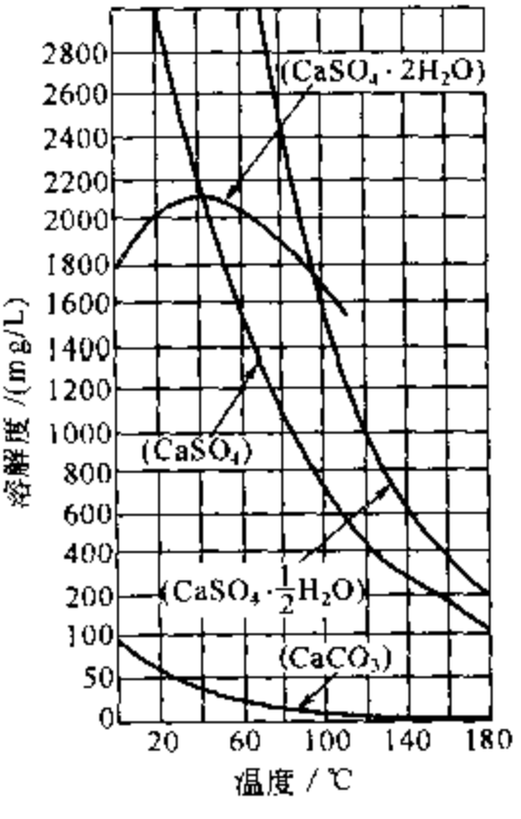


图 3-2　不同温度时钙盐的溶解度

时，钙、镁难溶化合物便从水中析出。

④ 有些溶解度较大的盐类，由于相互作用，可生成难溶的化合物而析出。例如：

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow CaCO_3\downarrow + 2NaCl$$

$$CaCl_2 + Na_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4\downarrow + 2NaCl$$

$$CaCl_2 + Na_2SiO_3 \longrightarrow CaSiO_3\downarrow + 2NaCl$$

$$MgCl_2 + 2NaOH \longrightarrow Mg(OH)_2\downarrow + 2NaCl$$

$$Ca(HCO_3)_2 + 2NaOH \longrightarrow CaCO_3\downarrow + Na_2CO_3 + 2H_2O$$

$$Mg(HCO_3)_2 + 4NaOH \longrightarrow Mg(OH)_2\downarrow + 2Na_2CO_3 + 2H_2O$$

125. 硅酸盐水垢是如何形成的？化学成分是什么？如何防止？

锅炉给水中铝、铁和硅的化合物含量较高，容易在热负荷很高的炉管内形成硅酸盐水垢。如以地面水源做生水的发电厂，若补给水的预处理过程不当或者凝汽器发生泄漏，就会使给水中含有一些极微小的黏土和较多的铝、硅化合物，它们进入锅内就可能形成硅酸盐水垢。

关于硅酸盐水垢的形成过程，目前尚不很清楚，现有两种说法。

一种认为，在水中析出并附着在受热面上的一些物质，在高热负荷的作用下，相互发生化学反应，就形成这种水垢。例如，在受热面上的硅酸钠和氧化铁能相互作用生成复杂的硅酸盐化合物：

$$Na_2SiO_3 + Fe_2O_3 \longrightarrow Na_2O\cdot Fe_2O_3\cdot SiO_2$$

对于更复杂的硅酸盐水垢，认为是由析出在高热负荷的受热面上的钠盐、熔融状态的苛性钠及铁、铝的氧化物互相作用而生成的。

另一种说法认为，某些复杂的硅酸盐水垢，是在高热负荷的管壁上从高度浓缩的锅炉水中直接结晶出来的。

硅酸盐水垢的化学成分，绝大部分是铝、铁和硅酸化合物，它的化学结构较复杂。在这种水垢组成中往往含有 40%～50% 的二氧化硅，25%～30% 的铝和铁的氧化物以及 10%～20% 的钠的氧

化物，钙、镁化合物的总含量一般不超过百分之几。表 3-4 是某中压锅炉炉管内硅酸盐水垢的化学分析结果。

表 3-4　某中压锅炉炉管内硅酸盐水垢的化学分析结果

垢样部位	化学成分/%							
	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	Fe_2O_3	CaO	MgO	P_2O_5	灼烧减量
某 35 大气压锅炉盐段水冷壁管内	47.02	24.58	17.00	0.60	1.30	0.20	1.0	8.3

这种水垢的化学成分和结构常与某些天然矿物如锥辉石（$Na_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 4SiO_2$）、方沸石（$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$）、钠沸石（$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 2H_2O$）、黝方石（$4Na_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot SO_3$）等相同。这些复杂的硅酸盐水垢，有的多孔、有的很坚硬、致密，常常匀整地覆盖在热负荷很高或水循环不良的炉管内壁上。

为了防止产生硅酸盐水垢，应尽量降低给水中硅化合物、铝和其他金属氧化物的含量。要达到这个目的，一方面要求对补给水进行除硅处理并保证优良的补给水水质；另一方面要严格防止凝汽器泄漏。运行经验证明，凝汽器的泄漏往往也会导致产生硅酸盐水垢。

126. 氧化铁垢沉积的原因是什么？如何防止？

① 锅炉水中铁的化合物沉积在管壁上，形成氧化铁垢。锅炉水中铁化合物的形态主要是胶态氧化铁，也有少量较大颗粒的氧化铁和呈溶解状态的氧化铁。在锅炉水中，胶态氧化铁带正电。当炉管上局部地区的热负荷很高时，该部位的金属表面与其他各部分的金属表面之间会产生电位差。热负荷很高的区域，金属表面因电子集中而带负电。这样，带正电的氧化铁微粒就向带负电的金属表面聚集，结果便形成氧化铁垢。对于颗粒较大的氧化铁，在锅炉水急剧蒸发浓缩的过程中，在水中电解质含量较大和 pH 值较高的条件下，它也逐渐从水中析出并沉积在炉管管壁上成为氧化铁垢。其表面一般为咖啡色；内层是黑色或灰色。垢的下部与金属接触处常有少量白色盐类沉淀物。

上述看法可解释以下现象：

a. 高参数锅炉内较容易生成氧化铁垢。通常是锅炉的参数越高，容量也越大，这样，炉膛内的热负荷也就越大；另一方面，高参数锅炉内的锅炉水温度较高，而铁的氧化物在水中的溶解度随温度升高而下降，结果使锅炉水中有更多的铁以固态微粒存在而不以溶解状态存在，所以就比较容易生成氧化铁垢。

b. 分段蒸发锅炉的盐段炉管内结氧化铁垢比净段严重。这主要是因为盐段锅炉水的含铁量高于净段锅炉水。研究证明，当炉管的局部热负荷达到125.6×10^4kJ/(m²·h)[30×10^4kcal/(m²·h)]时，锅炉炉水含铁量只要超过100μg/L，就会产生氧化铁垢。

由此可见，形成氧化铁垢的主要原因是锅炉水中含铁量和炉管上的热负荷太高。锅炉水中的含铁量主要取决于给水中的含铁量，炉管腐蚀对炉水中含铁量的影响往往较小。氧化铁垢的形成速度与热负荷和给水含铁量的关系，如图3-3所示。从图3-3可看出，热负荷越大，给水含铁量越高，氧化铁垢的形成速度越快。

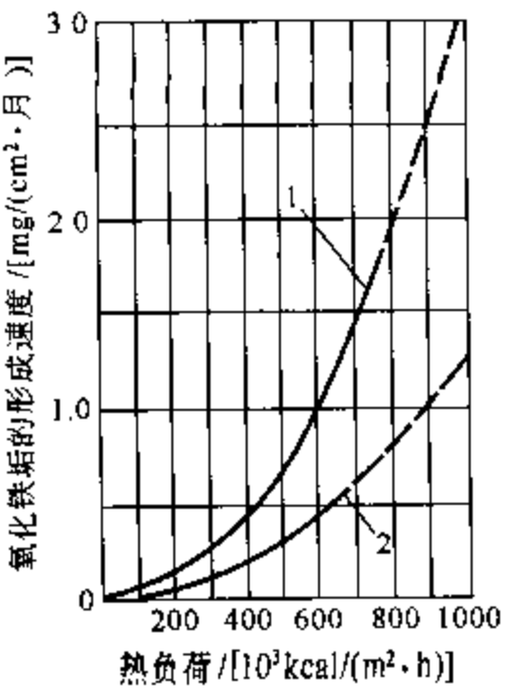


图3-3 氧化铁垢的形成速度与热负荷的关系

1—给水含铁量为50μg/L；

2—给水含铁量为20μg/L

1kcal=4.1868kJ

② 炉管上的金属腐蚀产物转化成为氧化铁垢。在锅炉运行时，如果炉管内发生碱性腐蚀或汽水腐蚀，其腐蚀产物附着在管壁上就成为氧化铁垢；在锅炉制造、安装和停用时，若保护不当，由于大气腐蚀在炉管内会生成氧化铁等腐蚀产物，这些腐蚀产物有的附着在管壁上，锅炉运行后也会转化成氧化铁垢。

氧化铁垢的防止办法是：

a. 减少锅炉水中的含铁量。为此，应减少给水含铁量和防止锅炉金属的腐蚀。除了应进行防止给水

系统金属腐蚀的给水处理外，还必须减少给水的各组成部分（包括补给水、汽轮机凝结水、疏水和生产返回凝结水等）的含铁量。

b. 若凝汽式电厂中分段蒸发锅炉的排污率小于10%时，则常常会因盐段与净段锅炉水的浓缩倍率很大，盐段锅炉水的含铁量很高，以致在盐段炉管内生成氧化铁垢。为了防止在锅炉盐段产生氧化铁垢，可采取降低盐段与净段锅炉水浓缩倍率的措施，或者用增大排污率作为临时性措施，来控制盐段锅炉水中的含铁量。

c. 往锅炉水中加络合剂，使铁的氧化物变成为稳定的络合物，以减缓或防止氧化铁垢的生成。

127. 水冷壁管内沉积金属氧化物有何危害？

水冷壁管内壁沉积了金属氧化物，就可能会引起下述情况：当金属氧化物达到一定厚度后，会引起水冷壁管的过热爆破。假如金属氧化物为多孔的疏松沉积物，便可能使炉水中的NaOH或氯化镁等盐类在沉积物下浓缩，引起水冷壁管Fe_3O_4膜的溶解和金属的腐蚀。还有一种可能，假如沉积的金属氧化物为三氧化二铁，在分布不均匀和受热的条件下，有可能在局部产生$Fe^{3+} + Fe \longrightarrow 2Fe^{2+}$的反应，引起炉管金属的局部腐蚀。

浓NaOH能与Fe_3O_4膜产生如下反应：

$$Fe_3O_4 + 4NaOH \longrightarrow 2NaFeO_2 + Na_2FeO_2 + 2H_2O$$

此外，高温的浓NaOH溶液又能与铁作用，产生如下反应：

$$Fe + 2NaOH \longrightarrow Na_2FeO_2 + H_2$$

引起钢的腐蚀溶解。

多大浓度的NaOH会引起Fe_3O_4膜的破坏，引起铁的溶解？有人通过试验，认为当pH>13时，会引起Fe_3O_4的溶解，由于试验是用软钢粉进行的，和实际情况不一致。后来，较多人通过试验认为，在高温条件下，当NaOH浓度>40%时，在钢表面上的Fe_3O_4变成了不粘附性的Fe_3O_4泥渣，不能形成保护膜，只有在NaOH浓度<40%时，才能在表面形成一层Fe_3O_4膜。但Fraler和Bloom又认为，尽管碳钢在浓度<40%的NaOH中，能在表面上形成一层Fe_3O_4膜，但在钢的表面上已出现点蚀。Bloom的试验发现，钢样

和 5% NaOH 较长时间的作用，便会产生点蚀，但并未发现氢损坏。只有在 NaOH 浓度超过 40%，并在 500℃ 的条件下，钢样才出现氢损坏。

前面曾介绍，只有在多孔的 Fe_3O_4 沉积物下，NaOH 才能达到如此高的浓度，并引起腐蚀。在以前，此结论是经推算或间接的试验得到的。1966 年后，美国通过试验台进一步证实，在正常热传导的条件下，假如管壁清洁，即使炉水含有游离 NaOH，也不易产生碱腐蚀。但当管壁沉积有多孔的 Fe_3O_4，在同样条件下，在沉积物下面就出现明显的 NaOH 腐蚀。

有人曾对国内某电厂水冷壁管的碰焊渣与管壁结合得很平或完全脱开的部位下面的金属观察，没有遭受腐蚀，而焊渣与管壁之间仅留一间隙有很小的缝隙时，下面的金属形成了一个凹坑的腐蚀，说明这是因 NaOH 在缝隙内浓缩而引起的腐蚀。

另有一台用蒸馏水补给的高压汽包炉，给水含铁量较高，水冷壁管内壁有一层多孔疏松的黑色 Fe_3O_4 沉积物。该炉运行不久，水冷壁管在高热负荷部位便发现泄漏。检查管内表面时发现，在一层不很厚的疏松 Fe_3O_4 层下，产生了一直径约 40～50mm 的凹坑。经证实，这是 NaOH 引起的腐蚀。

炉水中 Cl^- 和 PO_4^{3-} 对水冷壁管腐蚀的影响，过去一般被人忽视，这是因为过去的中压锅炉大多用软化水补充，炉水中均含有较多的 Cl^- 和 PO_4^{3-}，在给水含氧合格的条件下，并未发现其有特别明显的影响。

随着锅炉补给水改为化学除盐水后，炉水中 Cl^- 的影响就逐渐暴露出来，特别是凝汽器用海水冷却的电厂。当凝汽器漏入海水时，炉水中 Cl^- 的影响特别明显，炉水的 pH 值大幅度降低到 4～5。这是由于炉水的氯化镁水解产生盐酸的缘故，在一定条件下就会引起水冷壁管的酸腐蚀或氢的损坏。

英国的试验台试验发现，软钢在高温的 $FeCl_2$ 溶液中（在含有微量 Ni 的条件下），腐蚀得很快，并产生一些与实际锅炉载荷腐蚀相同的腐蚀产物，也就是所产生的层状 Fe_3O_4 与锅炉蚀坑处所产生

的 Fe_3O_4 结构相同。同时，还发现在蚀坑的底部有 Cl^- 存在。检查了一些锅炉水冷壁管的蚀坑，发现腐蚀产物里常含有 0.1% ~ 0.4% 的 Cl^-。有的研究者认为，炉水中 Cl^- 的腐蚀作用，近似于常温含氧水中 Cl 的作用，即可能在腐蚀产物的缝隙中，形成盐酸而加速腐蚀。国外在高压釜中进行了不同物质对软钢的腐蚀影响试验，发现仅有两种化合物能重现锅炉水冷壁管的腐蚀特征。即两种化合物就是浓的 NaOH 溶液和浓的有机氯化物。因此，英国对用纯水补充的锅炉，要求严格控制炉水中的 Cl 含量，而对于 NaOH 的含量，虽可允许存在，但有严格限制。

国内电厂的凝汽器用海水冷却的逐渐增多，炉水中的氯化镁含量也逐渐增多，检查其遭受腐蚀的水冷壁管，也发现有类似的腐蚀特征。这些锅炉，大多有采用降低软水中碱度的措施。炉水中盐碱比一般高于天然水，而且给水含铁量较高，对水冷壁管的定期割管检查发现：随着管内金属氧化物沉积的逐渐增厚，沉积物下面的金属表面开始比较平整，逐渐变得高低不平，后来便产生凹槽。有一较普遍的现象，就是在片状氧化物沉积物的下面或在其边缘上，均有白色的沉积物，这些沉积物并不呈碱性。经分析，这些白色沉积物大多是钙、镁化合物，其阴离子一般为磷酸根、硅酸根和硫酸根等。它们有时也夹在氧化铁沉积物层的中间成为夹层。当片状沉积物剥落时，能发现沉积物背面有薄薄一层白色附着物。当氧化物沉积得较厚时，在局部地区往往会形成贝壳状。下面的金属就被腐蚀穿透。检查沉积物下的腐蚀部位，并没有发现金属有过热超温的特征。也就是珠光体没有明显的球化。根据上述现象说明，不仅氧化镁会引起沉积物下的酸腐蚀，其他的盐类，如硫酸盐等，也有这种可能。荷兰的试验台试验就发现，硫酸化合物也能引起此类腐蚀，并把氧化物沉积物下的腐蚀分成以下几个过程：开始时在水冷壁管上形成了疏松的氧化铁层；然后，水中盐类（特别是硫酸盐），通过疏松沉积物的孔隙（称为蒸汽巷），在气泡核的位置沉淀下来，由于局部的沉积使沸腾的核移动位置，结果在管表面上逐渐地形成一层盐层，这时，在盐层下面的原有的 Fe_3O_4 膜逐渐被破坏，并进

一步形成一层稍厚些的疏松层。当一个分层的氧化物壳一旦形成，则下面的金属便出现急剧的腐蚀。虽然国外的试验是针对凝汽器泄漏海水的影响进行的，但检查国内发生氧化物沉积物下的腐蚀管样，大多发现氧化铁沉积物下或外边有白色非碱性的沉积物。认为情况与国外的试验情况是类似的。美国的试验台试验也证明，只有当水冷壁管有氧化铁沉积，并同时在炉水中有钙、镁的氯化物或硫酸盐时，才会产生氧化铁的贝壳状腐蚀或氢损坏。腐蚀速度慢时产生贝壳状腐蚀；当有大量氯化镁分解或有其他酸性物质存在，腐蚀速度较快时，便发生氢损坏。因此认为：水冷壁管的氧化铁贝壳状腐蚀或层状腐蚀，是由于水冷壁管上沉积了氧化铁，引起管壁温度升高，同时炉水中的钙、镁硫酸盐和氯化物在沉积物下浓缩分解和析出，破坏水冷壁管的保护膜而引起的。在腐蚀较严重的部位，由于金属大部分氧化为氧化铁，形成了贝壳或层状氧化铁，下面的金属形成了凹槽，最后发生穿孔泄漏，甚至过热爆破。

近年来，随着锅炉的容量、参数和热负荷的提高，水冷壁管由于金属氧化引起金属过热的可能性就越来越大。英国中央发电局近年来曾测定了一些锅炉水冷壁管的温度，发现在热负荷569405kJ/(m^2·h)[136000kcal/(m^2·h)]的条件下，管壁温度超过饱和温度30～100℃的锅炉是较多的，个别的还有超过150℃的。总结国内一些锅炉水冷壁管爆管事故，发现只要氧化铁沉积物的厚度达到0.1～0.5mm（根据沉积物的传热情况决定），管壁壁温就有可能超过低碳钢的许用温度。引起金属的蠕胀，甚至爆破。

防止水冷壁管的腐蚀，首先要减少金属氧化物在管壁上沉积。水冷壁管上的金属氧化物主要是铁的氧化物，但有时也含有相当多的铜，实践证明，沉积物中的铜对锅炉腐蚀的直接影响并不显著，曾调查过一些沉积物含铜量高达50%的锅炉，很少发现是由于铜直接引起的锅炉腐蚀。但水冷壁管上的铜会引起氧化铁带来的同样影响，同时会给酸洗和焊接带来麻烦，引起酸洗时管壁镀铜以及焊接时金属发生脆化。

128. 什么是铜垢？铜垢中金属铜的分布有何特点？

水垢中金属铜的含量很大，当达到20%～30%或更多时，这种水垢叫做铜垢。

铜垢中金属铜的分布特点是，在水垢的上层即受锅炉水冲刷的表层，含铜百分率很高，常达70%～90%；越是接近金属管壁处含铜百分率越小，一般靠近管壁处为10%～25%或更少。在铜层的表层，可看到闪闪发亮的金属颗粒。这与氧化铁垢中含铜的情况不一样，铜在氧化铁垢层中的分布大致是均匀的，即水垢的上层和与管壁金属接触的垢层中含铜百分率大体相同。

表3-5是某中压燃油锅炉炉管内铜垢的分析结果。该炉割管检查发现，垢层表面有较多金属铜的颗粒，在炉管严重腐蚀处的周围，有小丘状附着物，附着物表面有闪闪发亮的金属铜粒。

表3-5 某锅炉炉管内铜垢的分析结果

垢样的地点	化学成分/%					
	Cu	R_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	CaO	MgO
炉管向火侧平均试样	51.84	24.50	18.80	15.40	1.12	1.71
炉管背火侧平均试样	35.52	39.30	33.20	3.40	1.12	1.21

在各种压力的锅炉中都可能生成铜垢，经常超铭牌负荷运行的锅炉或者炉膛内燃烧工况变化引起局部热负荷过高的锅炉，更容易形成铜垢。铜垢的生成部位主要在局部热负荷很高的炉管内，有时在汽包和联箱内的水渣中也发现有铜，这些铜是从局部热负荷很高的管壁脱落下来的，被水流带到水流速度较缓慢的汽包和联箱中，与水渣一起积聚在那里而形成的。

129. 铜垢是如何形成的？如何防止？

关于铜垢形成的原因，目前的看法是，热力系统中铜合金制件遭到腐蚀后，铜的腐蚀产物随给水进入锅内。在沸腾着的碱性锅炉水中，这些铜的腐蚀产物主要是以络合物形式存在的。这些络合物和铜离子成离解平衡，所以锅炉水中铜离子的实际浓度与这些铜的络合物的稳定性有关。在高热负荷的部位，一方面，锅炉水中部分

铜的络合物会被破坏变成铜离子，使锅炉水中的铜离子浓度升高；另一方面，由于高热负荷的作用，炉管中高热负荷部位的金属氧化保护膜被破坏，并且使高热负荷部位的金属表面与其他部位的金属表面之间产生电位差，局部热负荷越大时，这种电位差也越大。结果，铜离子就在带负电量多的局部热负荷高的地区获得电子而析出金属铜（$Cu^{2+}+2e=Cu$）；与此同时，在面积很大的邻近区域上进行着铁释放电子的过程（$Fe=Fe^{2+}+2e$），所以铜垢总是形成在局部热负荷高的管壁上。开始析出的金属铜呈一个个多孔的小丘，小丘的直径约为0.1～0.8mm，随后许多小丘逐渐连成整片，形成多孔海绵状沉淀层，锅炉水则充灌到这种孔中，由于热负荷很高，孔中的这些锅炉水很快就被蒸干而将氧化铁、磷酸钙、硅化合物等杂质留下，这种过程一直进行到杂质将孔填满为止。杂质填充的结果就使垢层中铜的百分含量比刚形成而未填充杂质的垢层中铜的百分含量小。铜垢有很好的导电性，不妨碍上述过程的继续进行，所以在已生成的垢层上又按同样的过程产生新的铜垢层，结垢过程便这样继续下去。研究证明，当受热面热负荷超过837360kJ/(m^2·h)[200000kcal/(m^2·h)]时，就会产生铜垢；铜垢的形成速度与热负荷有关，它随着热负荷的增大而加快。在热负荷最大的管段，往往形成的铜垢量最多。

防止铜垢的方法是：

① 减少给水的含铜量，应防止给水和凝结水系统中铜制件被腐蚀；

② 往锅炉水中加络合剂，利用络合剂与锅炉水中铜离子会形成一种稳定络合物的性能，从而减少锅炉水中的铜离子。

130．磷酸盐铁垢是如何形成的？如何防止？

磷酸盐铁垢产生的主要原因，是由于锅炉水中PO_4^{3-}含量太大和含铁量较高。磷酸盐铁垢的形成过程可概略地用以下的反应式表示：

$$Na_3PO_4+Fe(OH)_2 \rightleftharpoons NaFePO_4+2NaOH$$

从化学反应平衡的观点来看，对于锅炉水中每一个磷酸根浓

度，有一个与它相对应的平衡 NaOH 浓度，当锅炉水中 NaOH 浓度超过这个平衡浓度时，由于化学平衡向左边移动，就会使磷酸盐铁垢不能生成，所以磷酸盐铁垢能否生成是与锅炉水 PO_4^{3-} 和 NaOH 浓度有关的（见图 3-4）。

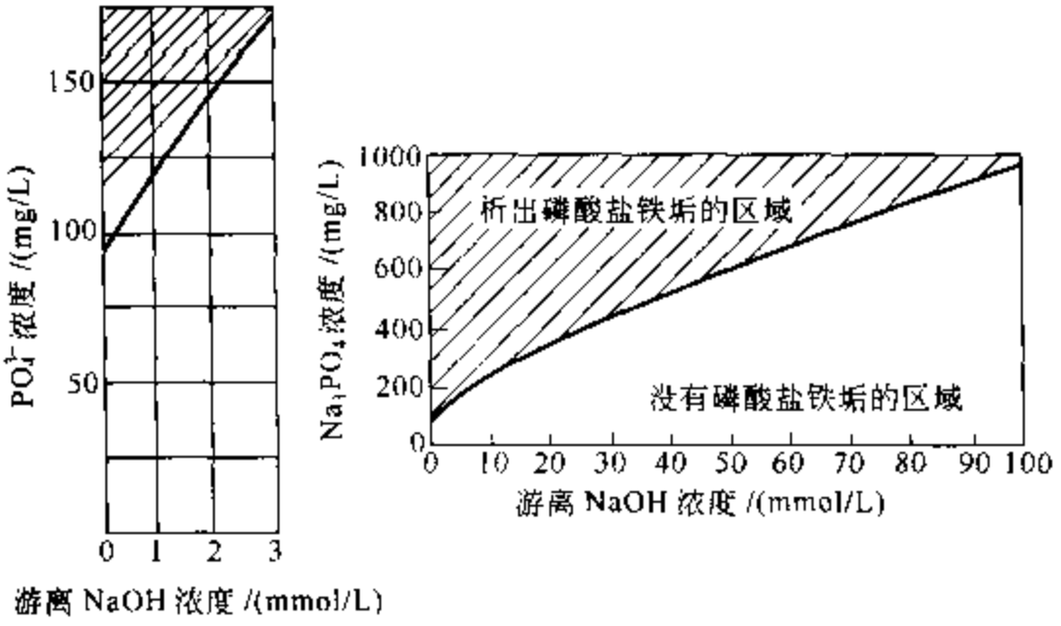


图 3-4　磷酸盐铁垢与锅炉水中 PO_4^{3-} 和游离 NaOH 的关系

防止锅炉中产生磷酸盐铁垢的主要办法是：

① 严格控制锅炉水中的 PO_4^{3-} 含量，使其不超过规定值，见表 3-6。

表 3-6　锅炉水中维持的 PO_4^{3-} 量

锅炉压力/MPa	磷酸根/(mg/L)		
	不分段蒸发	分段蒸发	
		净段	盐段
≤59	5～15	5～12	≯75
60～170	2～10	2～10	≯75

② 尽量减少给水的含铁量，以降低锅炉水含铁量。

对于凝汽式发电厂的分段蒸发锅炉，为了防止盐段水冷壁管内产生磷酸盐铁垢，应特别注意严格控制净段锅炉水中的 PO_4^{3-} 含量，如当锅炉排污率小于 1%时，盐段锅炉炉水和净段炉水的浓缩

倍率很大（参见图 3-5），就应建议锅炉工作人员采取降低浓缩倍率的措施。

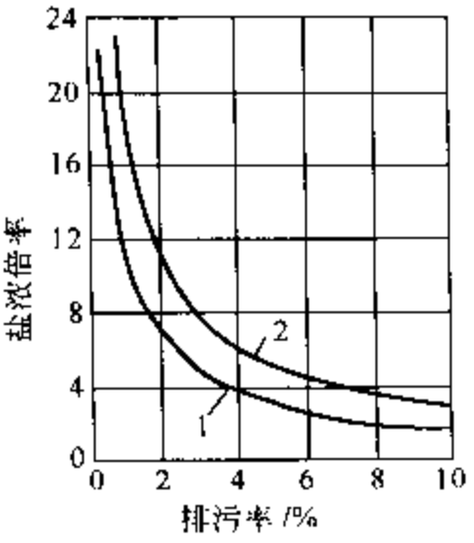


图 3-5 分段蒸发锅炉的盐浓倍率与排污率的关系
1—盐段蒸发量占锅炉总蒸发量的 10%；
2—盐段蒸发量占锅炉总蒸发量的 20%

131. 什么是磷酸盐暂时消失现象？盐类暂时消失的原因是什么？

有些锅炉在磷酸盐加药正常时，当锅炉运行负荷增高时，锅水中的磷酸盐浓度会明显降低；而当锅炉负荷降低或停炉时，锅水中的磷酸盐浓度又重新升高。这种水质出现异常的现象称磷酸盐“暂时消失”现象，又称为磷酸盐的“隐藏”现象。

这种现象的实质是，锅炉高负荷时，易溶的磷酸盐从锅水中析出，沉积在水冷壁管上，锅水中磷酸盐浓度便明显降低；当锅炉低负荷运行时，沉积在管面上的磷酸盐又溶解下来，锅水中的磷酸盐浓度又明显升高。产生这种现象的原因是磷酸盐溶解度与温度有关。当温度高于 120℃ 时，磷酸三钠的溶解度迅速降低；当锅炉负荷升高时，管内沸腾剧烈，近管壁层水中盐类浓度增大，而此时磷酸三钠的溶解度又明显降低，故该处磷酸三钠的浓度很容易超过其溶解度而析出，并沉积在炉管表面。当负荷降低时，锅水温度降低，溶解度又升高，磷酸盐又重新溶解下来。这种现象的危害，不仅是沉淀析出影响传热，引起超温，加剧管壁结垢与腐蚀，而且会使管壁表面产生游离的 NaOH，造成局部碱度过高而引起金属管壁的碱性腐蚀。

盐类暂时消失的原因是：在锅炉负荷增高时，锅炉水中某些易溶钠盐有一部分从水中析出，沉积在炉管管壁上，结果使它们在锅炉水中的浓度降低；而在锅炉负荷减少时或停炉时，沉积在炉管管壁上的钠盐又被溶解下来，使它们在锅炉水中的浓度重新增高。由此可知，出现盐类“隐藏”现象时，在某些炉管管壁上必然有易溶

盐的附着物形成。

（1）与易溶盐的特性有关

在高温水中，某些钠化合物在水中的溶解度是随着水温升高而下降的。从表示钠化合物在水中溶解度与温度关系的图 3-6 中就可看出：Na_2SO_4、Na_2SiO_3 和 Na_3PO_4 最为明显，尤其是当水温超过 200℃ 以后，它的溶解度随着水温升高急剧下降，在高温水中 Na_3PO_4 的溶解度是很小的。

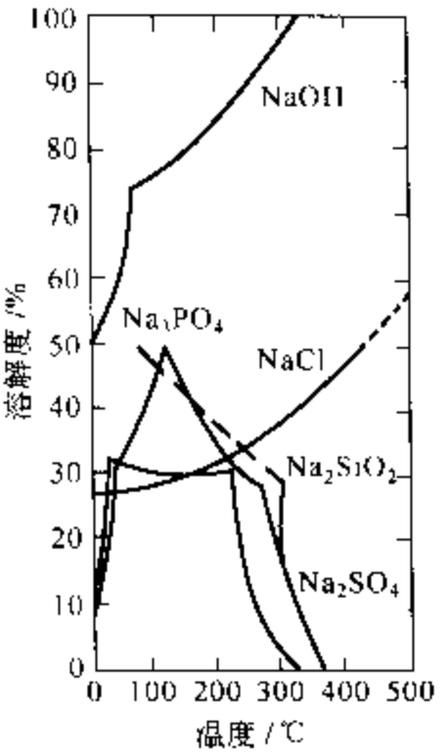


图 3-6　钠化合物在水中溶解度与温度的关系

在中压及中压以上参数的锅炉中，锅炉水的温度都很高，由于上述几种钠化合物在高温水中的溶解度较小，如果炉管内发生锅炉水的局部蒸发浓缩时，它们就容易在此局部区域达到饱和浓度。

（2）与炉管的热负荷有关

炉管的热负荷不同时，炉管内水的沸腾和流动工况也不同。在锅炉的出力增大和减小的两种情况下，炉管的热负荷有很大不同，现将这两种情况分述如下。

① 锅炉出力增大，当锅炉出力增大时，由于炉膛内热负荷增加，就容易使上升管内的炉水发生不正常的沸腾工况（膜状沸腾）和流动工况（汽水分层、自由水面和循环倒流等）。这些异常工况都会造成炉管的局部过热，结果使管内锅炉水发生局部蒸发浓缩，导致某些易溶盐析出附着在管壁上。现将各种异常工况叙述如下。

a. 膜状沸腾　当热负荷很高时，炉管内由于发生剧烈沸腾，炉管管壁处产生的气泡过多，气泡与气泡很快合并成汽膜，这层汽膜把水与管壁隔开，这就形成了膜状沸腾，见图 3-7(b)所示。由于蒸汽膜传热不良，此时管壁温度会升得很高，致使靠管壁处的水溶液完全被蒸干，这样，某些盐类就在管壁析出。

b. 汽水分层　当锅炉水循环不良时，在水平或倾斜度很小的

上升管内，会出现上部是蒸汽，下部是水的情况，这叫做汽、水分层，如图 3-7(c)所示。这时，因蒸汽的传热能力很差，故管子的上部管圈温度很高。加上有细小水滴不断飞溅至管子的上部，结果在这里容易发生锅炉水被蒸干和盐类被析出的现象。

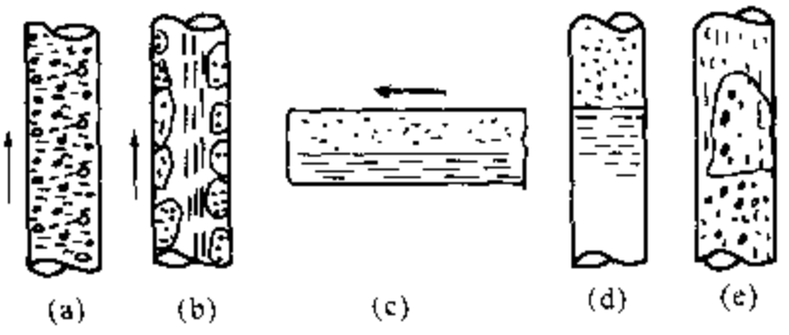


图 3-7　上升管内发生的沸腾和流动工况

(a) 气泡状沸腾与正常流动工况；(b) 膜状沸腾；
(c) 汽水分层；(d) 自由水面；(e) 循环倒流

c. 自由水面　有的锅炉在出力增高时，因炉膛内热负荷不均匀性相对增大，某些与汽包和蒸汽空间相连的上升管，由于热负荷较低，会出现“自由水面”的情况，如图 3-7(d) 所示。此时，管内上部管段为蒸汽，下部为不流动的锅炉水。特别是当炉膛内结渣时，因为上升管的下段被渣覆盖，热负荷较小，而在上升管的上段因未被覆盖故热负荷较大，最容易使炉内出现“自由水面”。处在“自由水面”下部的锅炉水会逐渐蒸发浓缩，使水中盐类浓度不断增高，这样某些盐类也会从靠近管壁的水层中析出。此外，在自由水面分界处，由于水的沸腾，有些水滴会飞溅到水面上部的管段中，当遇到温度很高的管壁时，这些水滴很快被蒸干，其中盐类便析出附着在上部管壁上。

d. 循环倒流　有的锅炉在出力增大时，因炉膛内热负荷不均匀性相对增大，使某些与汽包水室相连的上升管的热负荷比其他上升管低得多，导致这样的上升管中出现水往下流的情况，这叫“循环倒流”，如图 3-7(e)所示。“循环倒流”时管内沸腾所产生气泡仍向上运动，但当气泡上升的速度等于管中水向下的速度时，气泡会停滞，形成所谓蒸汽塞或称蒸汽袋。气泡停滞处管壁温度会增高很多，形

成局部过热，也会引起锅炉水蒸发浓缩并使盐类从水中析出。

② 锅炉出力减小或停炉，当锅炉出力减小或停炉时，炉膛内热负荷降低，炉管内恢复气泡状沸腾的工况，如图 3-7(a)。在这种工况下，沸腾产生的气泡靠浮力和水流冲力离开管壁；与此同时，周围的水流近管壁，使管壁得到及时的冷却。这样，不仅管壁不再出现局部过热，而且由于管壁受到锅炉水的冲刷，可使原来析出并附着在此管壁上的易溶盐重新溶于锅炉水中。此外，当出力减小或停炉时，由于炉膛内热负荷不均匀性减小或消除，使炉水流动工况不正常的上升管，也恢复正常的工况，此管壁上的易溶盐也会重新溶于水中。

132．盐类暂时消失有什么危害？如何防止？

在炉管上形成的易溶盐附着物，其危害性和水垢相似，有以下几种。

① 能与炉管上的其他沉积物，如金属腐蚀产物、硅化合物等发生反应，变成难溶的水垢。

② 因其传热不良，在某些情况下也可能直接导致炉管金属严重超温，以致烧坏。

③ 能引起沉积物下的金属腐蚀。研究得知，当 Na_3PO_4 发生暂时消失现象时，在高热负荷的炉管管壁上会形成 $Na_{2.85}H_{0.15}PO_4$ 的固相易溶盐附着物，其析出过程的化学反应为：

$$Na_3PO_4 + 0.15H_2O \longrightarrow Na_{2.85}H_{0.15}PO_4 \downarrow + 0.15NaOH$$

这个反应式表明，当磷酸氢盐的固相物从 Na_3PO_4 溶液中析出时，在炉管管壁边界层的液相中，有游离 NaOH 产生。含有游离 NaOH 的炉水局部高度浓缩时会引起炉管金属的碱性腐蚀。

防止易溶盐“隐藏”现象的主要方法，是改善锅炉的运行工况，可从以下两方面着手：

① 改善炉内燃烧工况，使各部分炉管上的热负荷均匀；防止炉膛内结渣，避免炉管上局部热负荷过高。

② 改善炉管内炉水流动工况，以保证水循环的正常进行。例如，取消水平蒸发管并把管的倾斜度增加到 15°～30°以上。

133. 锅炉给水的硬度为什么有时不合格？如何处理？

锅炉给水硬度不合格的主要原因是：

① 组成锅炉给水的补给水、凝结水、疏水及生产返回水中渗入了杂质，使得硬度增大，这样水质也会变得浑浊；

② 未经除盐处理的水由于阀门不严，泄漏至给水系统，造成硬度增高。

处理方法是：加强锅炉水及汽质的监督，查明污染的来源，及时进行处理；同时要对各管线、阀门进行检查，特别是补给水系统，以防硬水渗入给水中。

134. 锅炉水质浑浊的原因是什么？如何处理？

锅炉水质浑浊的主要原因与处理方法如表 3-7 所示。

表 3-7 锅炉水质浑浊的原因与处理方法

锅炉水质浑浊的主要原因	处 理 方 法
1. 由于给水水质浑浊或硬度太高 2. 锅炉长期未排污或排污量过小 3. 锅炉检修后启动初期或新炉投用时，含铁量过高，炉水会产生浑浊	查明原因分别处理 严格按排污规定进行定期排污，调整好排污量 此情况下，要增加锅炉排污量，并连排的同时适当开定期排污

135. 锅炉给水中带油有什么危害？

由于给水带油，会给锅炉系统产生严重的危害。例如：

① 油质附着在炉管管壁上，受热时就会分解生成热导率很小的附着物，只有0.08～0.10kcal/(m·h·℃)(1kcal＝4.1868kJ)，严重影响管壁的传热，造成管壁金属的变形，危及炉管安全；

② 给水中的油会使炉水形成泡沫及生成水中漂浮的水渣，促使蒸汽品质恶化；

③ 油沫水滴会被蒸汽带到过热器中，受热分解产生热导率很小的附着物，导致过热器管超温爆管。

第二节 腐蚀的原因及危害

136. 腐蚀对锅炉有哪些危害？

① 浪费大量的金属材料 锅炉腐蚀往往是大面积的，因此，

蚀严重时，要求大量更换金属材料，造成严重浪费。以锅炉腐蚀为例，早在1954年，山东某电厂新投产的一台斯透林式锅炉，运行仅半年，就因腐蚀开始泄漏，运行一年后，就因严重氧腐蚀而将大部分水冷壁管，除11根尚可保留外，全部更换掉，损失达40余万元。1995年，天津某厂的一台田雄式锅炉在运行中因发生碱脆而突然爆炸，全部毁坏，损失惨重。1959年后，国内电厂开始投运110大气压的高压锅炉，运行两年后，这类锅炉开始发生水冷壁管的腐蚀泄漏和爆炸事故。到1960—1962年间，这类腐蚀事故不断增加，遍及东北、华北、华东、中南、西北及内蒙等地区的一些电厂，成为危及全国电厂安全运行的主要问题。经研究，此类水冷壁管的损失事故，是因水中杂质在金属氧化物下浓缩而引起的。后来，经多年的研究，从改善水质和用酸清洗锅炉等措施，此类腐蚀问题才逐渐减少。

自此以后，国内的高压锅炉逐渐改用除盐水（纯水）作为补给水，锅炉水冷壁管积结金属氧化物的程度明显减缓，但水冷壁管腐蚀爆破的事故仍时有发生，特别是多数凝汽器管泄漏时，又引起了锅炉的氢脆（氢损坏）事故。1975年，天津某电厂一号锅炉乙侧水冷壁管发生爆破，大面积管子遭受严重腐蚀，被腐蚀管段向火侧和背火侧的常温抗拉强度和延伸率有较大的差别。向火侧金属的抗拉强度显著下降，伸长率及断面收缩率很低，材料已完全失去塑性。从微观检查，管内垢下的金属有裂纹，凡有腐蚀的地方，必有微裂纹，绝大多数裂纹沿晶界，还有穿晶的。在腐蚀严重处，裂纹内有腐蚀产物。此外，腐蚀部位金属的含氢量比背火侧未腐蚀部位高出几十倍。这次事故使一台5万kW机组停产一个半月，换水冷壁管225根，换管总长1500m，仅材料费就达3～4万元。

事后，河南、河北等地区有的电厂，又多次发生这类锅炉的氢脆事故。

目前，200MW、300MW机组已成为我国火电厂中的主力发电机组，这些机组的压力、温度较高，容量也较大，对水、汽质量的要求也较高。目前，这些机组投产时间虽不长，已发生了不少腐蚀

问题，尽管这些机组的锅炉补给水已很纯，但由于锅炉给水的总产物含量常达不到这类锅炉的要求，致使有的锅炉多次发生水冷壁管的爆破，目前正在设法解决。

② 影响生产的正常进行。

③ 造成重大人身伤亡。

从上述各时期的锅炉腐蚀事故说明，同一种设备，某一类型的腐蚀事故刚通过研究得到解决，由于设备或水质条件的改变，其他类型的腐蚀事故又会随着出现。

电厂中的设备，不但在运行中发生严重的腐蚀，在停备用时，也会发生严重腐蚀。例如 1964 年前后，国内许多锅炉发生了过热器管的腐蚀泄漏事故，仅西北地区就有 16 台锅炉发生了这类腐蚀。这类腐蚀的特征是过热器管内有许多小至针孔，大至 10mm 左右的蚀坑。经研究，这类腐蚀是由于锅炉停用时的大气腐蚀造成局部腐蚀，而在锅炉运行时，又在锈点处产生高温的水汽腐蚀所致。后来，通过采用一系列的锅炉停用保护措施，大量更换腐蚀的管段，才逐渐减少此类腐蚀问题的发生。但近年来，随着锅炉容量的增大，锅炉结构的复杂化，锅炉的停用腐蚀事故又变得较为突出。某电厂 200MW 机组的锅炉，再热器腐蚀严重，孔蚀深达 0.7～0.9mm，至今已换管 1181 根，这是由于停用腐蚀引起的。

发电设备大多是处于高应力条件下工作的。因此，应力腐蚀破裂和腐蚀疲劳的问题较多。如内蒙古某电厂的高压锅炉，自 1973 年后，连续多次发生炉管弯头的泄漏和爆破事故。到 1975 年，弯头损坏事故日趋频繁，全年锅炉由于爆管而停炉 57 次，仅在 12 月份一个月内，就发生了两次极为严重的弯头爆破事故，致使多人受伤，设备处于瘫痪状态，不得不进行恢复性大修。遭到破坏的弯头非常普遍，不论弯头是在炉内还是炉外，也不管其安装位置是水平还是垂直，不管所接触的工作介质是给水、炉水或蒸汽，都遭到不同程度的损伤。对爆破管进行研究，发现爆破管的管径没有胀粗，断口粗糙，断口处壁厚没有减薄，但腐蚀严重，为苏槽状，且形成许多贝壳状波纹，爆口内表面弯头底部呈现许多纵向裂纹，但弯头

当腐处表面无腐蚀坑，经研究认为，这是应力和腐蚀共同作用的结果。
蚀

除上述设备部件外，发生过应力腐蚀的还有锅炉汽包、过热器管、再热器管、高温除氧器、主蒸汽管道及给水管道等部件。大多造成了较大的损失。例如天津某电厂的两台进口大容量锅炉，其再热器高温段采用 Als1304H 钢，这是一种奥氏体不锈耐热钢。在 1977 年 6 月对此再热器进行水压试验时，发现不锈钢管部分漏水共 13 处之多。经处理后，在 8 月 16 日再次进行水压试验，又发现 20 处漏水，对泄漏部位进行金相检查，发现金属有大量晶间裂纹，起始于外壁的孔蚀坑，自外向里扩展，裂纹基本上是横向的，在孔蚀坑内发现有氯化物，材料的机械性能显著降低。试验证明此裂纹是因奥氏体钢产生了应力腐蚀破裂引起的。蚀坑内的腐蚀产物含氯达 3.4%，说明该管曾与含有氯的介质相接触。这事故使原再热器管不能再使用，只得更换一套新的。

天津某电厂运行不到 5 个月水冷壁管即产生大面积氢损伤而爆管 706 段，使化学慢性病急性发作大量换管，给国家造成了巨大的直接和间接的经济损失，这个教训应永远记取。

137. 锅炉常见的腐蚀有哪几种？

① 氧腐蚀　在还原性水运行方式下，当给水中溶解氧和 pH 值偏离标准值时，就会发生炉前系统的腐蚀。在设备启动和停运阶段，有空气漏入，水中的含氧量可能达到饱和程度。这时会发生严重的局部腐蚀。

② 酸、碱腐蚀　金属在酸或碱性盐水溶液中，损坏金属保护膜，而使金属受到腐蚀。

③ 应力腐蚀　由于机械应力的作用，破坏了保护膜的完整性，从而降低了金属的热力稳定性，引起了金属的应力腐蚀。产生应力腐蚀至少应具备以下几个条件：金属必须对应力腐蚀敏感；金属必须受到较大的应力和金属接触到介质有能引起金属应力腐蚀敏感的成分，会使裂纹得以发展。

④ 腐蚀疲劳　腐蚀疲劳是在金属交变应力作用下产生的。腐蚀疲劳不但与应力大小和介质有关，而且与应力的交变次数有关。

⑤ 高温下的氧化“剥皮” 当低合金钢温度超过500℃时被氧化，高温过热器和再热器管常用的钢材也被氧化，只是氧化速率不同。当管内氧化层太厚时，由于氧化物和金属基体之间的膨胀有差异，氧化物可能从金属表面剥落下来，称之为“剥皮”。

⑥ 点蚀是一种电化学腐蚀，点蚀发生处相对于周围未受腐蚀的面积来说为阳极。这些阳极通常是由于保护膜局部破裂以及由于沉积物形成浓差电池等原因形成的。也有的是由于化学清洗不当造成的。

⑦ 沉积物下的腐蚀 在多孔沉积物下，由于碱的浓缩，氧的浓差电池等原因，导致金属的局部腐蚀。

138. 金属的腐蚀机理是什么?

金属的腐蚀主要有两类，即化学腐蚀和电化学腐蚀。

化学介质与金属之间直接起化学反应而导致损坏的现象，称为化学腐蚀，在此过程中没有电子的转移。

电化学腐蚀是金属受腐蚀的一种普遍形式。当金属与电介质溶液接触并有另一种电极电位与其不同的杂质存在时，此杂质与金属会组成一对原电池。当钢铁中的渗碳体与固溶体，晶粒内部与晶界，铜合金中的铜与锌等，因为它们微观的电极电位有差异，所以当它们之间存在电介质溶液时，这些微观组织之间就会形成微电池，从而造成电化学腐蚀。

139. 腐蚀程度有哪几种表示方法? 金属腐蚀速度如何计算?

腐蚀程度一般以腐蚀率来表示腐蚀进展的速度，通常是平均值。

① 重量变化表示法 用单位时间内单位面积上重量变化来表示腐蚀量，如常用的以每天每平方分米的减重毫克数来表示，简写为 mdd（milligram pre square decimeter day）。

② 质量减少表示法 金属的腐蚀程度可根据样品腐蚀前后的质量来表示。金属腐蚀速度的计算方法可由下式计算：

$$v_{-,m} \approx \frac{m_1 - m_2}{S_1 t}$$

式中 $v_{t,m}$——由质量的减少计算出的腐蚀速度，$g/(m^2 \cdot h)$；

m_1——腐蚀前的样品质量，g；

m_2——腐蚀后的样品质量，g；

S_t——腐蚀前的样品表面积，m^2；

t——腐蚀时间，h。

③ 腐蚀深度表示法　用单位时间内腐蚀的深度来表示腐蚀速度。常用的腐蚀深度，用 mm/a 表示，过去也用 mil/a（密耳/年）或 mpg 表示。按腐蚀的深度来表示腐蚀速度，能说明腐蚀危害的大小。因金属的密度各不相同，虽然按质量减少计算时，腐蚀速度相等，但实际上，对于密度不同的金属，其腐蚀程度是不同的。

失重腐蚀速率和减薄腐蚀速率两者之间的换算如下：

$$B = 8.76A/d$$

式中 A——按失重计量的腐蚀速度，$g/(m^2 \cdot h)$；

B——按深度计量的腐蚀速率，mm/a；

d——金属材料的密度，g/cm^3。

以失重法测得的腐蚀数据是均匀腐蚀速度，但在有些情况下，特别是缓蚀剂对点蚀抑制效果不好，点蚀就会严重。因此，根据金属腐蚀失重而算出来的平均腐蚀深度并不能代表点蚀的深度。所以，在点蚀发生较多的情况下，除测定其均匀腐蚀速度外，还应测出最大点蚀深度和点蚀数目，并求出最大点蚀深度与平均腐蚀速度之比，若比值为 1，则表示腐蚀是均匀的，比值越大，则点蚀越严重。碳钢管壁的平均腐蚀深度一般应控制在≤0.125mm/a，铜、铜合金和不锈钢则应≤0.005mm/a。

140. 如何防止金属的腐蚀？

① 正确选用金属材料　这要从工作参数、工作介质、使用环境、抗蚀能力及技术经济等因素上综合考虑。

② 阳极保护法　提高金属的电极电位，可使金属发生钝化。提高金属环境的 pH 值，也可使金属处于钝化区。例如，在给水中加氨提高 pH 值，使钢材防腐蚀或采用除去水中杂质及去极化剂的方法。

③ 阳极保护法　首先可利用外加电流使被保护金属变为阴极，即将被保护金属与外加电源的负极相连，使金属不能呈离子状态溶解；其次可在被保护的金属设备上连接一块比金属设备的电极电位更低的金属或合金。如用锌块和铝块等作为阳极，可使铁、铜等设备作为阴极而受到保护。

④ 覆盖保护法　如用油漆、环氧树脂、玻璃钢、衬胶、衬铅、涂塑、电镀和喷镀等工艺在被保护金属表面上覆盖一层保护层，可使金属不受腐蚀。

⑤ 加入少量缓蚀剂　在溶液中，缓蚀剂能有效地减小金属的腐蚀速度。其缓蚀作用是由于它能被金属表面吸附，从而阻碍了金属阳极的溶解。

⑥ 其他的防腐措施　这些措施为干燥法、抽真空法、充防腐液、充除氧液和充氮等。

141. 均匀性腐蚀耐蚀性的评价等级是什么?

均匀性腐蚀通常可分为四级。详见表 3-8。

表 3-8　均匀性腐蚀等级

级　别	1	2	3	4
评价	优良	良好	可用，但腐蚀较严重	不适用，腐蚀严重
腐蚀率/(mm/a)	<0.05	0.05 - 0.5	0.5 - 1.5	>1.5

在实际生产中，对金属材料的耐蚀性的评价，还应根据设备的具体情况灵活应用。对于精度要求较高的汽机部件，评价要求应高一些；而对一般管道和容器，由于可适当增加壁厚，以保证较长的寿命，评价要求可低些。但评为第 4 级腐蚀率的材料，一般不宜使用。

国外对火力发电厂的热力设备，耐蚀性按表 3-9 进行评价。

在《火力发电厂水汽化学监督导则》(DL/T 561—1995) 中把省煤器、水冷壁和过热器管内腐蚀的评价分为三类：一类，基本没有腐蚀；二类，有轻微腐蚀，点蚀深度≤1mm；三类，有局部溃疡性

腐蚀或点蚀深度＞1mm。水冷壁向火侧结垢速率的评价见表 3-10。

表 3-9　热力设备腐蚀性程度的评价

腐蚀速度	压力/MPa				腐蚀裂纹
	3～4	＞10	3～4	＞10	
	腐蚀类型				
	局部腐蚀		均匀腐蚀		
	腐蚀速率/(mm/a)				
基本无腐蚀	0～0.05	0.05	0～0.02	0～0.02	未发现
轻微腐蚀	0.05～0.10	0.05～0.20	0.02～0.40	0.02～0.08	未发现
允许的腐蚀	0.10～0.15	0.20～0.30	0.04～0.05	0.08～0.19	未发现
严重腐蚀	0.15～0.60	0.30～1.20	0.05～0.20	0.19～0.40	发现
事故性腐蚀	＞0.60	＞1.2	＞0.2	＞0.4	发现

表 3-10　水冷壁向火侧结垢速率的评价①

类　别	一　类	二　类	三　类
结垢速率/(g/m^2)	＜40	40～80	＞80

① 此表用于 12.7MPa 及以上汽包炉和直流炉样管为上次大修安装的监视管。

142. 给水系统溶解氧腐蚀的机理是什么?

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：$Fe^0 \rightarrow Fe^{2+} + 2e$；氧为阴极，进行还原：$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$。这里溶解氧起阴极去极化作用，腐蚀电池反应：$Fe + 1/2O_2 + H_2O \rightarrow Fe(OH)_2$，是引起铁腐蚀的因素，这种腐蚀称为氧的去极化腐蚀。因为水中含有溶解氧，故$Fe(OH)_2$将进一步被氧化为$Fe(OH)_3$，其反应为：

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

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

二次产物中$Fe(OH)_3$可认为是$Fe_2O_3 \cdot nH_2O$，Fe_3O_4可看做是 FeO 和Fe_2O_3的混合物。由于这些产物比较疏松，没有保护性，所以一旦在

金属表面的某一点上发生腐蚀，就会继续进行下去，形成腐蚀坑。腐蚀产物下面形成缺氧的阳极区，外部便成了富氧的阴极区。鼓包表面的腐蚀产物为 Fe_2O_3，下层是 Fe_3O_4，最下面是 FeO。钢铁腐蚀产物的性质见表 3-11。

表 3-11　钢铁腐蚀产物的性质

组　成	颜　色	磁　性	密度/(g/cm³)	热　稳　定　性
$Fe(OH)_2$	白	顺磁性	3.40	在 100℃ 时分解为 Fe_3O_4 和 H_2
FeO	黑	顺磁性	5.4 - 5.73	在 570℃ 时分解为 Fe 和 Fe_3O_4
Fe_3O_4	黑	铁磁性	5.20	—
α-FeOOH	黄	顺磁性	4.20	在 200℃ 时失水成 α-Fe_2O_3
β-FeOOH	淡褐	—		在 230℃ 时失水成 α-Fe_2O_3
γ-FeOOH	橙	顺磁性	3.97	在 200℃ 时变为 α-Fe_2O_3
γ-Fe_2O_3	褐	铁磁性	4.88	在大于 250℃ 时转变为 α-Fe_2O_3
α-Fe_2O_3	由砖红至黑	顺磁性	5.25	—

143. 氧腐蚀的特征是什么?

在中性或碱性介质中发生的氧腐蚀，其基本特征是：局部腐蚀，主要表现为局部的坑点或溃疡腐蚀。腐蚀部位上覆盖有腐蚀产物，在腐蚀坑的周围及下面的金属组织微观检查不会有明显变化。

省煤器管氧腐蚀的特征是在金属表面上形成点蚀或溃疡状腐蚀。在腐蚀部位上，一般均有突起的腐蚀产物，有时腐蚀产物连成一片。从表面上看，似乎是一层均匀而较厚的锈层，但用酸洗去除锈层后，便会发现锈层下的金属表面有许多高低不同的点蚀坑。蚀坑上腐蚀产物的颜色和形状随着条件的变化而不同。当给水溶解氧含量较高时，腐蚀产物表面呈棕红色，下层呈黑色。但在给水 pH 值很低，含盐量又很高，造成省煤器管腐蚀速度较高的情况下，氧的腐蚀产物，有时全部呈黑色（Fe_3O_4），并且呈很密很硬的尖齿状。省煤器在运行中所造成的氧腐蚀，一般以入口及低温段较严重，高温段一般较入口低温段要轻些。

由于停用保养不良造成的氧腐蚀坑，其腐蚀产物在刚形成时，呈黄色或黄棕色，但经过运行后，该黄棕色的腐蚀产物变成了红棕

色。停用引起的氧腐蚀坑，一般在水平管子的下侧较多，有时形成一条带状锈。

过热器和再热器管氧腐蚀的特征，是在金属表面上形成一些点蚀坑，蚀坑的直径，一般为2～5mm左右。有时也出现许多直径较小的蚀点，蚀坑周围的表面往往比较平整，蚀坑内有时有灰黑色的粉末状的腐蚀产物，有时还夹着一些由于大气腐蚀刚形成不久的黄色腐蚀产物。也有些蚀坑，在检查时已无腐蚀产物。过热器管的氧腐蚀坑，一般在立式过热器的下弯头、竖管的两侧以及水平管的下侧部位居多。

在锅炉中氧腐蚀通常发生在省煤器管和过热器管中，其他部位较少，由于在运行时，介质中含氧量一般不高，运行中的氧腐蚀问题并不突出。除非在给水含氧较高，特别是在一些无省煤器的小锅炉上，汽包和水冷壁管也发生氧的腐蚀。汽包壁的氧腐蚀特征是直径为10～30mm左右的凹坑，水冷壁管及下降管的氧腐蚀也是呈局部的凹坑，坑上大多有腐蚀产物，但凹坑的直径一般比省煤器或过热器上的点蚀坑大。停用腐蚀在锅炉的汽包、联箱、下降管及水冷壁管上均可能发生。特征与省煤器部位的停用腐蚀相似。汽包在停用时的腐蚀，有时会造成汽包壁上氧化皮呈小片脱落，堆积在汽包底部，使汽包壁变得很不平整。有时也会在汽包焊缝处出现停用腐蚀引起的小蚀坑。

144. 哪些因素影响氧腐蚀？防止氧腐蚀有哪些措施？

影响氧腐蚀的因素有：

① 水中氧的含量　一般水中有其他电解质存在的情况下（如电导率＞0.15μS/cm），水中的氧含量越高，钢铁的腐蚀速度也越大。但在高纯水中，水中氧浓度在一定范围内，会形成保护膜，使金属腐蚀速度降低。

② pH值　当水的pH值小于4.0时，金属表面不易形成保护膜，而且H^+浓度高易起去极化作用，会促进金属的腐蚀，所以在pH值＜4.0的区域内，是以酸性腐蚀为主。当pH值增大至4～9时（如图3-8所示），腐蚀速度随pH值的变化很小，在这段pH值范围

内，主要是由于水中溶解氧引起的去极化腐蚀。当 pH 值＞9 时，随着 pH 值的增大，腐蚀速度降低，这是因为 OH^- 浓度增高时，在铁的表面会形成保护膜。当水的 pH 值增大至 14.0 时，由于保护膜在碱性溶液中溶解，使腐蚀速度又重新上升：

$$Fe_3O_4 + 4NaOH \longrightarrow 2NaFeO_2 + Na_2FeO_2 + 2H_2O$$

③ 水温　在密闭的给水系统中或炉本体中，一般温度越高，金属的腐蚀速度也越快（如图 3-8 所示）。在开式系统中，水温升高，水中氧的含量降低。因此，氧在这种系统中对金属的腐蚀速度大约在 80℃时最大。

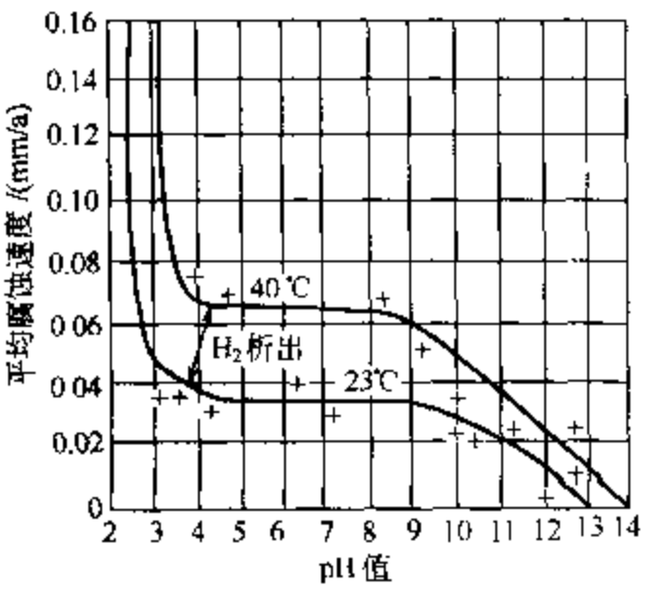


图 3-8　溶液 pH 值与平均腐蚀速度的关系

④ 水质　水中各种杂质离子对氧的腐蚀速度也有影响。如水中 Cl^- 有破坏保护膜的能力，可促进腐蚀，水中 OH^-、CO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 等可促进保护膜的生成、减缓腐蚀。但在一般的情况下，水的含盐量越多，腐蚀速度越快。

⑤ 水流速度　一般情况下，水流速度越高，氧的扩散越快，因而腐蚀的速度就越大。但当水中氧量足以使金属表面钝化时，水流速度增大，腐蚀速度反而下降。但当水流速度过大时，由于水流的机械冲刷作用，使保护膜遭到破坏，腐蚀速度又会增高。

⑥ 热负荷　运行经验表明，在热负荷过高的区域内，金属的保护膜容易破坏，并且铁的电极电位有所降低，就容易形成氧—铁腐蚀电池。

防止产生氧腐蚀有以下措施：

① 除氧器处于饱和温度下运行，除热力除氧外另加辅助化学除氧，添加 N_2H_4；

② 做好锅炉停用时的防腐工作；

③ 改善水质，使给水电导率＜0.15μS/cm。

145. 水中同时存在溶解氧和游离二氧化碳腐蚀的特征是什么?

在水中，若同时存在 O_2 和 CO_2，则对金属的腐蚀更加严重。将含有不同量的 O_2 和 CO_2 的水对钢材做腐蚀试验，结果如图 3-9 所示。从图 3-9 可看到，当溶解氧含量一定时，水中 CO_2 的含量越高、水的温度越高，腐蚀速度越快；当 O_2 和 CO_2 同时存在时，其腐蚀速度要比存在单一气体时要高。这种腐蚀之所以比较严重，是因为 O_2 的电极电位高，易形成阴极，而 CO_2 使水呈微酸性，并破坏保护膜，使金属受到腐蚀。这种腐蚀的特征往往是金属表面没有腐蚀产物，而是随着 O_2 含量的增大，呈现或大或小的溃疡状的腐蚀，并且腐蚀速度很快。

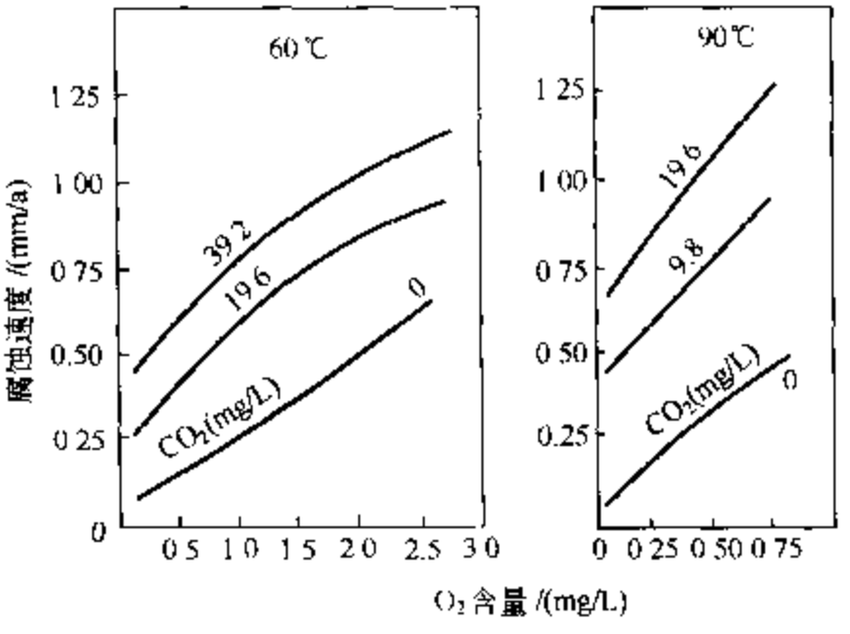


图 3-9 O_2、CO_2 同时存在时的腐蚀速度

在用除盐水做补给水时，因除盐水的碱度低，缓冲能力很差，所以当有 O_2 和 CO_2 进入补给水中时，会使凝结水系统发生腐蚀。当除氧器运行不当，且一级除盐控制不当，使水呈微酸性时，除氧器后面的给水系统将会产生严重的腐蚀。

当水中含有 O_2 和 CO_2 时，还会引起铜管的腐蚀。在水中只含 CO_2 时，可促使黄铜管产生脱锌腐蚀，即铜合金中的锌组分发生了溶解的现象。如果水中再含有 O_2，铜本身也将遭到腐蚀。铜管受到

O_2 和 CO_2 腐蚀的特征是管壁均匀变薄，并有密集麻坑。

146. 防止停用时的氧腐蚀有哪些措施？

防止停用时的氧腐蚀可采取以下措施：

① 干燥法　热炉放水、热风干燥、负压抽干和用干燥剂干燥等；

② 加入缓蚀剂　如 $NaOH + Na_3PO_4$、$N_2H_4 + NH_3$、NH_3 液、$NaNO_2$ 溶液、二甲基酮肟和甲醛肟溶液法；

③ 隔绝氧气法　充氮、充氨、充气相缓蚀剂保护、给水溢流法和蒸汽压力法；

④ 用干风保护法　控制热力系统（被保护系统）内相对湿度＜60%。

147. 给水中添加 N_2H_4 的作用是什么？应维持什么条件？

给水中添加 N_2H_4 的作用如下：

① 辅助除氧；

② 对氧化铁、氧化铜有还原作用，可用来防止锅内结铁垢和铜垢。

$$N_2H_4 + O_2 \longrightarrow N_2 + H_2O$$

$$6Fe_2O_3 + N_2H_4 \longrightarrow 4Fe_3O_4 + N_2 + 2H_2O$$

$$6Fe_3O_4 + N_2H_4 \longrightarrow 6FeO + N_2 + 2H_2O$$

$$2FeO + N_2H_4 \longrightarrow 2Fe + N_2 + 2H_2O$$

$$N_2H_4 + CuO \longrightarrow Cu_2O + N_2 + 2H_2O$$

$$N_2H_4 + 2CuO \longrightarrow 2Cu + N_2 + 2H_2O$$

联氨和水中溶解氧的反应速度受温度、pH 值和联氨过剩量的影响。为了使联氨和水中溶解氧的反应进行得迅速而且完全，应维持以下条件。

① 必须使水有足够的温度。给水的温度和联氨除氧的反应速度有密切的关系。从图 3-10 所示的曲线可以看出，温度越高，反应越快。低于 50℃ 时，N_2H_4 和 O_2 的反应速度很慢。当水的温度超过 100℃ 时，反应速度已明显增快。当水温超过 150℃ 时，反应速度很快。

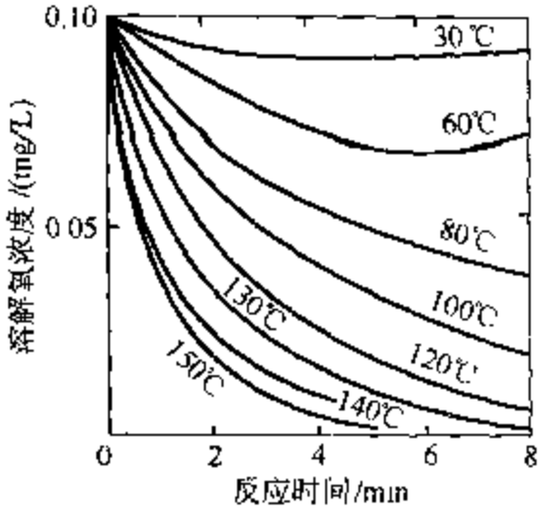


图 3-10　水的温度对联氨和溶解氧反应速度的影响

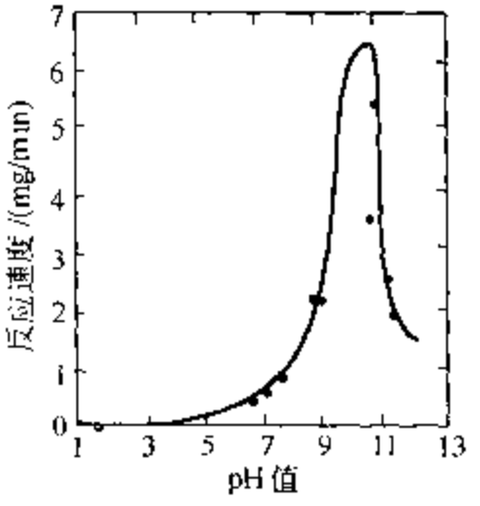


图 3-11　N_2H_4 和 O_2 的反应速度（以 O_2 计）与 pH 值的关系

② 必须使水维持一定的 pH 值。因为联氨必须处在碱性水中才能是强还原剂，而且它和溶解氧的反应速度与水的 pH 值有密切关系（如图 3-11 所示），所以，维持适当的 pH 值是一个很重要的条件。由图 3-11 可知，当 pH 值在 9～11 之间时，反应速度最大。

③ 必须使水中联氨有足够的过剩量。在 pH 值和温度相同的情况下，N_2H_4 过剩量越多，除氧所需的时间越少，即反应的速度越快，除氧效果越好，如图 3-12 所示。

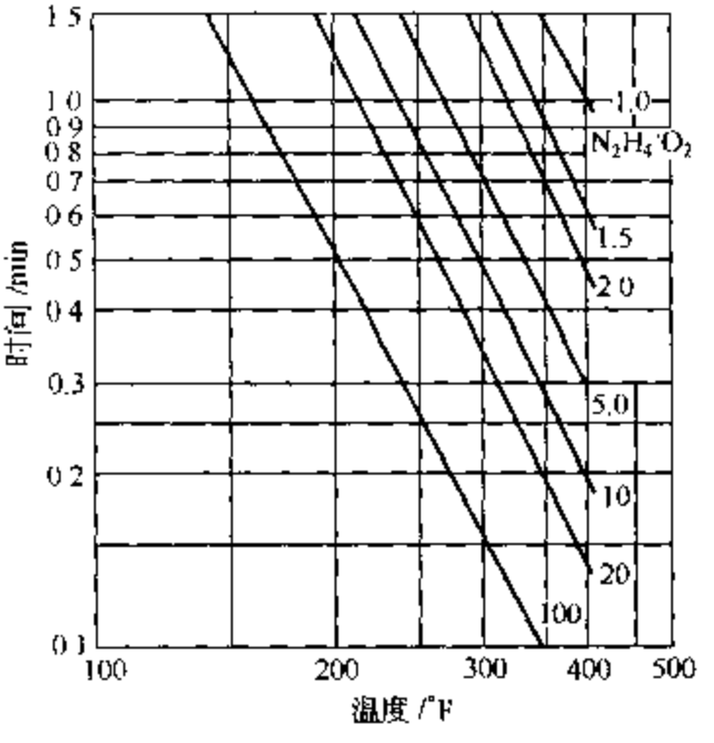


图 3-12　pH＝9.5 时，除掉水中 90% 的溶解氧所需时间与 N_2H_4 过剩量、温度的关系

$$1℉ = \frac{5}{9}K$$

但在实际运行中，N_2H_4 过剩量应适当，不宜过多。因为过剩量太大不仅有多消耗药品的问

题，而且有可能使反应不完全的联氨带入水蒸气中。

综合以上的叙述可知，联氨除氧的合理条件为：150℃以上的温度，pH值9～11的碱性介质和适当的N_2H_4过剩量。高压及高压以上发电厂从高压除氧器出来的给水，温度一般大于150℃，给水pH值按规定要调节到8.5～9.2，所以联氨处理所需的条件是可以得到满足的。

联氨的热分解速率，比起它同氧、铜和铁氧化物的反应速度通常要小得多。比如在300℃和pH值约为9时，N_2H_4完全分解需要10min，而它和氧的反应在几秒钟内便可完成。因此，实际上是剩余的N_2H_4在进入锅炉内部以后，在温度超过300℃的条件下才发生迅速的分解。

④ 联氨需在一定温度下使用，所以在低温时应添加催化剂对苯二酚以提高除氧效果。详见图3-13。

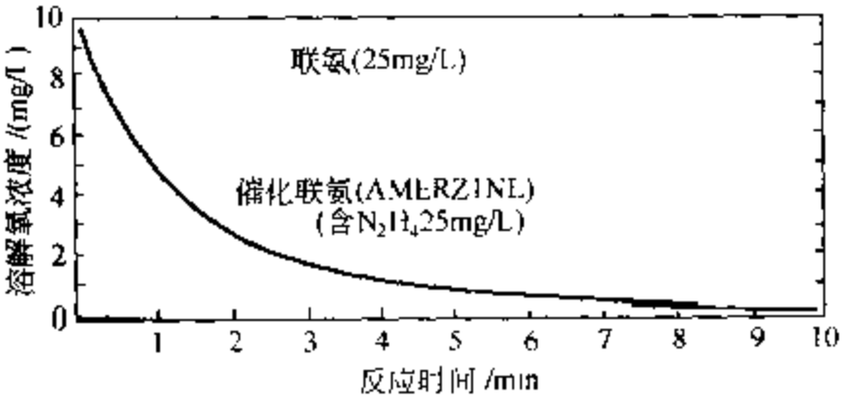


图3-13　催化联氨与普通联氨除氧效果的比较

（实验条件：除盐水水温60℃，pH值为10）

148. 钢在含有溶解氧的纯水中会发生什么样的腐蚀？

钢的腐蚀速度随水中溶解氧浓度增加而增大，由于氧的离子化反应速度和氧的极限扩散电流密度均会随之增大，但当氧的浓度大到一定程度后，钢转变为钝态，使钢的腐蚀速度显著降低。由此可见，水中的溶解氧对钢的腐蚀有着相反的双重作用。一是溶解氧和钢反应，若钢在电导率<0.15μS/cm的流动纯水中，水的pH值为8.5左右，水中氧含量在50～250μg/L时，在钢的表面形成了完整的保护性双层氧化膜，抑制了钢的腐蚀作用；二是溶解氧发生了极

化作用，若钢在电导率＞0.2μS/cm，含氧量在 50～250μg/L 的除盐水中，钢的腐蚀不能得到抑制，同时加速了钢的腐蚀。

149. 钢在含有溶解氧的含盐水中会发生什么样的腐蚀？钢在无氧的含盐水中会发生什么样的腐蚀？

由于含盐水中有 Cl^- 和 SO_4^{2-}，会与阳极过程产物 Fe^{2+} 反应生成可溶性的 $FeCl_2$ 和 $FeSO_4$，影响了保护膜的耐蚀性。而氢氧化钠溶液在一定范围内，对保护膜形成有促进作用。根据实践经验，含氧水的腐蚀性与以下因素有关：

① 与水中 Cl^-/HCO_3^- 摩尔比值有关，Cl^-/HCO_3^- 摩尔比值越高，水的腐蚀性就越强；

② 当水中含有游离氯时，会进一步加强水的腐蚀性，详见图 3-14。

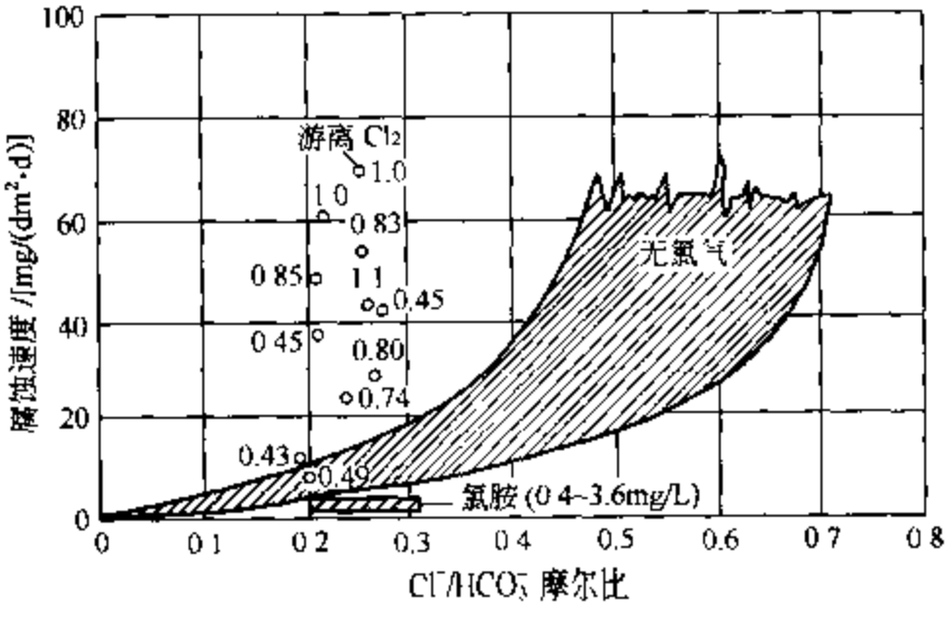


图 3-14　水中 Cl^-/HCO_3^- 摩尔比对钢腐蚀速度的影响

在无氧的含盐水中，Cl^- 和 SO_4^{2-} 同样会影响保护膜的耐蚀性，特别是在高温、低 pH 值的条件下，氢的去极化作用会加剧，所以必须通过水的化学处理方法，除去或减少水中的 Cl^- 和 SO_4^{2-} 十分必要。

150. 钢表面已形成了 Fe_3O_4 保护膜，再与含氧的水接触是否会再产生腐蚀？

有以下几种可能：

① 在流动的纯水中，由于钢铁各部位所接触的水中含氧量无明显的差别，不存在氧的浓差，同时水中的氧，能对通过 Fe_3O_4 膜孔隙扩散出来的 Fe^{2+} 进行均匀氧化，使在钢表面形成一层均匀的 Fe^{2+}-FeOOH（或 Fe_2O_3）膜。在这种情况下，水中的氧，一般不会引起钢铁的局部腐蚀。

② 若流动的水是含盐的水，水中的氧和盐，会使钢样表面上的 Fe_3O_4 膜受到不同程度的破坏。这时，水中的氧能在膜的局部损坏处引起腐蚀，并在表面上形成不均匀的疏松氧化铁沉淀。这种不均匀的沉淀，会引起金属表面氧浓度的不均匀分布，在沉淀缺氧的部位，成为阳极，结果加剧了氧的局部腐蚀。这就是为什么含盐的给水，在含氧不合格时，比用纯水做给水时的腐蚀要严重得多的缘故。

③ 在水静止的条件下，水中的氧不可能在设备金属表面均匀扩散容易产生不同部位的氧浓差。假如设备的结构，不利于氧的扩散，则造成的氧浓差更为突出，如过热器管的结构，就容易造成各部位的水中氧浓度有明显的差异，形成氧的浓差电池，使缺氧的部位产生局部腐蚀。若水是纯水或蒸馏水，由于绝大部分的氧化膜不会遭到破坏，腐蚀仅发生在极局部的保护膜不良处，形成大阴极小阳极的电偶，腐蚀就非常局部化。当设备再投入运行时，由于该腐蚀点已没有完整的保护膜，会遭到水蒸气的进一步氧化而使蚀坑变深。因此，过热器管上的蚀坑，往往是小而深的。

在水静止的条件下，比较主要的腐蚀过程是由于氧浓差电池所引起的，特别是在有沉积物的条件下更突出。

④ 水中的不同盐类，对氧的局部腐蚀有不同的影响。若水中含有较多的 NaOH，能加速 $Fe(OH)_2$ 的沉淀，形成 Fe_3O_4，阻碍了阳极的溶解，能减缓氧的腐蚀。但当 NaOH 的含量不足，使大部分面积得到保护，仅留下个别部位没有得到保护时，氧的腐蚀就会变得很局部性，金属就容易发生腐蚀穿孔。

水中的中性盐（如 Cl^- 和 SO_4^{2-}），对氧的腐蚀有促进作用，其理由已阐述过。比较明显的事例，是氢钠离子交换水的腐蚀性，较交换前的水要强得多。这是由于氢钠离子交换水的碱度较进水的要

低得多，而 $Cl^- + SO_4^{2-}$ 的含量却没有变化，以致交换水中的$Cl^- + SO_4^{2-}$ 与碱度之比，较交换前的水要高得多的缘故。同样的道理，国内有的锅炉，在给水溶氧不合格的程序相似的条件下，锅炉腐蚀的程序，却差别很大，这也与给水中的$SO_4^{2-} + Cl^-$含量及含碱的比例不同有关。

从以上四种情况说明，锅炉金属由于氧引起的腐蚀，随着条件的不同，轻重程度会有很大的差别。为了防止氧的腐蚀，首先应尽可能地降低给水中溶氧的含量，因为一些加剧氧腐蚀的因素，在无氧的条件下，影响作用就变得小得多。降低给水中的溶氧可以改善除氧器的运行，改造除氧效率不高的除氧器，采用给水的化学辅助除氧，从做好设备的停用保护等方面着手。此外，在炉水中 Cl 含量较高的条件下，还得考虑适当提高炉水的碱度，若金属表面有沉积物或腐蚀产物，应及时清除，保护金属表面清洁，以及尽量避免用含氧的水在设备内长期、静止浸泡等。

在提高给水的除氧方面，可把原来除氧效率较低的淋水盘式除氧器改装为效率较高的喷雾垫圈式或旋膜式喷雾，并把原有的给水联氨处理改为活性联氨处理等。

151. 钢铁产生酸性腐蚀的机理是什么?

钢铁的酸性腐蚀，主要是指水中 H^+ 的去极化过程所引起的腐蚀，腐蚀电池的阴极反应为：

$$2H^+ + 2e \cdot \longrightarrow H_2$$

阳极反应为：

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

锅炉中的给水、炉水和蒸汽会呈现酸性的原因有以下几个方面：

① CO_2 引起的酸性腐蚀。锅炉水汽系统中的 CO_2，主要来自补给水或凝汽器泄漏的冷却水中的碳酸化合物和重碳酸化合物，它们进入炉内后，受热分解并放出 CO_2。

$$2NaHCO_3 \longrightarrow CO_2\uparrow + H_2O + Na_2CO_3$$

$$Ca(HCO_3)_2 \longrightarrow CO_2\uparrow + H_2O + CaCO_3\downarrow$$

$$Na_2CO_3 + H_2O \longrightarrow 2NaOH + CO_2\uparrow$$

生成的 CO_2 如遇水溶解后，就呈酸性：

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

② 由于补给水及凝汽器泄漏冷却水中带入有机物进入炉内，受热分解成酸性物质。

③ 当凝汽器泄漏，漏入海水或氯化物、硫酸盐含量较高，而碱度较低的淡水，经水解产生强酸。

$$CaCl_2 + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + 2HCl$$

$$CaSO_4 + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2\downarrow + H_2SO_4$$

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

$$MgSO_4 + 2H_2O \longrightarrow Mg(OH)_2 + H_2SO_4$$

当给水系统中，所加的氨不足以中和这些酸时，就会对水汽系统造成酸性腐蚀。

152. 酸性腐蚀通常发生在什么部位？有何特征？

CO_2 酸性腐蚀为均匀腐蚀，通常发生在凝汽器和除氧器之间的凝结水系统和疏水系统。

水冷壁管的酸腐蚀，是由于炉水中的氯化镁等盐类在管壁处分解形成盐酸，或是给水中直接漏入酸而引起的。在有 HCl 溶液存在时，Fe_3O_4 能牢固粘附在钢表面上，但却是多孔而且呈现层状结构。因此，水冷壁管酸腐蚀的特点为：在被腐蚀的管子表面有层状 Fe_3O_4 附着。

Fe_3O_4 与钢表面的结合，比碱腐蚀的要牢固得多。在氧化层和金属面交接处，能发现有蚀坑。微区分析，能发现蚀坑处含有氯元素。在蚀坑下面的金属，有脱碳的特征。金属发生爆破，呈脆性爆破的特征。

国内有许多高压锅炉，采用仅降低了碱度和含硅量的软化水补给，所产生的水冷壁管腐蚀也属于这类酸性腐蚀。但一般也称此种腐蚀为氧化铁垢下的腐蚀。这种腐蚀的特征是，在比较紧密的金属氧化物沉积物下，金属被腐蚀掉，严重时，氧化铁形成贝壳状，在

贝壳下面的金属形成一个面积大小与贝壳大小相当的蚀坑，金相检查发现贝壳下的金属有时已有过热的特征，也就是当贝壳较厚的情况下，金属的珠光体已有一定程度的球化。但在大多情况下，金属氧化物下的腐蚀部位无过热的特征。有时，氧化铁沉积物是呈层状或粗糙的片状。洗去此层状沉积物后，会发现金属表面已变得较为粗糙，甚至出现程度不同的溃疡凹槽，在层状氧化铁沉积物下面及其边缘处常能发现有白色的盐类，此盐类并无明显的碱性反应。

锅炉水冷壁管酸性腐蚀的特征是：在水冷壁管皿状蚀坑上，有较硬的 Fe_3O_4 突起物。它比碱性腐蚀产物附着牢固。呈现层状结构，在附着物和金属表面交接处有明显蚀坑。通过微区能谱分析发现蚀坑处有氯元素，在蚀坑下面金属有脱碳现象。

153. 水冷壁管发生碱性腐蚀的原因是什么？有何特征？发生在什么部位？

水冷壁管产生碱性腐蚀的原因是：由于炉水中游离氢氧化钠，是在沉积物下蒸发浓缩至足以引起腐蚀的程度后发生的。

水冷壁管碱性腐蚀的特征和部位：一般发生在水冷壁管向火侧，热负荷较高或水循环不良的部位和倾斜管上，以及在多孔沉积物下，和管壁与焊渣的细小间隙处。腐蚀部位呈皿状，充满了松软的黑色腐蚀产物（Fe_3O_4）。这些产物在形成一段时间后会烧结成硬块，它常含有磷酸盐、硅酸盐、铜和锌等成分。将沉积物和腐蚀产物去除后，管壁上便出现不均匀的变薄和半圆形的凹槽。管子变薄的程度和面积是不规则的，变薄严重的部位往往发生穿透。

腐蚀部位金属的机械性能和金相组织一般没有变化，金属仍保持它的延性。

154. 防止水冷壁管产生碱性腐蚀有哪些措施？

① 降低给水中 Cu、Fe 含量，减少水冷壁管上的沉积物。给水中加氨提高给水 pH 值，使 Cu、Fe 降至较低水平。进行凝结水、疏水过滤处理，做好水汽系统停炉保养工作。

② 新炉停用前进行化学清洗。

③ 定期进行运行炉的化学清洗，除去水冷壁管上已附着的沉

积物。

④ 对锅炉炉水采用协调磷酸盐处理或协调 pH—磷酸盐处理，防止炉水含有游离氢氧化钠，或低磷酸盐处理。

155. 引起水冷壁管氢损坏的原因是什么？酸腐蚀的原因是什么？

引起水冷壁管氢脆腐蚀的原因是：金属在沉积物下腐蚀所产生的氢，大量扩散进入炉管金属内，与钢中的碳结合形成甲烷，在钢内产生内部压力，引起晶界裂缝，有时受损伤的管子会整块崩掉。

水冷壁管产生酸性腐蚀的原因是：由于炉水中的氯化物和硫酸盐等，是在水冷壁管沉积物下浓缩分解产生酸而引起的。凝汽器中漏入海水或氯化物，硫酸盐含量较高而碱度较低的淡水，较易引起这类腐蚀。

156. 氢损坏有何特征？发生在什么部位？如何防止？

氢损坏的特征：爆破口呈脆性破裂，爆口边缘粗钝，没有减薄或很少减薄。爆口附近金属无明显的塑性变形，沿爆破口边缘可以看到许多细微的裂纹。遭受氢脆腐蚀损坏的管子，机械强度都有明显下降，背火侧和向火侧的强度降低差别较大。

金相检查发现腐蚀坑附近金属有脱碳现象，脱碳层从管内壁向外逐渐减轻，但在离开爆破口处和炉管背火侧的金属组织无明显变化。损坏部分金属的含氢量较高，一般比未损坏部分高出数 10 倍到 100 多倍。

氢损伤一般发生在水冷壁管向火侧，热负荷较高的地方。

为防止氢脆可采取以下措施：

① 改善水质，减少金属的腐蚀率，使阴极产生的含氢量下降。

② 为了减少酸洗过程中金属的氢脆，应当在酸洗液中添加缓蚀剂，这样就降低了金属的腐蚀速度，相应地也减少了阴极的析氢过程，氢脆的危险也就下降了。但在使用缓蚀剂时必须注意，该缓蚀剂应当只降低氢原子的还原速度，而不应当减缓氢原子复合成氢分子的速度。如果不是这样，虽降低了阴极的反应速度减小了金属的腐蚀量，但却使原子态氢积累增加，反而增加氢原子向金属内部扩散的机会，使氢脆危险增加，这是应当避免的。例如砷化物、氰化物

是阻止氢析出的有害物质，应尽量避免，应从酸洗液中除去。

③ 在金属材料中加入某些元素（如钼和镍），可以减少高强度钢的氢脆敏感性。

④ 采用合适的焊接工艺，为了防止氢脆，应采用低氢焊条。另外，焊接时保持干燥，也能降低氢脆的危险性。

⑤ 降低给水中铜、铁含量，减少水冷壁管上的沉积物。

⑥ 防止凝汽器泄漏，特别要防止漏入海水，对于采用海水冷却的凝汽器，可安装凝结水精处理装置对凝结水进行处理，凝汽器管选用耐蚀的 B30 和钛管。

⑦ 及时进行运行锅炉的化学清洗，除去水冷壁管上已附着的沉积物。

157. 什么是其他部位的酸、碱腐蚀？

在某些条件下，下列部位的金属也可能发生碱的腐蚀：

① 省煤器管　在水的流动工况不良以及给水中含有游离 NaOH 的条件下；

② 过热器管　当蒸汽大量携带炉水，而炉水中又含有游离的 NaOH 条件下；

③ 减温器　当减温水含有 NaOH 的条件下。

上述部位的金属碱腐蚀特征，是在金属表面上出现较大面积的减薄，并且在腐蚀部位上，有一层较厚的黑色 Fe_3O_4 腐蚀产物。

在某些条件下，有些锅炉部位的金属也可能发生酸的腐蚀，如过热器或减温器部位就可能产生腐蚀。在于蒸汽中二氧化碳不会引起金属的严重腐蚀，但当蒸汽产生凝汽时，二氧化碳会降低凝结水的 pH 值而引起金属腐蚀。因此，当锅炉由于运行工况或结构上的不正常，蒸汽在其通过的某些部位产生凝结时，就会引起金属腐蚀。腐蚀的特征是金属产生均匀的减薄，减薄的形状与水、汽的流向有关。腐蚀部位一般呈铁灰色，无明显的腐蚀产物，有时有一些黑色的四氧化三铁粉末。

158. 为何要进行一级加氨处理？

给水中加氨，主要是为了防止给水中游离 CO_2 对给水系统产

生酸性腐蚀。

氨与水中 CO_2 的反应分两步：

$NH_4OH + CO_2 \longrightarrow NH_4HCO_3$　第一步反应时水的 pH 值为 7.9；

$NH_4OH + NH_4HCO_3 \longrightarrow (NH_4)_2CO_3 + H_2O$　第二步反应时水的 pH 值为 9.2。

在进行一般氨处理时，只要控制给水 pH 值＞8.5，此时水中的 CO_2 与 NH_3 已完成了第一步反应，水中的 CO_2 对设备的腐蚀威胁已大大减弱。在系统中因轴封加热器和低压加热器的热交换器的交换管多数为铜管，如进水中含氨量过高，易对铜管形成氨蚀。为此，低压给水可维持 pH 值≥8.5，氨的浓度为 250～350μg/L，既防止了这段系统的 CO_2 腐蚀，又避免了氨的腐蚀。一般加氨点设在混床出水母管上。若低压加热器为钢管时，一级加氨可将 pH 值调节至 9.0 以上。

159. 为何要进行二级加氨处理？

对于直流炉的给水水质标准除了要求水的含盐量很低外，还要求水中铜、铁含量极其微量。因此在全挥发性处理时，对低压加热器为铜材时，除了既要防止铜管产生氨蚀，又要防止钢材的腐蚀。所以，在高压给水中不仅要加联氨去除热力除氧器经除氧后的残余氧，而且还要加氨。通过试验得出：pH 值为 9.1～9.35；NH_3 含量为 600～800μg/L。二级加氨点设在给水泵入口或给水箱内补充加 NH_3 及 N_2H_4，即为二级加氨处理。

160. 什么是钢在水汽中的腐蚀？发生的部位和特征是什么？腐蚀产物是什么？

① 钢在无溶解氧纯水中的腐蚀：在 25℃ 时铁与无氧纯水的反应自由能变化是降低，产生氢气。随着温度升高，氢的析出更容易。其基本反应过程是：

阴极过程　$H^+ + e \longrightarrow H$，$H + H \longrightarrow H_2$

阳极过程　$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e$

其次生成 $Fe(OH)_2$，当温度升高到 120℃ 时，$Fe(OH)_2$ 分解成

Fe_3O_4 和 H_2，其反应为：

$$3Fe(OH)_2 \xlongequal{} Fe_3O_4 + H_2 + 2H_2O$$

Fe_3O_4 即为腐蚀产物或氧化膜，比较完整，使钢在无溶氧的纯水中较耐蚀。一旦受物理或化学因素的影响，破坏了原已形成的保护膜，也会发生腐蚀。

② 钢在含溶氧的纯水中的腐蚀，随水中溶解氧浓度增大，氧的离子化反应速度和氧的极限扩散电流密度也会随之增大，使钢的腐蚀速度加快；但当氧的浓度大到一定程度时，使钢转变为钝态腐蚀速度显著减慢。可见水中溶解氧有双重作用，一是溶解氧和钢的反应，直接在钢的表面上形成保护膜，抑制腐蚀的发生；二是溶解氧发生去极化作用，引起和促进钢的腐蚀。

③ 钢在含有溶解氧的含盐水中的腐蚀加剧。

④ 钢在无氧的含盐水中的腐蚀，Cl^- 和 SO_4^{2-} 仍会影响保护膜的耐蚀性，特别在高温、低 pH 值条件下，它会加速氢的去极化过程。因此，应把这些杂质通过化学除盐加以去除。

水蒸气腐蚀主要发生在锅炉受热面水汽流动工况不良的部位，如发生水汽分层、水流不畅等部位。这种腐蚀的特征是在金属表面上有一层紧密的“鳞片”状氧化铁层。下面的金属出现较大面积的减薄。“鳞片”状氧化铁层有时能厚达 0.5～1.0mm，有时局部成片脱落，下面的金属面一般具有比较均匀的性质。仅有一些轻度的凹槽。腐蚀部位的金属组织呈现不同程度的过热（珠光体球化），但金属仍保持其塑性。

钢铁在水中的腐蚀，常因腐蚀的条件不同形成的腐蚀产物也不同，详见表 3-12。

由表 3-12 可见，低温时，在含氧水中腐蚀产物为橙黄色铁锈，温度较高时腐蚀产物为砖红色或黑褐色。设备在运行时，所接触水温较高，金属表面的腐蚀产物为砖红色或黑褐色 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4。

18Cr—8Ni 不锈钢在除气情况下形成的氧化物类似于 Fe_3O_4，只不过铬和镍代替了氧化物中的一部分铁，它们的比率与不锈钢中各合金元素的比率差不多。

表 3-12　钢铁的腐蚀产物及其特性

化合物	颜　色	晶系类别	说　明
$Fe(OH)_2$	白色		① 100℃时分解为 $Fe_3O_4+H_2$； ② 脱水形成 FeO； ③ 在室温下和氧化合形成 γ-FeO(OH)、α-FeO(OH)、Fe_3O_4
$Fe(OH)_3$			是不稳定的铁的氢氧化物，很快脱水形成铁氧化合物
FeO	黑色	立方晶系	分解形成 Fe 和 Fe_3O_4
Fe_3O_4	黑色	立方晶系	在使用联氨处理系统的凝结水系统中出现
α-FeO(OH)	黄色	斜方晶体	约在 200℃脱水形成 α-Fe_2O_3 并在低温条件中存在，这种形式的水含氧化物，在高 pH 条件下可在凝结水系统中出现
γ-FeO(OH)	黄橙色	斜方晶体	在 200℃脱水形成 α-Fe_2O_3 在水中低温条件下亦能转变为 α-Fe_2O_3
α-Fe_2O_3	砖红色	三角晶系	在 1457℃分解为 Fe_2O_3，这是工业系统中常见的氧化铁形式
β-FeO(OH)	浅棕色		在约 230℃脱水形成 α-Fe_2O_3，有水时会加强其脱水作用
γ-Fe_2O_3	棕色	立方晶系	高于 250℃时会转化为 α-Fe_2O_3，有水时会促进其转化

161. 什么是金属在水汽中腐蚀的有关物理化学过程？

(1) 基本反应

钢铁和水接触，在热力学上是不稳定的。在无氧的纯水中，根据在25℃时铁和纯水的热力学计算，由于引起了自由能的降低，反应产生氢是可能的。随着温度的提高，氢的产生就更为容易。这时，阴极过程为：

$$H^+ + e \longrightarrow H$$

$$H + H \longrightarrow H_2$$

而阳极过程为：

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

所产生的 Fe^{2+} 和水中的 OH^- 形成 $Fe(OH)_2$，当温度高于120℃时，$Fe(OH)_2$ 分解成为 Fe_3O_4 和氢，形成腐蚀产物或氧化膜。其反应如下：

$$3Fe(OH)_2 \longrightarrow Fe_3O_4 + H_2 + 2H_2O$$

假如存在有微量杂质，即使在室温下，上述反应也能以显著的速度进行。

从热力学自由能的变化考虑，进一步产生下述阳极过程也是可能的：

$$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e$$

这时，也可由下述过程而生成 Fe_3O_4：

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

以上就是铁在无氧纯水中的基本反应。

在含氧的纯水中，除了上述无氧纯水中的反应外，由于氧的去极化作用，还产生如下的阴极过程：

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

所形成的$Fe(OH)_2$会被氧化成为 $Fe(OH)_3$，假如氧的供应不足，则会形成 Fe_3O_4。铜在无氧的纯水中，一般不会发生腐蚀，但在含氧的纯水中，由于氧的去极化作用，铜就可能产生腐蚀。

以上就是钢铁和铜在水中腐蚀的最基本的反应。

(2) 金属保护膜的形成过程

这里重点阐述钢铁和铜合金在水中形成保护膜的过程。

既然钢铁在含氧与不含氧的水中，以及铜在含氧的水中均存在产生腐蚀的可能性，那么，为什么在实际的热力设备中，上述金属在大多数情况下基本上是耐蚀的。这主要是由于在金属表面上形成了保护膜的缘故。

在过去，一般均用下述反应表示钢铁在水、汽中形成保护膜的过程：

$$3Fe + 4H_2O \rightleftharpoons Fe_3O_4 + 4H_2$$

但此反应与钢铁在水汽中腐蚀的反应完全相同。在什么情况下此反应产生的 Fe_3O_4 为腐蚀产物，而又在什么情况下此反应产生的 Fe_3O_4 是保护膜，引起了前人的注意。通过研究人们认为：金属若以 Fe^{2+} 离子的形式进入溶液并立即在原表面处生成 $Fe(OH)_2$，并

转化为 Fe_3O_4，这 Fe_3O_4 便是有保护性的。若是离开原表面一定距离形成 Fe_3O_4 或 Fe_2O_3 沉淀，这些氧化物是无保护性的。具体例子是：铁在完全封闭无氧的沸水中，亚铁离子进入溶液后，在靠近原金属表面处$Fe(OH)_2$ 转化成为 Fe_3O_4 而形成保护膜，但铁在开口的含氧沸水中情况就不同，由于溶液表面上有氧，溶液中的 Fe^{2+} 很快氧化成 Fe^{3+}。由于 $Fe(OH)_3$ 的溶解度比 $Fe(OH)_2$ 小得多，使 Fe^{2+} 不能达到饱和，不是在原金属表面转化，而是在离原表面一定距离处以$Fe(OH)_3$ 及 Fe_3O_4 沉淀。这种沉淀尽管附着在金属表面上，却是无保护性的。此外，有人用旋转试片与静止试片在含氧水中做对比试验。发现在旋转试片上能形成均匀的保护膜，而在静止试片上则形成局部FeO(OH)沉淀，而引起腐蚀。旋转试片上之所以能形成均匀保护膜，是由于氧能很快均匀地到达试片上，在金属原表面处将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+}，就地形成 Fe_2O_3 的缘故。

162. 碳钢的保护膜是怎样形成的?

在20世纪60年代初期，美国的 Potter 和 Mann 以及美国的 Rivers 等，在高压釜中，用碳钢样片在 250～350℃ 的 20% NaOH 溶液中进行了一天到三个月的试验，研究了在高温水中碳钢保护膜的形成过程，他们发现了下面有三个重要现象：

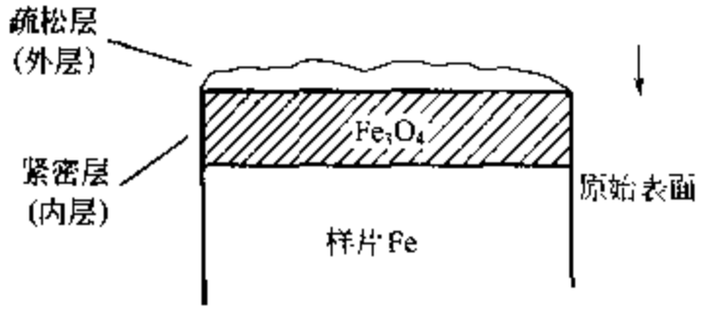


图 3-15　氧化膜由二层氧化物组成

① 形成的氧化膜是由二层氧化物组成的。内层为坚密层，占据了样片被氧化部分的原位置；而外层是一层多孔、疏松的粘附沉积物。见图 3-15。从样片边角的特征，也可明显看到这种变化，如图 3-16 所示。

② 将氧化后的样片进行精细的金相抛光，发现在 Fe_3O_4 紧密层中仍存留有原珠光体晶粒的隐象。有的晶粒一部分在未氧化的金属中，一部分在 Fe_3O_4 层中，如图 3-17 所示。

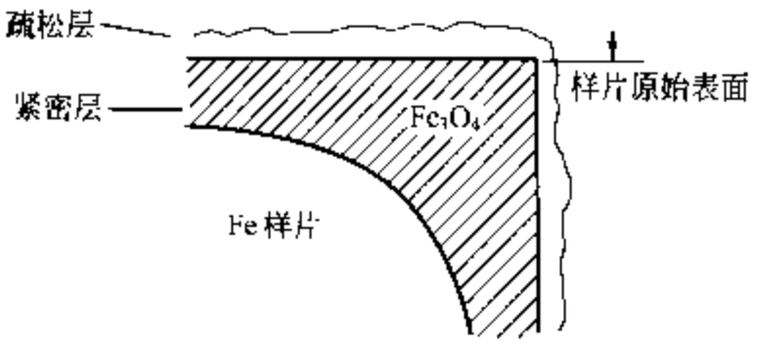


图 3-16　边角的特征

③ 紧密的内氧化层的厚度，随着反应时间和 NaOH 浓度的增加而均匀成比例地增厚，而外层的厚度却与时间和溶液浓度无关。

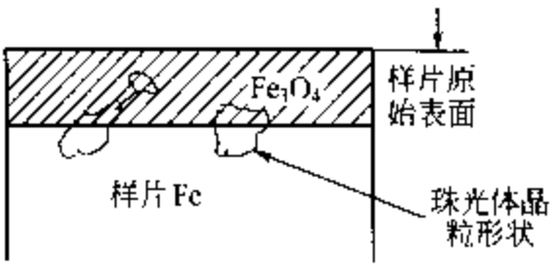


图 3-17　Fe_3O_4 紧密层中仍存留原珠光体晶体

根据上述三个现象，得出如下三个结论：

① 水对碳钢的氧化，是在金属氧化物交接处向金属侧发展的；

② 紧密氧化层所占的体积，正好为金属在被氧化前所占的体积；

③ 在构成氧化膜的 Fe_3O_4 分子中，其铁原子处在被氧化前的原有位置，也就是，碳钢中的铁原子是就地被氧化的，不是变为铁离子进入溶液中再成为氧化物的。

根据上述结论，可将氧化膜的形成过程，用图 3-18 表示。

后来，S·Poeemann 把 Fe_3O_4 膜的形成过程又归纳绘成如下的模型图：

阳极过程　$3Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2Fe^{3+} + 8e^-$

阴极过程　$8H^+ + 8e \longrightarrow 8H$

水的解离　$4H_2O \longrightarrow 4OH^- + 4H^+$

氧化铁的形成　$Fe^{2+} + 2Fe^{3+} + 4OH^- \longrightarrow Fe_3O_4 + 4H^-$

图 3-19 为碳钢在水中形成保护膜的结构示意图。

这种双层结构的氧化膜，内层可称为原生膜或形态膜（To Potactische schicht）；外层称为延伸膜或外层膜（epitaktishe schicht）。内层的原生膜是水对铁原子直接氧化的结果。过去，认

为只有在高温水的条件下，才产生此种过程，但近年德国的研究表明，即使在较低温度下，同样也产生这种就位的直接氧化。

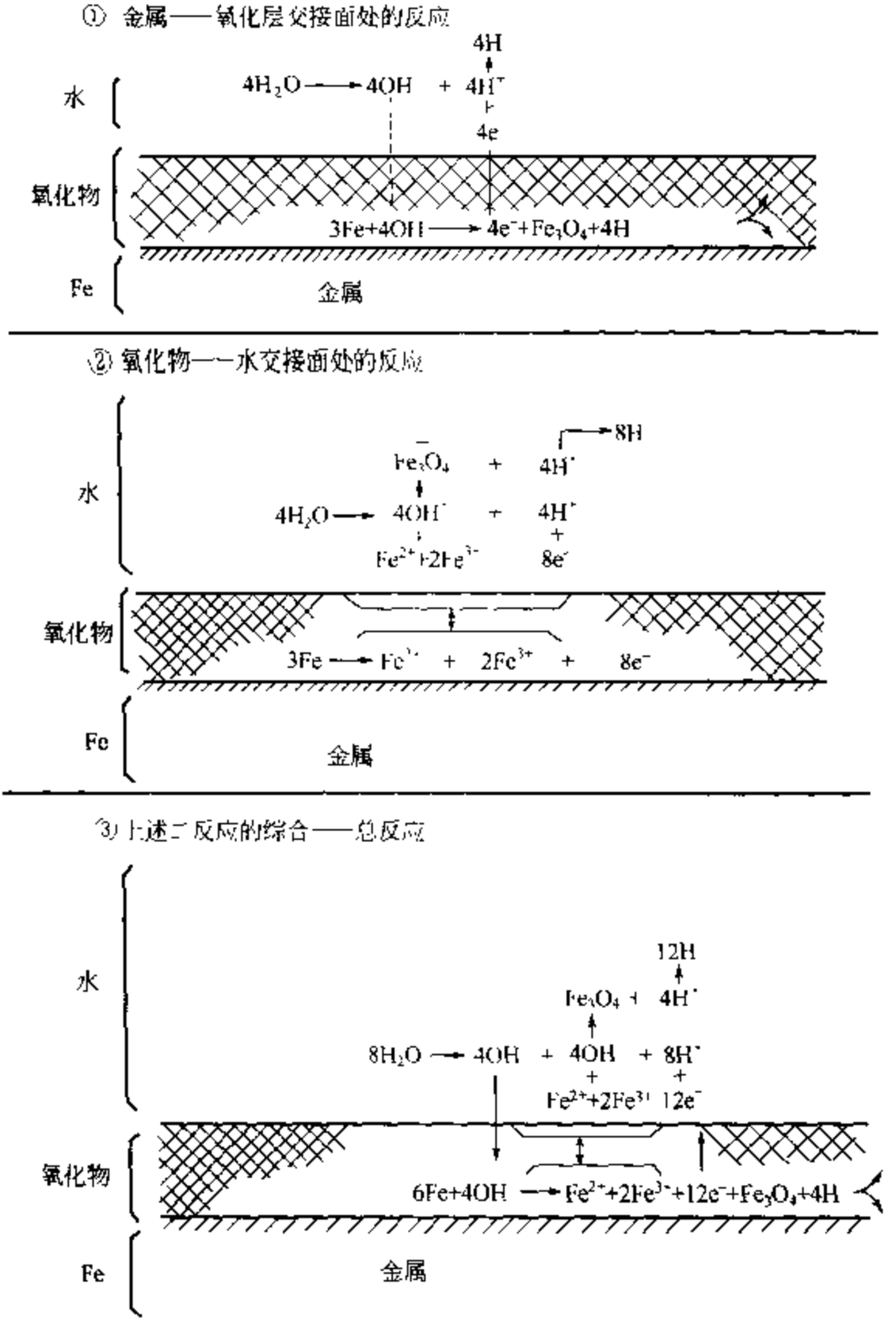


图 3-18　氧化膜的形成过程

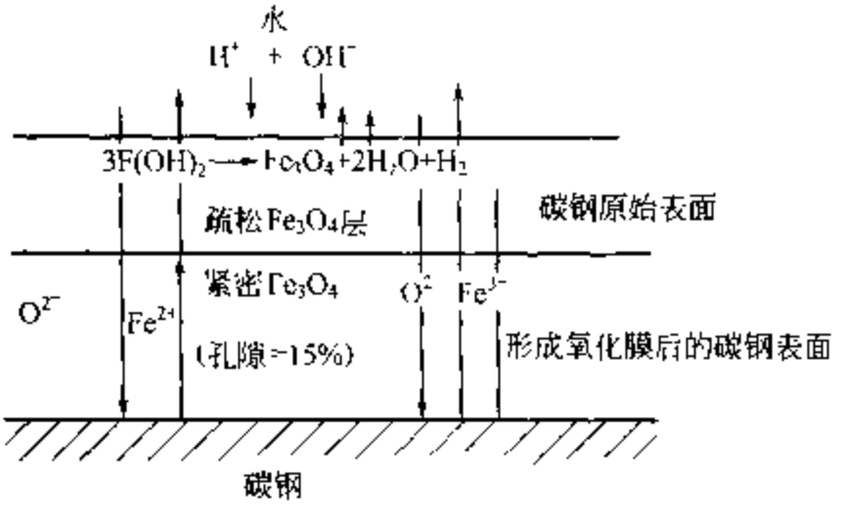


图 3-19　碳钢在水中形成保护膜的结构示意图

163. 铜合金上保护膜的特征是什么?

德国在研究铜合金上保护膜的特征时，发现铜金属在水中形成的保护膜也是双层结构（具体结构如图 3-20），其反应如下：

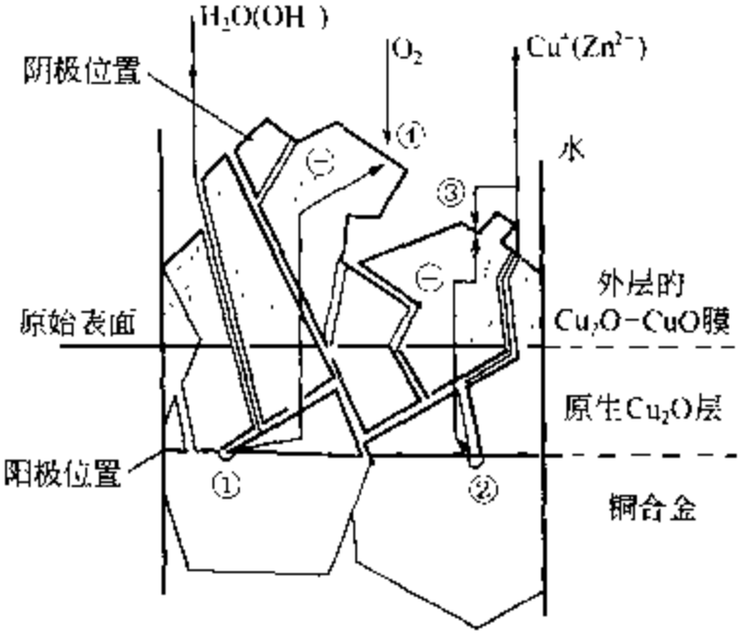


图 3-20　铜合金在水中形成保护膜的结构示意图

阳极反应过程：

$$Cu \rightleftharpoons Cu^+ + e \qquad (2a)$$

$$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e \qquad (2b)$$

阴极反应过程：

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^- \qquad (4)$$

$$2Cu^{+} + H_2O + 2e \longrightarrow Cu_2O + H_2 \quad ③a$$

$$Cu^{2+} + H_2O + 2e \longrightarrow CuO + H_2 \quad ③b$$

$$2Cu + H_2O \longrightarrow Cu_2O + 2H^{+} + 2e \quad ①$$

从上述反应看到，铜合金上氧化膜的形成过程也是水对铜原子直接就位氧化的过程。图 3-20 上的编号指明该编号所对应的反应在图上发生的位置。

164. 铜及其合金在水汽系统中形成什么样的腐蚀产物？

水温不高时，铜合金形成的腐蚀产物是淡红色的氧化亚铜(Cu_2O)。它可以失去红色的光泽，以极薄的膜的形式存在。铜合金受到低温充氧的水或高温水的作用时，能够生成黑色的氧化铜(CuO)。它通常是在 Cu_2O 的表面上形成的，显露出淡灰黑色的粉末形貌。

电厂水、汽系统中发现的铜的腐蚀产物主要有：Cu_2O、CuO、$Cu_6Fe_3O_7$、$Cu_4SO_4(OH)_4$、$Na_2Cu(SO_4)_2$、$CuFe(OH)_2SO_4$、$CuAlO_2$、$Cu_2(OH)_3Cl$、(Na、Ca、Fe、Cu、Ni)-混合磷酸盐等。

在热交换设备的铜合金水侧表面上发现的铜的腐蚀产物主要有：Cu_2O、CuO、CuCl、$CuCl_2$、$CuCO_3$、$Cu(OH)_2$、$2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$和 CuS 等。

165. 镍合金在水、汽系统中形成什么样的腐蚀产物？

在镍上形成的氧化物为 NiO。在较低的温度下，镍上显露出一层薄得几乎看不见的浅黄色膜。在锅炉水温下，镍上的氧化膜是暗灰色的，稍有一些粉末状。含铬或含铁的镍合金暴露在高温水中时，会形成尖晶石氧化物 M_3O_4（M 为金属原子，如 Fe、Cr、Ni）。

166. 水中成分对金属耐蚀性有什么影响？

氧化膜形成过程是铁或铜金属在纯水中或 NaOH 溶液中的形成过程。溶液中的阴离子仅有 OH^{-}；阳离子也仅是 Na^{+}或阳极过程产生的 Cu^{+}和 Fe^{2+}，情况比较单纯。假如水中含有其他的成分，情况就要复杂得多。

研究认为，当阳极过程和阴极过程的产物都是较易溶解的，电

化学腐蚀的程度常常是严重的，假如阳极过程的产物溶解度很小，电化学腐蚀的程度一般就会轻些。

水中若只有 OH^-，由于氢氧化铁和氢氧化铜的溶解度较小，而且会转化为氧化物，有助于氧化膜的形成。因此，可以说水中的 OH^- 对膜的形成是有利的。但 OH^- 浓度太高，会引起氧化膜的溶解，又会造成腐蚀。

一般认为，水中若有 Cl^- 和 SO_4^{2-}，由于会和阳极过程的产物 Fe^{2+} 形成可溶性的 $FeCl_2$ 和 $FeSO_4$，严重地影响保护膜的耐蚀性。因此，与 NaOH 溶液相比，NaCl 和 Na_2SO_4 溶液对铁会有较大的腐蚀性。

有人曾研究过水中有些成分破坏金属氧化膜的机理。例如水中 Cl^- 的影响作用，除了上述作用外，许多人认为是一种吸附的作用，也就是认为氯离子优先被吸附，能取代氧化膜中的氧，并与铁离子形成络合物。

德国的研究则认为，水中含有 Cl^- 会产生如下的反应：

$$2Fe^{2+} + H_2O + {}^1/_2O_2 + 8Cl^- \longrightarrow 2[FeCl_4]^- + 2OH^-$$

由于 Cl 和 Fe^{2+} 形成了络合物，严重影响了膜的质量。

海水中的 Cl^- 对铜的腐蚀有促进作用，因它能与 Cu^+ 产生 CuCl：

$$Cu^+ + Cl^- \sim CuCl$$

但在一定条件下，CuCl 又会分解生成 Cu_2O 而形成保护膜：

$$2CuCl + H_2O \longrightarrow Cu_2O + 2Cl^- + 2H^+$$

除了水中有阴离子外，水中的阳离子对金属的耐蚀性也有明显的影响，如水中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 能与阴极过程的产物 OH^- 产生不溶的盐类，这也就是为什么硬水的腐蚀性比软化水的腐蚀性要小的原因。

值得注意的是，在各种工业用水中，不可能是单种盐类的溶液，而是各种盐类的混合液。这就出现了这种混合的成分究竟会促进金属腐蚀还是促进金属钝化的问题。这决定于两个可能的反应中哪一个占优势，也就是到底金属离子移入溶液并生成可溶性盐的反

应占优势呢，还是能引起钝化膜的形成及其他阻碍电极过程的反应占优势。在工业水中，由于碱的成分一般是占主要的，所以一般均有利于氧化膜的形成。但若同时含有过高的 Cl^- 和 SO_4^{2-}，就会明显影响氧化膜的耐蚀性。在除盐水中，由于水中的 OH^- 含量较低，即使含有少量的 Cl^-，也会明显地破坏氧化膜的质量，其危害也是很大的。

综上所述，水中的各种盐、碱对金属的腐蚀会引起各种不同的影响，这些影响大多是由于改变了氧化膜的组成和质量，或改变了电极过程而引起的。在考虑水中各种不同成分的影响时，不能只考虑某种成分的单独影响，而要考虑其综合的影响。

水中的盐、碱，除了有上述的一些影响外，还有能增加水的缓冲性的作用。因此，当水中不含盐、碱时，就会出现缺乏缓冲性的问题。这种无缓冲性的纯水，只要漏入微量的酸性物质如微量的 CO_2，就能使水的 pH 值明显降低。一般在常温条件下，1mg/L 的 CO_2 就能将纯水的 pH 值从 7.0 降至 5.5，引起金属的腐蚀，而对含盐、碱的水，却影响不大。

167. 水中有机物及细菌对金属腐蚀有什么影响?

除了水中的无机盐、碱对金属的腐蚀会有不同影响外，水中的有机物及细菌对金属的腐蚀也会有不同的影响。

有时发现钢铁和铜合金在天然水中的腐蚀速度较高，经研究，这是由于水中存在硫酸盐还原菌及铁细菌的缘故。

硫酸盐还原菌，它在水中存在 H_2 或有机物的条件下，能把水中的硫酸盐还原成为硫化物，引起金属的腐蚀。其反应如下：

阳极	$4Fe \longrightarrow 4Fe^{2+} + 8e$
阴极	$8H^+ + 8e \longrightarrow 8H$
水的电离	$8H_2O \longrightarrow 8H^+ + 8OH^-$
阴极去极化问题	$SO_4^{2-} + 8H^+ \longrightarrow S^{2-} + 4H_2O$
腐蚀产物	$Fe^{2+} + S^{2-} \longrightarrow FeS$
	$3Fe^{2+} + 6OH^- \longrightarrow 3Fe(OH)_2$

总反应式为

$$4Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 4H_2O \xrightarrow{\text{氢化酶}} FeS + 3Fe(OH)_2 + 2OH^-$$

硫酸盐还原菌是一种嫌气性细菌，在缺氧条件下能生存。它以硫酸盐为主，它的最佳生存条件为 pH 值 5.5～8.5，温度 20～30℃，但在 50～60℃也能生存。火电厂冷却水系统中的淤泥是硫酸盐还原菌生存的较为合适的环境。

铁细菌如锈铁菌属、纤毛铁细菌属和盖氏铁菌属，也是会引起金属腐蚀的一种细菌，这种细菌靠从亚铁离子氧化成正铁离子过程中所产生的能量来生长的。因此，它消耗亚铁离子，并且分泌铁的沉积物作为它们的代谢副产品。其反应如下：

$$4FeCO_3 + O_2 + 6H_2O \longrightarrow 4Fe(OH)_3 + 4CO_2 + 81000\ 卡$$

这种细菌，在其外皮上析出的物质是水合氧化铁，实质上也就是锈。严重时，这种锈蚀物会把管道内部堵死。这种锈看起来好像完全是非有机的，但实际上都是死去的有机体的残骸。

由于亚铁盐转变为水含氧化铁会使腐蚀产物的底部缺氧，这就有利于硫酸盐还原菌的繁殖。因此，水管道内由于细菌引起的腐蚀，在很多情况下是铁细菌和硫酸盐还原菌共同作用的结果。

除细菌以外，水中的有机物有时也会引起水汽系统中金属的腐蚀。例如，离子交换树脂的分解物，水中的腐殖酸以及能分解成为有机酸的有机物，进入水汽系统后，由于会分解成为低分子酸而引起金属的腐蚀。有资料报道，曾在锅炉蒸汽中测得有机酸，这些有机酸含有 97%乙酸、2.2%丙酸及 0.3%的丁酸。国内有电厂发现除盐水中的有机物会显著地降低炉水的 pH 值。因此，有机物进入水汽系统后，会由子引起氢的极化而造成金属的腐蚀。

168．合金元素对金属保护膜的质量有什么影响？

金属在水中会在表面上形成一层氧化膜，例如碳钢，会在表面形成一层 Fe_3O_4 膜。但实际上，工业上使用的金属很少是纯金属，总是含有一些杂质或合金元素，因此，所形成的氧化膜也不可能是一种金属的纯氧化物，必然含有一些其他的成分。

从金属保护膜的形成过程可知，此过程包括对金属原子的就地氧化及金属离子的阳极溶解两个过程。当金属中含有合金元素时，合金元素必定也会和主金属元素一样产生阳极溶解，金属离子穿过原生膜向外扩散。由于各种元素的原子半径以及其他特征的不同，各种金属离子的扩散程度是不同的，以致使合金元素在氧化膜中的分布也存在许多差异。

钢在高温水汽中所形成的膜一般为双层结构的膜。不同的合金元素双层膜中的分布就不同，例如，对于奥氏体的X8CrNiMnNb1616和铁素体的10CrMo910两种钢材，在550℃的过热蒸汽中所形成的膜，其二层的成分分别为：

蒸汽	蒸汽
(Fe, Mn, Ni) O Fe_2O_3	(Fe, Mo) O Fe_2O_3
(Ni, Mn, Fe) O Cr_2O_3	(Fe, Mo) O $(Fe, Cr)_2O_3$
X8CrNiMnNb1616	10CrMo910

综合几种合金元素在双层膜中的分布情况，一般有图3-21所示的规律。

各种合金元素在双层膜中分布的不同，与其扩散的难易有关，这必然就会引起各种使合金元素在膜中具有不同的浓度分布，引起某些元素在膜中某部位富集。

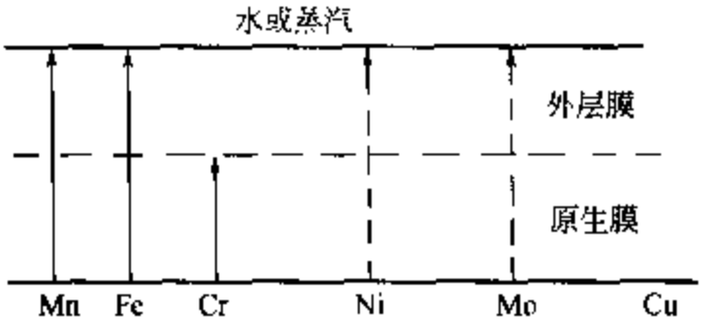


图3-21 钢铁在过热蒸汽中形成二层膜的示意图

例如，对于上述两种钢材，合金元素在膜中的各部位的浓度是不同的，其变化情况如图3-22和图3-23所示。

合金元素在膜层中的富集，对金属耐蚀性的影响很大。例如：在碳钢中添加铜，会大大提高碳钢耐大气腐蚀的能力，其机理就与

铜在氧化物中的富集有关。如合金中铜的平均含量为 0.38%，而在靠近金属表面的氧化物中，铜含量的浓度可达 0.8%。碳钢中加入铬可提高其抗氧化的能力，其机理也与铬在膜中富集有关，如某低合金钢平均含铬 0.54%，在氧化层中浓度可达 1.3%。

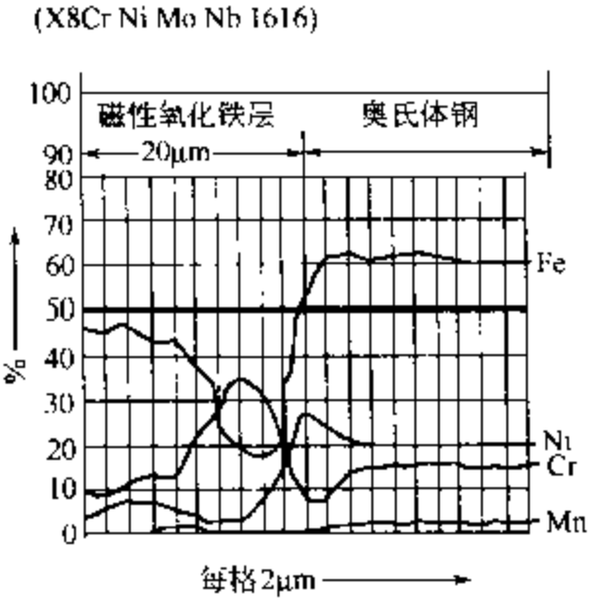


图 3-22　X8CrNiMoNb1616 中合金元素在膜中的分布

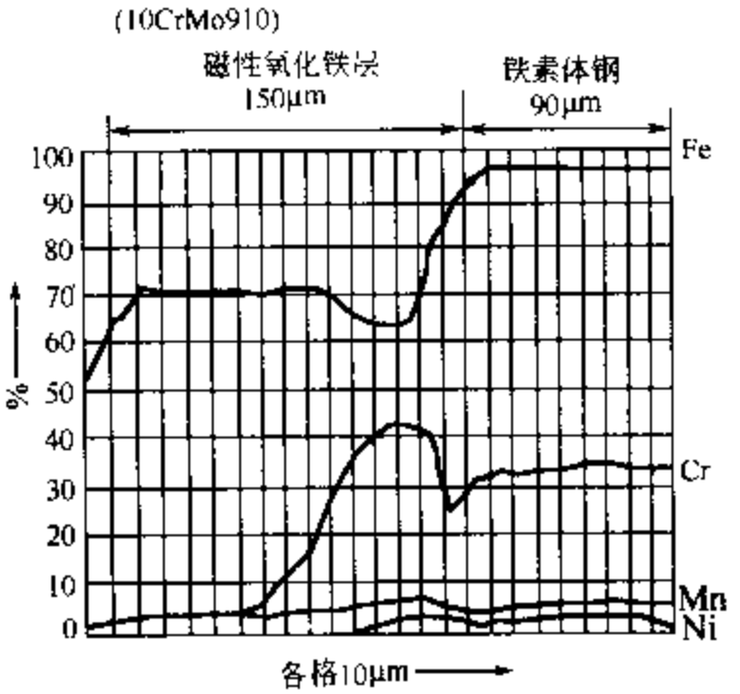


图 3-23　10CrMo910 中合金元素在膜中的分布

对于铜合金，也具有同样的情况。加入合金元素会明显地改变膜的组成，还能改变合金的组织，使 α-黄铜转变为 $\alpha+\beta$ 相黄铜。

上述情况说明，可通过添加合金元素来提高合金的耐蚀性。在发析腐蚀事故时，也应研究杂质对膜质量的影响。

169. 局部腐蚀是怎样发生的?

局部腐蚀能在较短时间内引起设备的腐蚀泄漏。因此，其危害性往往比均匀腐蚀要大得多。一般引起局部泄漏腐蚀的原因较多，这里只介绍由于浓差电池所引起的。

由于沉积物或缝隙造成的浓差电池的情况如下。

浓差电池有多种，主要的有氧的浓差电池和金属离子的浓差电池两种。

试验证明，X13 钢在不同含氧量的海水中的电位如表 3-13。

因此，在沉积物下或缝隙中，氧很容易被消耗掉，该部位与氧容易扩散到达的暴露部位之间，就形成了较大的电位差，使沉积物或缝隙下的金属由于缺氧而成为阳极，引起腐蚀。

表 3-13　X13 钢在不同含氧量的海水中的电位

含氧量/(mg/L)	pH 值	起始电位差 M_r/mV
9	8.2	0
1.0	8.2	85
0.2	8.2	130
0.08	8.2	530

值得注意的是，对于铜金属则情况相反。遭受腐蚀的部位不在沉积物下，而是在沉积物的边缘。研究发现，这是由于铜离子的浓差电池所造成的。试验证明，当无沉积物部位的铜离子浓度为 0.0001mol/L，而在沉积物下的铜离子浓度为 1mol/L 时，二者之间的电位差可达 130mV，在铜离子浓度低的部位为阳极，铜离子浓度高的部位为阴极，以致在沉积物的边缘外产生腐蚀。

通常，在电动序前面的（即较为活泼的）金属，例如铁，对氧浓差电池的加速腐蚀作用较为敏感。而在电动序后面的（即较为贵重的）金属离于浓差电池较为敏感。有一些合金，例如铁与铬组成的不锈钢，由于钝化膜的存在，使合金的电位远较组成合金的各组分单独的电位为正，特别不受氧浓差电池作用的影响。

当水中存在中性盐时，金属由于浓差电池引起的局部腐蚀往往

发展得相当快，研究发现，这是由于产生了一种“自催化”反应的结果。具体的反应模型如图 3-24 所示。

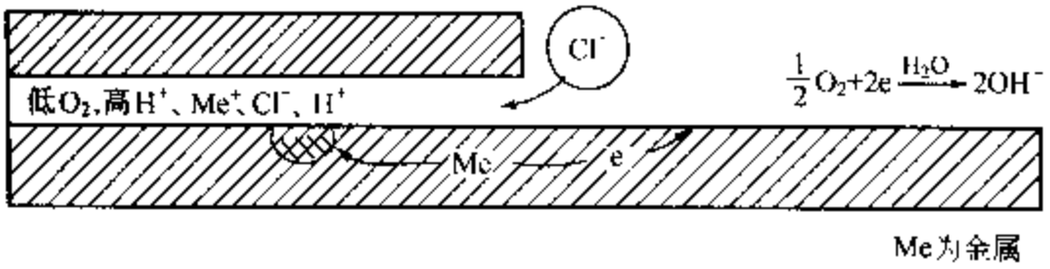


图 3-24　自催化反应模型

开始时整个金属表面（包括隙缝内）均发生金属阳极溶解与阴极的氧去极化过程。经过一段时间后，隙缝中氧耗尽；但因为这一表面(缝内)很小，阴极反应速度的下降可忽略。结果，缝内外的腐蚀仍以原速度继续进行。由于缝内阴极生成的氢氧化物的反应停止下来，为了保持电中性，游动的负离子便向隙缝内扩散来维持电中性（例如氯离子），结果金属氯化物水解生成不溶性的氢氧化物和游离酸。这就引起了 pH 值的降低而加速了沉积物下或缝隙间的腐蚀。

缝隙中 pH 值的降低程度与不同的金属种类有关。几种金属的结果如下：

$Fe^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + 2H^+$　1mol/L 金属离子水解后 pH 值为 6.64

$Fe^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + 3H^+$　pH 值为 1.61

$Cr^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons Cr(OH)_3 + 3H^+$　pH 值为 1.60

$Al^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3 + 3H^+$　pH 值为 3.22

这说明缝隙中 pH 值的降低程度与金属材料的种类有关。

蚀坑中氯离子浓度的增加和 pH 值的下降，破坏了缝中的老化状态，增大了介质的腐蚀性，结果大大加速了蚀坑的腐蚀速度。

在实际的腐蚀事例中看到，在金属表面上一旦发生了腐蚀，由于蚀坑上覆盖了疏松的腐蚀产物，蚀坑下的局部腐蚀便会加剧。例如锅炉省煤器管的腐蚀，当表面有了一层较厚的 Fe_2O_3 腐蚀产物

后，产物下便会出现明显坑蚀。而且蚀坑的严重程度又与水中的中性盐含量有关。这就是由于上述过程影响的缘故。

170. 机械因素对金属保护膜的质量有什么影响？

机械应力的存在会影响到金属的腐蚀，这是由于机械应力给予了金属以附加能量，从而降低了金属的热力稳定性。更重要的是，机械应力会破坏钝化膜的完整性，从而引起金属的应力腐蚀。

金属产生应力腐蚀至少得具备下述几个条件：金属必须是具备产生应力腐蚀的可能性；金属必须受到了过应力；以及在介质中，又存在可能引起此金属应力腐蚀的敏感成分等条件。

研究表明，纯金属一般不会产生应力腐蚀，但当金属含有杂质或其他元素时，情况就不同。如对于铜，只要纯度为 99.999%，含有微量的杂质，就会在氨溶液中引起晶间腐蚀。说明晶界上存在着杂质。因此，合金均有发生应力腐蚀的可能性。当然，金属所含的元素不同，结构的差异，产生应力腐蚀的难易程度差别就很大，这里存在着复杂的关系。

各种材料，在一定介质中，当应力强度系数大于某一确定的临界值，才会发生较明显的裂纹扩展，这个临界值称为应力裂纹腐蚀临界应力强度系数，以符号 K_{ISCC}表示。此值可通过实验确定。方法为，将一有预裂纹的样品，放在给定的溶液中（或特定的腐蚀环境中），对样品进行弯曲，施加应力，并且阶段性地一步步提高应力。每提高一步应力，就用一定的测量系统，测定其是否发生了应力腐蚀，如此进行，一直到发现有应力腐蚀时为止。要通过实验确定一 K 值。在此 K 值，经过 100h 也测不出应力腐蚀，然后把应力提高 10%（也就是到 1.1K），这时就出现应力腐蚀破裂，而且出现的时间少于 100h，这时，将 K 值乘上 1.05，即为 K_{ISCC}值。$K_{ISCC}=1.05K$。

一种金属，在含有不同成分的溶液中存在不同的 K_{ISCC}值。这说明，各种金属都有其产生应力腐蚀的敏感成分。例如，对于碳钢、低碳钢，易于引起应力腐蚀破裂的介质主要有 NaOH、硝酸盐水溶液、NH_3 液、H_2S 水溶液、碳酸盐和重碳酸盐溶液、海水、

$FeCl_3$ 水溶液等。对于铜合金，则有 NH_3 蒸气或 NH_3 水溶液、湿 H_2S、$FeCl_3$ 及含氮的有机化合物等。各种特定介质并不是在所有浓度下都能有很大的影响，有的含量极低就有很大影响。如 304 不锈钢，只要有微量的 Cl^- 存在，就能引起应力腐蚀。各种金属各有其特定的规律。

为什么各种金属，只有在介质中含有特定的成分时才会引起应力腐蚀？这有多种的解释。但一般认为，这是由于金属在受到过应力时，应力集中或裂纹尖端处的电位和其他部位的电位不同，前者的电位较负成为阳极，后者较正为阴极。而特定的敏感成分，必定是对阳极部位金属能产生加速溶解的成分。例如低碳钢在浓 NaOH 和浓 NH_3NO_3 中，在一定的电位条件下，就会引起裂纹的加速溶解（如图 3-25）。因此，低碳钢在浓 NaOH 和浓 NH_4NO_3 中会引起腐蚀。但 NO_3^- 在某一浓度范围又能抑止低碳钢的苛性脆性。

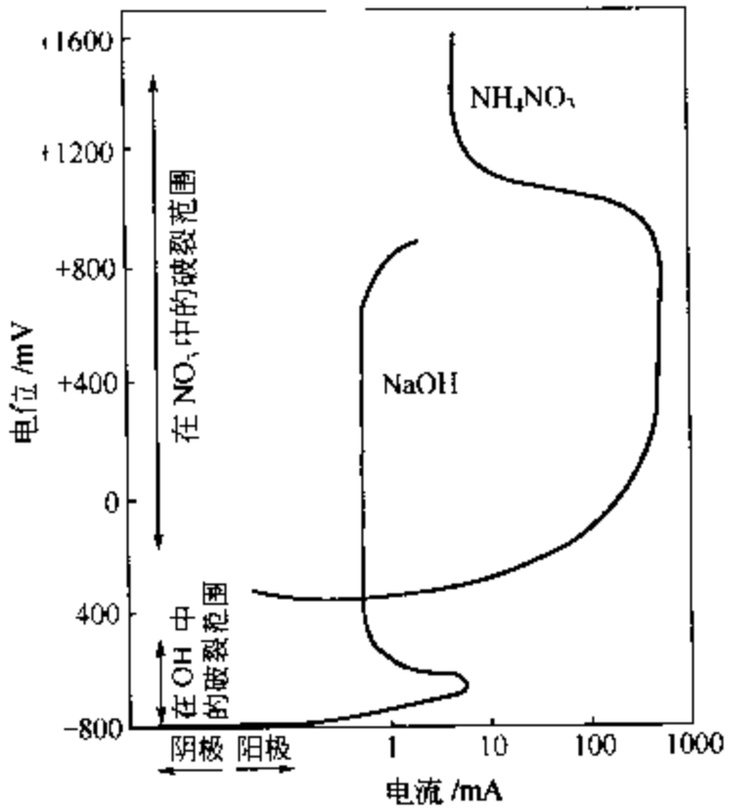


图 3-25　低碳钢在 NaOH 和 NH_4NO_3 中在一定电位条件下引起裂纹加速溶解的电位图

要防止金属产生应力腐蚀，应使其所受的拉应力小于 K_{ISCC}

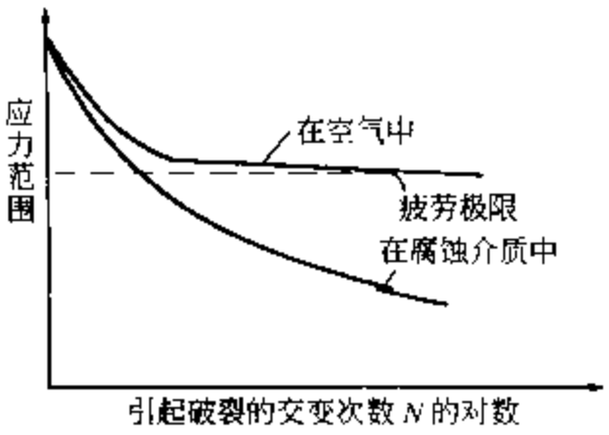


图 3-26　腐蚀疲劳与应力的关系曲线

值，并使其介质不含敏感成分，或使其浓度达不到危险的程度。

上述应力腐蚀破裂，是指在静应力条件下产生的，当金属受到变应力的作用，情况就有所不同，如图 3-26 所示。

从图 3-26 可见，腐蚀疲劳与应力大小、交变应力的交变次数及腐蚀介质条件有关。

171．水、汽中气体和盐类有哪些富集作用？

发电厂中的水和蒸汽，由于不断地发生蒸发和凝结过程，所含的盐类和气体就有可能在有些部位产生富集。

盐类和气体的富集作用一般在下述情况时发生。

① 水、汽中的挥发性物质和不凝结气体，在水和蒸汽中产生液-汽相分配时，一些分配系数较大的物质，会在液面处富集达到较大浓度。例如氨气，试验求得的分配系数为 7～10，当锅炉进入凝汽器的蒸汽含量为 1mg/L 时，为了使凝结水中也溶有 1mg/L 的氨，以便达到氨的出、入口平衡，就必须在其液面上的蒸汽含氨量浓缩达到7～10mg/L 才行。值得注意，当凝结水层的湿度低于饱和温度，也就是出现过冷却度时，氨的溶解就大量增加。这是因为，氨在水中的溶解决定于水面上的分压。在凝汽器的密闭容器中，总的压力为蒸汽、氨气和其他不凝气体分压之和，即 $P = P_D + P_A + P_N + P_O^*$。其中，$^* P$ = 总压力，P_N = 氮气分压力，P_D = 蒸汽分压力，P_O = 氧气分压力，P_A = 氨分压力。若将 P_N 和 P_O 忽略不计，则 $P = P_D + P_A$。若液层发生过冷却，与液层温度对应的饱和压力为 P_W，则该液层表面上的氨的分压为 $P_A = P - P_W$。过冷却度越小，氨的分压越大。计算说明，过冷却度 1℃，在某种条件下，液膜中的氨浓度可超过 1000mg/L。这就是为什么在凝汽器铜管和隔板的缝隙中容易发生氨的腐蚀的缘故。此外，在

某些存在着蒸发、凝结的回流过程的部位，液膜中的氨浓度，也能达到很高的浓度。例如，含氨的蒸汽被抽出经过空气冷却区时，由于该处存在一定的过冷度，氨气就会大量溶于过冷的液膜中。由于热的排汽不断地被抽出，过冷的液膜在流动的过程中又被重新加热蒸发。如此反复，空冷区处的液膜氨浓度，可达几百到几千毫克/升，引起了氨的富集。

② 水、汽中的一些盐类，在蒸发冷却过程中也可能由于溶剂的蒸发减少，或盐类溶解度的变化而造成盐类的富集。例如盐类在产生蒸汽泡的受热面上的液膜中的浓缩，盐类在蒸汽通流部位的沉积，盐类在漏泄孔处的析出以及盐类在沉积物下的析出等，均是上述过程所引起的盐类浓缩。

上述的富集作用对金属在水、汽中的腐蚀影响较大。它使原来浓度较低，不至于会引起金属腐蚀的气体和盐类，达到了能引起腐蚀的浓度。

172. 水、汽系统中 CO_2 腐蚀的机理是什么？有什么特征？发生在什么部位？

CO_2 腐蚀的机理是：水中有游离的 CO_2，在水中呈酸性反应。

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

有氢的去极化反应，阴极：$2H^+ + 2e \longrightarrow H_2$，阳极：$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e$。腐蚀的特征为均匀腐蚀，多数发生于凝结水系统和疏水系统。

173. 用什么办法减少给水系统金属的腐蚀？

除去给水中的溶解氧，提高给水的 pH 值，在给水中加入氨或联氨等化学药品，加药点设在除氧器和凝结水处理的出口，加氨量应小于 0.8mg/L。

减少给水中铜、铁含量的主要措施是：

① 进行给水的挥发性碱处理，如加入氨或有机氨，提高水汽的 pH 值。为了防止给水对金属的侵蚀性，除了消除其含氧量外，还必须调节水的 pH 值。因为随着水的 pH 值增大，钢铁的腐蚀明显减少。图 3-27 是高温水静态试验结果，它表明把水的 pH 值从 8

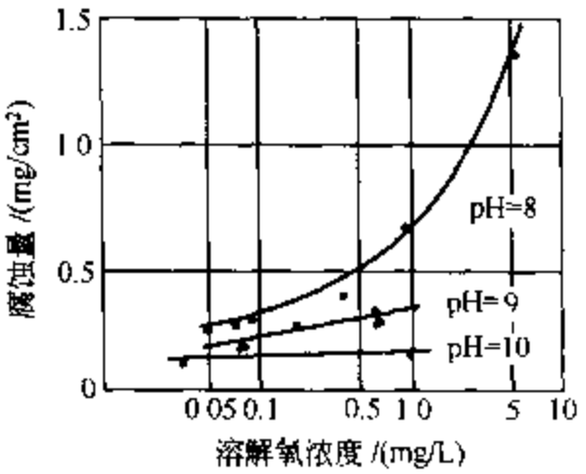


图 3-27 pH 值对钢材受溶解氧腐蚀的影响

提高到 10，对减少钢铁腐蚀有明显的效果。所以若单从减缓钢材腐蚀来考虑，应使给水的 pH 值高于 9 为好。但是热力系统中的低压加热器及其疏水冷却器、凝汽器都使用了铜合金材料，因此还必须考虑水的 pH 值对水中铜的腐蚀影响。图 3-28 是常温下铜的腐蚀结果。从图 3-28 可看出，水的 pH 值在 9 以上时，铜的腐蚀随 pH 值增大而明显增大。从铁、铜等不同材质金属的防蚀效果全面考虑，目前对热力系统水质调节处理时，一般把给水的 pH 值调节在 8.5～9.2 范围内。调节给水 pH 值的方法是在给水中加氨或联氨。

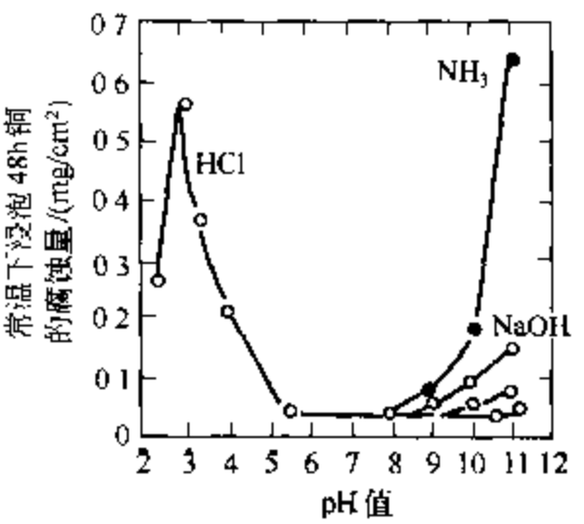


图 3-28 铜的腐蚀与水的 pH 值的关系

用氨来调节给水的 pH 值是目前许多电厂常采用的措施，运行经验证明，这对于防止铁和铜腐蚀的效果是显著的。正确进行氨处理后，由于热力系统中铁和铜的腐蚀减轻，不仅会减缓各种热力设备的腐蚀损伤，而且更重要的是由于热力系统中各种水汽的含铁和含铜量的降低，有利于消除锅炉内部形成水垢和水渣。

a. 含铁量降低　加氨处理后，对于给水、蒸汽和疏水的含铁量，降低得比较显著。例如有许多电厂给水的含铁量，在加氨前常常达 100μg/L 左右，加氨后均降低到 40μg/L 以下；疏水的含铁量，在加氨前有高达 1000～2000μg/L 的，加氨后可降至 100μg/L 以下。由于凝结水在加氨前的含铁量不大，故加氨后降低的量也不

显著，但如果在加氨前的含铁量较大，那么加氨后的含铁量也会显著降低。例如有一个电厂在加氨前的凝结水含铁量约为 80μg/L，加氨后降至 30μg/L。

b. 含铜量降低　在正常情况下，加氨可以减轻 CO_2 对铜的腐蚀。所以，对于凝结水和各种疏水来说，加氨后的含铜量会比加氨前降低。例如一电厂的凝结水含铜量，经加氨处理后由 10～15μg/L 降至 4～5μg/L；加热器疏水含铜量，经加氨处理后由 40～50μg/L 下降至 2～5μg/L。

如果在进行氨处理时，某处有空气漏入，或是加氨量过大，就会出现某一部分疏水的含铜量比加氨前增大的现象。此时，应研究是什么原因引起了铜的腐蚀，并加以消除。

c. 设备的腐蚀损伤减缓　例如某电厂的加热器铜管，在加氨处理前，运行 8～12 个月就出现了问题。经加氨处理后，减缓了加热器、给水泵、空气抽气器、疏水管道等的腐蚀损伤，并有显著的作用。

② 做好给水系统、加热器以及锅炉等设备的停用保护。

③ 对化学净水的管路系统进行内壁的涂层保护。

④ 做好设备投运阶段的管道冲洗工作。

⑤ 加强疏水和回水的控制，对含铜铁高的水应进行过滤处理后再回收。

⑥ 国外介绍，在采用纯水的条件下，可用加过氧化氢的处理方法，使低压加热器等管道内壁形成保护膜，对于锅炉的金属表面则应在酸洗后，进行钝化造膜。

除了减少给水中的铜、铁含量以外，防止凝汽器的泄漏也是极为重要的一环。因为能引起酸腐蚀的氯化镁及对保护膜有损害的盐类，大多是由凝汽器的泄漏带入的。因此，应采取措施防止铜管的腐蚀与胀口不严，使凝汽器的泄漏率降低到 1%～5% 以下。

炉水成分的调整也是防止水冷壁管发生碱腐蚀与酸腐蚀的有效措施。炉水中的磷酸三钠，在锅炉的运行条件下，会水解形成磷酸氢二钠与氢氧化钠，而磷酸氢二钠在炉水浓缩的条件

下会沉淀下来，而在炉水中留下游离的氢氧化钠，从而有可能会引起碱的腐蚀。为此，研究了一种低磷酸盐含量的协调磷酸盐处理的方法，维持炉水中 Na^+ 和 PO_4^{3-} 的比例低于 2.75，认为可防止氢氧化钠的出现。另外，对于较高压力的锅炉，只能采用中和胺和联氨来调节给水和炉水 pH 值的挥发性处理，而不用磷酸盐处理。

174. 产生苛性脆化的条件是什么？如何防止发生苛性脆化？

产生苛性脆化的条件，炉水具有侵蚀性，炉水有浓缩的机会，同时又有应力这三个条件共存。[NaOH]/含盐量＞0.2；应力产生于振动和周期性摆动；温度和压力的改变。

防止发生苛性脆化的办法：

① 用焊接代替铆接和胀接；

② 加 $NaNO_3$ 处理使[$NaNO_3$]/[NaOH]＝0.35～0.40，降低炉水碱度使[NaOH]/含盐量＜0.2。

175. 什么是缝隙腐蚀？机理是什么？影响因素是什么？

金属在介质中，在有缝隙的地方或被其他物覆盖的表面上发生较为严重的局部腐蚀，这种腐蚀称为缝隙腐蚀，有时也称沉积腐蚀或垫衬腐蚀。

缝隙腐蚀的机理：过去一直认为是由于缝隙中的金属离子浓度或溶氧浓度和缝隙周围的浓度存在差异引起的浓差腐蚀电池。但近代研究指出，虽然缝隙腐蚀时确实存在这种浓差，但不是主要原因，其主要原因是由于自催化过程。

当把金属(Me)的铆合板浸在 pH 值为 7 的充气海水中，金属 Me 氧化为金属离子 Me^{n+}，溶氧还原成 OH^-，其反应为：

$$Me \longrightarrow Me^{n+} + ne$$

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

开始时这些反应在整个表面上均匀进行，包括缝隙内部。金属离子化时放出的电子立即消耗在溶氧的还原作用上，金属与溶液都保持电荷平衡，没有过剩的正电荷或负电荷，所产生的 OH^- 和 Me^{n+} 是等物质量的。经过较短时间后，由于缝隙中溶液的对流受

到了限制，作用掉的氧得不到补充，溶氧的还原反应也就停止了。又因缝隙中的金属面积和缝隙外的金属面积相比较，一般是非常小的，所以不会引起总的腐蚀行为的变化，总的氧化还原速度几乎保持不变，缝隙内外金属腐蚀速度仍保持相等。但当缝隙内氧耗尽时，氧的还原反应不再发生，金属的溶解反应仍在继续进行，这样溶液中就会出现过剩的带正电荷的 Me^{n+}，缝隙外溶液中的阴离子迁移入内保持溶液的电中性。

例如金属在充气海水中，主要是 Cl^- 的迁移，其他阴离子也会发生迁移，但由于浓度较 Cl^- 低，因此不起作用。缝隙中的金属氯化物发生水解，生成不溶性的金属氢氧化物和游离酸：

$$MeCl_n + nH_2O \longrightarrow Mn(OH)_n\downarrow + nHCl$$

其中 H^+ 和 Cl^- 在溶液中呈离子态。这两种离子对多数金属和合金的溶解起加速作用，也使金属 Me 的溶解速度加快，同时使 Cl^- 离子的迁移增加，结果形成了自催化过程。缝隙中溶液的 pH 值降至 2～3。氯离子浓度比缝隙外溶液中的氯离子浓度高出 3～10 倍。缝隙中金属腐蚀加速，造成缝隙邻近金属表面氧的还原加速，从而使这部分金属受到阴极保护。所以缝隙腐蚀只在被遮蔽的表面上发生，其余的表面不受腐蚀或腐蚀很轻。

影响缝隙腐蚀的因素是：

① 覆盖物。缝隙腐蚀的必要条件是有缝隙存在，并有造成积滞溶液的条件，都能造成缝隙腐蚀。不锈钢特别敏感，曾有人把 1Cr18Ni9Ti 不锈钢用一胶带捆扎后放在海水中，缝隙腐蚀在捆扎处发生并发展，最终不锈钢板被蚀断。钛和钛合金在中性溶液中有较高的稳定性，但在生长藻类的海水中则不然。经过两年后缝隙腐蚀的深度可达 0.1mm。

② 缝隙宽度。缝隙腐蚀一般出现在宽度为几十微米或更窄的缝隙处，很少出现在 3cm 宽的沟槽处。

③ 金属表面有耐蚀性的氧化膜或钝化膜的金属与合金对这种腐蚀较敏感。

④ 与介质的性质有关，有氯离子时，易发生缝隙腐蚀。

176. 什么是点蚀？机理是什么？有何影响因素？

点蚀又称为小孔腐蚀，是一种局部腐蚀的形态。蚀点从金属表面发生后，向纵深发展的速度大于或等于横向发展的速度。腐蚀的结果是在金属上形成蚀点或小孔，而大部分金属则未受腐蚀或仅有轻微的腐蚀。这种腐蚀的形态称为点蚀或小孔腐蚀。

点蚀的机理是，由于金属损伤出现错位或其他缺陷，或由于溶液的组成发生了某种变化，在某一特殊点金属的溶解速度加快，面使 Cl^- 迁移至此，保持溶液的电中性，Cl^- 又促进金属进一步溶解。蚀点内金属氯化物的水解又使蚀点内出现高浓度的 H^+。高浓度的 H^+ 和 Cl^- 又促进了金属的溶解，整个腐蚀过程随时间而加快，这就是点蚀的自催化过程。蚀点内的溶液相当浓，其中的溶解氧可设想为零，因此氧的还原反应在蚀点邻近的金属表面上发生，也可以说点蚀使邻近的金属得到了保护，腐蚀只在蚀点内进行。

一般阴极产物 OH^- 和阳极腐蚀产物金属离子（如 Fe^{2+}）相互作用生成氢氧化亚铁，它又进一步被溶液中的溶氧氧化成 $Fe(OH)_3$、Fe_3O_4 和 Fe_2O_3，覆盖在蚀点上面，呈半球形硬壳。

上述机理说明了蚀点向重力方向发展为腐蚀自催化过程提供了条件，即有一个保持并发展浓溶液和蚀点活性的滞留液点。如 Cr18Ni12Mo2Ti 不锈钢蚀点内 Cl^- 可高达 6～12mol/L，pH 值接近于零。

影响产生点蚀的因素：

① 具有自钝化特性的金属或合金对点蚀的敏感性较高。普通钢比不锈钢抗点蚀性好。不锈钢中的合金成分对抗点蚀性有较大的影响。表 3-14 为各种元素对不锈钢抗点蚀性的影响。

表 3-14　各种元素对不锈钢抗点蚀性的影响

元　素	对抗点蚀性的影响
铬	增加
镍	增加
钒	增加
钼	增加

续表

元　素	对抗点蚀性的影响
硅	降低，但与钼同存时则增加
钛和铌	在 $FeCl_3$ 溶液中降低，其他介质中无影响
硫化硒	降低
碳	降低，特别在敏感条件下
氮	增加

其他金属可从它们的击穿电位 φ_b，即点蚀电位估计它们抗点蚀的大小。电位越低，抗蚀性越差。表 3-15 列出了一些金属的 φ_b。

表 3-15　一些金属的击穿电位(φ_b)(20℃，0.1mol/L NaCl)

金　属	φ_b/V	金　属	φ_b/V
Al	0.45	Ni	0.28
Fe	0.23(0.01mol/L NaCl)	Zr	0.46
18－8	0.26	Cr	1.0

② 介质因素。通常金属的点蚀发生在含 Cl^-、Br 的介质中，F 不引起点蚀，但它使钝态金属或合金表面的均匀溶解速度加快。介质中的 H_2O_2、O_2 和其他氧化剂是点蚀的必要条件，它们是阴极去极化剂。介质中有 Fe^{3+}、Cu^{2+} 时，它们作为氧化剂可以起还原作用，因而促进点蚀。介质中存在的某些含氧阴离子，如 OH^-、$C_2O_4^{2-}$、NO_3^- 和 SO_4^{2-} 对点蚀有一定的抑止作用。随着 SO_4^{2-} 浓度增加，钢的点蚀倾向减少。当 SO_4^{2-}/Cl^- 达到一定比值时，钢往往就不发生点蚀。含氧阴离子对钢点蚀抑止作用的顺序为：$OH^- > NO_3^- > SO_4^{2-}$，它们在金属表面替代了 Cl^-，因此阻碍了点蚀的发展。随着介质浓度增加，温度升高，金属的击穿电位 φ_b 降低，点蚀加速。随介质的流速加大对点蚀起减缓作用，这是由于有较多的溶氧输送到金属表面，有利于形成钝化膜，并可减少固形物在金属表面的沉积。

177. 什么叫应力腐蚀破裂？应力腐蚀的机理是什么？

金属和合金在腐蚀与拉应力的同时作用下产生破裂，称为应力

腐蚀破裂。它只发生在一些特定的“材料—环境”体系中。常见的应力腐蚀破裂体系见表 3-16。

表 3-16　应力腐蚀破裂体系

合　金　材　料	环　　境
铜基合金	氨 + 氧 + 水 胺 + 氧 + 水 硝酸烟雾 蒸　　汽
碳钢与低合金钢	硝酸盐溶液 氢氧化钠溶液 碳酸盐溶液
高强度低合金钢	纯　　水
奥氏体不锈钢	无机和有机的氯化物 氢氧化钠溶液 含氧高温高压纯水

应力腐蚀的机理如下。

裂缝发生和发展分为三个阶段：

① 金属表面生成钝化膜或保护膜；

② 膜局部破裂，形成蚀孔或裂缝源；

③ 裂缝向纵深发展。

前两个阶段都是在一个对流不畅通的闭塞的微小区域内进行的。称闭塞电池腐蚀的第三阶段，裂纹向纵深发展。有两种主要的解释方法。

其一为活性通路——电化学理论。认为合金中预先存在应力腐蚀过程中产生了一条连续的、狭长的活性通路，在拉应力的作用下，活性通路前端的膜反复地、间歇地破裂。这是由于形成了活性通路或阳极，其两侧成为阴极，在活性通路处产生了阳极溶解的电化学腐蚀。裂缝沿活性通路向纵深发展。

其二为氢脆理论。在裂缝尖端膜局部破裂处，钢和水的腐蚀反应产生氢，氢可扩散到尖端金属内部引起脆化。在拉应力作用下发生脆性断裂，裂缝在腐蚀和脆断的反复作用下迅速扩展。

裂缝为穿晶和沿晶破裂。

178. 应力腐蚀破裂的特征是什么？防止措施是什么？

应力腐蚀的特征是：金属发生了裂纹或破口。金属的腐蚀损耗较少，金属的伸长也很少，破口很钝，呈块状分离开，在爆破口的边缘处有时有许多细裂纹，成为混合型裂纹。裂纹大多是从介质接触表面向基体的发展，并形成连续的裂纹。裂纹可以是沿晶界的，也可以是穿晶的。由具体金属—环境系统而定。碳钢、铜合金、镍基合金、铅合金多半是晶间裂纹；奥氏体不锈钢是穿晶裂纹。发现在裂纹的周围附有炉水中固体盐类，在裂纹内还有灰黑色的腐蚀产物。

防止应力腐蚀的措施是：

① 合理地进行锅炉的设计和施工。在设计时要充分考虑到设备部件受热膨胀后所产生的应力影响，施工时要尽量避免不合理的胀接和焊接操作，炉管不宜胀接。

② 严格执行锅炉的运行规程，避免在启停及运行中产生过大的温度变化偏差。

③ 将水中应力腐蚀敏感离子的含量控制在允许浓度之下。对奥氏体不锈钢，不允许使用含有氯离子的水及含有氯离子的其他介质。为防止碳钢的碱脆，要求锅炉水中不含游离的氢氧化钠，可采用锅炉水的协调 pH 值—磷酸盐处理，清除炉水和炉管液膜中的游离氢氧化钠。

179. 应力腐蚀破裂与纯力学平面应变有什么区别？

应力腐蚀破坏的金相模型上与纯力学平面应力（脆性破坏）是有区别的。应力腐蚀断裂面周围有裂纹分支存在。在断裂图像上，可观察到海滩条纹、羽毛状、扇子形和冰糖状等等特征。

锅炉金属产生应力腐蚀破裂时，常发现裂纹周围附有炉水中的固体盐类，在裂纹内还有灰黑色的腐蚀产物。

180. 什么是应力疲劳极限？

样品在干空气中，受到交变应力的作用。当交变达到一定的次数后，样品便发生断裂。当应力范围低于某一数值，样品在交变应

力作用下，就不会发生严重的变化。此数值称为疲劳极限。在腐蚀介质中，绝对的疲劳极限就不存在，交变应力持续了一个阶段时间后，即使在较低的应力范围内也会发生破坏。

181. 腐蚀疲劳的特征和机理是什么？有何防止措施？

腐蚀疲劳的特征是：金属产生了裂纹或破裂，裂纹大多是在表面上的一些点蚀处延伸或在氧化膜破裂处向下发展。裂纹一般较粗，有时有许多平行的裂纹，破口呈钝边，从破口裂面处有时可看到贝壳状波纹，裂纹以穿晶为主。

腐蚀疲劳的机理是：由交变应力和腐蚀的共同作用引起金属的腐蚀裂纹。

防止措施：

① 降低锅炉启停过程中的应力幅值；

② 消除设备缺陷，改进锅炉燃烧工况，防止金属温度发生强烈的波动；

③ 做好锅炉停用保护工作，防止金属表面产生点蚀；

④ 合理进行设计和施工，消除金属局部过应力及减少产生交变应力的条件；

⑤ 对已发生过腐蚀疲劳破裂事故的锅炉，应对处在同样条件下的管样进行普查，及时更换有问题的管段。

182. 什么是晶间腐蚀？其机理是什么？有何影响因素？

在金属晶界上或其邻近区发生剧烈腐蚀，而晶粒的腐蚀则相对很小，这种腐蚀称为晶间腐蚀。使合金的强度和塑性下降或晶粒脱落，金属破裂，设备过早损坏。面这种腐蚀不易检查，会突然发生，造成较大的危害。对各种不锈钢(Fe-Cr、Fe-Ni-Cr、Fe-Mn-Ni-Cr等)、镍基合金(Ni-Mo、Ni-Cr-Mo)以及铝基合金(Al-Cu、Al-Mg-Si)等，都会发生晶间腐蚀。

腐蚀机理：根据贫铬理论，对不锈钢来说，在回火时晶界析出不易腐蚀的富铬区和邻近易腐蚀的贫铬区。富铬区有铬的碳化物、铬的碳氮化合物、铬的铁素体等，最常见的与晶间腐蚀有关的碳化铬。

在510～788℃的温度范围内，碳与铬形成$Cr_{23}C_6$的化合物从固溶体中沉淀出来。这样，铬从固溶体中分离，造成晶界邻近金属的贫铬区。固溶体中几乎所有的碳都生成了碳化物，而铬则只有晶界邻近的铬生成了碳化物，致使该区含铬量下降至12%，甚至为零。使贫铬区的耐蚀性大大降低。在邻近区外的金属固溶体中铬的浓度没有变化。这样两种组成不同的金属相接触构成微电池，加上很不利的面积比，结果造成了贫铬区的晶间腐蚀。

影响因素有以下两个。

（1）热处理的影响

钢的晶界腐蚀倾向与回火温度和时间有关。图3-29所示即为钢的C形曲线，AB线为不同温度时出现晶间腐蚀倾向所需最短时间，$A'B'$线为不同温度时消除晶间腐蚀倾向所需最短时间。AB和$A'B'$中间区为晶界腐蚀出现区。

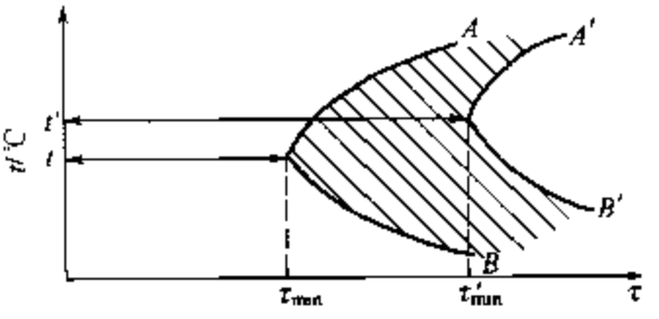


图3-29 钢晶界腐蚀倾向与回火温度和时间关系的C形曲线

τ_{min}—t℃时出现晶间腐蚀的最短时间；

τ'_{min}—t'℃时消除晶间腐蚀的最短时间

（2）金属或合金组成的影响

① 碳对不锈钢的晶间腐蚀有很大影响。当含碳量增加时，晶间腐蚀倾向增大。含碳量等于0.02%时，奥氏体钢一般不致出现晶间腐蚀，但含碳量<0.02%的钢退火温度<500℃保持时间过长之后，仍会有晶间腐蚀倾向。含碳量<0.009%时，在任何退火温度都不会出现晶间腐蚀。这个含碳量为低温回火时，碳在奥氏体钢中的溶解极限。为此，为了提高不锈钢对晶间腐蚀的稳定性，必须尽可能地降低含碳量。

② 铬可提高铬—镍钢对晶间腐蚀的稳定性。

③ 镍会缩短不锈钢出现晶间腐蚀的时间。

④ 钛、铌、钽经敏化温度时，$(Fe,Cr)_{23}C_6$不致在晶界上大量析出，在很大程度上可消除奥氏体不锈钢产生晶间腐蚀的倾向，钛

和铌的加入量一般控制在含碳量的5～10倍。为使钢达到最大的稳定度，还需进行900℃的稳定化处理，使碳与钛和铌形成钛、铌碳化物，于是$(Fe、Cr)_{23}C_6$就没有在晶间析出的可能。

⑤ 氮会促使晶界腐蚀。

⑥ 钼在铬镍不锈钢中加入2%～3%对晶间腐蚀无影响。

⑦ 锰在不锈钢中常用锰代镍，加入量达5%～14%，含Mn的不锈钢在危险温度区回火之后，仍有很大的晶间腐蚀倾向。

对不锈钢晶间腐蚀的控制方法：

① 采用高温固溶处理；

② 添加稳定化元素，如钛、铌或钽；

③ 降低含碳量。

第三节　蒸汽品质的恶化及危害

183．蒸汽中的杂质有何危害？

饱和蒸汽中往往带有少量的杂质，这些杂质主要是钠盐和硅化合物，还有给水中碳酸盐进锅炉后分解产生的CO_2和因给水调节pH值而加入的氨，以及锅炉金属腐蚀产生的H_2等气体。如果蒸汽中这些气体及盐类杂质过多，也会引起锅炉的金属腐蚀。如果蒸汽中钠盐及硅酸等杂质含量过多，就会引起过热器、汽轮机积盐，从而影响机组的安全、经济运行。

184．汽包炉蒸汽污染的原因有哪些？

蒸汽被污染的主要原因有两个：一是机械携带，二是溶解携带。机械携带就是汽包送出的饱和蒸汽中夹带着一些锅炉汽包中的水滴，这些水滴中又溶解了许多炉水中含有的钠盐和硅酸盐等杂质。这些杂质被带入蒸汽后，就污染了蒸汽。溶解携带是因为蒸汽有溶解某些物质的能力。一般来说，蒸汽的压力越高，蒸汽的溶解能力越强，特别是对硅酸具有较强的溶解能力。因此饱和蒸汽中已溶解了某些炉水中的杂质，这种饱和蒸汽因盐类溶解而携带炉水中的某些物质的现象，叫做蒸汽的溶解携带，同样也污染了蒸汽。

185. 有哪些因素影响汽包炉蒸汽带水？汽包内汽水分离装置和蒸汽清洗装置的主要作用是什么？

影响蒸汽带水的因素：

① 汽包水位波动，当水冷壁中水汽混合物进入汽包时，常有很大的动能撞击汽水分离装置。当水位高时，有一部分水滴飞溅被蒸汽带走，造成蒸汽带水。另外，当锅内运行压力和锅炉燃烧状况不稳定时，也会造成炉水的波动。这时，当蒸汽泡由水空间进入汽空间时，有些蒸汽泡的水膜破裂，并溅出一些大小不等的水滴随蒸汽进入汽空间造成蒸汽带水。

② 锅炉压力越高，蒸汽的密度越大，蒸汽和炉水的性质也越接近，所以汽流携带水滴的能力也越大。锅炉压力越高，炉水的表面张力也越低，就易形成小水滴。因此，锅炉压力越高，蒸汽带水量就越大。

③ 汽包内径越小，炉水液面的空间越小，蒸汽越易将水滴带走；汽包内径越大，汽包空间的高度越高，汽流携带一些较大的水滴就有可能在升高到一定高度后，因自身的重量又落下来，从而减少了蒸汽的带水量。

④ 锅炉运行中汽包水位过高，也会使蒸汽增加带水量。

⑤ 当炉水含盐量高时，在炉水与蒸汽分界面上形成泡沫层，从面造成汽空间减小，蒸汽带水量增加。当炉水中含有有机物、油脂、NaOH、Na_3PO_4 等杂质时，其含量越高，这种现象越严重。

汽包内汽水分离装置和蒸汽清洗装置的作用：

高参数锅炉的汽包，为了获得纯净的蒸汽，一般都装有汽水分离装置，以减少饱和蒸汽带水，降低蒸汽中的湿分。一般蒸汽经分离装置后，可使汽包出口蒸汽的湿分降低至0.01%～0.03%，最大不超过0.05%，从而降低了饱和蒸汽的机械携带量。蒸汽清洗装置是保证蒸汽纯度的一种有效装置，可减少蒸汽中的溶解携带量。

186. 饱和蒸汽溶解携带有什么特点？

饱和蒸汽对各种物质的溶解性能有两个特点：

① 有选择性　在锅炉压力一定的情况下，饱和蒸汽对各种物质的溶解能力有很大的差别，饱和蒸汽对硅酸的溶解能力最大，对NaOH和NaCl的溶解次之，而对Na_2SO_4、Na_3PO_4和Na_2SiO_3等钠盐的溶解能力最差。在蒸汽中溶解度减小的次序排列如下：

$$L_{KCl} > L_{NaCl} > L_{NaOH} > L_{CaCl_2} > L_{Na_2SO_4} > L_{CaSO_4}$$

② 与锅炉的压力有关。饱和蒸汽对各种物质的溶解携带，随锅炉压力增大而增大。因为，随着蒸汽压力提高，饱和蒸汽性能与炉水相近。所以，对许多物质也有较强的溶解能力。这也就是说，为了保证蒸汽质量，锅炉压力越高对蒸汽质量要求更加严格的原因。

187. 汽包炉炉水的pH值对蒸汽溶解携带SiO_2有何影响？

当炉水pH值高时，给水中溶解态和胶态的硅化合物进入炉内时，都呈溶解态。这些溶解态的硅化物一部分是硅酸盐，另一部分是硅酸。饱和蒸汽中溶解携带的硅化合物主要是硅酸。当饱和蒸汽变成过热蒸汽时，H_2SiO_3或$H_2Si_2O_5$等硅酸会脱水成为SiO_2。因此，在高压及以上的锅炉中，蒸汽所带的含硅量主要决定于饱和蒸汽对硅酸的溶解携带。

在炉水中，硅酸和硅酸盐之间处于水解平衡状态：

$$SiO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HSiO_3^- + OH^-$$

$$HSiO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2SiO_3 + OH$$

当提高炉水pH值时，因炉水中OH^-浓度增加，反应向左进行（生成硅酸盐），使炉水中硅酸含量减少。因此，随炉水pH值的上升，饱和蒸汽中硅酸的溶解携带量也减少，被带入过热器、汽轮机的硅含量也减少。反之pH值下降，炉水中硅酸含量增多，蒸汽中硅酸的溶解携带量增大。

188. 汽包炉过热器中盐类的沉积有何规律？

① 中、低压锅炉过热器中，沉积的盐类往往是Na_2SO_4、Na_3PO_4、Na_2CO_3和NaCl等。

② 在高压锅炉的过热器中，沉积的盐类往往是Na_2SO_4、

Na_3PO_4，而其他钠盐的含量很少。

③ 在超高压及以上的锅炉中，因过热蒸汽对杂质的溶解能力很大，饱和蒸汽中所携带的杂质大都可转入过热蒸汽中，所以这类锅炉的过热器中盐类沉积很少，而被带入汽轮机。

在各种压力汽包炉的过热器内，除了沉积盐类外，还可能沉积铁的氧化物。

189. 汽包炉过热蒸汽中的各类杂质在汽轮机中的沉积有何特点?

过热蒸汽中的杂质，一种是溶于蒸汽中的盐类，主要是硅酸和各种钠的化合物；另一种是固态微粒，主要是没有沉积下来的固态钠盐以及铁的氧化物。这些杂质进入汽轮机后，由于压力和温度下降，这些溶解的杂质以固态析出，并沉积在汽轮机的通流部分。

① 由于 Na_2SO_4、Na_3PO_4 和 Na_2SiO_3 在蒸汽中的溶解度小，所以首先析出并沉积于高压级。

② 由于 NaCl 和 NaOH 溶解度要大一些，所以沉积于中压级。

③ 因硅酸在蒸汽中的溶解度最大，当蒸汽压力降得很低时它才从蒸汽中析出，主要沉积在低压级，且质地坚硬。

④ 金属氧化物(铁、铜的氧化物)主要呈固态微粒，在汽轮机各级中都可能沉积。

⑤ 蒸汽中还有部分杂质随汽轮机的排汽带走。

第四章　炉内处理

第一节　炉内水处理

190. 何谓炉内水处理?

炉内加药处理是作为锅炉补给水、凝结水、生产返回水处理的补充。炉内水处理是向给水或炉内投加适当的药剂，与随给水带入锅炉内的结垢物质（主要是钙、镁盐类）发生化学、物理或物理化学作用，而生成细小松散的水渣、悬浮颗粒，呈分散状态，然后通过锅炉排污排出，或使其成为溶解状态存在于炉水中，不会沉积在锅炉管壁上，从而达到减轻或防止锅炉结垢的目的。这种水处理的过程是在炉内进行的，所以叫炉内水处理。

191. 炉内加药处理的方法有哪些?

炉内加药处理一般有以下几种处理方法：①纯碱处理法；②磷酸盐处理法；③全挥发性处理法；④中性水处理法（NWT）；⑤联合水处理法（CWT）；⑥聚合物处理法；⑦螯合剂处理法；⑧平衡磷酸盐处理法。

192. 炉内水处理常用药剂有哪些? 其作用如何? 适用什么范围?

锅炉常用炉内水处理药剂、作用和适用范围见表 4-1。中、高压锅炉常用炉内水处理药剂及作用见表 4-2。

表 4-1　锅炉常用炉内水处理药剂、作用和适用范围

药剂名称	作　　用	适用范围
烧碱(NaOH)	用于防锅炉结垢处理，与水中碳酸盐、镁盐反应，去除硬度 $Ca(HCO_3)_2 + 2NaOH \longrightarrow CaCO_3\downarrow + Na_2CO_3 + 2H_2O$ $MgSO_4 + 2NaOH \longrightarrow Mg(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$ 分散 $CaCO_3$ 微粒，阻止 $CaCO_3$ 吸附在金属表面而结垢	低压锅炉

续表

药剂名称	作　　用	适用范围
纯碱(Na_2CO_3)	用于防止水中 $CaSO_4$、$CaSiO_3$ 等在炉内结成硬垢 $CaSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3\downarrow + Na_2SO_4$ $CaSiO_3 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3\downarrow + Na_2SiO_3$ Na_2CO_3 可部分水解为 NaOH，起到防垢作用	1. 用于压力低于 1.3MPa、大于 0.2MPa 的锅炉 2. 火管、水管立式锅炉和卧式三回程快装锅炉 3. 负硬度 >1mmol/L，总硬度 < 3.5mmol/L 的天然水
Na_3PO_4	用于增加炉内泥渣的流动性，使之生成磷酸钙高度分散的胶体物质，阻止生成水垢，去除钙、镁垢，并对老水垢有松散作用；还可以生成磷酸铁的保护膜，防止氧腐蚀	一般中、高压炉均可采用，中、高压锅炉采用低磷酸盐处理和协调磷酸盐处理，超高压锅炉均可采用上述两种处理方法，但应防止发生盐类暂时消失现象
栲胶	可在炉内金属表面生成单宁酸铁的电中性绝缘层，阻止水垢粘附在金属表面，阻止晶体长大，并减少氧的腐蚀	当给水总硬度大于 4mmol/L，可适当增大栲胶用量，给水中有机物含量高，可减少栲胶用量
聚合物处理	这些阻垢消垢剂主要有 ATMP、EDTMP、HEDP、PAA、聚马来酸等，用于炉内处理的消垢阻垢作用	中、低压机组
螯合剂处理	常用的螯合剂有 EDTA、氨基三乙酸(NTA)，防止铁垢在炉内的沉积	燃油中压炉或给水品质较好，给水中无钙、镁离子的高压炉
$NH_4OHN_2H_4$	全挥发性处理：可以减少热力系统金属材料的腐蚀，减少给水中携带腐蚀产物，从而减少锅内沉积物	高纯给水的锅炉，给水电导率 < 0.2μS/cm 超高压参数的汽包炉和直流炉

续表

药剂名称	作　　用	适用范围
适量 H_2O_2 或气态氧	中性水处理：使金属表面形成保护膜，从而提高碳钢材料的耐蚀性，减少钢铁腐蚀，降低给水含盐量和锅炉受热面的结垢速率	在 pH 值为6.5～7.5 的高纯给水（电导率 < 0.1 ～ 0.15μS/cm）中加氧
	联合水处理：可抑制系统中碳钢的腐蚀	向电导率 < 0.1～ 0.15μS/cm 的给水中加氨，使给水 pH 值提高到 8.0～8.5，再加氧 150～300μg/L，适用于直流炉
平衡磷酸盐处理	平衡磷酸盐处理：将炉水的磷酸根控制在一个临界浓度以下，超过该浓度，在沉积物下面蒸发浓缩的 PO_4^{3-} 就会与氧化铁反应，形成磷酸盐与氧化铁反应的产物，这个临界浓度称为平衡浓度	炉水有盐类暂时消失现象的可采用此法；平衡浓度 PO_4^{3-} 为 100～2000μg/L，炉水中游离 NaOH 为 1mg/L，pH 值 9.0～9.7，炉水 Na^+/PO_4^{3-} 比大于 3.0

表 4-2　中、高压锅炉常用炉内水处理药剂及作用

名　　称	分子式	作　　用
氢氧化钠	NaOH	调整 pH 值、碱度（调整锅炉水、给水的碱度，防止锅炉的结垢和腐蚀）
碳酸钠（苏打）	Na_2CO_3	
磷酸三钠	Na_3PO_4	
磷酸二氢钠	NaH_2PO_4	
磷酸氢二钠	Na_2HPO_4	
六偏磷酸钠	$(NaPO_3)_6$	
磷酸	H_3PO_4	
三聚磷酸钠	$Na_5P_3O_{10}$	
硫酸	H_2SO_4	
氢氧化钠	NaOH	除硬度（使锅炉水的硬度成分变成不溶性沉淀物，防止结垢）
磷酸三钠	Na_3PO_4	
磷酸三钾	K_3PO_4	
磷酸氢二钠	Na_2HPO_4	
聚磷酸盐		

续表

名　　称	分子式	作　　用
合成高分子化合物 单宁 木质素 淀粉	$(C_6H_{16}O_5)_2$	分散游渣(使游渣分散悬浮在水中，容易经排污排出，防止结垢)
亚硫酸钠 亚硫酸氢钠(重亚硫酸钠) 联氨	Na_2SO_3 $NaHSO_3$ N_2H_4	除氧(除去给水中的溶解氧，防止腐蚀)，为化学辅助除氧剂
消泡剂(酰胺类、醇类等)		防止锅炉水起泡沫
氨 吗啉 环己胺 烷基胺 其他胺类	NH_3 C_4H_9ONH $C_6H_{11}NH_2$ RNH_2 $R=C_{10}\sim C_{22}$	中和，形成保护膜(防止冷凝水管路因 CO_2 引起的腐蚀)

193. 纯碱处理的原理是什么？适用于何种水质？

纯碱处理是人为地往炉内增加 CO_3^{2-} 浓度，在炉水维持一定碱度和 pH 值的条件下，生成无定形 $CaCO_3$ 水渣。该法只适用于锅炉压力小于 1.3MPa、大于 0.2MPa 的锅炉，当炉水碱度为 8～20μmol/L、pH 值为 10～12 时，用纯碱处理效果较好，可以防止新垢生成并能使原来的老垢脱落，处理费用低，加药设备简单，操作方便，运行可靠。

① 纯碱在炉内与钙的非碳酸盐作用，生成碳酸钙沉淀，因而防止生成硫酸钙和硅酸钙等硬度，反应式如下：

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = Na_2SO_4 + CaCO_3\downarrow$$

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 = 2NaCl + CaCO_3\downarrow$$

② 在炉内，碳酸钠可部分水解为氢氧化钠：

$$Na_2CO_3 + H_2O = 2NaOH + CO_3$$

生成的氢氧化钠可与水中的碳酸盐硬度和镁硬度反应：

$$Ca(HCO_3)_2 + 2NaOH = CaCO_3\downarrow + Na_2CO_3 + 2H_2O$$

$$Mg(HCO_3)_2 + 4NaOH = Mg(OH)_2\downarrow + 2Na_2CO_3 + 2H_2O$$

$$MgSO_4 + 2NaOH = Mg(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$$

$$MgCl_2 + 2NaOH \xlongequal{} Mg(OH)_2\downarrow + 2NaCl$$

碳酸钠可和镁盐反应，生成碳酸镁，碳酸镁进一步水解形成氢氧化镁沉淀：

$$MgSO_4 + Na_2CO_3 \xlongequal{} MgCO_3 + Na_2SO_4$$

$$MgCl_2 + Na_2CO_3 \xlongequal{} 2NaCl + Mg_2CO_3$$

$$MgCO_3 + H_2O \xlongequal{} Mg(OH)_2\downarrow + CO_2\uparrow$$

③ 维持炉水的一定碱度和 pH 值，一般碱度为 8～20mmol/L、pH 值为 10～12 时，使析出的碳酸钙不成为水垢，而成为水渣。

单一纯碱处理适用于以下的水质条件：

① 当钙的非碳酸盐硬度比较大时，特别是硫酸根含量高时，要求多加纯碱。因碳酸钠在炉水中会发生水解反应，其水解率随温度升高而增大，当锅炉压力为 1.5MPa 时，水解率达 60%，即有一多半的 Na_2CO_3 水解成 OH^-，如原水中镁硬又低，则炉水中将出现过多的氢氧化钠，给锅炉带来不利的影响。同时，难以保证有足够的 CO_3^{2-}，此时使用单一纯碱处理就不合适，可考虑加入一些磷酸三钠。

② 当原水非碳酸盐硬度中镁硬所占的比例较大时，且锅炉工作压力低，纯碱的水解率低，生成的氢氧化钠少，此时要保持炉水有过剩 OH^- 的存在也是做不到的，此时单一纯碱处理亦不合适，要适当补加一些氢氧化钠。

194. 如何进行磷酸盐处理？

一般中、高压锅炉均可采用磷酸盐处理，该法是：

① 在炉水呈碱性的条件下（pH 值一般在 9～11 的范围内），加入磷酸盐溶液，使炉水中磷酸根维持在一定的浓度范围中，水中的钙离子便与磷酸根反应生成碱式磷酸钙（也称水化磷灰石），少量镁离子则与炉水中的硅酸根生成蛇纹石，其反应如下：

$$10Ca^{2+} + 6PO_4^{3-} + 2OH^- \longrightarrow Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6\downarrow \text{（碱式磷酸钙）}$$

$3Mg^{2+} + 2SiO_3^{2-} + 2OH^- + H_2O \longrightarrow 3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \downarrow$（蛇纹石）

碱式磷酸钙和蛇纹石均属于难溶化合物，在炉水中呈分散、松软状水渣，易随锅炉排污排出锅炉，不会粘附在受热面形成二次水垢。但当炉水中 PO_4^{3-} 加入量较多时，镁离子便会与 PO_4^{3-} 结合生成磷酸镁[$Mg_3(PO_4)_2$]，磷酸镁在高温水中溶解度很小，能粘附在受热面，转化成松软的二次水垢。

磷酸盐处理一般采用的药品为磷酸三钠（$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$）。当补给水量较大并用软化水补充时，锅水碱度高，可采用磷酸氢二钠处理，降低一部分游离的 NaOH，其反应如下：

$$NaOH + Na_2HPO_4 \longrightarrow Na_3PO_4 + H_2O$$

锅水中应维持一定的 PO_4^{3-} 浓度，使其既能起到防垢的目的，又能达到防腐蚀的目的。

磷酸盐与水中 Ca^{2+}、Mg^{2+} 的化学反应较复杂，其加药量难以用公式来精确计算。实际应用中，磷酸盐的加药量是根据炉水中所控制的 PO_4^{3-} 指标、锅炉水容积及排污量进行初步估算，然后通过调整试验来确定的。

② 可以促使硫酸盐和碳酸盐等老水垢疏松脱落，因为磷酸钙比碳酸钙等更易生成。

③ 在锅炉金属上生成磷酸铁的保护膜，防止腐蚀。当维持 $[PO_4^{3-}]/[SO_4^{2-}] > 0.01$ 时，可以防止产生硫酸钙水垢，维持 $[PO_4^{3-}]/[SiO_3^{2-}] > 0.1$ 时，可防止产生 $CaSiO_3$ 水垢。

195. 如何进行炉水协调 pH-磷酸盐处理？

炉水协调 pH 值-磷酸盐处理也称炉水磷酸盐-pH 值协调控制。这个方法于 20 世纪 70 年代已在美国、日本的汽包炉上广泛应用。该法是向炉内加入磷酸三钠和磷酸氢二钠混合液，使炉水中游离氢氧化钠全部变成磷酸三钠，其反应为：

$$Na_2HPO_4 + NaOH = Na_3PO_4 + H_2O$$

只要炉水中钠离子（Na^+）和磷酸根离子（PO_4^{3-}）的摩尔比（R）控制在一定范围内，就可以使炉水既有足够的 pH 值，和一定的 PO_4^{3-} 浓度，又不会含有游离的氢氧化钠。

表 4-3　溶液和固相物的 Na^+/PO_4^{3-} 摩尔比（R 值）

溶液的 Na^+/PO_4^{3-} 摩尔比	析出固相物 Na^+/PO_4^{3-} 摩尔比	析出固相物后溶液 Na^+/PO_4^{3-} 摩尔比变化
大于 2.85	小于溶液中的摩尔比	增大（溶液中有游离 NaOH 产生）
等于 2.85	等于溶液中的摩尔比	不变（同组分、不产生游离 NaOH）
2.85～2.13	小于溶液中的摩尔比	减小（不产生游离 NaOH）
等于 2.13	等于或大于溶液中的摩尔比	不变（同组分，不产生游离 NaOH）
大于 2.13	大于溶液中的摩尔比	减小

控制 Na^+/PO_4^{3-} 摩尔比（R）在适当范围内，是本方法的关键。R 大于 2.85 时，析出固相物后，炉水中会产生游离 NaOH；当炉水中 Na_2HPO_4 过高，pH 值降低不利于防止水冷壁管的腐蚀，R 值不应低于 2.13。为防止产生游离 NaOH，并保持一定的 pH 值，R 应控制在 2.13～2.85 范围。为控制可靠使用中炉水的 R，控制在 2.5～2.8 范围内比较安全（参见表 4-3）。

若 $R>2.8$，则炉内处理应由原来的 Na_3PO_4 单一配方，改为 $Na_3PO_4+Na_2HPO_4$ 配方处理；若 $R<2.2$，则应改为 Na_3PO_4 + NaOH 配方处理。无论何种配方处理都应使炉水 pH 值＞9.0，PO_4^{3-} 含量为 2～10mg/L，R 最好在 2.5～2.8 范围内比较安全。但实行一段时间后，发现此法有些问题，主要表现在：

① 存在较明显的磷酸盐暂时消失问题；

② 由于有盐类暂时消失问题，Na^+/PO_4^{3-} 比很难控制，炉水 pH 值及 PO_4^{3-} 含量波动较大；

③ 用此种处理方法处理的锅炉，仍时有发生腐蚀爆管的现象，有的爆管是属氢脆，有的类似碱性腐蚀的特征。

196. 如何进行聚合物处理？

聚合物是采用有机聚合物单独或与其他药剂联合使用对炉水进行处理的一种方法。该法主要是利用聚合物的分散作用来减少炉内水垢的沉积。

炉内水处理，一般选用相对分子质量较低的阴离子型电解质，通常相对分子质量在 $10^3～10^4$ 范围内。常用的阴离子型聚合电解质有聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、水解聚马来酸酐和羧基甲基纤维

素。这些聚合物电离出来的负离子，被锅水中的悬浮颗粒及金属表面所吸附，使金属表面与悬浮颗粒带负电荷而相互排斥。结果，颗粒相互间不会聚积，也不会在金属表面沉积，只在炉水中处于悬浮状态，可随锅炉排污而除去。有的阴离子型聚合电解质不仅具有分散作用，而且还有在结晶过程中改变结晶形状的作用，使晶体发生畸变而停止生成。形成的分散颗粒不能在炉管金属表面结晶成水垢。

根据实验结果得知，聚合物处理的效果与结构、组成、相对分子质量及使用时复配物有关：

① 聚合物的相对分子质量在 5000～10000 范围内的聚合物作为分散剂，效果较好；

② 聚合物主链上羧基的数目和羧基的间隔对晶格变形及抑制晶体生成均有影响，应根据水质，通过试验来选择合适的聚合物；

③ 聚合物在水中的含量，对处理效果有影响，有时药剂含量过大，效果反而降低。最佳含量要经过多次实验确定。一般炉水中药剂有效成分的含量在 2～3mg/L 即可，此时的加药量约为 10mg/L。聚合物处理法除了单独使用外，还可以与其他水处理法配合使用，不仅可除去与 EDTA 络合的溶解态铁及钙、镁离子，还可防止其他结垢物质及非溶解态的铁在锅内沉积，比两者单独使用效果更佳；聚合物也可与协调 pH 值-磷酸盐处理法配合使用，既可防止各种水垢的沉积，又可防止腐蚀，应用效果较好。聚合物还可与有机多元磷酸盐配合作用，在总剂量不变的情况下，效果比单独使用好得多。

阻垢过程是聚合物阻止沉积物的形成，可从抑制水垢晶体的产生，以及它们分散污垢（悬浮物）粒子两方面来解释。聚合物阻垢剂在水中具有很高的表面活性，它们在水中容易吸附到水垢的晶核上，使晶核的表面能降低，使小结晶重新溶解，大结晶的晶格畸变，破坏水垢的结晶单元的取向。另一方面，这些化合物吸附在悬浮物粒子表面时，加强了悬浮物粒子的电负性，松弛的聚合物又阻止这些粒子互相靠近而聚长，从而使污垢粒子得以较长时间保持分

散的悬浮状态，不易形成污垢。

197．如何进行螯合剂处理？

当锅炉管壁洁净而没有沉积物时，如经化学清洗后，在给水中加入 EDTA 形成的螯合物，在炉水中发生热分解，其产物磁性氧化铁 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 会在洁净的锅炉管壁上生成良好的保护膜，这层保护膜很薄且致密（约 1～5μm 厚），能对金属起到良好的保护作用，可以减少金属腐蚀。由于 EDTA 与钙的螯合物在热分解时会影响氧化铁薄膜的形成，破坏膜的完整性。因此，在采用 EDTA 处理时，给水中不应有钙离子存在。在使用 EDTA 螯合剂处理时，要求给水中无硬度，这不仅是因为钙离子影响处理效果，而且钙、镁离子的存在会消耗 EDTA，使价格昂贵的 EDTA 用量大大增加，同时增加了处理费用。对于高、中压锅炉采用 EDTA 处理，在使用前一般要求机组进行化学清洗，以防止炉管上的沉积物被溶解下来。否则，不仅增加药剂消耗量，而且增加炉水含盐量，特别是对于有铜垢的锅炉，铜与 EDTA 络合能力比铁更强，铜的络合物的热分解产物会减弱磁性氧化铁对金属管壁的保护性能。络合剂一般可与磷酸盐及高分子分散剂联合使用，1mg/L $CaCO_3$ 需 10～14mg/L EDTA 或 4～6mg/L NTA。因此在给水硬度高时不经济。

综上所述，螯合剂处理法效果好，不仅可防止铜垢、铁垢的形成，并能除去管壁原来生成的垢；但因价格昂贵，还要求在使用前对锅炉进行化学清洗，并要求给水中无钙、镁离子，使用条件较高，不易推广使用。

198．采用 EDTA 螯合剂处理有哪些注意事项？

① 采用 EDTA 螯合剂处理时，应特别注意加药位置及加药方法。EDTA 二钠盐溶液必须加在除氧器及添加化学除氧剂除氧之后，因为水中有溶解氧时，EDTA 对设备有腐蚀作用，溶解氧还能促进 EDTA 发生分解反应。在 EDTA 稀溶液加入给水管道处，应加有保护套（如图 4-1 所示），以避免冷的药液落到热的给水管道管壁上，引起给水管金属在周期性热应力作用下，发生局部应力腐蚀。

② 不能把 EDTA 溶液直接加入汽包内，否则 EDTA 会发生部分热分解，不仅螯合作用不完全，达不到良好的防垢效果，而且还会引起汽包金属的腐蚀。也不能把 EDTA 溶液加到凝汽器中，因 EDTA 对铜管会发生强烈的络合作用，引起低压加热器黄铜管的腐蚀。此外，采用 EDTA 处理时，应对锅炉先进行化学清洗，以防管壁上大量结垢，大量消耗 EDTA 药品。

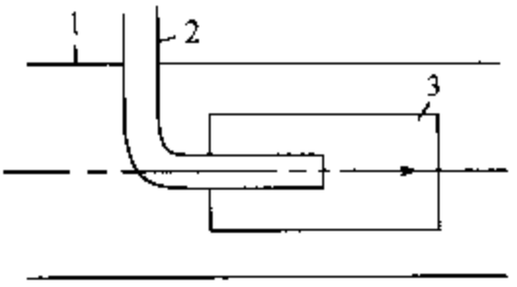


图 4-1 EDTA 溶液加入给水管道示意图

1—给水管；2—EDTA 加药管；3—保护用套管

③ 络合剂应在锅炉给水泵之后加入，以免对给水泵造成损坏。为此，需要一台高压加药泵。

199. 如何进行全挥发性处理（AVT）?

全挥发性处理（AVT）是一种不向炉水内添加磷酸盐等药剂，只在给水中添加氨和联氨的处理方法。这种方法可以减少热力系统中金属材料遭受腐蚀，减少给水中携带腐蚀产物，从而减少炉内的沉积物。这种方法只适用于高纯度给水的锅炉，给水的氢电导率应小于 0.2μS/cm。此法一般用于超高压参数的汽包炉和直流炉。一旦凝结器发生泄漏时应立即投加磷酸盐进行处理。使水中的钙镁生成松软的碱式磷酸钙和蛇纹石。这一处理方式具有运行简单、易于调整、监测项目少等优点。但必须强调的是，全挥发性处理的炉水，其缓冲性几乎等于零，只要有少量的无机或有机的酸性物质漏入，便会引起炉水的 pH 值降低，甚至引起氢脆。和磷酸盐处理相比，处理时的炉内结垢速率较高，因此其给水质量必须非常好才行。

200. 如何进行平衡磷酸盐处理（EPT）?

为了克服低磷酸盐处理、协调磷酸盐处理时发生的“盐类暂时”消失现象，加拿大专家开发了一种新的炉水磷酸盐处理方法，称平衡磷酸盐处理法（EPT）。这种方法是使加入炉水中的 PO_4^{3-} 除了要与凝汽器泄漏的硬度物质反应外，还要使沉积

物下的 PO_4^{3-} 的浓度不超过与氧化物反应所需要的临界浓度。这个平衡点与锅炉的结构、燃烧工况、沉积物的厚度和磷酸盐的加入量有关，只能通过试验加以确定。在加拿大，锅炉炉水的平衡浓度 PO_4^{3-} 不超过 1mg/L，最大不超过 2.4mg/L，一般在 100～2000μg/L PO_4^{3} 之间。此外，还应保持炉水中的游离 NaOH 在 1mg/L，以防止酸性磷酸铁化合物的形成，炉水的 pH 值应控制在 9.0～9.7 的范围。EPT 用混合的 Na_3PO_4 和 NaOH 控制保持炉水 Na/PO_4^{3-} 比大于 3。

对于采用 EPT 的有铜机组，炉水的 pH 值为 8.6～9.0，氨对 pH 值的影响有 10%左右，炉水的 pH 值基本上由 NaOH 和 Na_3PO_4 控制，可以避免磷酸盐腐蚀。

对于采用 EPT 的全铁机组，由于炉水的 pH 值为 9.0～9.7，pH 值主要由氨来控制，这时也许没有游离 NaOH，在高热负荷区仍有磷酸盐腐蚀的可能性。因此，pH 值控制要扣除氨的影响，以保证炉水中确有 1mg/L 的游离 NaOH 来中和高热负荷区可能存在的酸性磷酸盐。

201. 如何进行中性水处理（NWT)?

所谓中性水处理法（NWT）是在 pH 值为 6.5～7.5 的高纯给水（电导率小于 0.15μS/cm）中，添加适量氧化剂（H_2O_2）或气态氧（溶解氧浓度为 30～150μg/L）的水处理方法。此方法使金属表面形成保护膜，从而提高了碳钢材料的耐蚀性，减少钢铁腐蚀，降低给水含盐量和锅炉受热面的结垢速率。但该法给水的缓冲性差，在有微量杂质混入或 pH 值降低时，铁和铜的腐蚀溶出率就增大。

202. 如何进行联合水处理（CWT)?

联合水处理法（CWT）可以抑制系统中碳钢的腐蚀。该法是向电导率低于 0.15μS/cm 的给水中，加入适量的氨，使给水 pH 值提高至 8.0～8.5，再加入溶解氧（其浓度维持在 50～250μg/L)。这种方法适用于直流炉。汽包炉的给水加氧处理目前还在试验研究之中。

203. 加氧处理的原理是什么？应具备什么条件？

加氧处理的原理是利用给水中溶解氧对金属的钝化作用，使给水系统金属表面形成致密的保护性氧化膜。降低给水的铁含量，可以防止炉前系统发生流动加速腐蚀（Flow Accelerated Corrosion，简称 FAC）、降低锅炉管的结垢速率、减缓直流炉运行压差的上升速度和延长锅炉化学清洗的周期以及凝结水精处理混床的运行周期。给水采用加氧处理后，氧不会对蒸汽系统金属的腐蚀产生负面影响。

给水采用加氧处理应具备以下条件：

① 直流锅炉采用给水加氧联合处理的先决条件是保持给水的高纯度。严格控制凝结水精处理设备和补给水处理设备出水质量，避免空气漏入给水系统。水汽的各项控制指标应符合表 4-4 的质量标准。

表 4-4　给水加氧联合处理水汽质量标准

项目 / 取样点	氢电导率（25℃）		pH 值（25℃）	溶解氧	二氧化硅	铁		铜		钠
	标准值	期望值				标准值	期望值	标准值	期望值	
	μS/cm			μg/L						
省煤器入口	<0.15	<0.10	8.0～9.0	30～300	<10	<10	≤5	<5	≤3	<5
主蒸汽	<0.15	<0.10	—	—	<10	<5	≤3	<3	≤1	<10
凝结水泵出口	<0.3		—	—	—	—	—	—	—	<10
精处理器出口	≤0.10	<0.10	—	—	<10	<5	≤3	<3	≤1	<1
补给水混床出口	≤0.15①	<0.10	—	—	<10	—	—	—	—	—

① 补给水混床出水用直接电导率指标。

② 除凝汽器冷凝管外，水汽循环系统各设备，均应为钢制元件。

③ 对于水汽系统有铜加热器的机组，应通过专门试验，确定在加氧后的水汽系统中不会增加铜的含量后，才能采用给水联合处理工艺。

④ 锅炉水冷壁管内的结垢量达到 200～300g/m^2 时，采用加氧处理前应先进行化学清洗。

204. 直流炉给水加氧处理与传统的全挥发性处理有何不同？

采用全挥发性处理时给水系统的金属表面生成 Fe_3O_4 膜具有较高的溶解度，给水的铁含量一般在 4～10μg/L。从给水系统带入锅炉的铁离子在受热面沉积，加快了锅炉的结垢速率，提高了锅炉压差。在联氨的作用下，给水系统某些局部地方会发生流动加速腐蚀(FAC)。由于高浓度的氨，使凝结水精处理混床运行周期缩短，一般为 7～10d。

在加氧处理的条件下，由于金属表面生成了致密、溶解度非常低的表面膜，不但抑制了金属进一步腐蚀和降低了腐蚀产物的溶出率，而且抑制了流动加速腐蚀，使得给水中铁含量降低到 1～3μg/L，腐蚀产物的含量和传递均明显低于全挥发性处理。

由于从给水系统带入锅炉的铁含量大大降低，锅炉的结垢速率明显减小，从而锅炉的化学清洗周期也大大缩短。同时在氧的作用下，使粗糙的炉管内表面变得平整光滑，消除了炉管内垢层表面波纹状的沟槽，减小了管内的水流阻力；另一方面消除了锅炉系统中四氧化三铁粉末污堵给水节流阀的现象，降低了锅炉的压力损失。

在加氧条件下，由于汽水循环回路中 pH 值减低（一般为 8～9），凝结水中含氨量减少，减少了凝汽器铜合金发生氨腐蚀的危险，同时使凝结水精处理系统中氢型阳树脂再生频率变低，大大延长了凝结水精处理的运行周期，降低了再生废液排放量。石洞口二厂、南京电厂、营口电厂、盘山电厂应用联合水处理（CWT）技术处理锅炉给水均取得了明显的经济效益。

205. 对几种炉内处理方法有何评价？

① 纯碱处理法适用于锅炉压力小于 1.3MPa、大于 0.2MPa 的锅炉，当锅炉炉水碱度在 8～20mmol/L、pH 值在 10～12 时，用纯碱处理效果较好，可以防止新垢生成并能使原来结的老垢脱落。

② 磷酸盐处理法应用较多，一般中、高压及超高压锅炉均可采用。该法能有效地防止钙、镁水垢的形成，但不能防止铁垢的形

成。当 PO_4^{3-} 含量较高时，易在高热负荷区产生磷酸盐“暂时消失”现象。目前国内炉外水处理多数已采用离子交换树脂进行全除盐处理，对凝汽器的运行采取了必要的防腐防垢处理措施。凝汽器的泄漏率大大减少，高压、超高压锅炉多数采用低磷酸盐处理。该法加药控制方便，并易实现自动化控制，药品价格高于纯碱处理。

③ 协调 pH 值-磷酸盐处理兼有防垢、防腐效果，即使炉内产生“暂时消失”现象，也不会产生游离 NaOH，只要 Na^+/PO_4^{3-} 摩尔比（R 值）控制在 2.2～2.85 之间，pH 值控制在 9.1 以下的协调 pH-磷酸盐处理法，即用 Na_2HPO_4 和 Na_3PO_4 的混合溶液来消除游离 NaOH。通过控制 Na^+/PO_4^{3-} 摩尔比和 pH 值就可使锅炉在高热负荷区的沉积物层中既没有游离 NaOH，也不会发生酸腐蚀。

目前，我国高压、超高压汽包炉的炉水处理大多采用协调 pH-磷酸盐处理法，亚临界汽包炉则采用低磷酸盐或全挥发性（AVT）处理。长期实践中，各国对防垢和防止产生游离 NaOH 积累了较丰富的经验。然而，应用此法同时也发现了难以克服的问题，那就是许多锅炉在运行中很难稳定运行在协调 pH-磷酸盐的控制范围。尤其随着机组容量参数的提高，在采用除盐水做锅炉补给水，凝结水也通过精处理设备处理，大大提高了锅炉给水水质的纯度。当负荷变化、机组启停或凝汽器有泄漏（我国不少亚临界汽包炉无凝结水精处理装置）的情况下，炉水的 pH 值难以稳定在合格的范围内。其原因是在运行中随着锅炉负荷的变动，在磷酸盐不断加入时，炉水中的磷酸盐浓度随着负荷升高发生“消失”现象，当负荷降低或停机过程中，磷酸盐又大量溶出，不得不用加大锅炉排污量来控制，因而 Na^+/PO_4^{3-} 摩尔比很难准确控制，pH 值常常超出控制范围。pH 值过高，将增加在高热负荷区沉积物下的苛性腐蚀的危险性，pH 值过低则常造成炉管酸性腐蚀或氢脆损坏。这些现象用纯磷酸盐高温溶解理论无法解释，而且在锅炉的沉积物和水垢中很难找到纯磷酸盐存在的证据。为此，各国均做了大量研究工作，提出了许多改进方法，最具有代表性的属加拿大的平衡磷酸盐处理。

④ 平衡磷酸盐处理是加拿大研究的新技术，该法可防止因磷酸盐处理发生的“暂时消失”现象所引起的炉管腐蚀损坏现象。磷酸盐随负荷升高而“消失”的现象，实际上是磷酸盐与氧化铁反应生成磷酸铁盐，破坏了管壁原有的保护膜，是锅炉炉管的金属本体遭受腐蚀的过程。而这仅仅是磷酸盐“暂时消失”现象过程的一半。当锅炉负荷、温度下降时，“消失”的磷酸盐又“返回”炉水中。这个返回过程更重要。当酸性磷酸铁盐溶解时，炉水的 PO_4^{3-} 浓度增加，pH 值下降，与此同时氧化膜继续溶解，基体铁也继续受到腐蚀，这是因沉积物层中酸性磷酸铁钠的残留部分的 Na^+/PO_4^{3-} 摩尔比更低（<1.0），使得局部沉积物下有更强的酸性环境，在此情况下，加上交变应力和氯离子的协同作用，大大促进了腐蚀疲劳和氢损坏的发生，从这个角度说，磷酸盐从“消失”状态返回时，对炉管的损害更大。

比较磷酸盐、AVT 和 NaOH 三种处理方式，在不同 pH 值条件下对高温热负荷区的酸性物质的缓冲能力看，AVT 方式的缓冲能力几乎为零。NaOH 法也仅为磷酸盐法的 50%，磷酸盐对酸性物质的缓冲能力最佳。因此，当凝汽器泄漏或精处理系统投运不正常时，平衡磷酸盐处理法应当是首选的炉水处理方式。

平衡磷酸盐处理法的炉水控制规范为 pH 值 9.0～9.7，PO_4^{3-} 含量 0～2.4mg/L、NaOH 含量 1mg/L，具体做法尚需进一步摸索，通过试验研究后再下结论。

上述几种磷酸盐处理的关键参数的控制见表 4-5。

表 4-5　几种磷酸盐处理方式下关键的控制参数

处理方式	PO_4^{3-} 含量/(mg/L)	NaOH 含量/(mg/L)	pH 值	Na^+/PO_4^{3-} 摩尔比	含盐量/(mg/L)
精确控制	2～4	15～50	10.5～11.5	不用	20～100
协调磷酸盐 pH 值控制	3～5	0	9.5～10.6	>2.1，<3.0	50～100
适宜控制	2～5	0	8.5～9.3	2.3～2.6	4～15
平衡处理	0～2.4	1	9.0～9.7	>3.0	—

⑤ 聚合物处理法防垢效果好，并能防止铁、铜在金属表面上沉积。其防垢机理和过程较复杂，药品价格亦较昂贵，尚未广泛使用。

⑥ 螯合剂处理法效果好，不仅可防止铜垢、铁垢的生成，并能除去管壁原来生成的垢，但因价格贵，还要求在使用前对锅炉进行化学清洗，并要求给水中无钙、镁离子，使用条件较高，不易推广使用。

⑦ 全挥发性处理、中性水处理、联合水处理均用于高纯水补充的亚临界以上的直流炉的给水处理中。全挥发性处理也可用于汽包炉的给水处理中，可不再进行炉内加药，大大降低了给水中的腐蚀量，可延长锅炉清洗间隔时间，但对给水质量要求较高。AVT 和 OT 之间的差别主要来自电化学电位（氧化还原电位）的偏移。AVT 还原环境与 OT 氧化环境间测出的电位差在 500～600mV。腐蚀率、氧化物的溶解都同运行系统的电化学电位有直接的关系，而且在这两类运行方式下所生成的氧化物及其溶解度是不同的。

在除氧 AVT 条件下，在凝结水和给水的高纯水中，容易生成的氧化物是磁性氧化铁Fe_3O_4($FeO \cdot Fe_2O_3$)。在含氧的 OT 条件下，容易生成水合氢氧化铁（α-FeOOH)。水合氢氧化铁在脱水后成为 α-Fe_2O_3，其生成速度比 Fe_3O_4 慢得多，并且可将氧化物的孔隙堵上。α-FeOOH 溶解性比 Fe_3O_4 约低两个数量级，使得在各种运行状态下存在 OT 最终给水中的腐蚀产物的量大大降低。

钢铁表面的氧的保护层一旦损坏，氧的存在就可使之较快地得到恢复。然后，溶解氧对铜合金没有这种钝化作用。铜合金在 OT 条件下会比传统 AVT 下腐蚀更快，NWT 时更是如此，在 CWT 时，由于 pH 值已有所提高，情况就有所不同。总之，在 OT 下对铜的腐蚀、转移及沉积的控制是困难而复杂的，所以要求给水加热器材料不用铜合金。但凝汽器中用铜管是可以的，因凝结水还可经精处理装置除去杂质。

锅炉在采用OT处理前一年内（包括过热器和再热器在内）均应进行化学清洗，对部分管件和阀门应更换为斯太立特钢，以减少钢材腐蚀的可能性，在除氧器后加氧。

第二节　炉内水处理加药方法及锅炉排污

206. 炉内水处理有哪几种加药方法？

炉内水处理加药方法有两种：一是间断加药，二是连续加药。一般小锅炉采用间断加药，每隔一定时间向炉水或给水中加一次药，如每天或每班加一次或数次。连续加药是以一定浓度的药液，连续地向炉水或给水中加药的方法。这种加药方法要求炉水保持一定的药液浓度，使各项水质指标保持平稳，有效地起到防垢、防腐作用。

药品的配制，一般均采用经处理的补给水（化学除盐水），将固体、液体或气体药剂先配制成浓溶液，以磷酸盐为例，在溶液箱内浓度一般为1%～2%，再用高压、小容量柱塞泵（泵出口压力应高于汽包压力）连续不断地注入汽包内，维持炉水浓度在指定要求范围内。对于螯合剂EDTA、氨、联氨等配制的溶药箱、管道、阀门、加药泵等均应采用不锈钢或耐EDTA腐蚀的材料。对于采用中性水处理和联合水处理的管件、阀门，各类控制仪表等都需预先净化，阀门更换为斯太立特钢，加氧管路应特别注意安全，考虑氧的助燃特性和绝热压缩问题。

207. 炉内水处理有哪些加药装置和加药系统？药剂加入什么地方比较好？

① 有给水箱和给水池的单位，可将药剂加入水箱和水池。因这种加药方式简单方便。但可能在锅炉省煤器中产生结垢，因此该加药方式更适合于无省煤器的锅炉。在同时有几台锅炉时，此种加药方式很难调整炉水碱度。另外，也可将药直接加入炉内，但装置和操作较前者复杂。

② 小锅炉的炉内加药，可采用在给水泵低压侧，利用高位药

箱的重力作用均匀地加到给水泵入口侧低压管内，随给水进入锅炉。加药系统如图 4-2 所示。

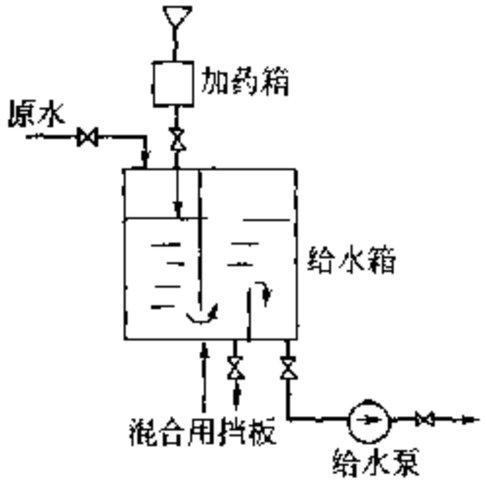


图 4-2　药剂加入给水箱的加药系统

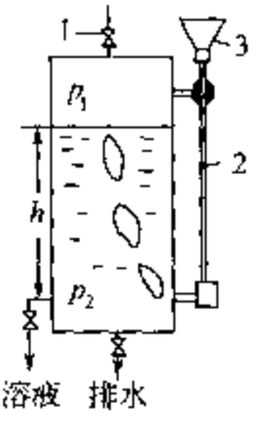


图 4-3　均匀加药的加药箱

1--空气门；2—玻璃水位计；3—漏斗

为加药准确，加药箱可采用均匀加药的加药箱，如图 4-3 所示。它的操作如下：开空气门 1，溶液通过漏斗 3 进入加药箱。此时液面高度可从水位计 2 看出，当药液加至需要液位后，关闭空气门 1，按药剂浓度确定的药剂流量，调节好加药门的开度。当溶液经阀门流向给水箱时，外部空气经漏斗和水位计进入加药箱内部。此时箱内液面上的压力 $p_1 = p_a - h\gamma$，式中 p_a 为大气压力；h 为药液高度；γ 为药液密度。

加药箱流出药液处的压力，等于加药箱上部空气压力和液柱压力的总和，即

$$p_2 = p_1 + h\gamma$$

把前面式中的 p_1 值代入，则得到：

$$p_2 = p_a - h\gamma + h\gamma$$

即

$$p_2 = p_a$$

因此，尽管药液液面降低，药液流出点的压力和流量不变。为便于调节，加药门可采用针形阀。加药箱的容积一般按 24h 用量计算。

药剂一般采用加药器加药系统，如图 4-4 所示。利用给水泵出

口压力与省煤器出口压力差，将药液加入锅炉内。补充药品时，将加药器与系统隔离即可加入。也可使用剂量泵加入，如图 4-5 所示。

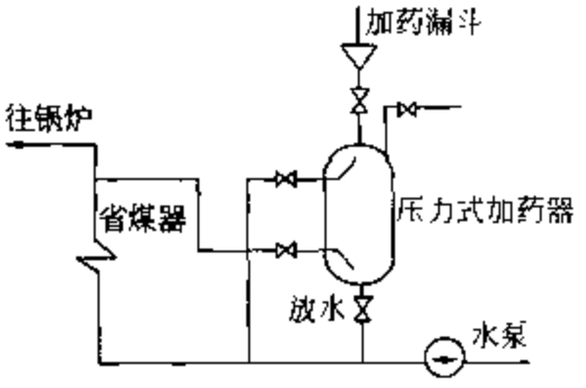


图 4-4　压力式加药器加药系统

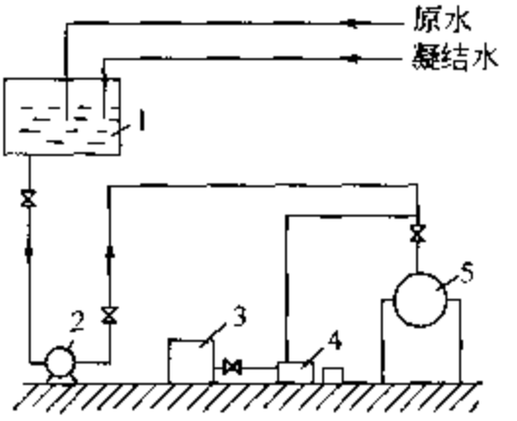


图 4-5　剂量泵加药系统

1—给水箱；2—给水泵；3—药剂箱；4—剂量泵（柱塞泵）；5—锅炉

③ 对于中、高压锅炉，一般采用高压柱塞加药泵向锅炉汽包内加药。加药系统及装置如图 4-6、图 4-7 所示。首先将磷酸盐配制成 5%～8%的储备溶液。

加药时由柱塞泵（泵出口压力略高于锅炉汽包压力）连续地将计量箱中配好的稀磷酸盐通过调节柱塞泵的冲程和药液浓度均匀地打入汽包。稀磷酸盐的浓度可按 1%～5%进行配制。一般药液应连续加入，故加药泵应有备用。二台相同压力的锅炉，可共用一台备用泵。加药量应根据炉水中 PO_4^{3-} 分析化验

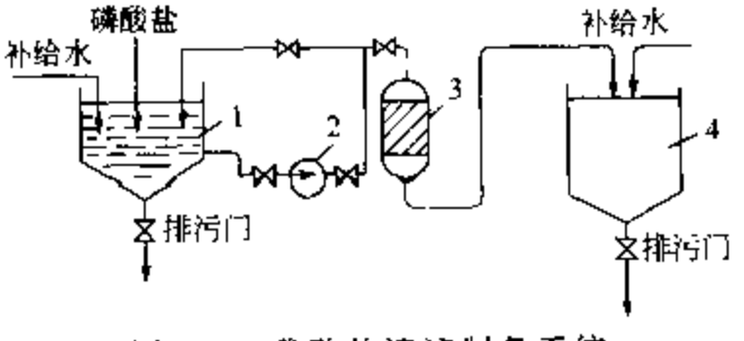


图 4-6　磷酸盐溶液制备系统

1—磷酸盐溶解箱；2—泵；3—过滤器；4—磷酸盐溶液储存箱

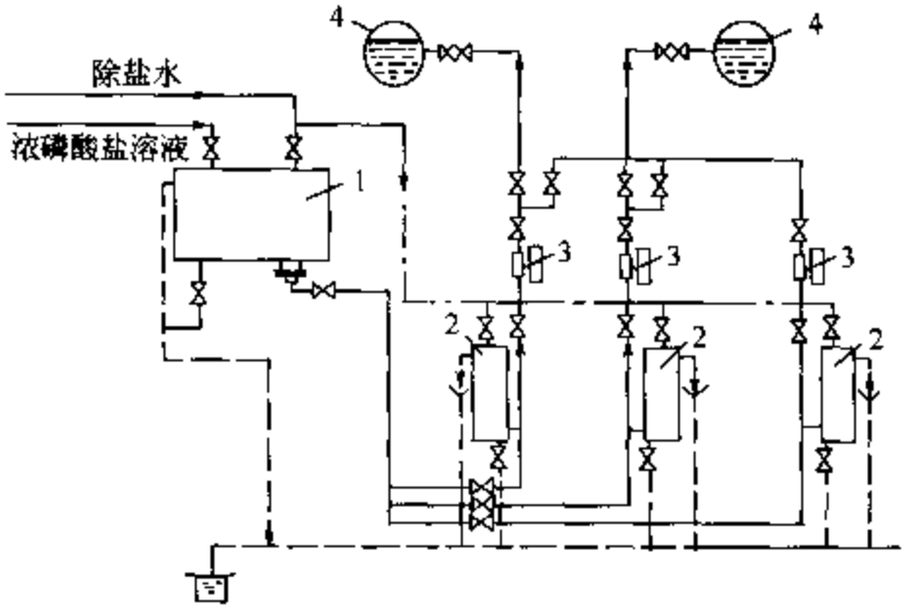


图 4-7　锅炉水磷酸盐溶液加药系统

1—磷酸盐溶液储存箱；2—计量箱；3—加药泵；4—锅炉汽包

数据进行调整，如配有磷表和磷酸盐自动加药装置，可实现加药自动控制。当炉水水质变化，炉水 PO_4^{3-} 含量高于指定值上限，加药泵自动停止加药，炉水 PO_4^{3-} 降至下限时，加药泵自动启动。

208. 炉内加药处理加药量怎样计算?

① 当使用防垢剂是为了减少碱类药剂消耗量时：

a. 氢氧化钠用量　$NaOH = H \times 2.5g/t$

b. 碳酸钠用量　$Na_2CO_3 = H \times 10g/t$

c. 磷酸三钠用量　$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O = H \times 5g/t$

d. 栲胶用量　一般每吨水加 5g

上列式中，H 为给水总硬度，mmol/L。

② 对于我国铁道部门，在机车锅炉水处理中，防垢剂的加入量可参考表 4-6、表 4-7 选取。

③ 当使用防垢剂，是为了钙、镁沉淀为高度分散状的悬浮物时，加碱量应根据原水中的硬度和碱度以及锅炉排污率大小来确定(对小锅炉而言)。

a. 空锅炉上水时，每吨水用碱量（G_1)：

表 4-6　压制的块状除垢剂加药量/(g/t)

种　类	给水硬度/(mmol/L)			
	<1.8	1.8~3.6	3.6~5.4	5.4~7.0
磷酸三钠	10	15	20	25
氢氧化钠	3	5	7	9
碳酸钠	22	30	38	46
栲　胶	5	5	5	5

表 4-7　液体防垢剂的加入量/(g/t)

种　类	给水硬度/(mmol/L)			
	<1.8	1.8~3.6	3.6~5.4	5.4~7.0
磷酸三钠	10	15	20	25
氢氧化钠	10	20	30	40
碳酸钠	总硬度与总碱度每差 1mmol/L 加入 16.8g			
栲　胶	5	5	5	5

$$G_1 = (H - A + A_0) \times K \quad g/t \tag{4-1}$$

b. 运行中的锅炉，每吨给水用碱量（G_2）：

$$G_2 = (H - A + A_0 p) \times K \quad g/t \tag{4-2}$$

式中　H——给水的总硬度，mmol/L；

A——给水的总碱度，mmol/L；

A_0——炉水总碱度的控制值，mmol/L；

p——锅炉排污率，通常占给水量的 5%～10%；

K——药剂的摩尔质量，g/mol，NaOH 为 40，$\frac{1}{2}$ (Na_2CO_3)为 53。

锅炉在实际运行中，纯碱在炉水中的反应和消耗与计算值有一定差别。而且锅炉蒸发量和排污率均有一些波动，因此，炉内实际碱度与要求控制值 A_0 也有差别。为了考虑这一因素的影响，每班给水加碱量（G）也可按下式计量：

$$G = [(A_0 - A_L) V_L + A_L \cdot Q \cdot P + (H \cdot\cdot A) Q] \times 53 \tag{4-3}$$

式中 V_L——锅炉的水容量，t；

Q——锅炉每班给水量，t；

A_L——投药时实际炉水总碱度，mmol/L。

其他符号同式（4-2）。

不论是空炉上水，还是运行时的给水，用碱量均可用该法计算。在锅炉实际运行过程中，根据实测炉水总碱度（4-2）式确定调整炉水碱度的加碱量是比较方便的。

c. 用磷酸盐处理锅炉炉水时，由于磷酸盐与水中钙、镁离子的实际化学反应很复杂，所以不能精确计算加药量，实际加药量只能根据炉水维持的 PO_4^{3-} 含量通过调整来求得。为方便起见，不按水中钙离子量，而按水中硬度估算加药量。

(a) 锅炉启动时需加入的工业磷酸三钠量（G_{L1}）可按下式计算：

$$G_{L1}=\frac{1}{0.25}\times\frac{1}{\varepsilon}\times\frac{1}{1000}(V_G l_{L1}+28.5HV_G)\quad kg \qquad (4\text{-}4)$$

式中 V_G——锅炉水系统的容积，m^3；

l_{L1}——锅炉水中应维持的 PO_4^{3-} 浓度，mg/L；

H——炉水的硬度，mmol/L；

28.5——使 1mmol/L($\frac{1}{2}Ca^{2+}$)的离子变成 $Ca_{10}(OH)_2(PO_4^{3-})_6$ 所需 PO_4^{3-} 的克数；

0.25——磷酸三钠（$Na_3PO_4\cdot 12H_2O$）中含 PO_4^{3-} 的分率；

ε——工业磷酸三钠产品（$Na_3PO_4\cdot 12H_2O$）的纯度，一般为 0.92～0.98。

(b) 锅炉运行时工业磷酸三钠的加药量（D_{L1}）可按下式计算：

$$D_{L1}=\frac{1}{0.25}\times\frac{1}{\varepsilon}\times\frac{1}{1000}(28.5HD_{GE}+D_P l_{L1})\quad kg/h \qquad (4\text{-}5)$$

式中 D_{GE}——锅炉给水量，t/h；

D_P——锅炉排污水量，t/h；

l_{L1}——锅炉水中应维持的 PO_4^{3-} 浓度，mg/L。

当加入六偏磷酸钠时，可按 1g 六偏磷酸钠（$NaPO_3)_6$ 相当于

3.72g$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ 来换算。

当给水中镁硬度/钙硬度>0.5 时，不应加磷酸三钠。

高压炉采用除盐水补给后，水中缺乏中性盐类，不属于可以用相对碱度控制的范畴，其炉水碱度与磷酸根的关系可参见图 4-8。

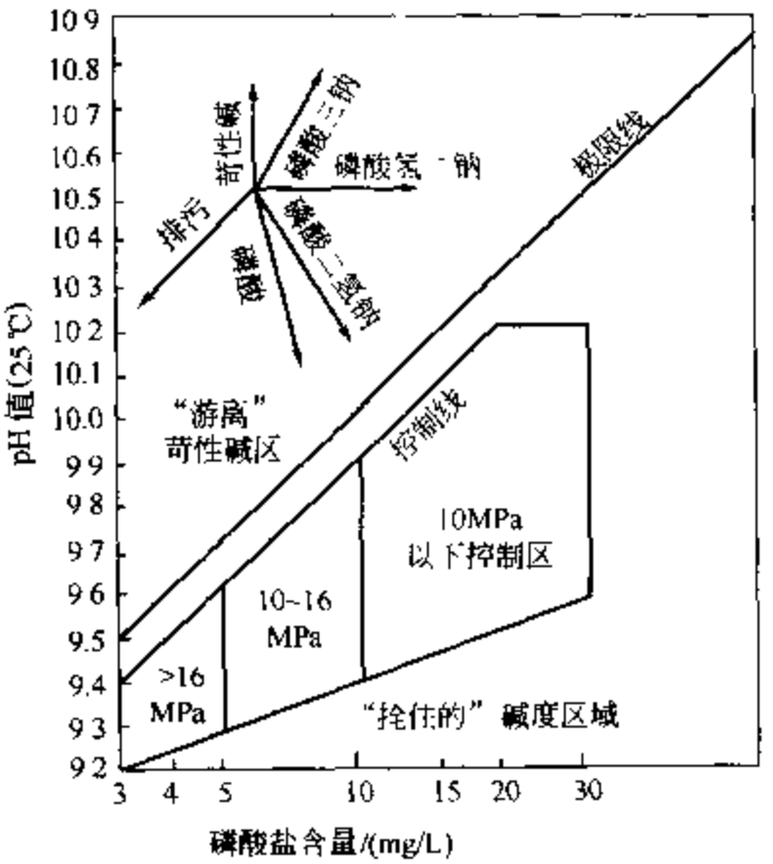


图 4-8 纯水运行锅炉炉水中磷酸盐含量与碱度的关系

d. 磷酸盐-pH 值协调控制时的药液配制。测得炉水的 pH 值(25℃）和 PO_4^{3-} 值后，由图 4-9 即可查得炉水 Na^+/PO_4^{3-} 摩尔比。可能出现两种情况：第一种，炉水 Na^+/PO_4^{3-} 摩尔比>2.8，这时锅内处理应由原来的 Na_3PO_4 单一配方改为 $Na_3PO_4 + Na_2HPO_4$ 处理；第二种炉水的 Na^+/PO_4^{3-} 摩尔比小于 2.2，这时炉内处理由原来的 Na_3PO_4 单一处理改为 $Na_3PO_4 + NaOH$ 处理。最后使炉水 pH 值调整为>9，Na^+/PO_4^{3} 摩尔比控制在 2.2～2.8 的范围内。炉水 Na^+/PO_4^{3-} 摩尔比宜控制在 2.5～2.8。

以除盐水补给的锅炉，一般都进行加氨处理，因此炉水 pH 值除受磷酸盐的影响外，还有氨的影响。其关系虽可以用化学平衡推

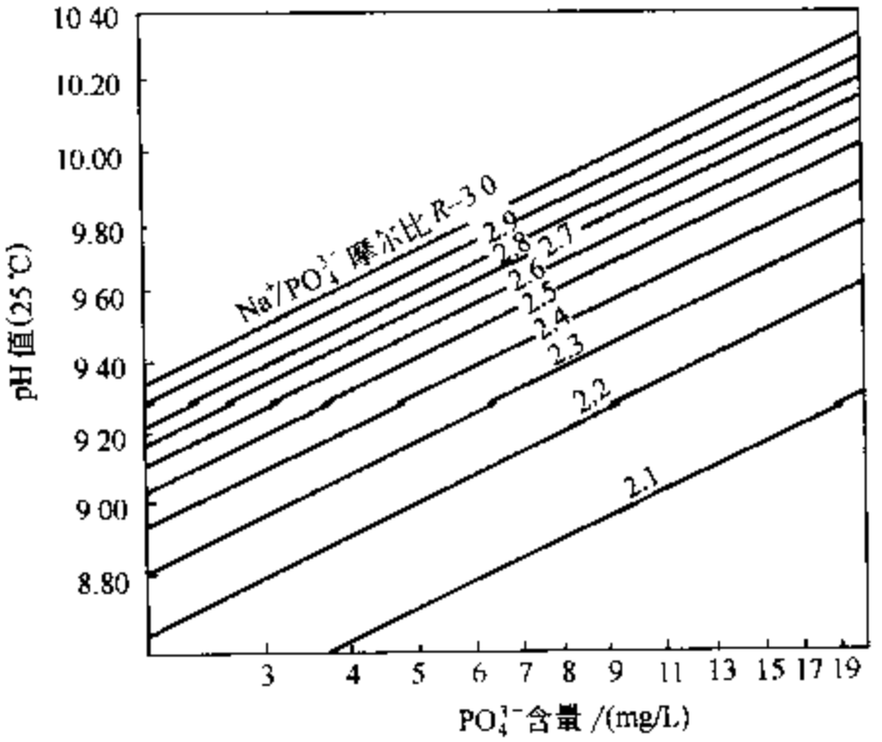


图 4-9　各种 R 值的磷酸盐溶液中 PO_4^{3-} 与 pH 值的关系

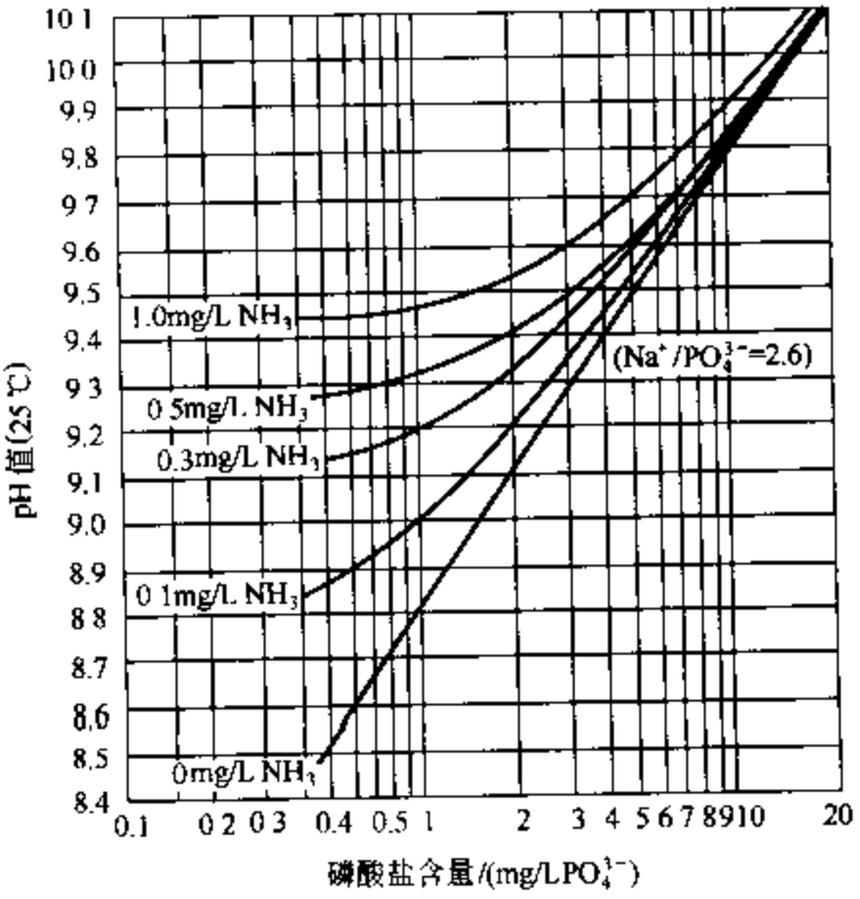


图 4-10　氨含量对 PO_4^{3-} 、pH 值的影响

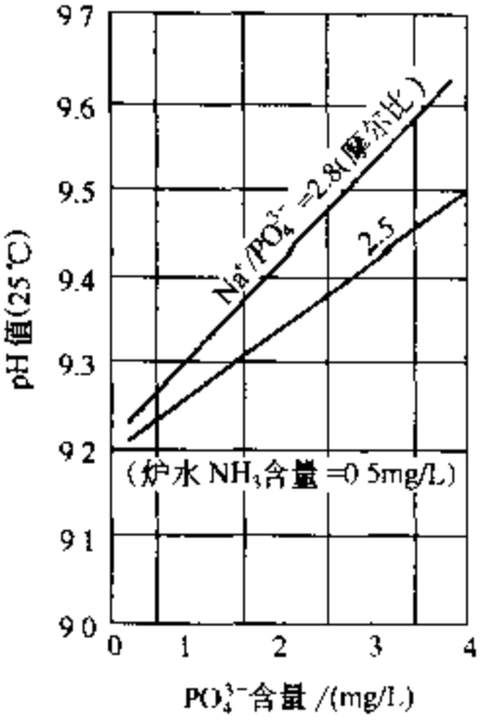


图 4-11 在固定氨浓度下，从 PO_4^{3-} 含量及 pH 值求 Na^+/PO_4^{3-} 摩尔比

导，但算式复杂，需用计算机计算。因此一是先固定一个因素，再从曲线图表求得。不同氨含量对 PO_4^{3-}、pH 值的影响见图 4-10。当锅炉炉水中 NH_3 含量为 0.5mg/L 时，从 PO_4^{3-} 含量及 pH 值求得 Na^+ 与 PO_4^{3-} 的摩尔比（见图 4-11）。当锅炉炉水中 NH_3 含量为 0.1mg/L 时，PO_4^{3-} 与 pH 值的关系见图 4-12。当锅炉炉水中含 NH_3 量为 0.3mg/L 时，PO_4^{3-} 与 pH 值的关系见图 4-13。当炉水的 pH 值固定在 9.3 时，从 NH_3（mg/L）与 PO_4^{3-}（mg/L）含量求得 Na^+/PO_4^{3-} 摩尔比（见图 4-14）。由此推定协调磷酸盐处理的控制合适与否。

e. 用橡碗栲胶防垢时，栲胶加入量一般为 1mmol/L 硬度、每吨水加栲胶 8～22g。

当 $H<A$ 时，1mmol/L 硬度、每吨水加入 8～14g；

当 $H=A$ 时，1mmol/L 硬度、每吨水加栲胶 20～30g，纯碱 10g；

当 $H>A$ 时，1mmol/L 硬度、每吨水加栲胶 70g 以上，并加入相同量的纯碱。

209. 炉内加药处理有哪些注意事项？

① 配制用水，应采用补给水配制，不允许采用生水配制。应先将药剂充分溶解后再加入系统。药箱底部应有排污门，并经常清除沉渣，以免将污物带入炉内。在锅炉受热面上形成二次水垢，威胁锅炉的安全运行。

② 加药时，应先排污后再加药，以免新加入的药剂排出锅炉。

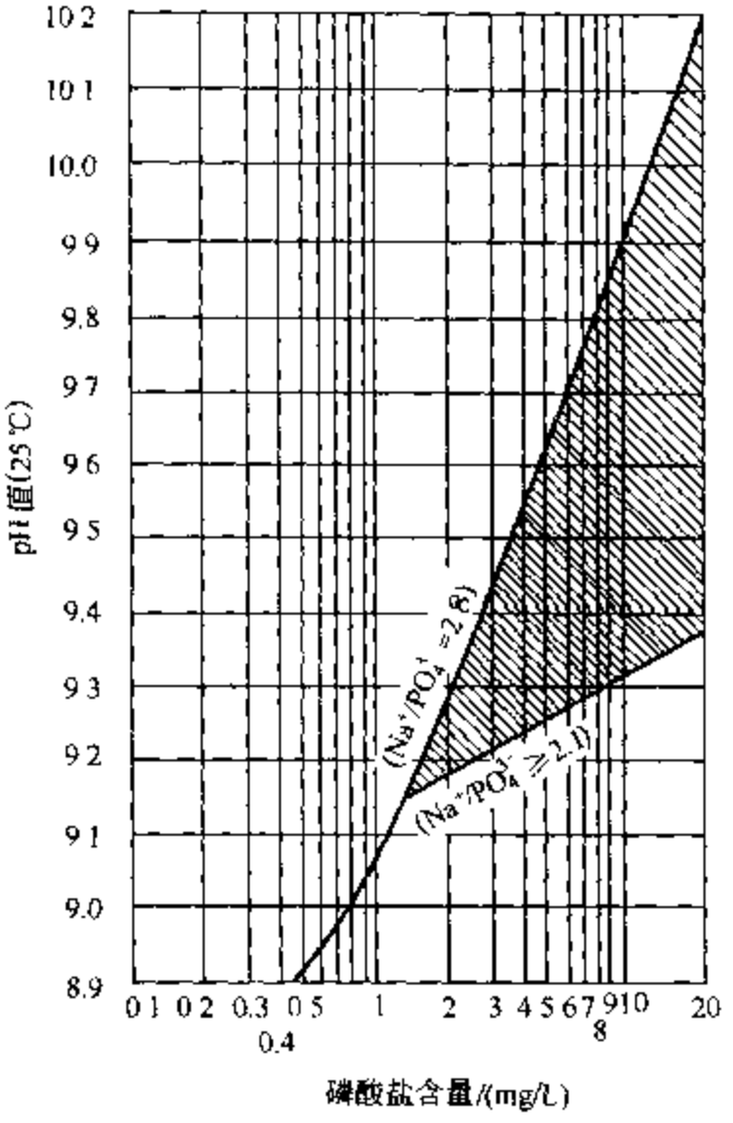


图 4-12　炉水含 NH_3 量为 0.1mg/L 时 PO_4^{3-} 与 pH 值的关系

加药量根据炉水水质情况确定。

③ 应按规定加药，定期或连续加药；并按规定进行定期和连续排污。定期化验，按化验结果确定加药量。

④ 锅炉不要经常处在高水位下运行，因高水位运行易使蒸汽带水，影响蒸汽品质。

210. 直流炉加氧处理加氧点和加氧系统如何设计和实施？

直流炉加氧处理加氧点的位置：无铜系统机组（凝汽器管除外），设在凝结水处理设备出口和给水泵的吸入侧；对于有铜系统机组（既低压加热器为铜合金管），应在给水泵的吸入侧加氧点进行加氧。

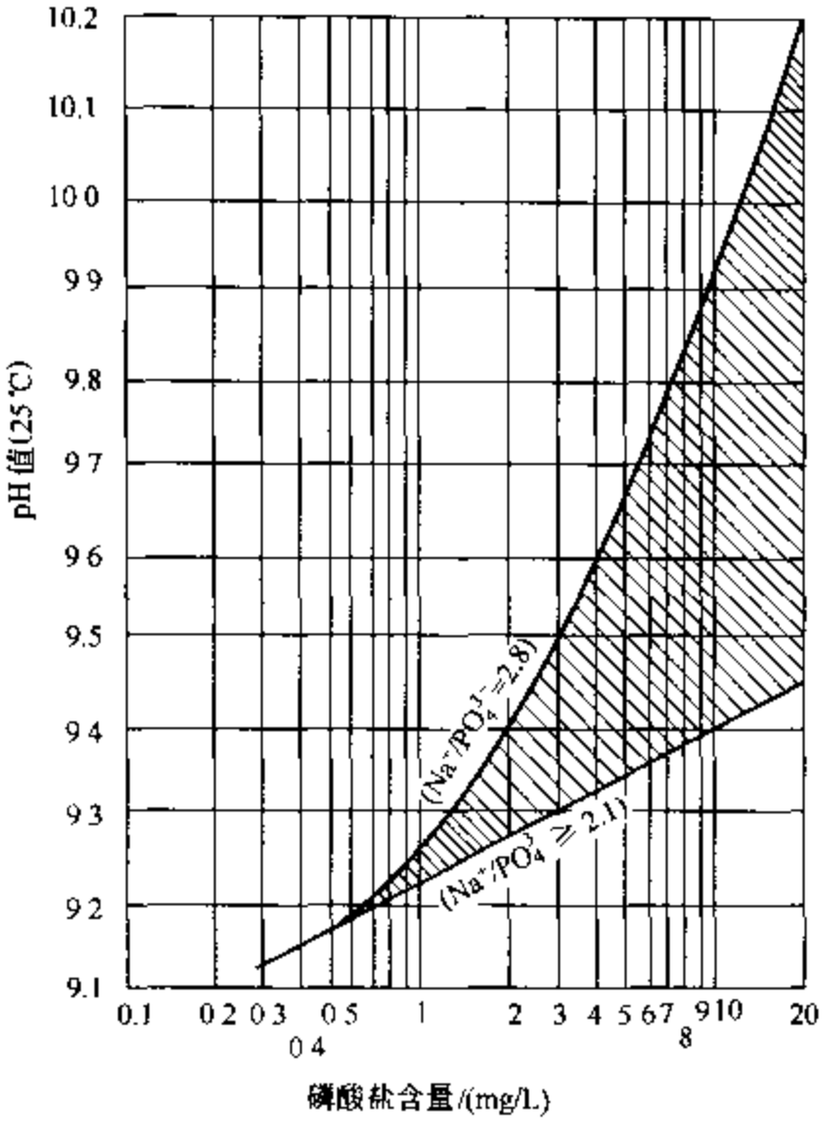


图 4-13　炉水含 NH_3 量为 0.3mg/L 时 PO_4^{3-} 与 pH 值的关系

给水加氧系统的设计应包括以下几部分：氧气储存设备、氧气流量控制设备和氧气输送管线。加氧用氧化剂应选用纯度大于99%的氧气。加氧系统原则性示意图见图 4-15。

① 氧气的储存设备一般可选用承压 13.0MPa、容积为 40L 的钢瓶。氧气的存储量以满足机组高负荷工况下正常运行 7d 为宜。

② 氧气管线系统包括氧气母管和气路支管。氧气母管采用黄铜管或不锈钢管，母管与氧气瓶的连接采用专用卡具。氧气在母管出口减压后经氧量控制装置与气路支管连接。气路支管应采用不锈钢管。

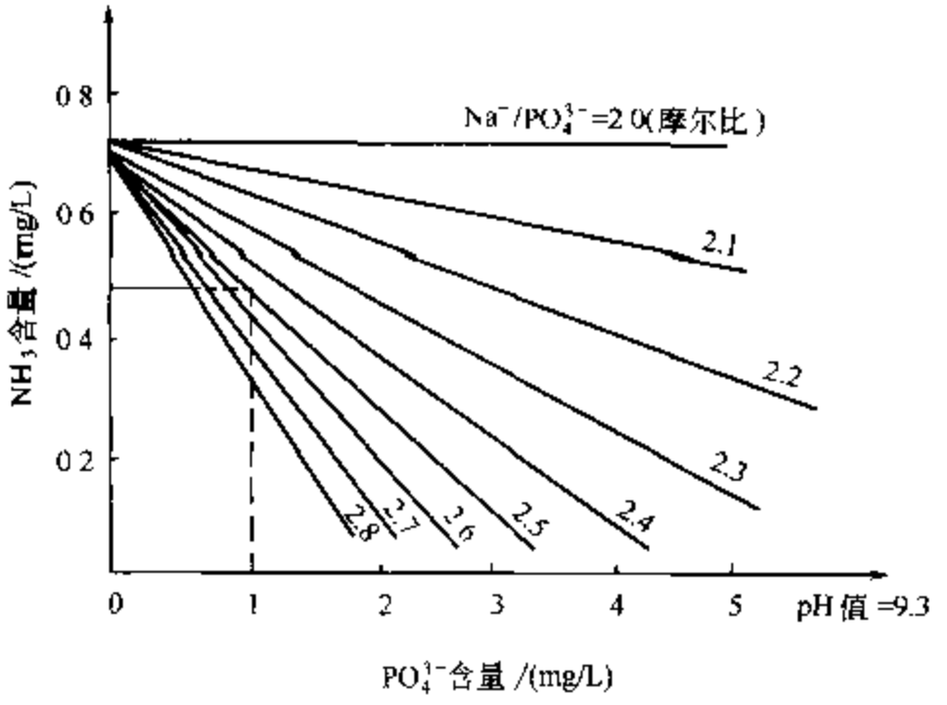


图 4-14　在固定 pH 值条件下，从 PO_4^{3-} 及氨含量求 Na^+/PO_4^{3-} 摩尔比

③ 加氧的控制设备由压力调整器（或减压阀）、流量指示器、流量控制阀、逆止阀等组成。压力调整阀出口压力应调至略大于氧气加入点的压力。在每个加氧点，管路上应设单独的截止阀和逆止阀，加氧量的控制可通过手工调节流量阀的开度来实现。

④ 给水加氧联合处理时，为了中和微量酸性物质，增加水汽系统的缓冲性，需加入少量的氨，保证给水 pH 值在 8.0～9.5 范围内。加氨量的控制宜采用自动计量装置（一般控制给水直接电导率在 0.8～1.2μS/cm 的范围内）。

加氧处理工艺的实施办法如下。

① 实施转换前，应利用机组检修的机会对锅炉省煤器和水冷壁的沉积物量、成分进行全面检查。若沉积物量小于 200g/m^2 可暂不进行酸洗。对于有铜系统实施转换前应先进行酸洗，除去热力系统中的铜沉积物。

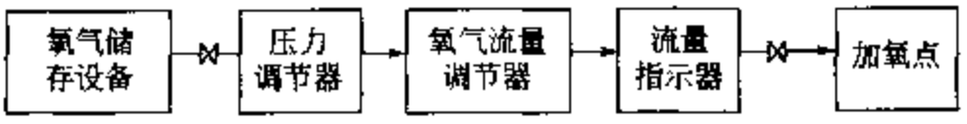


图 4-15　加氧系统原则性示意图

② 汽水取样和检测系统应进行改进，加装必要的溶氧表、氢电导率表，增设必要的取样点，如高、低压加热器疏水取样器。

③ 增加加氧点。

④ 加氧量的控制，加氧初始阶段，一般控制凝结水或给水含氧量在100～150μg/L。同时监测各取样点的氢电导率及铁和铜含量的变化情况。如果给水和蒸汽的氢电导率随氧的加入升高，但未超过0.2μS/cm，而且凝结水的氢电导率变化不大，则可保持给水溶解氧含量在300μg/L左右。若给水和蒸汽的氢电导率超过0.2μS/cm，则适当减小加氧量，以保持给水和蒸汽的氢电导率小于0.2μS/cm。当蒸汽中溶解氧达到30～150μg/L时，调节加热器的排汽门，并监测疏水的含氧量直至大于30μg/L为止。对低压加热器为铜合金的系统，应经过专门的调节试验，选择适宜的pH值和含氧量的控制范围，确保不会增加水汽系统的含铜量。

⑤ 在加氧处理运行过程中应微开或定期开启除氧器的排汽门，排汽门的开度或开启的周期，应根据实际情况确定。

为维持疏水足够的含氧量，高、低压加热器的排汽门开度，也应根据转换试验确定。

⑥ 完成上述转换后，对给水pH值调整达表4-4规定的铁、铜含量最小的pH值范围。

211．锅炉排污有什么目的？有哪几种排污方式？

锅炉排污的目的是，为了使锅炉炉水的含盐量和含硅量能维持在极限容许值以下，以便排除锅炉炉水中一些细小或悬浮的水渣，防止因锅炉炉水中含盐量、含硅量和含铁量过高，而影响蒸汽品质。

锅炉排污有两种方式：一种是连续排污，另一种是定期排污。连续排污是连续不断地从汽包中排出炉水。因此，连续排污点应设在锅炉炉水中含盐量较高的部位，以减少排污量，提高排污效果。排污装置应能沿汽包长度方向均匀排出炉水，以免引起炉水各部分的水质不均匀。为了防止蒸汽吸入，排污管应设在汽包正常水位下面200～300mm处。定期排污点应设在水循环系统的底部，如水冷

壁的下联箱处。定期排污最好在锅炉低负荷时进行，因为此时水渣易沉积。排污间隔时间根据炉水水质决定；水渣多，间隔时间短；否则，间隔时间长。每次排污时间一般不超过0.5～1.0min。而连续排污阀门开度的大小，可根据炉水水质决定。对于用除盐水作为补给水的锅炉，可根据给水、炉水和蒸汽中的含硅量来决定其排污率。

212. 锅炉排污率如何计算?

$$P=\frac{S_{GE}-S_B}{S_G-S_{GE}}\times 100\% \quad \text{mg/kg}$$

式中 S_{GE}——给水中某物质的含量，mg/kg；

S_B——饱和蒸汽中某物质的含量，mg/kg；

S_G——炉水中某物质的含量，mg/kg。

S_G的选用应注意，对于以化学除盐水或蒸馏水为补给水的锅炉，因含盐量较低，炉水内加磷酸盐比例相对较大，不能选用磷酸根和钠来计算，而应选用硅含量来计算，从全硅含量分析结果代入上式计算排污率比较准确；对于以软化水补充的中、低压锅炉，可用氯离子量或钠离子量用简化公式来计算，因蒸汽中氯和钠含量甚微，可以略去。

$$P=\frac{S_{GE}}{S_G-S_{GE}}\times 100\%$$

式中符号同上式。

第五章　锅炉化学清洗

第一节　基本概念及原理

213. 锅炉化学清洗的必要性是什么?

目前，新建锅炉在启动前一般都应进行化学清洗，以清除设备在制造、加工过程中形成的高温氧化轧皮和带硅氧化皮，以及在存放、运输、安装过程中所产生的腐蚀产物、焊渣和带入的泥沙、油脂涂层 、污染物等。

实践证明，新建锅炉如启动前不进行化学清洗，水、汽系统内的各种杂质和附着物在锅炉投运后会产生以下危害：

① 直接妨碍管壁的传热或者导致水垢的产生，使炉管金属过热和损坏，缩短锅炉的使用寿命；

② 促使锅炉在运行中发生沉积物下腐蚀，致使炉管变薄、穿孔而引起爆管；

③ 在炉水中形成碎片和沉渣，从而引起炉管堵塞或破坏正常的汽、水流动的工况；

④ 使炉水的含硅量、含铁量等水质指标长期不合格，延长了机组的启动时间，危害汽轮机的正常运行。相反，新建锅炉启动前进行化学清洗，不仅有利于锅炉的安全运行，还能改善锅炉启动阶段的水汽质量，使之较快达到正常标准，从而大大缩短机组启动到正常运行的时间。

当机组投入运行后，由于固形物随给水带入锅炉，造成某些不溶物发生沉积，如不及时除去，沉积物会在炉内累积，这样一方面影响锅炉的热效率，另一方面也影响了锅炉的安全运行，严重时会发生锅炉大面积的爆管。例如，某电厂 320MW 机组，由于试运行和运行控制不当，投运不到半年时间就产生了水冷壁管大面积的氢

损伤，结垢量高达 3960g/m^2，更换管子 3120m。因水冷壁管受到严重腐蚀，再次酸洗时，为设备安全起见，不能采用一般的盐酸清洗，必须采用价格昂贵的有机酸（羟基乙酸、甲酸、柠檬酸等），仅酸洗药品一项费用就高达 137 万元。

如果采用完善的化学水处理或在新炉投运前，进行炉前系统的清洗，可使炉前系统的腐蚀产物减小到最小程度。然而在高压以上机组系统中完全没有沉积也是不可能的，所以对于运行的锅炉机组也必须定期进行化学清洗。

运行锅炉化学清洗的目的在于除去运行锅炉金属受热面上积聚的氧化铁垢、钙镁水垢、铜垢、硅酸盐垢和油垢等，以免锅内沉积物过多而影响锅炉的安全运行。

锅炉运行一段时间后，一般需进行化学清洗，运行锅炉的化学清洗间隔，主要应根据锅炉炉管内沉积物的附着量、锅炉的类型（汽包炉和直流锅炉）、工作压力和燃烧方式（燃用的是煤、油、天然气）等因素综合考虑后决定。

查明炉管内沉积物的量，通常采用割管检查的方法。割管部位应选在锅炉热负荷最高、水循环最差、易产生沉积、结垢和腐蚀的区段。

214. 如何确定投产前锅炉化学清洗的范围？如何确定运行锅炉化学清洗的范围和间隔时间？

（1）新建锅炉的化学清洗

新建锅炉在启动前一般都应进行化学清洗，清洗范围为：

① 直流炉和过热蒸汽出口压力为 9.8MPa 及以上的汽包炉的省煤器、水冷壁，在投产前必须进行化学清洗；

② 过热蒸汽出口压力为 9.8MPa 及以下的汽包炉，除锈蚀严重者（>150g/m^2）外，一般可以不进行酸洗，但必须进行碱洗或碱煮；

③ 再热器一般不进行化学清洗，但出口压力为 17.4MPa 及以上机组的锅炉再热器可根据情况进行化学清洗，在清洗前必须消除炉管内的气塞，清洗流速应保持管内流速达 0.15m/s

以上；

④ 蒸汽压力为 13.7MPa 及以上的锅炉，过热器管中铁的氧化物量大于 100g/m^2 时，可选用化学清洗法，也必须有防止立式管（U 型管）产生气塞和腐蚀产物在管内沉积的措施，过热器和再热器的清洗也可采用蒸汽加氧吹洗；

⑤ 机组容量为 200MW 及以上机组的凝结水及高压给水管道系统的氧化物量大于 150g/m^2 时，必须进行化学清洗（也可只采用碱洗），低于此值的可不进行化学清洗，只进行水冲洗，但冲洗流速应大于 0.5m/s。

(2) 运行锅炉的化学清洗

运行锅炉化学清洗的目的在于除去运行锅炉金属受热面上积聚的氧化铁垢、钙镁水垢、铜垢、硅酸盐垢和油垢等，以免锅内沉积物过多而影响锅炉的安全运行。

运行炉化学清洗的确定：在大修前的最后一个小修中割水冷壁管测垢量，当水冷壁管内的沉积物量达到或超过表 5-1 中的极限时，应安排化学清洗（清洗间隔年限仅作参考）。还可根据运行水质的异常情况和大修时锅内的检查情况进行适当变更。实际上，对锅炉的化学清洗的间隔时间很难做出明确的规定，应对各种有关因素进行综合分析。

表 5-1 确定需要化学清洗的参照标准

炉型	汽包锅炉			直流炉
主蒸汽压力/MPa	<5.88	5.88~12.64	>12.74	—
沉积物量/(g/m^2)	600~900	400~600	300~400	200~300
清洗间隔年限/a	12~15	10~12	5~10	5~10

注：表中的沉积物量，是指在水冷壁管热负荷最高处向火侧 180°部位割管取样，用洗垢法测得沉积物量。

① 对每台锅炉应建立一个化学清洗的台账，包括停炉次数；保护方法；超临界设备启动清洗方法；给水质量不合格时间长短；

炉水质量超标和处理不当的总共时间；凝汽器泄漏的次数；系统中的其他污染等因素。

② 汽水分析。

③ 定期对积累的数据进行分析研究，并与割管内壁洁净程度进行核对。

以重油和天然气为燃料的锅炉和液态排渣炉，应按表 5-1 中的规定提高一级参数锅炉的沉积物极限量确定化学清洗。一般只需清洗锅炉本体。蒸汽通流部分和炉前系统是否进行化学清洗，应按实际情况决定。一旦发生因结垢而导致爆管或蠕胀的水冷壁管，应立即进行清洗。

215. 什么是化学酸洗洗垢法？

将割下的炉管截取长约 30mm 一段，在车床上切削其外壁，使管样壁厚为 0.5mm 左右。称管样质量 W_1 及测量管样内表面积。将试样浸入加有 0.2%～0.5%缓蚀剂的 5%～6%HCl 溶液中，加热至 60℃，并用塑料棒搅动酸液，直至试样内表面的垢均已清洗掉为止。一般在酸液中浸泡时间为 1～2h 记录酸洗时间，立即将管样取出，用蒸馏水冲洗，再将管样放在无水乙醇中荡涤取出，放入干燥器内干燥 1h 后称量，记录此质量 W_2。若管样表面可能有镀铜时，可将称质量后的管样放入 1%～2%NH_4OH 和 0.3%的过硫酸氨溶液中洗铜，然后再用蒸馏水冲洗，再浸入无水乙醇中，取出蒸发干燥后，称量（W_3）。

$$\text{垢量}=\frac{[\text{试样起始质量 } W_1(\text{g}) \quad \text{经酸洗后质量 } W_2(\text{g})]}{\text{试样内表面积}(\text{m}^2)}$$

$$\text{垢中铜量}=\frac{[\text{经酸洗后质量 } W_2(\text{g})-\text{经氨洗后质量 } W_3(\text{g})]}{\text{试样内表面积}(\text{m}^2)}$$

试验管段切削后经酸浸会有微量的腐蚀，在做此试验时，应同时放入一块空白试片，求出腐蚀量（g/m^2），然后减去空白试片的腐蚀量，校正管样的垢量。

216. 酸洗基本过程的原理是什么？

（1）酸洗的基本过程

关于酸洗清洗除氧化皮或铁垢的机理是：含有缓蚀剂的酸溶液，与金属基体的反应被减缓了，而酸的作用基本上只溶解氧化皮，更准确地说，只在于溶解金属和氧化皮之间的 FeO 维氏体组织，经一段时间酸洗后，氧化皮即从金属表面上剥落，在以后用水洗涤可容易地被除去。目前人们对酸洗机理认识仍不统一，主要有两种：一种认为酸洗主要是溶解氧化亚铁的化学过程和放出氢气泡的机械剥离；另一种认为酸洗是氧化物在酸洗进行过程中的电化学溶解，由于形成了氧化皮-铁的局部原电池（铁为阳极），从理论上说可以进行三种反应：

$$Fe^{3+} + e \longrightarrow Fe^{2+}$$

三价铁离子按电化学机理还原为二价铁离子。

$$H^+ + e^- \rightarrow [H] \quad 2[H] \longrightarrow H_2$$

氢离子放电，与氧化物按化学机理反应被氢原子还原。

当酸作用于金属时，氢也可能不以分子氢的型式在外表面放出，而是以原子氢渗入金属内部，引起脆化、起疤和裂开，而这种情况有时甚至比金属的损坏还要危险。

也有将酸洗的电化学过程机理分为四个电解偶的说法：Fe—FeO_2，Fe—Fe_2O_3，Fe_2O_3—Fe_3O_4，Fe_3O_4—Fe_2O_3。

也有人主张是两种过程同时存在，酸洗时磁性氧化铁电位远高于铁电位，而电化学过程又有利于加速氧化皮的溶解，但在氧化皮下层有氢气放出也是一个事实，因而氢气泡的剥离作用也不能忽视。

（2）清洗原理

化学清洗溶剂的选择一般考虑以下几点：清洗效果、经济性、供应可能性、对于人体和设备的安全程度以及废液排放和处理等。由于盐酸清洗效果好，价格便宜，因此目前采用 5% 盐酸清洗最广泛。但对于硅酸盐为主要成分的水垢，用盐酸清洗的效果则较差。此时在清洗液中往往需补加氟化物等添加剂，亚临界、超临界机组的过热器和再热器多数采用耐热奥氏体钢。在腐蚀介质中，尤其是存在氯化物和氟化物，易产生晶间腐蚀

和穿晶腐蚀。

因此，对这类奥氏体钢的清洗不能使用盐酸和氢氟酸，一般采用含羟基（OH）和羧基（COOH）的有机酸，如柠檬酸、乙醇酸、甲酸、葡萄糖酸等。使用有机酸清洗不只是利用它们的酸性来溶解附着物，主要是利用它们与铁离子生成络离子的性能，所以有机酸清洗时，清洗液中不会出现大量沉渣或悬浮物，造成管道堵塞，这对结构复杂的高参数、大容量机组是非常有利的。对于基建炉过热器和再热器可采用蒸汽加氧吹洗新工艺来清洗。

217. 碱洗和碱煮的原理是什么？

（1）使硅化合物变为可溶性物质

新建锅炉氧化铁皮中混杂有硅化物，运行锅炉垢中也往往含有硅化合物。碱洗或碱煮是利用碱液的氢氧根或磷酸盐水解生成的氢氧根，使其与硅化合物反应，转化为可溶性物质。

$$Na_3PO_4 \longrightarrow Na_2HPO_4 + NaOH$$

$$Na_2HPO_4 \longrightarrow NaH_2PO_4 + NaOH$$

$$2NaOH + SiO_2 \longrightarrow Na_2SiO_3 + H_2O$$

（2）皂化除油润湿表面

NaOH 能和动植物油脂反应，生成甘油和肥皂，以硬酯为例：

$$(C_{17}H_{35}COO)_2C_3H_5 + 3NaOH \longrightarrow 3C_{17}H_{35}COONa + C_3H_5(OH)_3$$

反应生成的肥皂和甘油是易溶于水的，肥皂作为表面活性剂还可产生乳化作用，进一步改善水溶液对垢层的润湿性能。

（3）转化溶解硫酸盐垢

硫酸钙镁属于强酸强碱沉淀盐，故不能直接用强酸来溶解。磷酸盐、氢氧化钠还能使硫酸盐垢转型并使垢呈孔隙状，从而提高酸洗的效果。

$$3CaSO_4 + 2Na_3PO_4 \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 3Na_2SO_4$$

$$3MgSO_4 + 2Na_3PO_4 \longrightarrow Mg_3(PO_4)_2 + 3Na_2SO_4$$

$$CaSO_4 + 2NaOH \longrightarrow Ca(OH)_2 + Na_2SO_4$$

$$MgSO_4 + 2NaOH \longrightarrow Mg(OH)_2 + Na_2SO_4$$

碱洗过程中，使用 Na_2CO_3 可使油脂类物质疏松、乳化或分散，变为可溶性物质。

碱煮时通过 Na_2CO_3 与 $CaSO_4$、$CaSiO_3$ 等难溶于酸的物质在较高温度下进行反应，使之转化为易溶于酸的 $CaCO_3$，为酸洗打下基础。

$$CaSO_4 + Na_2CO \xrightarrow{\triangle} CaCO_3 + Na_2SO_4$$

$$CaSiO_2 + Na_2CO_3 \xrightarrow{\triangle} CaCO_3 + Na_2SiO_3$$

218. 盐酸酸洗的原理是什么?

用盐酸溶液清洗锅炉水垢和氧化铁皮，约占锅炉酸洗量的75%。除不锈钢不采用盐酸酸洗外（因残余氯离子会使奥氏体钢产生应力腐蚀和晶间腐蚀破裂），锅炉的大多数金属设备均可使用盐酸溶液清洗。

盐酸不仅可将沉积物或垢溶解，还可使附着物从金属表面脱落下来。一般钙、镁垢易溶于盐酸中。盐酸与垢和氧化铁皮接触时，首先与基底金属交界处垢层中的某些物质反应，使垢层和氧化铁皮成碎片脱落不完全是溶解过程，还有剥落过程。其反应式如下：

$$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2\uparrow$$

$$MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 + 4HCl \rightarrow 2MgCl_2 + 3H_2O + CO_2\uparrow$$

$$FeO + 2HCl \longrightarrow FeCl_3 + H_2O$$

$$Fe_2O_3 + 6HCl \longrightarrow 2FeCl_3 + 3H_2O$$

$$Fe_3O_4 + 8HCl \rightarrow FeCl_2 + 2FeCl_3 + 4H_2O$$

去除氧化铁皮的同时，还会发生铁的腐蚀。其反应如下：

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

此反应所产生的氢气，有将铁的氧化物从金属表面上剥离下来的作用，从而加速盐酸清除氧化铁皮的过程。

在用盐酸进行清洗时，也会发生金属腐蚀。这是由于清洗时有裸露出来的金属表面，它要与清洗液中的 $FeCl_3$ 和 HCl 发生下述反应，加速酸液对钢的腐蚀速度。

$$2Fe^{3+} + 2e \longrightarrow 2Fe^{2+}$$

$$Fe^{0} - 2e \rightarrow Fe^{2+}$$

$$2Fe^{3+} + Fe^{0} \rightarrow 3Fe^{2+}$$

腐蚀是按等物质量进行的，但在不同情况下，反应速度也不一样，若清洗液中 Fe^{3+} 含量大于 2.4g/kg，则金属基体的腐蚀速率与未加缓蚀剂时一样。在实际的酸洗过程中，氧化铁垢产生的 Fe^{3+} 通过与金属铁（金属基体）反应被还原（金属基体受腐蚀），还原所需的时间与温度、流速等因素有关，流速越高，时间越短。因此，实际腐蚀速率比设想的大得多。Fe^{3+} 所引起的最大腐蚀量可按下式估算：

$$K = 0.241B$$

式中 K——腐蚀量，g/m^2；

B——结垢量，g/m^2。

据国外报道，酸洗液中有 10000mg/L Fe^{3+} 时，无缓蚀剂存在的酸液中，腐蚀速率增加 2 倍，有缓蚀剂存在时则腐蚀速率会增加 40～60 倍。一般 Fe^{3+} 含量宜控制在 300mg/L 以下，否则腐蚀速率有明显增加。

在用盐酸清洗时，应对酸液中 Fe^{3+} 的含量进行控制，或在酸液内添加还原剂，如氯化亚锡（$SnCl_2$）、次亚磷酸（H_2PO_2）、氟化氢铵（NH_4HF_2）、抗坏血酸钠等。添加还原剂可降低盐酸对金属的腐蚀速率，其反应如下：

$$2FeCl_3 + SnCl_2 \cdot 2H_2O \longrightarrow 2FeCl_2 + SnCl_4 \cdot 2H_2O$$

在盐酸的清洗中，添加还原剂对降低腐蚀速率的影响见图 5-1。

试验表明，在相同的条件下，盐酸溶液溶解氧化铁皮的能力较硫酸溶液强。如将同质量的氧化铁皮放入 18℃ 的 5%、10% 和 15% 的盐酸和硫酸溶液中溶解，发现 10% 和 15% 的盐酸溶液溶解氧化皮的速度分别为同浓度酸溶液溶解速度的 10 倍和 27 倍（见表 5-2）。

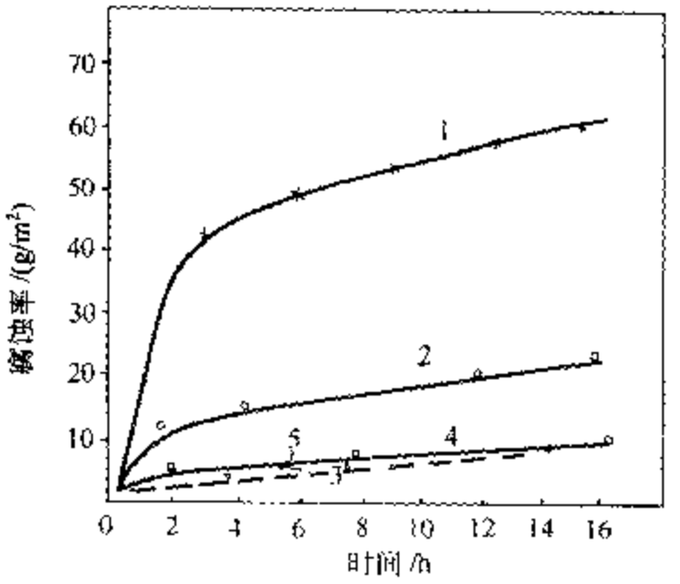


图 5-1　添加剂对腐蚀率的影响

试验条件：5.9%HCl，温度 50℃，Fe^{3+} 含量 6900mg/L

1（×）—无添加剂；

2（○）—添加 1%$SnCl_2 \cdot 2H_2O$，能减少附加腐蚀 61.5%；

3（△）—添加 1.5%$SnCl_2 \cdot 2H_2O$，能减少附加腐蚀 77%；

4（□）—添加 1%NH_4HF_2，能减少附加腐蚀 84%；

5—添加 1%CH_2SCOOH，能减少附加腐蚀 87%

表 5-2　氧化铁皮在 18℃的盐酸和硫酸溶液中的溶解速度

酸液浓度/%	溶解速度/(g/h)	
	在盐酸溶液中	在硫酸溶液中
5	0.0350	0.0350
10	0.2900	0.0287
15	1.5100	0.0562

用盐酸溶液酸洗的另一个优点是金属的渗氢现象较轻，而在用硫酸溶液酸洗时易产生氢脆。但是使用盐酸酸洗时，必须采用高效酸洗缓蚀剂，否则基体金属将遭受严重腐蚀。

当 Cu^{2+} 含量较多时，铜会在金属表面析出，使钢铁表面镀铜。酸洗过程中，酸洗 1min 内铜及其化合物就开始大量溶解，同时也就开始析出，到 30min 后基本平衡如图 5-2 所示。这样，由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。酸洗液中高含铜量与腐蚀速率的关系见图 5-3。

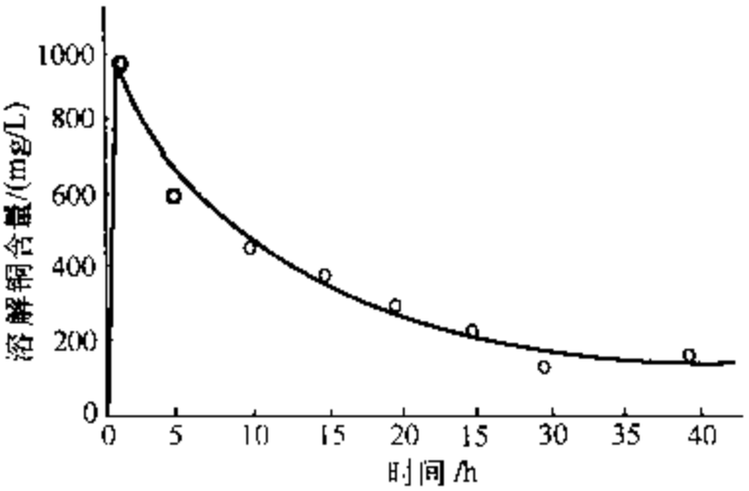


图 5-2　酸洗时铜的溶解和析出平衡

氧化性离子 Fe^{3+} + Cu^{2+} 所引起的钢铁腐蚀，一般不能靠缓蚀剂来防止（但 MBT，2-巯基苯并噻唑，Dodigeng 95 具有抑止 Fe^{3+} 参加去极化过程的能力，抑制腐蚀的阳极过程），所以当溶液中 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 含量大时，钢铁的腐蚀就严重，甚至会使钢铁表面变得粗糙，造成点蚀。

因此，在酸洗时应监督这些氧化性离子的含量，有人建议使用清洗液中[Fe^{3+} + $2Cu^{2+}$]＜1000mg/L，当氧化性离子含量较多时，可用适当的添加剂来防止其腐蚀性。酸洗液中含铜量对腐蚀速率的影响见图 5-3。

219．氢氟酸酸洗的原理和特点是什么？

1968 年原西德曼海姆电厂在一台运行后的超临界压力锅炉上，首次采用加有缓蚀剂的氢氟酸作为清洗液进行清洗。目前，德国对投产前或运行后的锅炉几乎 39% 都采用氢氟酸酸洗。而其他国家则较少采用。我国已有 70 台机组 27.3% 的锅炉进行了氢氟酸酸洗，氢氟酸除采用开式酸洗外还采用半开半闭式和循环酸洗，由于氢氟酸

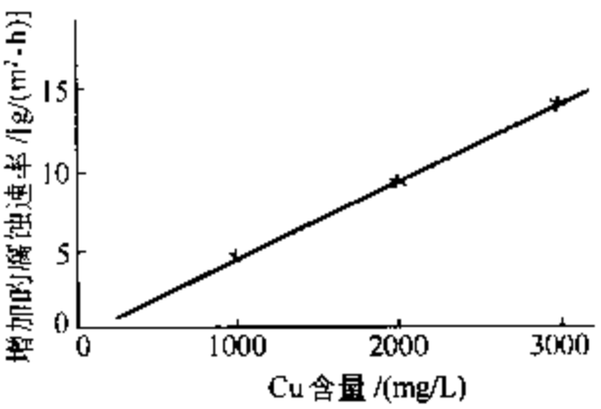


图 5-3　酸洗液中含铜量与腐蚀速率的关系

货源易于解决，清洗是有前途的，但应注意环境保护（一般情况下不宜使用，尽量少用）。

（1）氢氟酸酸洗的原理

氢氟酸是弱酸，但低浓度的氢氟酸却比盐酸、柠檬酸、硫酸等酸类具有更强的溶解氧化铁的能力，这显然不是依靠 H^+ 离子的作用，而主要靠 F 离子的络合作用。氢氟酸与磁性氧化铁（可视为 Fe_2O_3—FeO）接触时先进行氟—氧交换，继而进行 F 离子的络合作用，使氧化铁皮得以溶解。

氢氟酸是弱离解酸，$HF \rightleftharpoons H^+ + F$，离解生成的 F^- 离子具有一对弧电子对，很易填入以 Fe^{3+} 为中心离子的价电子层的空穴轨道中，而形成 6 个配价键的络合物，即铁—铁—冰晶石。从而，使氧化铁溶解。

$2Fe^{3+} + 6F \longrightarrow Fe[FeF_6]$ 铁—铁—冰晶石，$[FeF_6]^{3}$ 络离子是由 6 个 F^- 离子分别填入一个 Fe^{3+} 离子的 6 个空穴轨道而形成 6 个配位键。F 离子的络合能力很强，理论计算可以得到，每升可以溶解 10.4g 铁。试验表明：0.1%浓度的氢氟酸 30～40℃时溶解氧化铁的能力能达到 65%的上述理论计算值，1%浓度的 HF 酸则具有 95%的理论计算值，所以可在低温下进行投运前清洗。

从广义的酸碱概念来看，所有的配位体都视为是一种碱（路易斯碱）。增加溶液的氢离子浓度，由于配位体 F^- 同 H^+ 结合成弱酸，而使平衡遭到破坏。在酸性溶液中，Fe^{3+} 可与 F 结合成 $Fe[FeF_6]$，但如果酸度过大如 $[H^+]$ 大于 0.5mol/L，则 H^+ 与 F^- 反应（$H^+ + F^- \rightleftharpoons HF$），从而使 $[FeF_6]^{3}$ 络离子大部分分离成 Fe^{3+}，即增大酸度会导致络合物的稳定性降低，阻碍了 F^- 离子的作用。因此，采用低浓度的氢氟酸为清洗剂是比较适宜的。

当 HF 和具有络合能力的有机酸混合使用时，弱离解的 HF 中的 F^- 不再有络合作用了，而 HF 只起催化剂作用，本身并不参加反应。例如 HF 在柠檬酸中的反应如下：

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

$$2Fe^{3+} + Fe^{2+} + 3H_3Cit \longrightarrow 2[FeCit] + H[FeCit] + 8H^+$$

$$Fe_3O_4 + 8HF + 3H_3Cit \longrightarrow 2[FeCit] + H[FeCit] + 8HF + 4H_2O$$

（催化反应）

实际酸洗中，HF 起着双重作用，主要的作用是催化，其次也发生络合反应，所以也要消耗少量的氢氟酸。

氢氟酸还是溶解硅的惟一溶剂，它常用来清洗含二氧化硅的水垢，其反应式如下：

$$SiO_2 + 4HF \rightleftharpoons SiF_4 + 2H_2O$$

$$SiO_2 + 4H^+ + 6F^- \rightleftharpoons SiF_6^{2-} + 2H_2O$$

SiF_4 和 SiF_6^{2-} 都易溶于清洗液中。对于含硅的垢，碱洗是很重要的步骤，它不仅可以溶解部分二氧化硅，还可以为酸洗除硅，创造有利条件。所以酸洗和碱洗交替进行则效果更好。

（2）氢氟酸的特点

① 氢氟酸不但能溶解硅酸盐垢，并且对 α-Fe_2O_3 和磁性 Fe_3O_4 也有良好的溶解性能。在 60～80℃ 时，HCl 和 Fe_3O_4 的反应是极缓慢的，而当加入 NH_4F 后，溶解率就增加了 0.25%～2%。所以氢氟酸可以作为锅炉的轧钢鳞皮和磁性氧化铁很好的清洗剂。

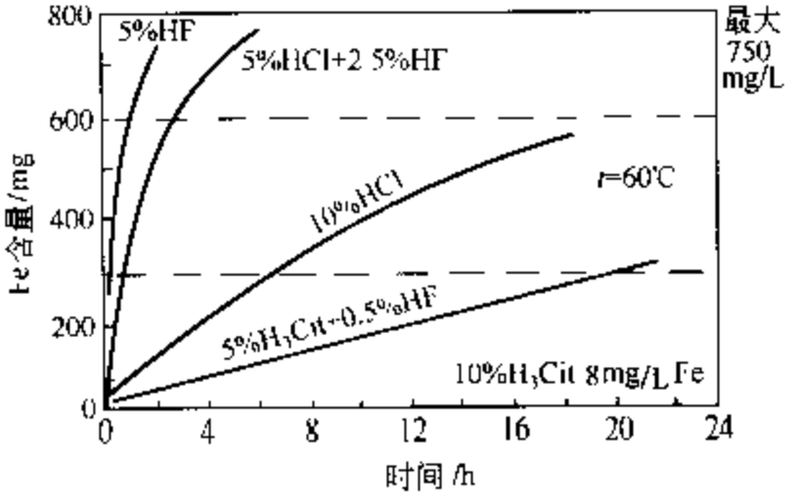


图 5-4　Fe_2O_3 在混合酸中的溶解度

② 氢氟酸酸洗的主要特点是：锅炉经酸洗后，受热面洁净，并能获得暂时的钝化膜，为将来启动运行生成良好的磁性氧化膜创造了必要的条件。

③ 氢氟酸酸洗反应速度大致是酸浓度增加一倍或温度升高10℃，其反应速度亦增加一倍。由于考虑到有机缓蚀剂各组分的稳定性，选用40～50℃即可。

① 启动之后蒸汽品质可以较快地合格，特别是蒸汽 SiO_2 含量，运行一天即可降下来。

⑤ 酸洗时间比较短（酸洗约100～120min）效能高，即溶解氧化铁的起始速度高，反应时间短，悬浮状的氧化铁在酸液中溶解得多，并能将系统内的氧化铁皮、硅酸盐等沉积腐蚀产物很快溶解，并随酸液冲走。

由图5-4说明在60℃温度条件下，10%HCl溶解 Fe_2O_3 粉末的速度比10%柠檬酸约快100倍。可是10% HCl在24h所溶解 Fe_2O_3 粉末的数量仅与5%的HF在1h内所溶解 Fe_2O_3 的数量一样多；在5%柠檬酸溶液中添加0.5%HF使5%柠檬酸溶解 Fe_2O_3 粉末的速度提高到比10%柠檬酸还要快；在5%HCl中添加2.5%HF后溶解 Fe_2O_3 粉末速度比10%HCl快10倍。

将含铁量为920mg的红色标准氧化铁粉末在60℃温度条件下，在不同酸溶液中进行动态试验其结果示于表5-3和图5-5。

表5-3 100mg铁在不同酸（1.25h）中的溶解速度

分子式	名称	浓度/%	pH值	100mg铁溶解时间/h	因数
HCl	盐酸	4.6	0	16	1.0
H_2SO_4	硫酸	6.1	0.5	28	1.7
$HClO_4$	高氯酸	12.5	0.1	120	7.5
HF_0	甲酸	5.8	1.4	270	17
H_3Cit	柠檬酸	8.0	1.8	700	44
HF	氢氟酸	2.5	2.9	0.36	0.02

表5-4 各种酸液在相同摩尔浓度（如0.25mol/L）下与氧化铁的反应速度

酸 类	HCl	H_2SO_4	甲酸	柠檬酸	醋酸
时间系数	1.0	1.3	70	42	150
pH值	0.2	0.3	1.3	2.0	1.8

由图 5-5 和表 5-4、表 5-5 可以看出，比起许多强酸来氢氟酸溶解铁的速度是明显的快。氢氟酸溶解的速度比盐酸快 44 倍，比柠檬酸快 1944 倍。而其余的弱酸溶解铁的速度要慢得多。

表 5-5　氢氟酸的酸洗情况（溶解 100mg 铁的时间）

酸及浓度/%	HCl	HF	HF	HF
	4.6	0.5	0.25	0.125
时间/min	360	4	14	60
时间系数	—	15	4	1
pH 值	-0.3	3.6	3.7	3.8

表 5-5 列出溶解 100mgFe_3O_4 的 2/3 所需的时间，并列有 pH 值。表 5-6 为各种清洗液对氧化铁的溶解能力。

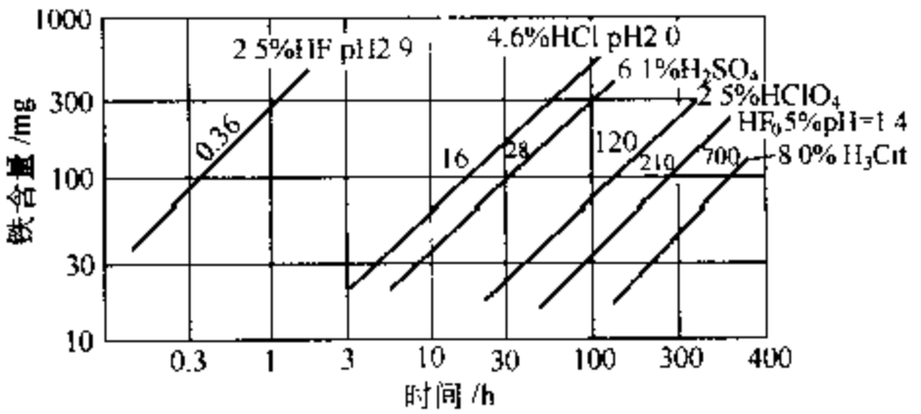


图 5-5　Fe_2O_3 粉末在不同的酸中的溶解速度

表 5-6　各种清洗液对氧化铁的溶解能力

清　洗　液	溶解 Fe_3O_4 的能力/(g/L)	清除 1kg Fe_3O_4 所用药剂的相对费用
5%HCl	40	1.0
3%H_3Cit	8.6	12.5
3%H_3PO_4	1.0	56.0
19%H_3PO_4	6.0	40.0
1.0%甲酸+2%羟基乙酸	13.4	5.5
3%EDTA 铵盐	3	17.0
6%EDTA 铵盐	6	16.0
12%EDTA 钠盐	6.2	20.0
0.1%HF	6.76	
1%HF	9.86	

表 5-7　氢氟酸的活化作用(35℃时)

酸当量与 HFmol 之比	活化作用系数	
	盐 酸	硫 酸
无 HF	1.0	2.0
19:1	4.6	7.6
9:1	12.0	13.2
4:1	37.0	30.0

表 5-7 说明酸液的反应速度随 HF 在盐酸和硫酸中的成分不断增加而明显加快，HCl 能增到 4.6～37 倍，H_2SO_4 能增加 3.6～15 倍。

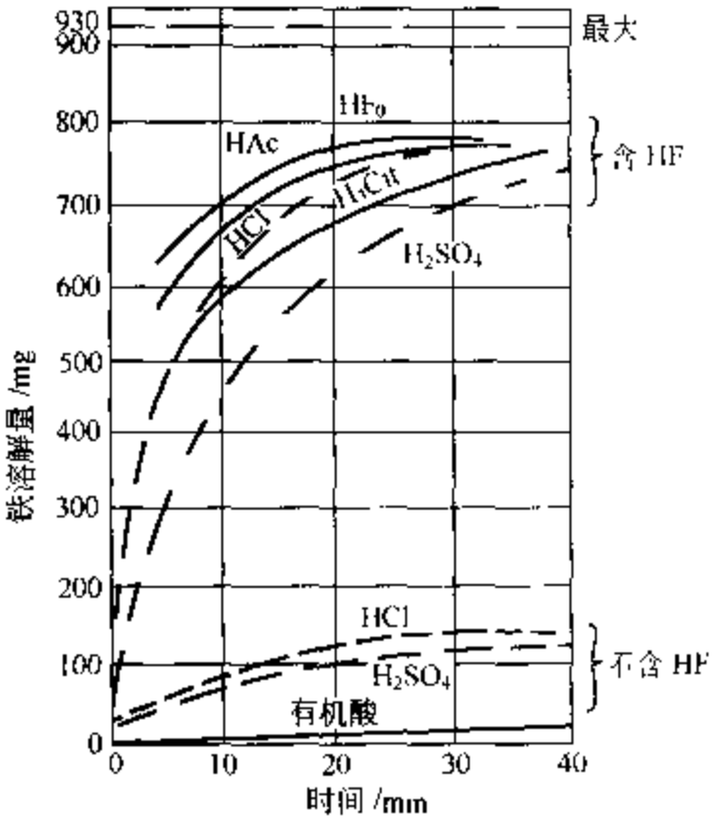


图 5-6　在 35℃时加与不加 HF 的各种酸的溶解能力

图 5-6 说明，如果在 HCl、H_2SO_4、蚁酸(HF_0)、醋酸、柠檬酸这五种酸中加入 0.05mol HF 后，对所有的酸混合物来说溶解速度几乎都急骤升高到相近的数值。由于氢氟酸本身就是一种非常弱的酸，所以只有 F 离子才能产生活化作用，而 H^+ 离子则不能产生活化作用。

从图 5-7 可以看出，在 60min 以后溶解磁性氧化铁的 90%，同时 HF 本身也消耗了 90%。因为 0.05mol 的铁需要 0.05mol HF。即使是 0.25% 或 0.125% 的 HF 也能溶解磁性氧化铁量的一半或四分之一，要比有 5 倍余量的 4.6% HCl 快得多。因此，国外提出在酸洗液中加入氟化物是酸洗的助剂。

220. 其他几种酸洗方法的机理是什么?

(1) 高温稀酸法

简化酸洗系统降低清洗剂消耗量，以及不用缓蚀剂是高温稀酸酸洗法提出的前提。

① 主要作用是尽量降低酸浓度（$\geqslant 4\times10^{-4}$mol/L），提高酸洗液温度的条件。在不使用缓蚀剂的情况下，金属基体腐蚀率控制在相当于含有缓蚀剂的4%～6%酸的水平，而使氧化铁得到清除。

② 特点：盐酸联氨或硫酸联氨使氧化铁转化，与此同时有 H^+ 作用使沉积物层松动，随后有 H_2 和 N_2 而使氧化铁层剥离。

③ 机理：当稀酸中加入联氨时，即成 $N_2H_4\cdot HCl$ 或 $N_2H_4\cdot H_2SO_4$，使部分 Fe_2O_3 或 Fe_3O_4（$Fe_2O_3\cdot FeO$）转化为疏松。而在热分解反应过程中酸被释放，释放出来的酸又与沉积物中的 Fe_3O_4 或从 Fe_2O_3 还原而得到的 Fe_3O_4 作用，产生 $FeCl_3$ 与 $FeCl_2$。同时，联氨对 $FeCl_3$ 还原，全部转化为 $FeCl_2$。当溶液 pH 值提高时，$FeCl_2$ 水解形成 $Fe(OH)_2$，这样连续加入少量酸液和等摩尔氧化铁的联氨，反应过程反复循环，主酸洗结束。反应方程式如下：

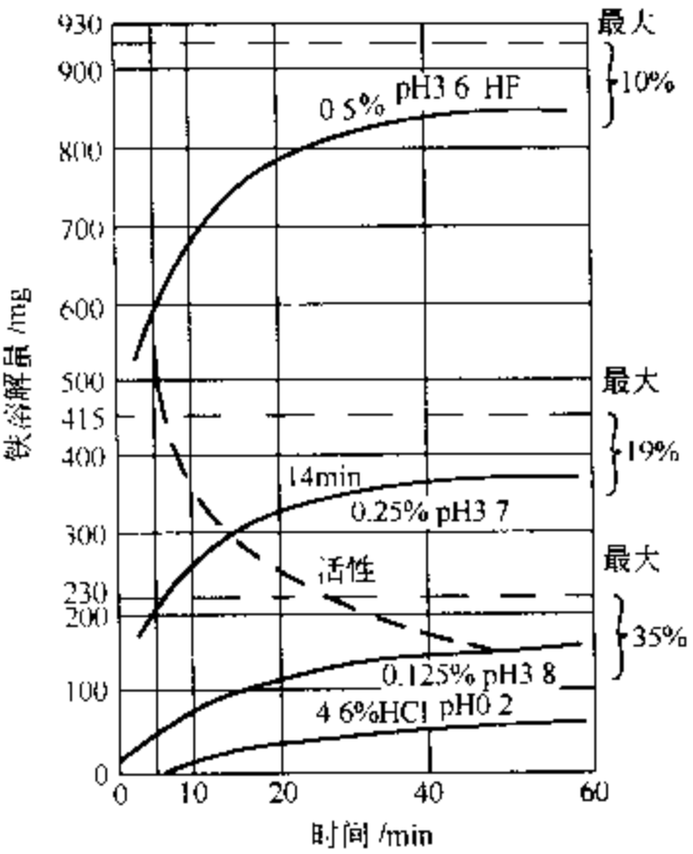


图 5-7　在 35℃ 下各种浓度的酸溶解 Fe_3O_4 的能力（0.5%、0.25% 和 0.125%）

$$6Fe_2O_3 + N_2H_4 \longrightarrow 4Fe_3O_4 + 2H_2O + N_2$$

$$Fe_3O_4 + 8N_2H_4\cdot HCl \longrightarrow 2FeCl_3 + FeCl_2 + 4H_2O + 8N_2H_4$$

$$4FeCl_3 + N_2H_4 \longrightarrow 4FeCl_2 + 4HCl + N_2$$

$$N_2H_4 + HCl \longrightarrow N_2H_4\cdot HCl$$

$$\text{或 } N_2H_4 + 2HCl \longrightarrow N_2H_4\cdot 2HCl$$

$$FeCl_2 + 2H_2O \longrightarrow Fe(OH)_2 + 2HCl$$

综合反应方程式为

$$3Fe_2O_3 + 2Fe_3O_4 + 3N_2H_4 + 7H_2O \xrightarrow{HCl} 12Fe(OH)_2 + H_2 + 3N_2$$

从理论上说，本方法只消耗联氨，可是实际上，有各种可能的酸铁反应，不可能建立相应的平衡，故有很大部分酸被消耗。

如锅炉机组系统中的设备上有奥氏体钢时，使用盐酸不合适可改用硫酸。假如沉积物中含有较高成分的硅氧化物时，可和氢氟酸混用。

(2) ACR 清洗法

近年来，美国前苏联和日本等国家采用所谓的 ACR 清洗法。ACR 法是利用碱性清洗剂代替酸洗剂，ACR 清洗剂是一种碱性的氧化铁、氧化铜等，具有良好络合能力的有机混合物，它以 EDTA 钠盐和铵盐为主，并加有顺丁烯二酸酐、羟胺、多乙基醇胺等，还混有缓蚀剂，配成 0.5% ~ 1% 的清洗液，pH 值为 9～9.2，在 120～140℃、流速 0.3m/s 以上，可采用升压 600～800kPa（6～8kgf/cm^2）自然循环或强制循环进行清洗。除铁一般只需 6h 左右，除铜在 80℃以下进行，加入氧化剂，一般需 2～6h，总的清洗时间只需 18～32h。因此，在国外称“周末清洗”。此方法的优点在于利用炉水余热，临时设备少。在美国已有 200 余台锅炉采用 ACR 法清洗，在日本也有用 ACR 法清洗过包括 150MW 机组在内的 20 余台锅炉，在前苏联已有 45 台超临界机组（其中也有新装机组）采用 EDTA 络合清洗，国内在山东莱芜、黄台电厂、上海闸北电厂、四川五通桥、新庄和成都九龙坡等电厂，近几年来在全国各地已广泛用于清洗锅炉，且清洗效果好，详见图 5-8。

ACR 法清洗的特点：

① 能在短时间内做好洗涤工作（可以利用周末、假日进行）；

② 能使用一种清洗液同时进行氧化铁和金属铜的洗涤；

③ 自始至终都在 pH 值为 9.0～9.2 范围内工作，不会腐蚀锅炉材质，避免产生氢脆；

④ 由于清洗后即生成钝化膜，可省去漂洗、钝化两步操作，无需进行中和防锈处理；

⑤ 废液对人和鱼类无副作用，据《化学通报》报道，由于

EDTA 对有毒金属有络合能力，可促进小虾成活率，不污染环境；

⑥ 废液可以回收，把 HCl 和 H_2SO_4 加入 EDTA 废液中调整 pH 值至 1.0～1.1，乙二胺四乙酸盐即结晶出来，回收率可达 70%～80%。

络合清洗的缺点：

① 不能除硅，当垢中含硅量高时不能使用，但含硅量低时，硅可以以残渣的形式被清除；

② 价格昂贵，有局限性，它用于局部受热面的清洗较为合理，如直流炉的大辐射区热负荷高，氧化铁容易沉积的运行炉。

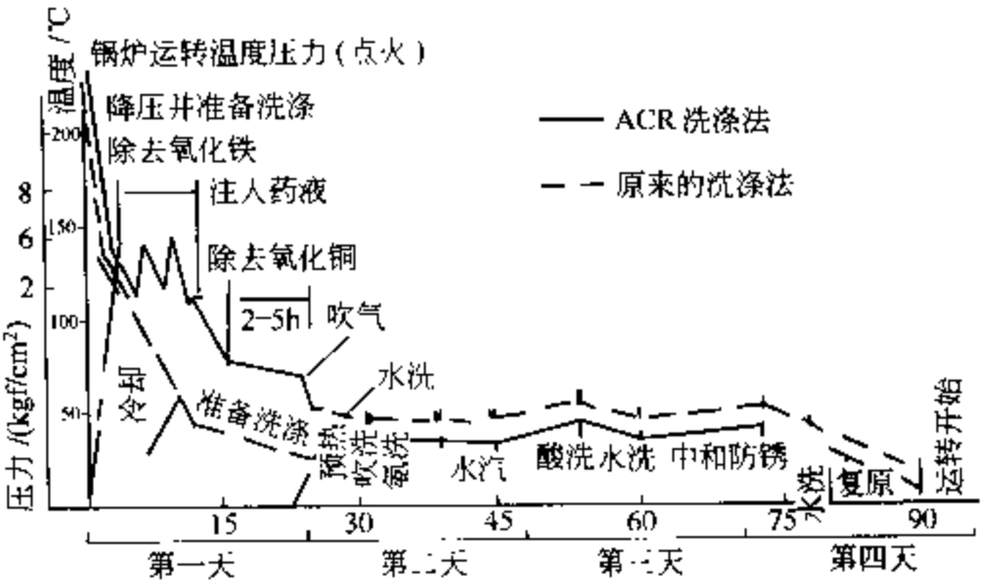


图 5-8　ACR 洗涤法

注：$1kgf/cm^2 = 98066.5Pa$。

（3）磺酰胺酸法

磺酰胺酸是具有络合作用而腐蚀性较弱的有机酸，也能用于酸洗锅炉。磺酰胺酸的腐蚀性弱于盐酸和硫酸，是盐酸的 1/10，硫酸的 1/4，国内没有采用，国外用的也不多。

221. 羟基乙酸清洗的原理是什么？

羟基乙酸具有腐蚀性低、不易燃、无臭、毒性低、生物分解性强、水溶性高，是几乎不挥发的有机合成物等特点，因此用途广泛，使用方便。

（1）清洗机理

羟基乙酸对碱土金属类的垢物有较好的溶解能力，与钙、镁等化合物作用较为剧烈，反应方程式如下：

$$CaCO_3 + 2HOCH_2COOH = Ca(HOCH_2COO)_2 + H_2O + CO_2\uparrow$$

$$MgCO_3 + 2HOCH_2COOH = Mg(HOCH_2COO)_2 + H_2O + CO_2\uparrow$$

$$Mg(OH)_2 + 2HOCH_2COOH = Mg(HOCH_2COO)_2 + 2H_2O$$

$$Ca_3(PO_4)_2 + 6HOCH_2COOH = 3Ca(HOCH_2COO)_2 + 2H_3PO_4$$

羟基乙酸钙、镁盐在水中的溶解度较大，所以羟基乙酸适合于清洗钙、镁盐垢，羟基乙酸还可与铁的腐蚀产物发生如下反应：

$$Fe_2O_3 + 6HOCH_2COOH = 2Fe(HOCH_2COO)_2 + 3H_2O$$

$$FeO + 2HOCH_2COOH = Fe(HOCH_2COO)_2 + H_2O$$

在试验中发现，若锈垢占比例较大时，单纯的羟基乙酸溶解效果不显著，可改用2%（质量分数）的羟基乙酸+1%（质量分数）甲酸的混合酸其清洗效果良好，甲酸具有强刺激性，在应用上受到限制。

(2) 羟基乙酸进行化学清洗的优点

用羟基乙酸进行化学清洗，能与设备中的锈垢、钙、镁盐等充分反应而达到除垢目的。因为是有机酸，所以对材质的腐蚀性很低，且清洗时不会产生有机酸铁的沉淀；由于酸中不含氯离子，还适合于奥氏体钢材质的清洗，更因为其分解形成物具挥发性，若残留少量子设备中也没有害处，所以用羟基乙酸进行化学清洗危险性更小，操作起来也更方便。

222. 羟基乙酸与EDTA清洗锅炉清洗能力有何不同?

① 除垢能力　每100mL 2%的羟基乙酸+1%甲酸溶液能去除13.4g的氧化铁垢，而1000mL12%的EDTA二钠盐则只能去除6.23g的垢。

② 对不同垢清洗除垢情况见表5-8。

③ 除垢速度　实验室研究，2%（质量分数）羟基乙酸+1%（质量分数）甲酸溶液不到4h就能除掉氧化铁（$\leqslant 400g/m^2$）；而

EDTA 需要 6h 以上。

表 5-8　清洗除垢情况

水垢成分	1kg 清洗剂所能溶解水垢的质量/kg	
	羟基乙酸	EDTA
Fe_2O_3	0.35	0.65
$CaSO_4$	0.90	0.65
$MgSO_4$	0.79	0.58
$CaCO_3$	0.66	0.48
$MgCO_3$	0.55	0.40

注：清洗剂为 100% 原料。

④ 清除三价铁垢比较　在清除三价铁垢时，羟基乙酸不用任何附加的化学处理就能够去除，而 EDTA 则需用 N_2H_4 等还原剂将三价铁转化为二价铁。

223. 氨基磺酸清洗的原理是什么?

氨基磺酸是一种无机固体酸，其稳定性很高，室温下存放多年性质不变，不挥发，不吸潮，分解温度高达 207～260℃，生成 SO_2、SO_3、N_2 和水等产物，含量＞98%（质量分数），硫酸盐含量＜2%（质量分数）。

氨基磺酸对金属腐蚀性很低，加水加热溶解后，易水解为酸式硫酸铵，它可同金属氧化物、硫酸盐等反应，生成溶解度很大的氨基磺酸的铁、钙、镁等盐类，从而可将这一特性用于清洗水垢和钢铁表面除锈，氨基磺酸为低毒性物质，其鼠类口服毒性 LD_{50} 为 1600～1700mg/kg，在清洗水垢方面适合用于茶炉等生活用品的除垢，安全可靠。

① 氨基磺酸除垢的机理，反应如下：

$$CaCO_3 + 2NH_2SO_3H \longrightarrow Ca(NH_2SO_3)_2 + H_2O + CO_2\uparrow$$

$$CaSO_4 + 2NH_2SO_3H \longrightarrow Ca(NH_2SO_3)_2 + H_2SO_4$$

$$Ca_3(PO_4)_2 + 6NH_2SO_3H \longrightarrow 2Ca(NH_2SO_3)_2 + 2H_3PO_4$$

$$Fe_3O_4 + 8NH_2SO_3H \longrightarrow Fe(NH_2SO_3)_2 + 2Fe(NH_2SO_3)_3 + 4H_2O$$

$$Fe_2O_3 + 6NH_2SO_3H \longrightarrow 2Fe(NH_2SO_3)_2 + 3H_2O$$

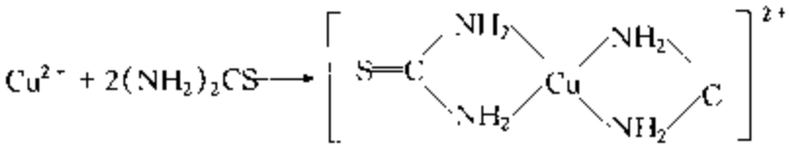
$$FeO + 2NH_2SO_3H \longrightarrow Fe(NH_2SO_3)_2 + H_2O$$

反应生成的氨基磺酸钙、镁、铁盐等在水溶液中的溶解度很大，所以氨基磺酸清洗剂有优良的除垢和除锈效果。

② 氨基磺酸的清洗工艺条件：氨基磺酸 5%～10%（质量分数），缓蚀剂 LAN—826 0.25%（质量分数），清洗温度 50～60℃，该清洗液对碳钢的腐蚀率为 0.033g /(m^2·h)，缓蚀率＞97%，达到了清洗标准的要求。

224. 除铜的基本原理是什么?

当酸洗溶液中 Cu^{2+} 较多（折算成 CuO 含量＞5%）时，酸洗过程应增加含有氧化剂的氨洗步骤。CuO 含量＜5%时，可在酸洗液内添加掩蔽剂，如硫脲和六亚甲基四胺，其反应如下：



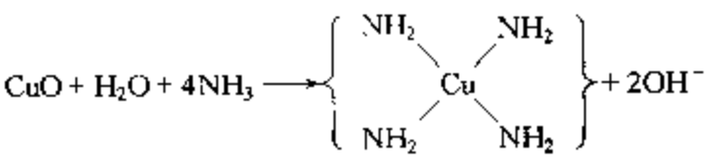
$$Cu^{2+} + (CH_2)_6N_4 \longrightarrow \{(CH_2)_6N\}^{2-}Cu^{2+}$$

添加剂的用量，一般 1mg/L Cu^{2+} 需加 2.396mg/L 硫脲，或 2.206mg/L 的六亚甲基四胺。

氨洗除铜的原理，主要是铜离子能在氨水中生成稳定的铜氨络离子。由于沉积物中铜主要以金属铜的形式存在，所以为了促进铜的溶解，通常要在 NH_4OH 溶液中，添加氧化剂过硫酸铵 $(NH_4)_2S_2O_8$，其反应式如下：

$$(NH_4)_2S_2O_8 + H_2O \longrightarrow 2NH_4HSO_4 + \frac{1}{2}O_2\uparrow$$

$$Cu + O \longrightarrow CuO$$



225. 柠檬酸有哪些性能？清洗原理是什么?

柠檬酸已于 1956 年首次用于美国法罗（Fhilo）电厂的一台超临界参数的直流炉启动前的化学清洗，随后用它清洗了许多机组。

（1）柠檬酸的性质

柠檬酸是 3-羟-3 羧戊二酸（1.5）的有机酸，其分子式为C_3H_4

(OH)(COOH)$_3$·H$_2$O（或 H$_3$C$_6$H$_5$O$_7$·H$_2$O），相对分子质量为210.14，无色斜方形晶体，有可口的酸味，易溶于水，随溶液pH值的增加其解离程度提高。图5-9示出了在温度25℃时各种pH值柠檬酸的解离情况。由图5-9看出，pH≤2时，柠檬酸溶液中基本上是结合的柠檬酸H$_3$L组成：pH=3.5时，溶液中含20%结合柠檬酸H$_3$L，71%的单价阴离子柠檬酸H$_2$L$^-$和9%HL^{2-}柠檬酸。

柠檬酸与铁进行络合反应，其络合物稳定常数如表5-9所示。

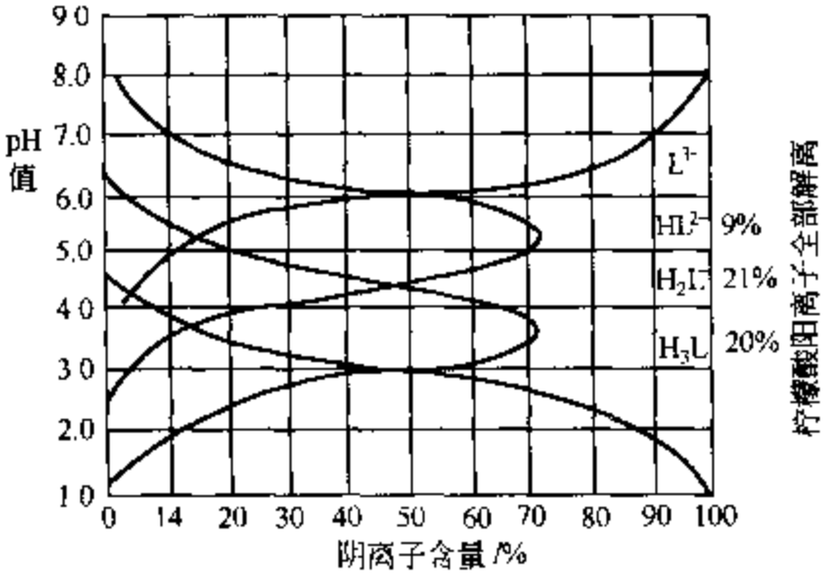


图5-9 柠檬酸溶液中阴离子含量(温度25℃)

表5-9 柠檬酸与铁的络合物稳定常数

Fe离子	络合物	络合分子式	络合常数lg*CT*
Fe^{2+}	FeH$_2$L	Fe+H+HL	7.3
	FeHL	Fe+HL	3.1
	FeL	FeL	15.5
Fe^{3+}	FeH$_2$L	Fe+H+HL	12.2
	FeHL	Fe+HL	10.9
	FeL	Fe+L	25.0

有关柠檬酸与铁的络合物在什么场合出现过饱和溶液，文献中报道差异较大，例如Bobteehg和Jotdon选定铁与柠檬酸络合摩尔比率为1:1、2:3和3:2。按照该比率，3%的柠檬酸中铁的饱和含量应分别为0.87%、0.58%和1.3%。Bell和Shaw指出，当柠檬酸的浓度为铁浓度的4倍时，其络合物最为稳定，利用外推法可以

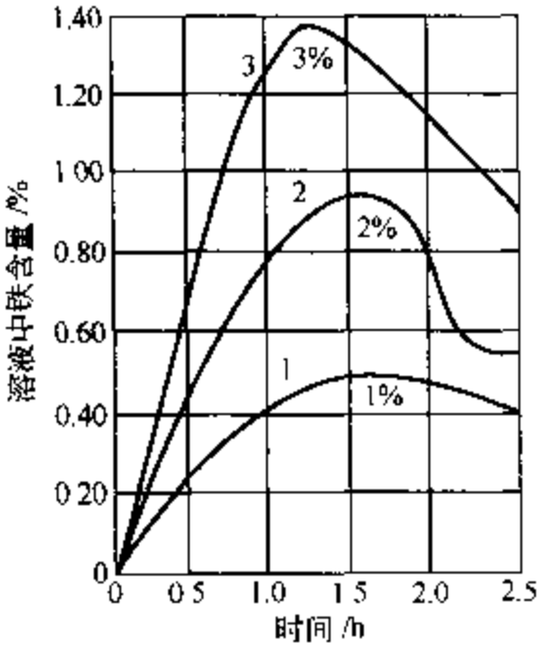


图 5-10　铁氧化物在柠檬酸中的溶解度

1—1%柠檬酸；2—2%柠檬酸；3—3%柠檬酸

做出 3% 柠檬酸对铁的最高的溶解度为 0.75% 的结论。在实验室内已达到 1.4%，在实际洗炉时也有达到比 1% 略高一些的溶解度，详见图 5-10。

柠檬酸铵和氧化铁的溶解反应和无机酸类似，但由于得到的溶解产物是络合体，所以它具有较优异的酸洗能力。由于柠檬酸络合游离 Fe^{3+} 而减少附加腐蚀，酸洗系统简化，操作简单，对人体无害，废液易于处理。

柠檬酸和其他无机酸的反应一样，除了流速、时间因素外，温度因素的考虑尤为重要。柠檬酸和氧化铁的反应常数 K 与温度的关系可用下列公式表示：

$$\ln K = \frac{\Delta G}{RT} + C$$

式中　K——反应常数；

ΔG——活化能；

R——气体常数；

C——常数；

T——绝对温度。

由上述公式及图 5-11 可以看出，柠檬酸在同一浓度下，溶解铁的能力随温度增加而增加，在同一温度下，溶解铁的能力随酸液浓度增加而增加。另外，还应指出同一浓度下溶液温度越高，溶解氧化铁速度越快。

国外的大型机组采用的酸洗剂除个别使用甲酸-羟基乙酸、乙二酸外，主要使用柠檬酸清洗。

在国产 300MW 机组中，对 17MPa 的 UP 型直流炉，考虑到这

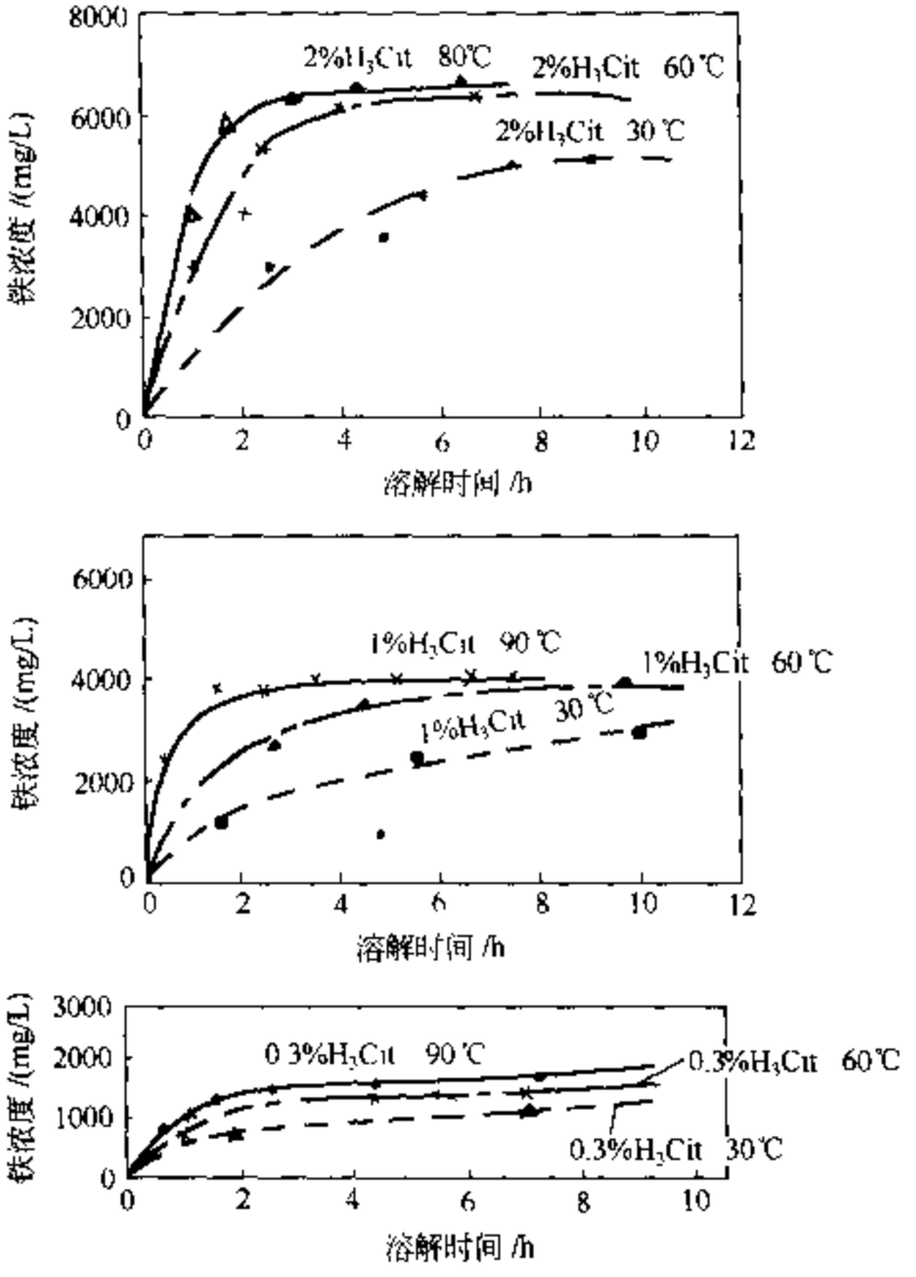


图 5-11　柠檬酸在不同温度时的溶解度

种锅炉的膜式水冷壁管径小（由 1344 根 ϕ22mm×5.5mm 鳍片管组成），热力系统中有些部件，如阀门等采用了高铬钢 2Cr13，钴基合金和奥氏体不锈钢（阀门芯）等材料，以及高温过热器有参加酸洗的可能性等情况，在望亭、谏壁、吴泾等电厂采用柠檬酸氨清洗，北京东郊热电厂、大港电厂过热器也采用柠檬酸清洗，姚孟、秦岭、陡河等电厂炉前给水系统以及化工石化系统的裂解炉和有关塔釜也都采用柠檬酸氨清洗，且清洗效果比较满意。

（2）柠檬酸酸洗的机理

柠檬酸酸洗一般分三步进行。

第一步，柠檬酸铵离解：

$$C_3H_4OH(COOH)_3 + NH_4OH \rightarrow C_3H_4OH(COOH)_2 \cdot COONH_4 + H^+$$

第二步，溶解反应：

$$Fe + 2H^+ \longrightarrow Fe^{2+} + H_2$$

$$Fe_2O_3 + 6H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + 3H_2O$$

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

第三步，综合络合反应：

$$Fe + NH_4H_2C_6H_5O_7 \rightarrow FeNH_4C_6H_5O_7 + H_2$$

$$或\ 3Fe + 2H_3C_6H_5O_7 \longrightarrow Fe_3(C_6H_5O_7)_2 + 3H_2$$

$$Fe + H_3C_6H_5O_7 \longrightarrow FeHC_6H_5O_7 + H_2$$

$$Fe_2O_3 + 2NH_4H_2C_6H_5O_7 \rightarrow 2FeC_6H_5O_7 + H_2O + 2NH_4OH$$

$$Fe_3O_4 + 3NH_4H_2C_6H_5O_7 \rightarrow FeNH_4C_6H_5O_7 + 2FeC_6H_5O_7 + 2H_2O + 2NH_4OH$$

（3）应用柠檬酸酸洗时应注意产生柠檬酸沉淀问题

1959 年美国爱温（AVON）电厂利用 3% 柠檬酸清洗 8# 机的直流炉（780t/h，265ata，600/560℃），在酸洗进行 40min 后，溶液中铁含量就达 1%，该含铁量已超过柠檬酸的饱和值，当再向清洗回路中补加 1800kg 新鲜柠檬酸时，溶液中很快就出现了棕色沉淀，其沉淀物的化学组成为 Fe 占 21%，有机物占 79%。显然是柠檬酸铁的沉淀。国外对此问题进行了不少的研究，并制定了一些防止产生沉淀的措施，图 5-12 示出了在试验室内用 3% 柠檬酸在附有磁性氧化铁垢的管样进行 3 次实验的结果。曲线Ⅰ表示经 1.5h 后在 1.35%Fe 和 pH 值为 4.0 时发生的沉淀。然后，铁浓度降低而 pH 值增大到 6.2；曲线Ⅱ表示在原子能试验室所做类似实验结果。沉淀是经过 10h 后在 pH 值为 4.85 和铁浓度为 1% 时发生的少量沉淀。曲线Ⅲ表示在铁浓度接近 0.8%、pH 值为 3.65 时，经过 6h 仍没有沉淀发生。因此，一般来说，在 pH 值为 4.0～5.0 经过 4～6h 的接触时间，铁浓度达到 1.0% 以上时，就有产生沉淀的危险

性。但是，除 AVON 电厂发生柠檬酸铁沉淀外，酸洗其他炉时还没有发生过沉淀。但在用柠檬酸清洗时必须充分注意沉淀问题。

(4) 防止产生沉淀的措施

① 在酸洗过程中，不要突然降低温度或维持过低的温度，一般可取 98～105℃，下限不能低于 80℃；

② 在腐蚀率允许的条件下，可采用高流速，一般用 0.5m/s，最高也可采用 1～1.5m/s；

③ 在保证沉积物能清除干净的前提下，采用最短的时间，一般为 3～4h；

④ 一般不允许循环中断，向部分或全部失效的溶液中添加新鲜的柠檬酸；

⑤ 如溶液中铁浓度迅速降低到 pH 值增高，特别是 pH 值已达 4.5 时，应立即用热水顶出柠檬酸溶液，因柠檬酸铁沉淀不溶于柠檬酸中，而溶于热水中，出现沉淀后要用热水循环清洗；

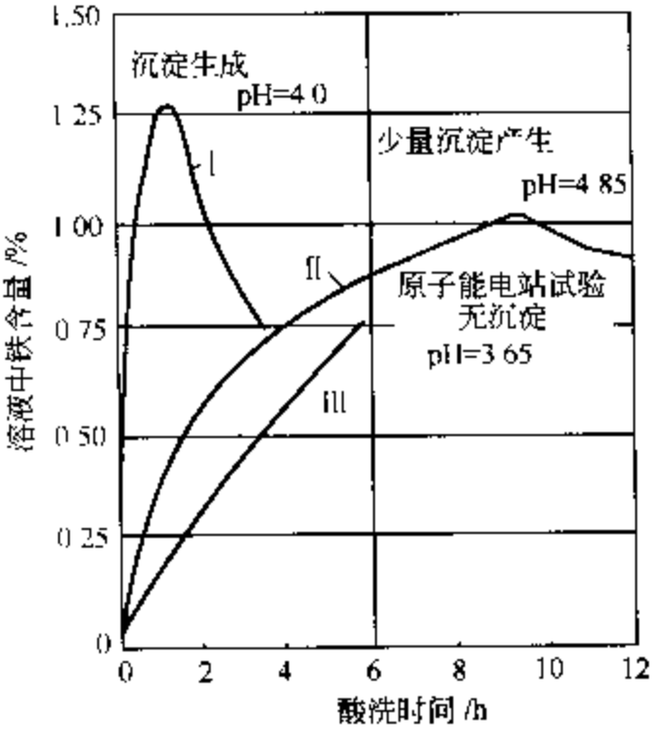


图 5-12 Fe_3O_4 在 3% 柠檬酸中的溶解度

⑥ 采用柠檬酸单氨，即在 3% 的柠檬酸溶液中添加氨，将其 pH 值调到 3.0～3.5，因柠檬酸单氨对铁的溶解度较大。因此，现在酸洗中一般都采用柠檬酸单氨，以免产生沉淀。对于污脏严重的锅炉，一般分二步清洗。第一步用 3% 柠檬酸单铵，第二步用 0.8%～1.2% 的柠檬酸。

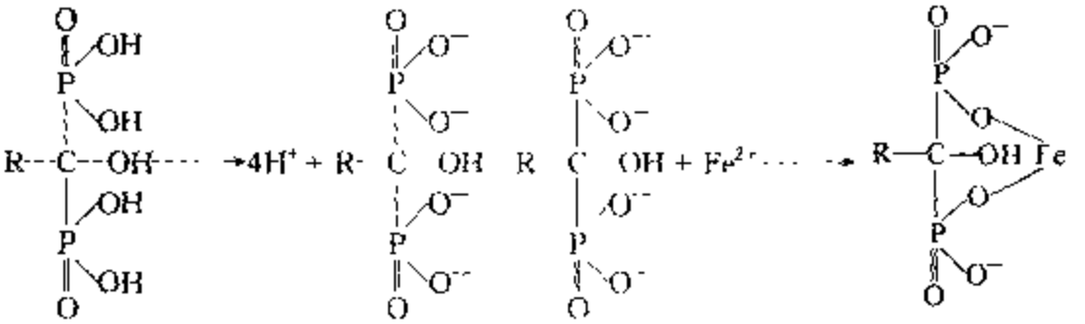
226. 螯合物清洗剂清洗的原理是什么?

螯合物清洗剂是一种复合清洗剂，主要由有机酸、缓蚀剂及助剂组成，最常用的有机酸有乙二胺四乙酸（EDTA）、聚马来酸（PMA）、聚丙烯酸（PAA）、羟基亚乙基二膦酸（HEDA）等，在清洗过程中起主要作用的就是这些有机酸。

螯合物清洗剂适用于清洗碳酸盐、硫酸盐、硅酸盐及铁锈等，适用的材质为碳钢、不锈钢、黄铜、紫铜、铝等，螯合物清洗剂对材料的腐蚀性小。

清洗原理，是利用本身的氧化性、酸性和所带的活基团的优异螯合能力，再加上表面活性剂、缓蚀性、渗透剂的作用，将附着在金属表面的氧化层剥离、浸润、分散、螯合至洗液中，以达到清洗的目的。下面以 HEDP（羟基亚乙基二膦酸）为例说明清洗的原理。

HEDP 在水溶液中能电离成 H^+ 和酸根离子，酸根离子能和铁等许多金属离子形成稳定的络合物，反应式如下：



HEDP 有优异的络合能力及一定的缓蚀能力，它不但对 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Cu^{2+}、Fe^{2+} 等金属离子有很好的螯合能力，甚至对这些金属的无机盐如硫酸钙、硅酸镁等也有较好的清洗作用。当 HEDP 的质量浓度在 1%～5%时，其除锈效果可以和盐酸相媲美。淮北电厂 6 号锅炉过热器结垢 280g/m^2，采用质量分数为 32%的 HEDP 清洗 2h，将垢物清洗干净，清洗后金属表面优于用盐酸清洗后的表面。

227．硫酸清洗的原理是什么？

硫酸是使用广泛的一种工业酸，由于它比较危险，稀释时放出大量的热，硫酸与垢反应产生的盐溶解度小（如难溶的 $CaSO_4$ 等），因此一般设备清洗时不使用硫酸。当垢中钙含量少、铁化合物高或清洗铝合金设备时，可使用硫酸。

硫酸清洗时的化学反应如下：

$$3H_2SO_4 + Fe_2O_3 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$

$$H_2SO_4 + FeO \longrightarrow FeSO_4 + H_2O$$

$$4H_2SO_4 + Fe_3O_4 \longrightarrow FeSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O$$

$$H_2SO_4 + CaCO_3 \longrightarrow CaSO_4 + H_2O + CO_2\uparrow$$

$$H_2SO_4 + MgCO_3 \longrightarrow MgSO_4 + H_2O + CO_2\uparrow$$

硫酸和盐酸在等摩尔浓度、等温度、等流速的试验条件下，经2h酸洗除垢率均为100%，试片表面均为银灰色。在6h的静态腐蚀速度对比试验中，硫酸的腐蚀速度比盐酸的腐蚀速度低28%～55%，详见表5-10。

表5-10　盐酸、硫酸腐蚀速度对比试验

介质 / 试片	5%HCl ($t=58℃$, $w=0.4m/s$, H 6h)			6.8%H_2SO_4 ($t=58℃$, $w=0.4m/s$, $H-6h$)			H_2SO_4比HCl腐蚀速率下降率/%
材质	编号	缓蚀剂	腐蚀速率/[g/(m²·h)]	编号	缓蚀剂	腐蚀速率/[g/(m²·h)]	
20A	13	0.3% IS-156	2.78	15	0.3% N-105	1.66	40
	14		2.72	16		1.96	28
BHW35	012		1.94	014		0.99	51
	013		2.22	015		0.99	55

由于工业硫酸浓度高，密度大，所以在等摩尔的清洗条件下，洗一台锅炉所用的工业硫酸的体积仅为盐酸的1/4，而且浓硫酸对钢铁几乎不腐蚀，这给化学清洗带来了极大的方便，可以大大简化储存、运输和配酸的系统。在清洗中硫酸的化学反应速度仅相当于盐酸的0.5～0.7倍，硫酸对氧化铁皮和垢的剥离强度明显低于盐酸。在常规的清洗条件下，盐酸的清洗流速接近1m/s时，再好的缓蚀剂也难以保证20A钢的腐蚀速度小于10g/(m²·h)，而用添加N-105缓蚀剂的硫酸清洗，在与盐酸等温度、等摩尔浓度的条件下，清洗流速达2m/s时，其腐蚀速率仍可以低于5g/(m²·h)。在1995年和1996年，对陕西蒲城电厂引进的2台罗马尼亚330MW汽轮发电机组1080t/h亚临界直流炉采用硫酸清洗取得了满意的效果。

228. 几种常用的有机酸和无机酸对不同垢溶解能力有何不同？

各种清洗介质对不同成分垢的溶解能力，对铜铁垢溶解能力的对比见表 5-11～表 5-13。

表 5-11　几种常用的有机酸和无机酸对钢铁溶解能力的对比

酸种类及浓度		溶解铁的质量浓度/(g/L)	酸种类及浓度		溶解铁的质量浓度/(g/L)
无机酸	HCl,1%	7.5	有机酸	柠檬酸,1%	4.4
	H_2SO_4,1%	5.7		甲酸,1%	6.1
	H_3PO_4,1%	8.5		羟基乙酸,1%	3.7
	HNO_3,1%	4.4		草酸,1%	6.2
	HF,1%	14		酒石酸,1%	3.7
	氨基磺酸	2.9			

注：表中“%”均为溶质质量分数。

表 5-12　几种酸洗液溶解锈垢能力的对比实验

酸洗液种类	质量分数/%	溶解锈垢的量/(g/L)	酸洗液种类	质量分数/%	溶解锈垢的量/(g/L)
盐酸	5	39.6	EDTA 铵盐	6	6.0
磷酸	19	6.0	柠檬酸铵	3	8.6
羟基乙酸	2	13.4	EDTA 钠盐	12	6.2

表 5-13　不同清洗剂溶解垢的情况

1kg 纯清洗剂溶解水垢的质量/kg　水垢种类 / 种　类		FeO	$CaSO_4$	$MgSO_4$	$CaCO_3$	Fe_2O_3	CuO	$MgCO_3$
有机酸	EDTA	0.65	0.65	0.58	0.48			
	羟基乙酸	0.48	0.90	0.79	0.66	0.35	0.52	0.55
	羟基乙酸:甲酸(2:1)	0.58	1.09	0.96	0.80		0.64	0.67
	柠檬酸	0.37	0.71	0.62	0.52		0.41	0.44
	甲酸	0.79	1.50	1.32	1.10		0.87	0.92
	EDTA 四钠盐	0.37	0.72	0.63	0.53		0.41	0.44
无机酸	HCl	0.99	1.86	0.61	1.37	0.73	1.10	1.15
	H_2SO_4	0.73	—	—	1.02	1.46	0.82	0.86
	H_3PO_4	1.10	2.08	1.84	1.53	0.82	1.23	1.29
	HNO_3	0.57	1.08	0.95	0.79	0.42	0.64	0.67
	氨基磺酸				0.53			0.44

几种酸洗液溶解一定量锈垢（厚 5～10mil，1mil＝0.025mm）所需时间的实验对比见表 5-14，流速对清洗锈垢的效果对比见表 5-15，每 100kg 清洗剂除垢的量见表 5-16。

表 5-14　几种酸洗液溶解一定量锈垢

（厚 5～10mil，1mil＝0.025mm）所需时间的实验对比

酸液及质量分数	条　件		所需时间/h							
	温度/℃	流速/(m/s)	1/4	1/2	1	2	3	4	5	6
盐酸 5%	71～77	0.6	P	C	C	—	—	—	—	—
磷酸 3%	100	0.6	—	—	—	U	U	C	—	—
柠檬酸单铵 3%	94～105	0.6	—	—	—	—	U	U	P	C
羟基乙酸 2%＋甲酸 1%		0.6	—	—	—	U	P	C	—	—
EDTA 铵盐 3%	135～149	0.6	—	—	—	U	U	P	C	C
EDTA 二钠盐 15%	94～105	0.6	—	—	—	—	—	—	—	U

注：C—95%～100%间除垢效果；P—20%～95%的除垢效果；U—10%的除垢效果。

表 5-15　流速对清洗锈垢的效果对比

酸液及质量分数	条　件		流速/(m/s)					
	温度/℃	清洗时间/h	静置	0.009	0.03	0.3	0.6	0.9
盐酸 5%	71～77	6	C	C	C	C	C	C
磷酸 3%	100	6	C	—	C	C	C	C
柠檬酸单铵 3%	94～105	6	U	U	U	C	C	C
羟基乙酸 2%＋甲酸 1%	94～105	6	—	U	U	C	C	C
EDTA 铵盐 3%	135～149	6	—	U	U	C	C	C
EDTA 二钠盐 15%	94～105	6	—	—	—	—	U	U

注：C—95%～100%的除锈效果；U—0～80%的除锈效果。

表 5-16　每 100kg 清洗剂除垢的量/kg

垢的种类 / 清洗介质	FeO	$CaCO_3$	$CaSO_4$	$MgCO_3$	$MgSO_4$	CuO
羟基乙酸	48	66	90	55	79	52
羟基乙酸:甲酸(2:1)	58	80	109	67	96	64
柠檬酸	37	52	71	44	62	41
甲酸	79	110	150	92	132	87
EDTA 四钠盐	37	53	72	44	63	41

229. 蒸汽加氧吹洗的原理是什么?

蒸汽加氧吹洗的原理是，在高温汽流与氧气的共同作用下，使管道及设备在机组安装过程发生的污脏物和大气腐蚀产物从管路中排出，并在设备内表面形成很结实的保护膜。

炉内一般腐蚀产物主要由热力不稳定的低价氧化铁组成。它在适当温度条件下和氧发生作用可转变为高价的铁氧化物，其反应如下：

$$4FeO + O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3$$

$$6FeO + O_2 \longrightarrow 2Fe_3O_4$$

$$6Fe(OH)_2 + O_2 \longrightarrow 2Fe_3O_4 + 6H_2O$$

$$4Fe + 3O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3$$

$$3Fe + 2O_2 \longrightarrow Fe_3O_4$$

当系统内沉积物的相组成发生变化时，其结构坚固性被破坏，在一定压力、温度的过热蒸汽以较高流速通过时，便能将沉积物机械地除去。清洗后的金属表面在高温氧化剂的作用下，会形成高强度的保护膜。因此，清洗后的金属表面无需另行钝化，加快了启动蒸汽合格的时间。

再热器和过热器因通常都含有一部分奥氏体钢材，为防止奥氏体钢产生晶间腐蚀，一般不采用化学清洗的方法，可采用蒸汽加氧吹洗新工艺。该工艺为国电热工研究院的发明专利。

第二节　锅炉化学清洗剂的选择和应用

230. 如何选择化学清洗介质?

化学清洗介质的选择，是根据垢的成分、锅炉设备的构造、材质、清洗效果、经济性、药物对人体的危害及废液排放处理要求等因素进行综合考虑后决定的。一般应通过试验确定清洗介质及清洗参数。

可选用的清洗介质有盐酸、硫酸、氢氟酸、柠檬酸、EDTA、羟基乙酸、氨基磺酸和蒸汽加氧吹洗等。一种优良的清洗剂必须具

备除垢效果好、腐蚀率较低、对被清洗的金属材质无损坏、形成的钝化膜质量好、货源充足、价格便宜、操作简便、废液易于处理、无毒、无公害等优点。在化学清洗中常用的无机酸有盐酸、硫酸、硝酸和氢氟酸等，下面逐一加以介绍。

（1）盐酸

一般市场销售的工业盐酸为淡黄色透明液体，浓度为28%～30%，相对密度约为1.17，暴露在空气中冒烟，有刺激气味。盐酸用于化学清洗的浓度一般为5%～10%。

由于多数的金属氯化物都易溶，因而盐酸都能很好地溶解碳酸盐水垢、铁锈、铜锈、铝锈等。酸和氧化铁的反应速度：在相同浓度下盐酸比硫酸快1.3倍，比柠檬酸快42倍，比甲酸快70倍，比醋酸快150倍。再加上盐酸价格便宜，酸洗操作简便，危险性小，除垢率高，所以目前在工业酸洗中盐酸用量约占锅炉酸洗药剂用量的3/4。因盐酸中含有氯离子对奥氏体钢会产生应力腐蚀和晶间腐蚀破裂，故不能用来清洗含奥氏体钢材的设备。在清洗硅酸盐为主要成分的水垢时应加入氟化物等以增加去垢能力。

盐酸对不少金属材料都有很强的腐蚀性，为了保证被清洗的设备不致腐蚀损坏，往往都是采用添加缓蚀剂的缓蚀酸作为清洗液。酸洗后残液一定要用清水冲洗，然后进行钝化。

（2）氢氟酸

氢氟酸是弱酸，对钢材的腐蚀速率比盐酸低。氢氟酸溶解氧化铁的速度最快，溶解含硅氧化物有独特的能力，可采用开路法对设备进行酸洗。采用氢氟酸酸洗时间短，临时性辅助设备少，废液也较易处理。因此，它是一项较先进的清洗技术，现已在国内200MW、300MW、600MW机组上得到广泛的应用。

（3）硫酸

硫酸是使用最广泛的一种工业酸，由于它比较危险，稀释时放出大量的热，硫酸与垢反应产生的盐溶解度小（如难溶的$CaSO_4$等），因此一般设备清洗时不使用硫酸。当垢中钙含量少、铁化合物高或清洗铝合金设备时，可使用硫酸。

作为清洗液的稀硫酸，已没有浓硫酸所具有的氧化性，它对金属基体的腐蚀，也主要通过 H^+ 离子的去极化作用。因此，作为清洗液的硫酸，也需添加缓蚀剂，以抑制 H^+ 的去极化腐蚀，保证被清洗设备的安全。

硫酸清洗同盐酸清洗比较，有明显的经济效益，同时可以扩大清洗范围，降低腐蚀速率，进一步保证酸洗质量。但对结有大量钙、镁垢的锅炉不宜采用，一般适用于新建锅炉的清洗。

(4) 硝酸

在工业上用硝酸溶液酸洗锅炉垢物或金属氧化物是比较普遍的，由于硝酸盐溶解度大，同时硝酸又具有一定的氧化性，所以它对锅炉垢物和金属氧化物的溶解性较强，一些用盐酸溶不了的金属氧化物和垢物，常用硝酸液来进行酸洗。对于不锈钢构件使用硝酸清洗更合适。第一，它能自钝化，避免基体腐蚀；第二，不会出现孔蚀，因为用盐酸清洗不锈钢构件有导致孔蚀的危险，不能采用盐酸来进行酸洗。另外，硝酸用于清洗铜锈，效果特别好。

用硝酸作为清洗液时，必须添加缓蚀剂。目前广泛采用 Lan—826 和 Lan—5 两种缓蚀剂，效果较好。

231. 各种清洗工艺使用情况的调查，其结果如何？

根据 1993 年全国大型火电机组化学清洗调查结果统计，全国 125MW 以上 266 台机组中，化学清洗介质有 HCl、HF、EDTA、H_3Cit 四种，其中 HCl 清洗 113 台，占 44.1%；HF 清洗 70 台，占 27.3%；EDTA 清洗 28 台，占 11.0%；HCl + H_3Cit 清洗 33 台，占 12.9%，单纯 H_3Cit 铵清洗 12 台，占 4.7%，上述情况工艺有各自的特点和问题。

232. 盐酸清洗的工艺特点是什么？

① 清洗系统简单，临时工作量小，工艺操作方便，对公用系统要求不高；

② HCl 清洗废液处理简单，合格快；

③ 清洗费用比其他工艺低；

④ 清洗范围小，仅限于炉本体。

存在的问题是：

① HCl 对低合金钢的汽包钢（如 BHW-35，BHW-38）比较敏感，且汽包内部设施应在清洗后再装入；

② 国内用 HCl 清洗时，系统连接大多忽视了酸洗前的大流量水冲洗工作，国外引进机组情况则比较好；

③ 酸洗后至锅炉点火吹管时间较长，而且缺少对设备的保护措施，易产生二次锈蚀；

④ 过热器及炉前给水系统不能用 HCl 清洗。

233. 氢氟酸清洗工艺的特点是什么？

目前 HF 清洗工艺分为开路、半开半闭、浸泡循环三种方式。HF 开路清洗工艺为一点注酸分段排放；半开半闭清洗工艺为先循环清洗，当系统 Fe^{3+} 含量≥500mg/L 时，排放酸液；浸泡循环清洗是英方在华能岳阳电厂提出的清洗方法，其工艺是将一定浓度的 HF 打入炉内，并从事先在下降管内设置的输氮管中输入氮气鼓泡，依靠下降管与水冷壁管中液体的密度差，自然循环清洗。

氢氟酸清洗的特点为：

① 氢氟酸不但能溶解硅酸盐垢，并对 α-Fe_2O_3 和磁性 Fe_3O_4 也有良好的溶解性能。

② 一般当酸的浓度增加一倍或温度升高 10℃，氢氟酸的反应速度亦增加一倍；由于考虑到有机缓蚀剂各组分的稳定性，一般选用温度为 40～50℃。

③ 用氢氟酸酸洗后的锅炉，受热面洁净，并已获得了暂时的钝化膜，为今后运行生成良好的磁性氧化铁创造了必要的条件。酸洗后的锅炉启动后蒸汽品质较好，特别是蒸汽中 SiO_2 的含量在一天内即可下降，并达到合格的标准。

④ 酸洗时间较短，即溶解氧化铁皮的起始速度高，能将系统内的氧化铁、硅酸盐等沉积物很快溶解，并随酸液冲走。

⑤ 加缓蚀剂后的氢氟酸在酸洗钢铁时的腐蚀速率较低，一般在2g/(m^2·h)左右。氢氟酸对高合金钢（含 Cr13%～15%）的腐蚀速率比低合金钢高约 10 倍，铬镍钢位于两者之间。若选用性能优

良的缓蚀剂，高合金钢的腐蚀速率也可降至2g/(m^2·h)。

⑥ HF 对各种钢材都有良好的适应性（已有微裂纹的奥氏体钢除外），所以永久设备均可装好后参加清洗。

⑦ HF 对氧化铁的溶解以络合作用为主，溶解性能良好，有条件实现开路清洗，由于酸洗步骤中没有循环，高价铁离子较低，从而避免了高价铁离子对金属基体的腐蚀。这也是氢氟酸酸洗腐蚀速率较低的重要原因。

⑧ 氢氟酸若采用开路酸洗，临时工作量小，不需拆装阀门，设备简单，不需采用大容量的酸洗循环泵（只需用喷射泵或高压泵分别注入 HF 和缓蚀剂即可），可实现清洗后尽快点炉吹管的要求。

⑨ 在系统的连接上可满足正反开路冲洗及循环的要求，并可利用大型永久设备扩大冲洗和酸洗范围。

存在的问题是：

① 废液处理较麻烦，HF 清洗废液经石灰处理后，氟离子浓度一般仍在 20～30mg/L 之间，达不到排放要求（小于 10mg/L），因此必须对废液再用1%$Al_2(SO_4)_3$·$5H_2O$ 进行二次处理，并用压缩空气进行强烈搅拌，方可使氟离子浓度小于 10mg/L，某电厂经这样处理后，氟离子浓度可达到 6mg/L。

因废酸液中有少量有机缓蚀剂对水生物有毒害作用，所以在废液中还要加入一些粉末活性炭，可降低水中的高锰酸钾消耗量。

② 有资料指出，对有微裂纹的奥氏体钢材，采用 HF 清洗尚未发现问题，但多次反复使用 HF 清洗是否存在问题，尚需进一步研究。

③ 开式酸洗过程中要求取样勤、分析快，如发生漏样，找不到 Fe 最大值会误认为药量太小，而在下阶段酸洗时增加药量，浪费了酸液，延长了酸洗时间，并给废液处理增加了工作量。

234. 盐酸加柠檬酸清洗工艺有何特点？

用盐酸清洗炉本体（省煤器、汽包、水冷壁管和部分过热器），用柠檬酸清洗过热器及炉前给水系统。其清洗工艺特点为：

① 用盐酸清洗炉本体，用柠檬酸清洗过热器和炉前给水系统，

清洗工艺复杂；

② 系统连接复杂，需分别形成两个独立的清洗系统；

③ 清洗时间长，一般需 10d 左右；

④ 酸洗条件对公用系统要求不严，可提前清洗。

存在的问题：

① 临时设备工作量较大，酸洗至吹管时间间隔长，一般都超过 21d，个别机组长达 3 个月；

② 酸洗后，大都没有妥当的保护措施，从而在金属表面易产生二次锈蚀；

③ 清洗费用高，特别是药品费用高，以 300MW 机组为例仅药品费就需 30～40 万元；

④ 清洗废液种类多，且 COD 处理复杂。

235. 柠檬酸（H_3Cit）清洗工艺的特点是什么？

H_3Cit 清洗液浓度一般控制在 3%～4% 之间，温度为 90～98℃，pH 值在 3.5～4.0 之间。柠檬酸清洗的特点为：

① 工艺控制要求严格，系统连续复杂；

② H_3Cit 清洗以络合作用为主，适用于奥氏体钢材和蛇形管的清洗；

③ 清洗流速应大于 0.5m/s，温度应大于 90℃。

存在问题：

① H_3Cit 废液处理较复杂，虽可采用焚烧法处理，但因弱酸性废液在高温下对锅炉受热面仍有一些腐蚀，影响锅炉的安全运行，若采用氧化剂处理，处理费用大；

② 药品昂贵（1t H_3Cit 约 8000 元），增加清洗费用；

③ 系统复杂，酸洗后至锅炉点火吹管间隔时间长，一般在 1 个月以上，个别机组甚至达 3 个月之内；

④ 无溶解硅酸盐垢的能力，用 H_3Cit 清洗，机组启动时还应有洗硅措施。

为了提高化学清洗质量，应进一步做好以下工作：

① 加强大流量水冲洗工作；

② 完善废液处理系统和设施；

③ 研究高效优质的缓蚀剂；

④ 研究奥氏体钢的清洗技术。

236．EDTA 清洗工艺的特点是什么？

目前，国内 EDTA 清洗工艺有协调 EDTA 及 EDTA 氨盐两种清洗方式。四川地区普遍采用协调 EDTA 清洗工艺，仅清洗炉本体，以 pH 值为 5.6 左右的钠盐形式开始清洗，结束时 pH 值在 8.0～10.0 之间，锅炉点火加热，维持温度在 130～135℃，自然循环清洗。华东地区则采用 EDTA 氨盐清洗工艺，中原地区则采用 EDTA 钠盐清洗工艺，EDTA 氨盐 pH 值控制在 9.0～10.0 之间，EDTA 钠盐 pH 值开始为 5～5.6，结束时为 8.5，蒸发受热面用点火加热，过热器及炉前给水系统采用酸洗泵循环，高压加热器加热，温度在 120～130℃之间循环清洗。

从前苏联引进的几台超临界直流锅炉，外方推荐 EDTA 加硫酸的清洗工艺。EDTA 浓度为 1%，硫酸调 pH 值为 3.0～3.5 之间，利用高压加热器加热至 110℃ 左右，用酸洗泵循环清洗，$NaNO_2$ 钝化。

EDTA 清洗的特点：

① EDTA 清洗介质使用及操作安全，清洗效果好；

② 临时工作量少，可缩短清洗后至吹管的时间间隔；

③ 钝化和清洗可一步进行，不需单独钝化；

④ 清洗废液处理工作量少。

存在问题：

① 点炉加热存在温度不均匀问题。温度高 EDTA 易分解，140℃以上开始分解；温度低清洗效果差，而且省煤器几乎不循环，不易保证清洗效果。

② 用 EDTA 清洗过热器回收率低，仅 40%左右，单洗蒸发受热面回收率一般在 60%～70%。

③ 药品昂贵，如无清洗公司，药品回收率低，新厂一般不愿用回收后的药品。

④ 药品回收后，不可避免地存在杂质污染，重复利用次数较低，一般使用 2～3 次后应进行精处理，否则会影响清洗效果。

⑤ 临时系统简单，无法在酸洗前进行大量水冲洗，冲通过热器系统。某些电厂清洗后，在锅炉汽包和水包内发现有大量锈渣和固形物，并出现过锅炉炉管爆管事故。

⑥ EDTA 对硅 酸盐垢不起作用，故用 EDTA 清洗工艺，机组启动时还应有洗硅措施。

⑦ EDTA 回收可采用硫酸或盐酸。使用硫酸回收，由于有难溶性的硫酸盐存在，会影响药品的质量。使用盐酸回收，又会引入大量的氯离子，需对药品进行多次水洗，减少氯离子对奥氏体钢的腐蚀。

237. 蒸汽加氧吹洗有哪些特点？应注意哪些问题？

该工艺是结合锅炉启动吹管过程，与吹管同步进行。实施方便、安全、经济、可靠。国家电力公司热工研究院已在 1 台 50MW、4 台 200MW、18 台 300MW 汽包炉和 1 台 500MW 直流炉上实施，其经济效益明显，这几台机组共节省 3243.55～3956.55 万元。蒸汽加氧吹扫应用情况详见表 5-17。同时保护了金属表面，生成了完整的钝化膜。经全面总结可概括为以下几个特点。

① 吹洗效果良好。过热器、再热器内表面洁净，残留量很小，并在金属表面形成了牢固的保护膜。吹洗结束时蒸汽中铁和 SiO_2 的含量基本上达到了锅炉启动的标准，缩短了启动时间。

② 吹洗是结合锅炉启动吹管过程同步进行的，不仅不另耗时间，还可减少锅炉吹管次数。以前大型基建炉吹管均在上百次，多则 300 多次，采用“加氧吹洗”工艺后还可减少吹管次数约 30%～70%，缩短吹洗工时 3～4d。

③ 经济效益显著，从水、油、氧和人工等耗用的综合因素考虑每台 300MW 机组可节省 68～300 万元（50MW 机组可节省 26 万元、500MW 直流炉机组可节省 104 万元）。

④ 吹洗不采用化学药剂，无排液污染环境和治理问题。由于吹管采用了新方法仅在白天进行，噪声影响也明显减少，有利于环

表 5-17　蒸汽加氧吹扫应用情况

序号	锅炉容量		吹管次数		缩短吹管工时/d	减少吹管/次数	节省金额/万元	燃油量/t	加氧			检验标准	备注
			未加氧	加氧					次数	/‰	数量/瓶		
1	220t/h 汽包炉		77	16	3	一阶段吹管 61	26					DL—52—1981<1.0mm 10 个点	
2	1650 t/h 直流炉		6	5	2	稳压吹管 1	105					捷克标准	
3	1025 t/h 汽包炉	山东华德电厂 4 号	140	53	4～5	一阶段吹管 87	68.9	405.9	33	0.35～1.23	480	DL—52-1981 SD1215—1988 冲管质量标准<1mm 10 个点	
4		山东青岛电厂 1 号		41	3	一阶段吹管 47%～70%	195.97	288	25	0.28～2.97	260		
5		珠江电厂 3 号	89/78	45	4	一阶段吹管 46%	199.18	225	26	0.4～2.15	338		
6		渭河电厂 5 号	84	59	2	二阶段吹管 30%	燃油 400t	180	25	0.77～3.23	237		
7		汉川电厂 3 号	80/90	65	1～2	一阶段吹管 30%	60	269	21	0.55～1.60	340	DL 5031—1994 冲管质量标准<0.8mm8 个点	
8		深圳西部电厂西 3 号	180/199	80	3～4	二阶段吹管 150	300	243.6	34	0.35～2.04	249		
9		珠江电厂 4 号	89/78	58	2～3	一阶段吹管 25.5	176.5	413	36	0.4～1.57	339		
10		丰城电厂 1 号	一段 100～120	61	3	39～59 次(一阶段吹管) 39%～49%	117～177	420	22	0.48～1.39	218		

续表

序号	锅炉容量		吹管次数		缩短吹管工时/d	减少吹管/次数	节省金额/万元	燃油量/t	加氧			检验标准	备注
			未加氧	加氧					次数	/‰	数量/瓶		
11	1025 t/h 汽包炉	深圳西部电厂西4号	180/199	86	3～4	二阶段吹管103,54.6%	210～218	235.7	58	0.80～2.93	298	DL5031-1994 冲管质量标准<0.8mm8个点	
12		丰城电厂2号	100～120	63	3～4	一阶段吹管37～57,37%～42.5%	122～183	327	36	0.41～1.10	235		
13		禹州电厂2号	110～180	96	4～5	一阶段吹管44～84	132～252	633.78	51	0.37～1.05	307	“阿斯米”标准：>0.5mm不超过1个点；0.2～0.5mm不超过4个点；>0.1mm不超过5个点；总计<10个点	
14		禹州电厂1号	140～180	132	4	二阶段吹管48	144		52	0.30～1.15	248		
15		威海电厂3号	100～120	46	3～4	一阶段吹管54～74,54%～61%	162～222	299	28	0.19～2.01	175	火电工程调试质量检验及评定标准1996年版0.2～0.5mm5个点	
16		汉川电厂4号		108	3～4	一阶段吹管		515	37	0.45～1.34	224		64次，66次<0.8mm8点少44次

续表

序号	锅炉容量		吹管次数		缩短吹管工时/d	减少吹管/次数	节省金额/万元	燃油量/t	加氧			检验标准	备注
			未加氧	加氧					次数	/‰	数量/瓶		
17	1025 t/h 汽包炉	威海电厂 4 号	100－120	62	3－4	一阶段吹管 38－68，38%－48.3%	214－274	210	32	0.54－1.42	197	火电工程调试质量检验及评定标准 1996 年版 0.2－0.5mm 5 个点	
18		襄樊电厂 2 号	120－180	80	4－5	一阶段吹管 40－100，33%－55.5%	120－300	246.9	38	0.37－1.07	206		59 次，60 次＜0.8 mm8 点少 20 次
19		襄樊电厂 3 号	120－180	74	4－5	二阶段吹管 47－107，39.17%－69.4%	141－321	263	57	0.31－1.78	290		靶板光亮未见 0.2～0.5 mm 斑痕
20		太原一电厂 14 号	66	55	4－5	一阶段吹管 11，16.67%	33	246.4	27	0.19－0.98	125		

续表

序号	锅炉容量		吹管次数		缩短吹管工时/d	减少吹管/次数	节省金额/万元	燃油量/t	加氧			检验标准	备注
			未加氧	加氧					次数	/‰	数量/瓶		
21	670 t/h 汽包炉	南海电厂1号	一般110	52	3	二阶段吹管68	174		19	1.38～1.34	210	DL5031—1994	第一阶段温度过低
22		南海电厂2号	110	82	2	一阶段吹管38	84		32	0.85～2.72	310		
23		华能辛店电厂4号	一般110～150	58	4～5	一阶段吹管52～92，47.3%～62%	185～276	251.86	29	0.43～2.22	148	0.2～0.5mm 斑痕个数＜5个点为优良	
24		华能辛店电厂3号	一般110～150	70	3～4	一阶段吹管40～80，36.36%～53.33%	154～258	318.89	37	0.19～1.16	184		
合计					74～89	30%～70%	3243.55～4047.55						

境保护。

⑤ 基建炉过热器、再热器可用吹洗工艺取代酸洗工艺，节省酸洗费用50%和工时。该技术已通过部级鉴定，获国家发明专利，其工艺技术达到国际先进水平。

在蒸汽加氧吹洗中应注意的问题如下。

① 加氧吹洗中应控制一定的氧气浓度和过热蒸汽的压力和温度，才能使炉内一般的腐蚀产物由热力学不稳定的低价氧化铁变为高价的铁氧化物，当系统内沉积物的相组成发生变化时，其结构的坚固性被破坏，在具有一定压力、温度的过热蒸汽以较高的流速通过时，便能将沉积物机械地去除。清洗后的金属表面在高温氧化剂的作用下，会形成高强度的耐蚀保护膜。如氧气浓度不够，起不到加氧吹洗的作用；如太浓又会造成保护膜疏松和龟裂。

② 加氧时应严格按工艺要求进行，确保人身和设备安全，防止火灾及管路阀门的爆炸。

③ 吹管靶板安装的位置应尽量靠近正式管道，不可安装在临时排汽管出口处，吹管系统的连接应避免存在盲肠管段。

④ 冬季吹洗应有防冻措施。

238. 应如何选择化学清洗工艺？

如何选择化学清洗工艺，应着眼于综合经济效益。综合上述清洗介质的特点，以HF和EDTA清洗工艺的综合效益好，两者系统组合相似，都可实现酸洗后尽快点炉吹管的目的。EDTA清洗工艺所需临时设备较多，如水箱、临时泵、回收装置等。但对于一个新建厂，考虑机组扩建等因素，若机组较多，由于EDTA可部分回收重复使用，则一台机组的清洗费用可大大降低，采用EDTA清洗工艺比较优越。

HF溶垢性能好，且工艺简单，是清洗一、二次汽水系统的良好介质。该工艺可在大型固定设备装好后进行酸洗，有条件扩大水冲洗及酸洗范围，为蒸汽吹管和机组安全经济运行创造了良好条件，其综合经济效率较好。HF清洗工艺已被国内外清洗直流锅炉和大型汽包锅炉广泛应用。但应注意氢氟酸有一定毒性，若废液处

理不当会造成环境污染。

蒸汽加氧清洗工艺完全可替代过热器和再热器的化学清洗。

实践证明，对于基建炉过早地进行酸洗无益，酸洗时间应在基本具备点火吹管条件时再进行，酸洗后应尽快吹管，这不但能节省一些费用，而且还能缩短试运行的工时，其综合经济效益较好。

239．奥氏体钢不能用盐酸清洗的原因？

引起奥氏体钢应力腐蚀破裂的氯离子浓度很低。试验证明，奥氏体钢在常温的盐酸中并不会发生应力腐蚀破裂，但在高温的纯水中，只要有几个毫克/升的氯离子，就会引起奥氏体钢的应力腐蚀破裂。由于在500～850℃受热过程中过饱和碳会从奥氏体钢中析出，形成铬的碳化物在晶界沉淀。碳化铬的含量比奥氏体基体的含铬量高得多，使其周围的晶界区缺乏铬，造成晶界贫铬区，大大降低了晶界的耐蚀性。在含腐蚀性介质 Cl^-、F^- 的水溶液中具有晶间腐蚀的敏感性，因此，不允许用盐酸或含有 Cl^- 和 F^- 离子的药剂清洗奥氏体钢的设备，这并不是怕奥氏体钢在盐酸中会产生应力腐蚀，而是怕大型锅炉清洗后，只要残留少量的氯离子、氟离子，在高温条件下就会引起奥氏体钢的应力腐蚀破裂。

国内某电厂320MW、某电厂500MW机组相继在高温过热器、高温再热器内表面发生了点蚀（最大深度达0.43mm）和程度不同的大面积的晶间腐蚀（最大深度达40μm，长达1mm）。

第三节　锅炉化学清洗中缓蚀剂的选用

240．什么是缓蚀剂？它的缓蚀机理是什么？

在清洗液中，加入极少量的某种物质，就能使清洗液对金属的腐蚀速度大大降低，同时又不降低清洗液对水垢或沉积物的清洗能力，这种物质就叫做缓蚀剂。

缓蚀剂的缓蚀机理是：有的缓蚀剂能在金属表面上形成非常致密的、附着力很强的氧化膜；还有的缓蚀剂能与介质中的某种离子形成沉淀物，并覆盖在金属表面上，从面减缓了金属腐蚀；有的缓蚀剂能在金属表面上发生物理型或化学型吸附，形成具有保护性的

吸附膜。现分别介绍几种缓蚀机理。

(1) 无机缓蚀剂的作用机理

① 无机缓蚀剂是使金属表面氧化，并使金属的腐蚀电位向高电位方向移动，具有使金属钝化的作用。与此相反，有机缓蚀剂对腐蚀电位几乎无任何影响，主要是以分子状态在金属表面上进行吸附，从而在腐蚀介质与金属表面之间形成一层“屏障”，从而阻止两者之间的接触，防止金属遭受腐蚀。

② 缓蚀剂的电化学理论。无机缓蚀剂及有机缓蚀剂，其作用机理均与电化学有关。一般金属在水中，其表面会形成许多局部电池，在各个局部电池上的阳极区发生腐蚀现象，其电位关系及缓蚀过程如图 5-13 所示。

图 5-13 中 C 点表示局部阴极电位，A 点表示局部阳极电位。根据局部电流的分布不同，它们的位置或下降或上升，两者的交点为 O，与 O 点相应的电位局部电池所示的自然电位，I 表示此时之电流。溶液中溶解由缓蚀剂在金属表面上发生氧化反应，氧化反应产物在金属表面上形成一层薄膜，减少了金属露出的表面积，并增加了离子及分子通过的阻力，使上述腐蚀的电化学过程阴极极化曲线发生变化，因分极增大，结果减少了腐蚀电流，使腐蚀速度下降。如果缓蚀剂分子在局部电池的阳极区选择吸附时，那么就使阳极区的分极变大。如图 5-13 中直线 AO 的斜率迅速增大，O 点移到 O' 点，此时局部电池的电位 E' 点，电流为 I'。显然 $I' < I$，即此时的腐蚀电流比未加缓蚀剂时的腐蚀电流小，与此相反，当缓蚀剂在阳极区吸附时，使阳极区的分极增大。如图 5-13直线 CO 的斜率迅速下降，O 点移到 O''，此时电池的电位为

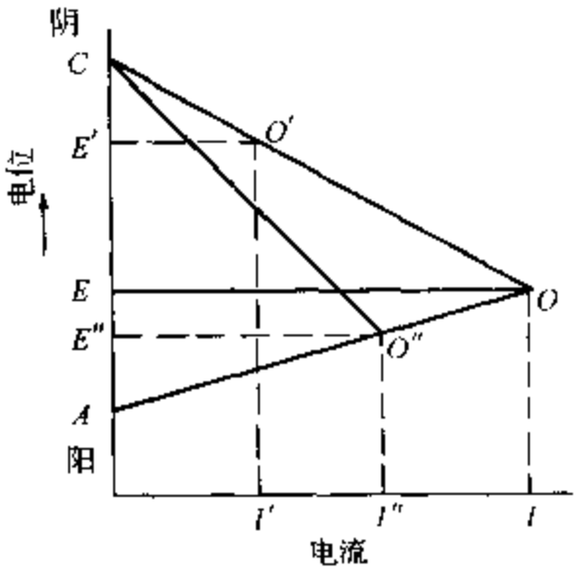


图 5-13 局部电池的电位及缓蚀剂的滞组过程极化曲线

E''电流为I''，显然$I''<I$，即此时的腐蚀电流并比未加缓蚀剂时腐蚀电流小。无机缓蚀剂大多数具有氧化作用，因此在金属表面上，形成牢固的致密的氧化膜，引起电位上升，这时阳极区的电位A上升，即与阴极区电位C之间的差值减少，所以腐蚀电流下降，使腐蚀速度减慢。

③ 成膜理论。金属与水溶液接触时，由于氧化结果在表面上生成金属氧化物Fe_2O_3，这种金属氧化物层质地松散，分布不均匀，易于形成阳极电化学腐蚀，氧化会继续向金属内部深入，当向中性水溶液中加入少量无机系缓蚀剂时，由于腐蚀产物与缓蚀剂作用，在金属表面生成一层致密、牢固的不溶性氧化物薄膜。经分析薄膜的化学组成是由Fe_2O_3与缓蚀剂组分所构成，它起到良好的保护作用。例如使用无机系氧化性缓蚀剂铬酸盐时，在金属表面上发生氧化反应：

$$2Fe + 2Na_2CrO_4 + 2H_2O \longrightarrow Fe_2O_3 + Cr_2O_3 + 4NaOH$$

生成三氧化二铁为主及少量三氧化二铬所组成之保护膜。用碘溶液使其剥离，测其厚度约为200Å（1Å$=10^{-10}$m）。除铬酸盐外，其他无机系缓蚀剂均有同样效应。

(2) 有机系缓蚀剂作用机理——吸附理论

有机系缓蚀剂的作用机理与不具表面活性的无机系缓蚀剂在金属表面上发生化学反应不同，它是依靠分子吸附作用在金属表面上形成分子定向排列的保护，以防止金属被腐蚀介质所腐蚀。

有机系缓蚀剂系表面活性剂之一，并且属于对金属吸附力最强的一种表面活性剂。作为缓蚀剂的分子结构由两部分组成，一部分是起吸附作用的原子团的极性基；另一部分是对金属表面起遮盖作用的长链或环状的高分子烃基即非极性基。其中极性基为亲水性，非极性基为亲油性或疏水性。当分子中亲水性高时，则表现出吸附力，但分散性差；亲油性高时，则分散性好，而吸附性差。故对于各种不同使用条件，要求不同的亲水性和亲油性的平衡关系，即亲水亲油平衡（H、L、B）数值。

在有机缓蚀剂分子中，N、O、S、P等原子是构成吸附的活性原子团。以前曾认为上述过程是一种单纯的物理吸附过程，如胺类化合物的吸附，被认为是胺在酸性溶液中生成胺离子（$RNH_2 + H^+ \longrightarrow RNH^+$），而金属以离子状溶解于酸液中（$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e$），此时金属表面残留的过量电子，使金属表面出现负电荷区，具正电荷的铵离子与此负电荷结合，便在金属表面上产生物理吸附。但仅用物理吸附理论无法解释在非水溶液（煤油、柴油）中，使用苯胺及乙胺两种分子结构和pH值相似，但防腐效果却相差很大。缓蚀效果相差很大，关键是有N原子。经进一步研究证明，环己胺中的氮原子的电子密度高，易于向其他物质提供电子，以配键的形式产生新的反应产物，这就是化学吸附的基础。化学吸附力远比物理吸附力强，两种吸附力的特点如表5-18所示。

表5-18　物理吸附与化学吸附的特点

项　目	物　理　吸　附	化　学　吸　附
可逆性	因溶剂冲洗容量脱离	吸附近于不可逆具永久性
能量	在水中的吸附热小，一般在41.868kJ(10kcal)以下	在水中的吸附热大，一般在41.868kJ(10kcal)以上
动力学	快速吸附温度影响不大，活化能与扩散相比可忽略	缓慢吸附，需25.121kJ(6kcal)以上的活化能方可
吸附特性	吸附与溶剂性能无关，与被吸附的物体亦无关	溶剂的影响很大，与被吸附物体的性质关系很大
相互作用力	范德华氏力及静电力	接受电荷，共用电荷

例如，有机缓蚀剂亚硝酸二环己胺加到酸液中时即分解，最后得到有机阳离子与金属以配位链相结合，牢固地以化学吸附方式吸附于金属表面上，降低了金属的反应能力，并靠游离的亚硝酸根离子维持表面的钝化状态，对金属起保护作用。实践证明，在一般情况下，有机胺类化合物亲油的烃基链越长，对金属遮盖面积越大，防蚀效果越高。亲油的胺基碱性越强，缓蚀能力越大，防腐效果亦越高。但也应该指出，亲水的烃基链长度过大的缓蚀剂，其水溶性

显著下降，使它在介质中分散性变差，不能充分发挥作用，缓蚀效率降低。另一方面，亲水的胺基碱性过强的缓蚀剂将引起它在水溶液中溶解度的增大，这就意味着大量的缓蚀剂离开金属表面溶解到介质中，使其遮盖效果变坏，缓蚀效率也跟着下降。此外，缓蚀剂的分子结构不同，缓蚀效果亦有差别，如仲胺的缓蚀作用强于伯胺，而叔胺的缓蚀作用则更强。

金属腐蚀过程是在金属表面进行电化学反应的过程，酸洗缓蚀剂的作用就是减缓金属表面的电化学反应速度。但是，不同类型的缓蚀剂影响的途径是不同的。有阳极缓蚀剂，有阴极缓蚀剂，也有阴阳混合型缓蚀剂。一般选用有机分子化合物，起吸附成膜和阻滞腐蚀的阴阳极过程，抑制氢的产生。无机缓蚀剂是金属表面起化学变化，即所谓的钝化作用，其典型的物质有聚磷酸盐、碳酸盐、亚硝酸盐、硼酸盐和亚砷酸盐等。有机缓蚀剂是在金属表面上进行物理的或化学的吸附，从而防止腐蚀性物质接近金属的表面，典型的物质有含氧、含氮、含硫的有机化合物和炔类化合物。

241. 缓蚀剂有哪些基本要求？

① 可在基本不改变腐蚀环境的情况下，得到良好的防腐蚀效果。不因酸的质量、浓度、温度、循环时间而影响缓蚀效果，缓蚀效率在96%以上。

② 不会使原始腐蚀斑痕扩大和加深。

③ 不存在产生点蚀的危险。对金属表面吸附速度快，覆盖率高。

④ 化学清洗后，不残留影响后续工艺过程的有害薄膜。

⑤ 溶垢能力强，不分解变质，耐长期存放。不易与腐蚀介质发生化学反应而引起消耗。

⑥ 通过组分调配，可以同时对多种金属起保护作用。

⑦ 一般不必增加防腐设备的投资。

⑧ 缓蚀剂的加入量少，缓蚀效果好。

⑨ 缓蚀效果不受加入的还原剂、铜离子掩蔽剂的影响。

⑩ 操作安全可靠，本身无毒，不会引起公害，有利于排放，

易于合成。

⑪ 废液不着色，无恶臭，COD 少。

242. 应用酸洗缓蚀剂时有哪些注意事项？

在整个化学清洗工程中，除正确地选择酸洗介质和清洗工艺外，正确地选择和应用缓蚀剂也是十分重要的。现将应用缓蚀剂时应注意的问题归纳如下。

（1）正确选择缓蚀剂

缓蚀剂的很多性能是在一定条件下得到的，例如缓蚀剂的缓蚀率是在某一固定试验条件下，根据添加和不添加缓蚀剂的腐蚀速率的相对比值求出来的。因此，看缓蚀效率一定要注意是什么体系（材料的牌号和成分，酸的种类和浓度）什么条件（温度、流速、酸液和缓蚀剂的浓度）下得到的。商品缓蚀剂的说明书往往只给出缓蚀效率，而没有同时给出试验条件，这就需要酸洗工作者查清试验条件，并把它的适用范围与初步确定的工艺条件逐一对照，并通过小试确定其可用程度。

（2）正确使用缓蚀剂

当工艺条件和缓蚀剂确定后，还有一个正确使用的问题。否则达不到预期效果。

正确使用缓蚀剂主要表现在对酸洗条件的控制和确定缓蚀剂的使用浓度。其添加方式应根据选用的缓蚀剂性能不同而异，可以预先加入酸液中或在加酸的同时加入缓蚀剂，对酸洗锅炉来说，无论采用哪一种方式，都必须使缓蚀剂的加入浓度同进入锅炉的酸液保持一定的比例。这样，当整个锅炉充满酸液的同时，缓蚀剂也正好按规定量均匀地分配在整个酸洗系统中。

（3）正确评定缓蚀剂

有静态评定法和动态评定法两种。其试验方法按《火力发电厂锅炉化学清洗导则》(DL/T 794—2001)和《盐酸酸洗缓蚀剂应用性能评价指标及浸泡腐蚀试验方法》(DL/T 523—1993)进行。

243. 国内有哪几种缓蚀剂配方？

国内有关锅炉酸洗缓蚀剂的成分及使用情况见表 5-19。

表 5-19　国内有关锅炉酸洗缓蚀剂的成分及使用情况

缓蚀剂名称	成　分	使 用 条 件
抚顺若丁	氯代吡啶 30%，硫脲 5%，平平加 2%，糊精 1%，氯化钠 60%	一般酸洗介质采用盐酸浓度为 2%～5%，清洗液温度为(50±5)℃，缓蚀剂剂量一般选用 0.2%～0.3%，清洗流速＞0.2m/s，若丁也可用于硫酸作清洗介质的缓蚀剂，酸洗温度也可高于 60℃，若丁使用时应先调成糊状
天津若丁	邻二甲苯硫脲 25%，氯化钠 50%，平平加 5%，糊精 20%	
乌洛托平	六次甲基四胺	
配方Ⅰ	MBT 0.03%；4502 0.03%；硫脲 0.02%；OP 0.05%；乙醇 0.2%；水 0.1%	酸洗介质为氢氟酸，浓度为 0.5%～1.5%，温度为 50～60℃，当锅炉钢材中无 $X_{20}CrMoV_{121}$，敏感钢材时，可采用 60～70℃，但不得超过 70℃；最低流速为 0.15～0.2m/s，缓蚀剂浓度为 0.2%～0.43%
配方Ⅱ	硫脲 0.03%；硫氰化铵 0.03%；OP 0.05%；苯腈 0.02%；1901 0.3%	
新洁尔灭	抚顺若丁 0.15%；硫氰化铵 0.03%；新洁尔灭 0.05%	
邻二甲苯硫脲	邻二甲苯硫脲	为防止奥氏体钢氯脆，酸洗介质采用柠檬酸或柠檬酸氨(pH 值 3～4)，浓度为 2%～3%，温度为 90～98℃，时间 4～6h，缓蚀剂浓度为 0.2%，用 0.2%～0.3% 柠檬酸作漂洗液时，缓蚀剂浓度为 0.01%，温度为 70～80℃
新洁尔灭	硫氰化铵 0.02%；新洁尔灭 0.02%；硫脲 0.02%；均染剂 0.02%	
NTA	平平甲：MBT＝1∶1(除盐水＋氨水)使其 pH 值在 10 左右，逐步加入 42kgMBT 使其溶解，再加入 15kg 平平加，用蒸汽使其溶解，搅拌均匀然后注入除盐水至 0.5m^3，待 EDTA 清洗时再补加一半体积的平平加	EDTA 预洗 18h，NTA 0.8% 140～151℃，4h pH 值为 8.5，升温速度为 0.2～10℃/min，N_2H_4 70mg/L，缓蚀剂浓度 wh 15 0.05%
EDTA 缓蚀剂	平平甲：MBT：4502＝1∶3∶5	EDTA1.8%，120～149℃，4.5h，pH 值原定 9.0～9.2，实际 9.7～9.9，升温速度 0.34℃/min，$N_2H_4$100mg/L，缓蚀剂浓度 wh－15 0.09%

表 5-20　国产缓蚀剂的产品

序号	缓蚀剂名称项目	TPRI-1 型	IS-129[2] IS-156[1]	LH872 多用缓蚀剂	TPRI-3 型	TPRI-5 型	STP-369	TPRI-6 型	CM-991 多用缓蚀剂[2]	Lan 826 多用缓蚀剂[2]
1	外观	浅黄色至棕色液体	棕黄色液体	固体乳黄色粉末	棕黑色液体	棕黄色液体	棕褐色黏稠液体	棕色液体	淡黄色固体粉末	茶色液体
2	气味	无刺激气味	无恶臭	芳香味	稍有苦杏仁味	无刺激气味		无刺激性	无特殊气味	芳香味
3	毒性	实际无毒性	实际无毒性	无毒	实际无毒性	实际无毒性				LD_{50} 1130mg/kg
4	水溶性	易分散	溶解性好		易分散	易分散	易分散	易分散		
5	酸溶性	易分散	溶解性好		易分散	易分散	易分散	酸和 EDTA 中易分散		
6	可燃性	不燃烧		不燃		不燃烧			不燃不爆	不燃不爆
7	运动粘度(20℃)/(mm^2/s)						55 - 65			
8	相对密度		1.00 + 0.02							1.06
9	固体含量/%		≥7				>25			
10	pH 值			微碱性						微碱性
11	适用介质及浓度	[3]HCl≤8%	[3]HCl≤8%	[3]	[3]HF≤3%	[3]H_2SO_4 或 HCl 5%	H_2SO_4 + HF 柠檬酸	[3]EDTA≤8%	详见表 5-30	详见表 5-28
12	适用温度/℃	≤55	≤55		≤55	≤60		135 ± 5		
13	缓蚀剂添加量/%	0.3	0.3	0.11	≥0.3	0.3		≥0.5		

续表

序号	缓蚀剂名称项目	TPRI-1 型	IS-129[2] IS-156[1]	LH872 多用缓蚀剂	TPRI-3 型	TPRI-5 型	STP-369	TPRI-6 型	CM-991 多用缓蚀剂[2]	Lan-826 多用缓蚀剂[2]
14	酸洗时间/h	≤20	≤6		—	≤6			详见表 5-30	详见表 5-28
15	酸洗液中允许 Fe^{3+} 浓度/(mg/L)	≤300			≤500			≤500		
16	酸洗液流速/(m/s)	≤0.5			≤0.5	≤0.5		≤0.5		
17	适用材料	碳钢、低合金	碳钢、低合金	碳钢、低合金	碳钢、低合金		碳钢、低合金			碳钢、低合金钢

序号	缓蚀剂名称项目	DDN-001	TPRI 8	TPRI-7	N 103	N-104	N 105	N-106	有缓-6
1	外观	棕色透明液体	棕褐色液体	棕褐色液体	橙色透明液体	棕黄色乳浊液	棕褐色黏稠液体	棕褐色液体	棕褐色均匀液体
2	气味			稍有苦杏仁味	芳香、苦杏仁味	芳香、苦杏仁味	无刺激气味	无刺激气味	
3	毒性	$LD_{50}>10g/kg$，实际无毒性		实际无毒性	实际无毒性	实际无毒性	实际无毒性	实际无毒性	
4	水溶性		易分散	易分散	溶解性好	溶解性好	易分散	易分散	
5	酸溶性	均匀透明	易分散	易分散	溶解性好	溶解性好	易分散	溶解性好	
6	可燃性				不燃	不燃			

续表

序号	缓蚀剂名称项目	DDN-001	TPRI-8	TPRI-7	N-103	N-104	N-105[②]	N-106	有缓-6
7	运动粘度(20℃)/(mm^2/s)				6	25	60	55～65	
8	相对密度	1.10～1.12			1	1	1	1	0.85～0.89
9	固体含量/%		≥25						
10	pH值	9～10					微碱性	微碱性	
11	适用介质及浓度	柠檬酸铵 2%～4% pH3.0～4.0	[③]柠檬酸 ≤3	[③]氨基磺酸 5%	HCl≤8%	HCl≤8%	H_2SO_4 5%～7%	$H_3C_6H_5O_7$ 3%～4%	EDTA钠盐 3%(或铵盐)，pH值6～7
12	适用温度/℃	85～95	≤90	50～60	≤55	≤55	60～65	70～95	130±10
13	缓蚀剂添加量/%	0.5	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
14	酸洗时间/h	6	8～10		≤10	≤10	≤10	≤8	6
15	酸洗液中允许Fe^{3+}浓度/(mg/L)	<1000mg/L均未发现局部腐蚀		≤500	≤500	≤500	≤500	≤400	
16	酸洗液流速/(m/s)	0.2～0.5	≤0.5	≤0.5	<1	<1	<2	<2	
17	适用材料	碳钢、合金钢(包括奥氏体钢)	碳钢、合金钢(包括奥氏体钢)	碳钢、低合金钢、高合金钢	碳钢、低合金钢	碳钢、低合金钢	碳钢低、高合金钢	碳钢低、高合金钢	碳钢、低合金钢、不锈钢、铜、铝

① 电厂运行锅炉盐酸酸洗专用缓蚀剂。

② 除硝酸外，适用盐酸、硫酸、氢氟酸、氨基磺酸、柠檬酸等多种酸和以盐酸-氢氟酸、羟基乙酸-甲酸-氟化氢铵等混酸。

③ 电厂酸洗专用缓蚀剂。

表 5-21　国产商品盐酸酸洗缓蚀剂性能汇总表

指标 / 缓蚀剂	缓蚀剂剂量/%	失重法		电化学法		溶解分散性	氧化性物质极限量/(mg/L)	稳定性/h					备注
		静态腐蚀速度/[g/(m²·h)]	缓蚀效率/%	腐蚀速度/(μA/cm)	缓蚀效率/%			腐蚀速度/[g/(m²·h)]					
								2	4	8	12	24	
IBIT-2S	0.3	0.52	97.74			酸液透明清亮	<2000						试验条件：5% HCl + 不同剂量缓蚀剂在(50±2)℃温度条件下，浸泡6h，酸液体积与试样表面积之比为15:1(mL:cm²)
IS-129	0.3	0.43	98.13	17	98.3	酸液透明清亮	<1000	0.60	0.39	0.27	0.28	0.29	
IS-156	0.3	0.21				酸液混浊但仍均匀		0.64	0.50	—	0.33	0.32	
7793	0.3	0.50	98.00				<500	0.64	0.37	0.35	0.39	0.34	
天津若丁 801	0.3	0.62	97.39			液/固相分离	<1000						
工读 3 号 A	0.4	0.68	97.04			酸液混浊							
抚顺改性若丁	0.3	0.59	97.26			酸液透明	<500	0.63	0.44	0.36	0.36	0.34	
7801B	0.3	0.53					<500						
TPRI-1	0.4	0.67	98.0	18	98.2	酸液透明							
TSX-04	0.8	0.95	95.88	15	98.5	酸液透明							
SH747	0.3	1.05	95.45	18	98.2	酸液透明							

续表

指标 / 缓蚀剂	缓蚀剂剂量/%	失重法		电化学法		溶解分散性	氧化性物质极限量/(mg/L)	稳定性/h					备注
		静态腐蚀速度/[g/(m²·h)]	缓蚀效率/%	腐蚀速度/(μA/cm)	缓蚀效率/%			腐蚀速度/[g/(m²·h)]					
								2	4	8	12	24	
SH416	0.3	0.71	96.92	12	98.8	有少量液/固分离							试验条件：5% HCl + 不同剂量缓蚀剂在(50 - 2)℃温度条件下，浸泡6h，酸液体积与试样表面积之比为15:1(mL:cm²)
SH707	0.3	0.68	97.06	20	98	液/固分离							
SH405	0.3	0.50	97.82				<2000						
Rodin 213	0.3	0.32	98.43				<500						
依毕特 31A-14	0.2	0.69	97				<500						
依毕特 31A-8	0.3	0.63	97.25										
邻二甲苯硫脲	0.3	0.70	96.95										
空白	0	22.97	0	1000									
甲苯醚唑	0.3	0.67				液/固分离							

表 5-22　国产商品缓蚀剂（盐酸、氢氟酸）使用性能

序号	缓蚀剂种类 / 缓蚀剂性能			IS-129	IS-156	7793	天津若丁801	工读3号-A	抚顺改性若丁	7801B	SH-416	IMC-5	F-102	DDH-002	Lan 826	CM-991	LH 872
1	使用介质			5% HCl	5% HCl	5% HCl	5% HCl	5% HCl	5% HCl	5% HCl	1%～2% HF	4%～12% HCl加1%～2% HF	1%～2% HF	5% HCl	10% HCl	10% HCl	10% HCl+1.37% HF
2	缓蚀剂剂量/%			0.2～0.3	0.2～0.3	0.2～0.3	0.2～0.3	0.2～0.4	0.2～0.3	0.3	0.3	0.2～0.3	0.3	0.3	0.2	0.1	0.11
3	腐蚀速度（静态）/[g/(m²·h)]			0.43～0.65	0.2～0.22	0.47～0.52	0.58～0.65	0.68	0.66～0.70	0.25～0.8	△20号钢<1 15CrMo<1 Ⅱ11 1.17 F11 <1.8	20号钢<1 2Cr13<1	0.34～0.48	20A 0.78 BHW35 0.80～1.10	0.74 mm/a	0.82 mm/a	0.7
4	缓蚀率/%			98.1～97.1	99	97.73～98	97.2～97.4	97	97.13～97	99	99	99	97.55		99.4		99
5	不同铁离子浓度下的腐蚀速度/[g/(m²·h)][①]	铁离子浓度/(mg/L)	0	0.42	0.44	0.38	0.63	0.56	0.68	0.27		0.9[②]					
			100	0.76	0.76	0.81	0.76	0.79	0.82	0.56		1.4					
			300	1.33	1.45	1.24	1.33	1.11	1.30	1.09		2.2	0.34				
			500	1.85	2.11	1.80	1.65	1.70	2.07	1.56		3.3	0.76				

续表

序号	缓蚀剂种类 / 缓蚀剂性能			IS-129	IS-156	7793	天津若丁801	上读3号-A	抚顺改性若丁	7801B	SH-416	IMC-5	F-102	DDH-002	Lan 826	CM-991	LH 872
5	不同铁离子浓度下的腐蚀速度/[g/(m²·h)][2]	铁离子浓度/(mg/L)	1000	3.25	3.14	3.24	—	3.15	3.27	3.01		5.0	1.11	1.06			
			1500									7.5		2.42			
	出现局部腐蚀的(Fe^{3+})浓度/(mg/L)			大于1000时有点蚀		大于500时有点蚀		大于500时有点蚀	大于1000时有点蚀	大于500时有点蚀			大于630时有点蚀	大于1000时有点蚀			
6	酸的质量，浓度、温度、循环时间对缓蚀效果的影响			✓	✓		×				✓		✓	✓			✓
7	缓蚀剂的水溶性			✓	✓	✓	×	✓	✓	✓	×	✓	✓	✓			
8	产生针状点蚀			✓	✓	✓	+		✓		✓	✓	✓	✓			✓

续表

序号	缓蚀剂种类 / 缓蚀剂性能	IS-129	IS-156	7793	天津若丁801	工读3号-A	抚顺改性若丁	7801B	SH-416	IMC-5	F-102	DDH-002	Lan 826	CM-991	LH 872
9	化学清洗后残留有害薄膜	✓	✓	✓	+	+	+	+	×	✓	✓	✓			
10	溶垢能力强，不分解变质	✓	✓	✓	✓	+	✓	✓	✓	✓	✓	✓			
11	耐长期存放	✓	✓		✓		✓		✓	✓	✓	✓			
12	有害物质	+	+	×	×	+	×	×	✓	✓	✓	✓			✓
13	废液处理时不着色③，COD少	✓	✓	×	+	+	×	×	✓	✓	✓	✓			✓

① 试验温度为(50±2)℃，钢材为20号钢，6h浸泡试验。

② 试验温度为50℃，在6%HCl溶液中加入0.62%IMC-5，钢材为20号钢。

③ 试验温度(50±5)℃，6h动态腐蚀试验，钢材分别为20号钢，15CrMo、Ⅱ11、F11钢。

表中，空白为无影响，性能好；+为有些影响，性能尚好；×为有影响，性能差。使用TSX-04酸性除油缓蚀剂可一次完成碱洗和酸洗，能简化清洗工艺，节省时间和用水，其除油能力大于等于5kg/kg（牛油/产品），金属腐蚀速度小于10g/(m²·h)，金属缓蚀率大于等于95%。

注：试验温度为(50±5)℃，钢材为20号钢，6h浸泡试验。

244. 有哪些常用的锅炉酸洗国产商品缓蚀剂?

常用的锅炉酸洗国产商品缓蚀剂见表 5-20。

245. 国产商品缓蚀剂（盐酸、氢氟酸）的使用性能有哪些可供参考的试验数据?

国产商品盐酸酸洗缓蚀剂性能汇总见表 5-21。

国产商品缓蚀剂（盐酸、氢氟酸）使用性能见表 5-22，国产氢氟酸酸洗缓蚀剂的性能见表 5-23。

表 5-23 国产氢氟酸酸洗缓蚀剂的使用性能

序号	缓蚀剂种类 / 缓蚀剂性能	配 1	配 2	新洁尔灭	SH416
1	使用介质	HF1%～2%	HF1%～2%	HF1%～2%	HF1%～2%
2	缓蚀剂剂量/%	0.3	0.3	0.3	0.3
3	腐蚀速率/[g/(m²·h)]	0.57	0.35	1.77	0.73
4	缓蚀效率/%	99.59	99.8	98.78	99.50
序号	缓蚀剂种类 / 缓蚀剂性能	IMC-5	TPRI-Ⅲ	Lan-826	CM-991
1	使用介质	HF1%～2%	HF1%～2%	HF2%	HF3%
2	缓蚀剂剂量/%	0.3	0.3	0.05	0.03
3	腐蚀速率/[g/(m²·h)]	<1	0.34～0.48	0.69mm/a	0.95mm/a
4	缓蚀效率/%	99	99.7	99.4	

注：以 10CrMo910 为试验对象。

246. 国产商品柠檬酸缓蚀剂的使用性能有哪些可供参考的试验数据?

柠檬酸缓蚀剂的使用性能见表 5-24 和表 5-25。

从表 5-25 可以看出，若丁、工业邻二甲苯硫脲、柠檬 1 号（Sh-369）缓蚀效率都在 97%～99.8%以上，但用柠檬酸清洗奥氏体钢设备时，应注意不要使用含有氯化钠的若丁缓蚀剂和缓蚀剂中含氯量高的缓蚀剂，如 Lan-826。

表 5-24　国产柠檬酸酸洗缓蚀剂的使用性能

序号	缓蚀剂种类 / 缓蚀剂性能	若丁	邻二甲苯硫脲（分析纯）	工业邻二甲苯硫脲	硫脲 0.06% 邻二甲苯硫脲 0.06%	柠檬 1 号		DDN-001③	Lan-826	CM-991
1	使用介质	3% 柠檬酸铵（pH 值为 3.5）							3% 和 1.8%～0.24% 柠檬酸铵	10% 和 1.8%～0.24% 柠檬酸铵
2	缓蚀剂剂量/%	0.12	0.12	0.12	0.06＋0.06	0.3		0.5	0.05	0.1 和 0.03
3	腐蚀速率/[g/(m²·h)] 静态①	0.53	2.9	0.80	7.37	20A	0.29	0.91～1.0	分别为：0.31mm/a 和 0.39mm/a	分别为：0.93mm/a 和 0.61mm/a
						12CrMoV	0.30	0.82～0.84		
						15CrMo	0.40			
						16Mo	0.32			
						12Cr12WMoV26	0.23			
						0Cr17Ni12Mo2	0.027			
						X20CrMoV121	0.16			
						钢研 201	0.35	0.78～0.83		
	动态②					16Mo3	6.57			
						12VMoCr10	7.03			
						12MoCr22	6.22			
						14CrMo44	6.36			
						14MoCr10	6.18			
						20 号钢	6.70	3.9		
4	缓蚀效率/%	99.3	96.7	99.1	91.0			96～98.8	99.6～99.3	

① 静态试验钢材为 20A，试验温度为（95±2)℃，4h 浸泡试验。

② 试验温度为（95±5)℃，在 3% 柠檬酸铵（pH 值为 3.42～3.62）的溶液中添加 0.3% 柠檬 1 号，Fe^{3+} 含量为 182～196mg/L，动态试验温度为（70±2)℃，在流速为 1.71～1.75m/s 流速下循环酸洗 7h。

③ DDN-001 缓蚀剂 Fe^{3+} 含量在 700mg/L 以下无点蚀，腐蚀指示片光亮如初。动态试验温度为 85～90℃，3.5% 柠檬酸铵（pH 值为 3.5）的溶液中添加 0.5% DDH-001，Fe^{3+} 含量为 500mg/L，流速为 0.4m/s 下，循环酸洗 6h。

表 5-25　几种缓蚀剂在柠檬酸中的缓蚀效率

缓蚀剂及其含量		腐蚀速率/[g/(m²·h)]	缓蚀效率/%
乌洛托平	0.4%	61.5	25.5
硫脲	0.1%	9.75	88.2
分析纯邻二甲苯硫脲	0.12%	2.9	96.7
若丁	0.12%	0.53	99.3
工业邻二甲苯硫脲	0.12%	0.80	99.1
硫脲 0.06% + 邻二甲苯硫脲	0.06%	7.37	91
柠檬 1 号(SHT-369)	0.3%	0.29,7.62①	99.8

① 动态酸洗试验的结果。试验条件：Fe^{3+} 含量 182～196mg/L，温度（70±2)℃，循环酸洗 7h，循环流速 1.71～1.75m/s。

注：1. 酸洗液温度为 98℃；柠檬酸的质量分数为 3% 的静态浸泡试验结果。

2. 酸洗液温度为 68～69.5℃，柠檬酸的质量分数为 3%，pH 值为 3.42～3.62，流速为 1.71～1.75m/s，循环酸洗 7h，对六种钢材（16Mo3、12VMoCr10、12MoCr22、20 号钢、14CrMo4、14MoCr10）的腐蚀速率均小于 7.62g/（m²·h)。

247. 国产商品 EDTA 缓蚀剂有哪些使用性能可供参考?

目前国内广泛应用 EDTA 清洗技术，促进了 EDTA 清洗缓蚀剂的研究工作。

20 世纪 80 年代初的 EDTA 缓蚀剂有仿依毕特-30A（二正丁基

表 5-26　国产 EDTA 清洗缓蚀剂的使用性能

序号	缓蚀剂	剂量/%	EDTA/%	pH 值	时间/h	温度/℃	总铁含量/(mg/L)	Fe^{3+} 含量/(mg/L)	腐蚀速度/[g/(m²·h)]	缓蚀效率/%
1	MBT TSX-0.4 N_2H_4 乌洛托平	0.03 0.30 1500 mg/L 0.30	5	5.52～10.68	14	130	8960	320	1.5	
2	YYH-1	0.8	4.8	5.7～8.7	16	90～134	5320	410	4.6	
3	TPRI-6	0.6	4.57	5.46～8.78	17	110～137	4610	480	0.46	
4	Lan-826	0.25	10			90			0.16 mm/a	99.2
5	CM-911	0.1	10			65			0.5 mm/a	
6	有缓-6	0.3	3	6～7	6	130±10			20A<10 1Cr18Ni9Ti<1	

表 5-27　国产氨基磺酸酸洗缓蚀剂的使用性能

序号	缓蚀剂	剂量/%	氨基磺酸浓度/%	时间/h	温度/℃	腐蚀速度/[g/(m²·h)]			材　质
						静态	动态/(m/s)		
							0.35~0.40	0.95~1.00	
1	TPRI-7①	0.4	5	2	55±5	0.7	3.17	5.09	13CrMo44
						0.65	—	—	10CrMo910
						0.65	--	—	20A
						0.62	3.28	5.27	15NiCuMoNb5
						0.61	3.69	5.69	15Mo3
2	Lan-826	0.25	10		60	mm/y0.46	—	--	20 号钢
3	CM-911	0.1	10		60	mm/y0.82	—	—	20 号钢

① 电厂专用缓蚀剂。

注：1. 静态试验，温度为（55±5)℃，在5%氨基磺酸的溶液中加入0.4%TPRI-7型缓蚀剂浸泡清洗2h。

2. 动态试验，温度为（55±5)℃，在5%氨基磺酸溶液中加入0.3%TPRI-7型缓蚀剂循环清洗2h。

硫脲)、MBT + 吡啶季胺盐 + OP-15、MBT + 乌洛托平 + OP-15、对十二烷基吡啶氯化物 + OP-15 及 MBT + 联氨 + 硫脲 + 乌洛托平等。这些缓蚀剂配方在现场应用时需将每个组分单独加入且缓蚀效果不理想，不利于现场操作。鉴于上述情况，国家电力公司热工研究院研制了 TPRI-6 型缓蚀剂（为咪唑啉和其他组分复配的缓蚀剂），并在 300MW 机组上应用。结果表明，性能达到了预期目标，详见表 5-26。

由试验结果得出：TPRI-6 型缓蚀剂的腐蚀速度为0.46g/(m^2·h)，YHH-1 型缓蚀剂的腐蚀速度为4.6g/(m^2·h)，是 TPRI-6 的 10 倍。序号 1 的缓蚀剂的腐蚀速度为1.5g/(m^2·h)，但从现场使用来说，由于用几种药品在现场复配，使用采购不方便。

248. 国产商品氨基磺酸缓蚀剂有哪些使用性能可供参考?

国产商品氨基磺酸缓蚀剂的使用性能见表 5-27。

249. 国产商品缓蚀剂 Lan-826、Lan-5 在各种介质中对 20 号钢有哪些使用性能可供参考?

Lan-826 缓蚀剂在各种介质中对 20 号钢的使用性能见表 5-28。但应注意一点，因 Lan-826 在复配中所用的水为钠离子交换水，故使该缓蚀剂中含氯量较高。在清洗系统中有奥氏体钢材时不能使用，会使奥氏体钢发生晶界腐蚀。

表 5-28　Lan-826 缓蚀剂在各种介质中对 20 号钢的缓蚀效果参考数据

序号	清　洗　剂	酸浓度/%	温度/℃	Lan-826/%	腐蚀率/(mm/a)	缓蚀率/%
1	加氨柠檬酸	3	90	0.05	0.31	99.6
2	加氨柠檬酸-氟化氢铵	1.8 -0.24	90	0.05	0.39	99.3
3	氢氟酸	2	60	0.05	0.69	99.4
4	盐酸	10	50	0.20	0.74	99.4
5	硝酸	10	25	0.25	0.13	99.9
6	硝酸-氢氟酸(8:2)	10	25	0.25	0.24	99.9
7	氨基磺酸	10	60	0.25	0.46	99.7

续表

序号	清　洗　剂	酸浓度/%	温度/℃	Lan-826/%	腐蚀率/(mm/a)	缓蚀率/%
8	羟基乙酸	10	85	0.25	0.38	99.4
9	羟基乙酸-甲酸-氟化氢铵	2-1-0.25	90	0.25	0.74	99.2
10	EDTA	10	90	0.25	0.16	99.2
11	草酸	5	60	0.25	0.40	96.4
12	磷酸	10	85	0.25	0.93	99.9
13	醋酸	10	85	0.25	0.52	98.9
14	硫酸	10	65	0.25	0.67	99.9

注：Lan-826 为蓝星化学清洗集团公司清洗剂总厂产品，是多用酸洗缓蚀剂。

Lan-5 缓蚀剂对几种金属的腐蚀速率（40℃，7% HNO_3 中浸泡 6h）见表 5-29。

表 5-29　Lan-5 缓蚀剂在 7% HNO_3 中的腐蚀速率

材　　质	紫铜	黄铜	高纯铝	碳钢	不锈钢	碳钢-不锈钢焊件
空白试验/(mm/a)	1.64	12.8	4.2	9.57	0.78	1530
0.6% Lan-5/(mm/a)	0.04	0.01	1.68	0.97	0.06	1.87

注：Lan-5 酸洗缓蚀剂应用于硝酸酸洗碳钢、铸铁、铜、铝等金属及其与不锈钢相互焊接或组合材料。

碳钢加 0.6% Lan-826，6h 试验，HNO_3 浓度为 7%～15%，40℃时，腐蚀率为 0.97～3.0mm/a；HNO_3 浓度为 7%，20～80℃时，腐蚀率为 0.5～6.0mm/a，温度为 85℃时缓蚀剂失效。

250. 国产商品缓蚀剂 CM-991 在各种介质中对各种金属的缓蚀效果及使用性能有哪些可供参考的试验数据？

CM-991 缓蚀剂在各种介质中对各种金属的缓蚀效果及使用性能，见表 5-30。

表 5-30　CM-991 在各种介质中对各种金属的缓蚀效果

清洗用酸	酸浓度/%	CM-991/%	温度/℃	腐蚀速度/(mm/a)				
				碳钢	不锈钢	黄铜	紫铜	铝
加氨柠檬酸	10	0.1	90	0.93	0.75	0.001	0.001	0.36
加氨柠檬酸-氟化氢铵	1.8:0.24	0.03	90	0.61	0.20	0.03	0.03	无效
氢氟酸	3	0.03	60	0.95	0.85	0.05	0.11	无效
盐酸	10	0.1	40	0.82	0.75	0.80	0.17	无效
硝酸	10	0.1	25	0.50	0.31	0.05	0.07	0.22
硫酸	10	0.1	65	0.96	0.87	0.10	0.13	0.75
磷酸	10	0.1	85	1.00	0.75	0.17	0.75	无效
草酸	10	0.1	60	0.45	0.40	0.10	0.60	0.74
醋酸	10	0.1	85	0.81	0.31	0.17	0.001	0.16
硝酸-氢氟酸	8-2	0.1	25	0.48	0.22	0.05	0.12	无效
盐酸-氢氟酸	8-2	0.1	25	0.37	0.25	0.07	0.13	无效
EDTA	10	0.1	65	0.50	0.25	0.05	0.15	0.20
酒石酸	10	0.1	90	0.90	0.92	0.02	0.001	0.75
羟基乙酸	10	0.1	85	0.34	0.007	0.08	0.001	0.43
氨基磺酸	10	0.1	60	0.82	0.72	0.07	0.25	0.75
羟基乙酸-甲酸-氟化氢铵	2:1:0.25	0.1	90	0.40	0.31	0.03	0.001	无效

每份 1kg，塑料袋包装，外加纸箱。

251. 用于锅炉酸洗的国产盐酸缓蚀剂有哪些配方？氢氟酸酸洗缓蚀剂有哪些配方？

国产缓蚀剂有上百种，表 5-31 为部分国产盐酸酸洗缓蚀剂的主要组分，表 5-32 为部分国产氢氟酸酸洗缓蚀剂的配方。

表 5-31　部分国产盐酸酸洗缓蚀剂的主要组分

主要组分	缓蚀剂名称及代号
硫脲类化合物	天津若丁、SH405、ST821
苯胺类化合物	沈 1D、工读 3 号、7801
酰胺类化合物	1011
咪唑啉化合物	1017、IS-129、IS-156、SH707、TPRI-Ⅰ、TPRI-Ⅱ(铜-铜合金)
吡啶类化合物	抚顺若丁、4501、7251、7628、1901、7701、801(铜-铜合金)
季胺盐类化合物	SH501、IMC-4、IMC-5
杂环酮胺类化合物	SH415、SH747(铜-铜合金)、SH416

表 5-32　氢氟酸酸洗缓蚀剂配方

配方编号	主　要　组　分
1	0.03%MBT、0.05%NH_4SCN、0.02%4502、0.05%OP-15
2	0.08%MBT、0.02%NH_4SCN、0 01%HPB、0.01LPC、0.05%OP-15
3	0.02%MBT、0.05%NH_4SCN、0.01%HPB、0.05 粗吡啶、0.05%OP-15
4	0.02%MBT、0.05%NH_4SCN、0.02%新洁尔灭、0.05%OP-15
5	0.05%硫脲、0.02%NH_4SCN、0.02HPB、0.02%OP-15
6	0.05%硫脲、0.03%NH_4SCN、0.01%HPB、0.03%粗吡啶、0.05%OP-15
7	0.02%硫脲、0.02%NH_4SCN、0.02%新洁尔灭

252. 用于酸洗的国产硫酸缓蚀剂有哪些?

硫酸缓蚀剂为 N-105、sh-369 在 6.8% H_2SO_4 溶液中添加 0.3%的缓蚀剂，温度为 58℃，循环流速为 0.4m/s，循环酸洗 6h 的条件下，不同钢材的腐蚀速率，见表 5-33。

表 5-33　硫酸缓蚀剂的腐蚀速率

钢　　材	腐蚀速率/[g/(m²·h)]		平均腐蚀速率/[g/(m²·h)]
20 号钢	1.66	1.96	1.81
BHW-35	0.95	0.99	0.97

253. 锅炉清洗时，一般加入的添加剂有哪些? 有何作用?

为了增强清洗效果，减少金属的腐蚀，在清洗液中经常需添加一些适当的药品，这些药品统称为添加剂。添加剂可按作用的不同分为以下三类：

① 还原掩蔽剂在化学清洗开始时，清洗液中总会产生一些氧化性离子，如 Fe^{3+}、Cu^{2+}等，它们能与锅炉的金属基体反应造成金属的腐蚀：

$$Fe + 2Fe^{3+} \longrightarrow 3Fe^{2+}$$

$$Fe + Cu^{2+} \longrightarrow Fe^{2+} + Cu$$

为此，可向清洗液中投加一定数量的还原剂（如氯化亚锡）或掩蔽剂（如硫脲），来消除这些氧化性离子的影响：

$$2FeCl_3 + SnCl_2 \longrightarrow 2FeCl_2 + SnCl_4$$

$$Cu^{2+} + 2(NH_2)_2CS \longrightarrow \left[S{=}C(NH_2)_2 \; Cu \; (NH_2)_2C{=}S \right]^{2+}$$

② 助溶剂当炉管内的沉积物中含有较多的硅酸盐垢和铜垢时，用一般的清洗剂均不易溶解，如这时向清洗液中加入氟化物（如 NH_4HF_2、NaF），则可加快溶解速度。因氟化物在盐酸清洗液中水解生成 HF，HF 可促进硅酸盐水垢的溶解，而且与 Cu^{2+}、Fe^{3+} 等产生络合作用，加快清洗液对铜垢、氧化铁垢的溶解速度。

③ 在表面活性剂的分子结构中含有亲水基和疏水基两部分，当其分散到清洗液中以后，就具有集中到清洗液与管壁的相面间的倾向，使清洗液的表面张力降低，从而达到了增溶去污，润湿渗透和乳化分散等目的，提高了清洗效果。

第四节　锅炉化学清洗的范围、工艺步骤和试验方法

254．锅炉化学清洗的目的是什么？

① 锅炉化学清洗，是保持受热面内表面清洁，防止受热面因结垢、腐蚀引起的事故，以及提高电厂水汽品质的必要措施之一。

② 锅炉化学清洗，能除去新建锅炉在轧制、加工过程中形成的高温氧化轧皮以及在存放、运输、安装过程中所产生的腐蚀产物，焊渣和泥砂污染物等；除去运行锅炉在金属受热面上积聚的氧化铁垢、钙镁水垢、铜垢、硅酸盐垢和油垢等。

255．锅炉化学清洗前有哪些准备工作？

① 机组热力系统应安装或检修完毕，并经水压试验合格。

② 临时系统安装完毕后，应对其进行 1.5 倍工作压力的热水水压试验。清洗泵，各种剂量泵及其他转动机械经试运转应无异常。

③ 储、供水量应能满足化学清洗和冲洗的用水需要。用水量

表 5-34　化学清洗用水量

清洗过程	用水量为清洗系统水容积的倍数	
	汽包炉	直流炉
碱洗及随后的水冲洗	3～5	6～9
酸洗及随后的水冲洗	3～3.5	3～4
钝化用水	1～2	1～2
总用水量	7～10.5	10～15

请参照表 5-34。

④ 废液处理的临时或正规设施应安装完毕，并能有效地处理废液。

⑤ 化学清洗的药品应经检验确证无误，并按技术、安装措施的要求备足各种药品及化验仪器，备有腐蚀指示片、监视管等。

⑥ 为维持锅炉清洗液的温度，应封闭炉膛及尾部烟道出口。

⑦ 应将清洗系统图挂于清洗现场。系统中阀门应按图纸编号、挂牌。管道设备应标明清洗液流动方向，并经专人核对无误。

⑧ 在汽包水位监视点、加药点及清洗泵等处，应装设通讯设备，道路应通畅。

⑨ 与化学清洗无关的设备、系统应与化学清洗系统可靠地隔离，并要求：

a. 拆除汽包内不宜清洗的装置；

b. 水位计及所有仪表、取样、加药等管道均应与清洗液隔离；

c. 过热器若不参加清洗，则应对其采取保护措施。

⑩ 应按规定对参加化学清洗的人员进行培训，使其熟悉系统，掌握操作。

⑪ 根据确定的清洗方案，计算材料、药品用量，并对药品纯度进行检验。

256. 锅炉化学清洗有哪些化学清洗工艺步骤？

化学清洗的工艺步骤一般是：系统先进行水冲洗（包括冷态和热态冲洗）、碱洗、碱洗后水冲洗、酸洗、酸洗后水冲洗、漂洗和

钝化。化学清洗中是否可省去碱洗和漂洗步骤，应根据锅炉的具体污脏情况和选用的清洗介质、工艺、缓蚀剂和钝化剂等情况而定。

（1）水冲洗

新建机组在化学清洗前必须用水冲洗。可用过滤后的澄清水或工业水进行分段冲洗炉本体（不含奥氏体钢），冲洗流速一般取0.5～1.5m/s。冲洗终点以出水透明无杂物为准，然后做锅炉点火升温、保温的模拟试验。有奥氏体钢部件的设备应用含氮量小于0.1mg/L的除盐水冲洗。

用清洗泵对锅炉充除盐水至锅筒最高水位，启动炉水循环泵，然后点燃暖炉油枪，选择对称的燃烧形式使炉膛中的热量分布均匀。炉水升温速度掌握在30℃/h以内。当炉水温度升至70℃时炉膛灭火，停炉水循环泵，然后将炉水排掉。用清洗泵将50℃的除盐水加入锅炉及省煤器至锅筒高水位。此时锅炉处于保温状态。在炉水循环泵正常运行的情况下，监测炉水温度的变化情况，保温时间6h，若炉水温度降至55℃以下，则应考虑蒸汽加热措施。

（2）碱煮（碱洗）

碱煮主要是除去油污和一些碱溶性沉积物（如一些硅的化合物）。同时可改善被清洗设备表面的润湿性，松动某些致密的垢层。

碱清洗剂一般选用磷酸三钠（Na_3PO_4）和磷酸氢二钠（Na_2HPO_4）。为了增加除油效果可适当添加低泡沫的湿润剂。对于大型发电锅炉，碱清洗剂倾向于采用磷酸盐而不同氢氧化钠和碳酸钠，主要是为了减少清洗时的游离氢氧根浓度（OH^-）。对中小型锅炉，也可采用氢氧化钠、碳酸钠作为清洗剂。碱煮时间根据锅炉内部的污脏程度面定，一般压力为1.0～2.0MPa持续碱煮12～14h。煮炉过程中，需由底部排污2～3次。最后进行大量换水，排至出水和正常炉水的浓度接近时为止。当排水pH值降至9左右，水温降至70～80℃，即可将水全部排出。

煮炉后应进行内部检查，清除堆积于联箱等处的污物，然后才可与清洗系统连接。

煮炉药剂可使用0.8% $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ + 0.4% Na_2HPO_4 +

0.05%～0.1%的除油剂，通过清洗泵注入锅炉和省煤器至锅筒最高水位，开启炉水循环泵进行系统循环。

当锅炉锅筒压力在4h内升至0.67MPa时，从饱和蒸汽取样管取样，监视蒸汽品质。

煮炉溶液应定期取样，分析碱度、磷酸盐和溶解硅酸，同时也应检查是否存在油脂。若炉水碱度和硅酸盐浓度降到它的初始值的1/2时，则应添加煮炉化学药品以恢复原始浓度。

煮炉期间应交替运行炉水循环泵，在一台泵解到之前应先投入另一台循环泵。

当煮炉溶液分析结果显示碱度、磷酸盐已达平衡状态，且取样中不存在油脂时，锅炉熄火。

当锅筒压力降到0.21MPa时，打开锅筒排气阀和过热器集箱疏水阀，并保持一台炉水循环泵继续运行，当锅炉筒壁温度降至93℃以下时，停炉水循环泵进行锅炉排水。

煮炉注意事项：

① 应避免使用经固体化学药品处理的水作为锅炉上水，以防氢氧化物和氯化物对奥氏体钢产生应力腐蚀。

② 检查锅筒及下水包内部，如发现有油脂存在则应重新煮炉。

为清除高压锅炉内的油污，可采用$Na_3PO_4$0.3%～0.5%加$Na_2HPO_4$0.1%～0.2%＋湿润剂0.05%对锅炉进行碱洗。碱洗温度为90～95℃，时间为8～24h。

中压锅炉的碱洗可采用浓度为0.5%～0.8%的NaOH和0.2%～0.5%Na_2HPO_4的混合液作碱洗液。碱洗温度为90～95℃，时间为8～24h。

已投入运行的锅筒式锅炉，若水垢中硫酸盐、硅酸盐含量较高，为提高除垢效果，可在酸洗前进行碱煮转型。

① 将溶解成溶液的碳酸钠和磷酸三钠混合液加入锅炉内，并使炉水中药剂浓度均匀地达到：Na_2CO_3 0.3%～0.6%，$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ 0.5%～1.0%。

② 锅炉缓慢升压，一般在5h内锅炉升压至0.05MPa，并维持

36～48h，结垢严重的还应适当延长碱煮转型时间。

③ 煮炉期间，应定期取样分析，当炉水碱度低于 45mmol/L，PO_4^{3-} 浓度小于 1000mg/L 时，应适当补加碳酸钠和磷酸三钠。

④ 碱煮转型结束后，应放尽碱液，并用水冲洗至出口水 pH 值<9。

(3) 碱洗后水冲洗

用过滤澄清水、软化水或除盐水冲洗至出口水 pH 值<9。

(4) 酸洗

① 循环酸洗

a. 缓蚀剂可在浓酸液注入前加入清洗系统的水中，也可与酸液同时加入清洗系统（酸洗工艺的控制条件见表 5-35）。酸洗液中含铜离子会在金属表面产生镀铜现象。可在酸洗后用 25～30℃ 的 1.3%～1.5% 的氨水和 0.5%～0.75% 的过硫酸铵溶液清洗 1～1.5h。随后排掉溶液，再用 0.8% NaOH 和 0.3% Na_3PO_4 溶液进行清洗；也可采用加硫脲一步除铜钝化或微酸性除铜钝化的工艺，见表 5-35。

b. 在酸洗过程中应维持一定的酸液温度和浓度。

② 开式酸洗。缓蚀剂和浓酸液通过注酸泵按一定比例与除盐水同步进入清洗系统进行酸洗。

③ 监视管段应在清洗系统进酸至预定浓度后投入，并控制监视管内流速与被清洗锅炉水冷壁管内流速相近。

④ 当每一回路清洗到预定时间时，应加强进、出口的酸洗液浓度和铁离子浓度的分析，检查其是否达到平衡。并取下监视管检查清洗效果。当酸洗液中铁离子浓度趋于稳定，监视管段内基本清洁，再循环 1h 左右，即可停止酸洗。

(5) 酸洗后水冲洗

① 为防止活化后的金属表面产生二次锈蚀，酸洗结束时，不得采用将酸直接排空再上水的方法进行冲洗，可用纯度大于 97% 的氮气在 0.021～0.035MPa 压力下将酸液（利用尽可能多的疏水阀使酸液在 1h 内排除）连续顶出废酸液，也可用除盐水顶出废酸液。

表 5-35 清洗工艺综合一览表

序号	清洗工艺名称	介质浓度	添加药品										控制条件				废液处理	备注
			助溶剂/%		$NaNO_2$/%	$CuSO_4$含量/(mg/L)	Cr含量/(mg/L)	$(NH_4)_2S_2O_8$/%	N_2H_4/%	缓蚀剂/%	$(NH_4)_2CS$/%	MBT/%	N_2H_4/(mg/L)	流速/(m/s)	时间/h	温度/℃	pH值		
			NaF	或NH_4HF_2															
1	盐酸清洗	4%～7% HCl								0.3～0.4				0.2～1.0	4～6	55～60		碱中和	硫酸盐垢和硅垢先转型Fe^{3+}过高需加还原剂
2	盐酸清洗(除硅酸盐垢)	4%～7% HCl	0.4	0.2						0.3～0.4				0.2～1.0	4～5	55～60			
3	盐酸清洗除碳酸盐垢和硫酸盐硬垢	4%～7% HCl	0.4	0.2						0.3～0.4	0.05			0.2～1.0	4～5不超过12	55～60			
4	氨洗除铜	1.3%～1.5% $NH_3\cdot H_2O$						0.5～0.75		0.3～0.4				0.2～0.1	1～1.5	25～30		酸中和	氨洗后排去洗液再钝化
5	硫脲一步除铜钝化	4%～7% HCl	0.4	0.2					0.2[3]	0.3～0.4	为铜离子摩尔浓度的8倍			0.2～1	4～12	55～60			
6	微酸性除铜钝化	0.2%～0.3% $H_3C_6H_5O_7$			1.0～2.0	100～200	50～100			0.05～0.1				0.2～1	4～6	50～60	4～5		
7	柠檬酸清洗	2%～4% $H_3C_6H_5O_7$ 用$NH_3\cdot H_2O$调pH值3.5～4								0.3～0.4			800	0.2～1	4～6	90～98 ≤85	3.5～4.0		

续表

序号	清洗工艺名称	介质浓度	添加药品										控制条件				废液处理	备注
			助溶剂/%		$NaNO_2$/%	$CuSO_4$含量/(mg/L)	Cr含量/(mg/L)	$(NH_4)_2S_2O_8$/%	N_2H_4/%	缓蚀剂/%	$(NH_4)_2CS$/%	MBT/%	N_2H_4/(mg/L)	流速/(m/s)	时间/h	温度/℃	pH值		
			NaF	或NH_4HF_2															
8	EDTA钠盐(铵盐)清洗③	4%～10% EDTA								0.3～0.5	乌洛托平0.3%	0.03	1500～2000	②	6～10	130～140	铵盐9.0～10.0钠盐开始为5～5.5,结束时为8.5～9.5,剩余EDTA为0.5%～1%	酸化沉淀法回收液碱中和	不适宜含铜、硅量高的水垢清洗末期pH值为9.5维持6～10t/h排汽量
9	氢氟酸开路清洗	1%～1.5% HF								0.3～0.4				0.15～1	2～3	45～55		石灰处理	直流炉清洗
10	H_2SO_4清洗	3%～9.0% H_2SO_4		0.3～0.4						0.3～0.4				1.5～2.0	7～8	45～55			对结大量钙镁垢的锅炉不适用
11	羟基乙酸清洗	2%～4% $HOCH_2COOH$								0.2～0.4				0.3～0.6	6～8	90～105			
12	羟基乙酸、甲酸、柠檬酸混酸清洗	2%～4% $HOCH_2COOH$ 1%～2% 甲酸或柠檬酸		0.5						0.2～0.4				0.3～0.6	6～8	90～105			适用于奥氏体钢及水冷壁管已有裂纹的锅炉
13	氨基磺酸清洗	5%～10% NH_2SO_3H								0.2～0.4						50～60			

续表

序号	清洗工艺名称	介质浓度	添加药品											控制条件				废液处理	备注
			助溶剂/%		$NaNO_2$/%	$CuSO_4$含量/(mg/L)	Cr含量/(mg/L)	$(NH_4)_2S_2O_8$/%	N_2H_4/%	缓蚀剂/%	$(NH_4)_2CS$/%	MBT/%	N_2H_4/(mg/L)	流速/(m/s)	时间/h	温度/℃	pH值		
			NaF	或NH_4HF_2															
14	硝酸清洗	5%～8%HNO_3								0.3～0.5				0.3～0.5	6～8	50～60			
15	磷酸清洗	>8%H_3PO_4								0.3～0.4				0.3～0.6	4～8	>95			
16	除垢钝化一步法混合清洗	2.5%～5%清洗剂	其他助剂0.1%～0.2%							缓蚀钝化剂0.3%～0.6%				0.05～0.10	4～6	75～90			
17	螯合清洗	5%～7%HEDP[3]								0.3～0.6				浸泡		常温			适用于水垢结有的锅炉，比较疏松的现象
18	蒸汽加氧吹洗	过热蒸汽	0.03%～0.1%O_2											350～600kg/(s·m²)	3～5 min/次	300～550			
19	碱处理热态成膜洗硅及氧化成膜	在炉水电导率为20μS/cm以下的SiO_2为2mg/L的炉水，加入NaOH 100～200g，使炉水pH值调整为10.3～10.8，进行热态造膜除硅，对于直流炉则以NH_4OH代替NaOH，并适当提高N_2H_4用量使pH值为9.5左右成膜																	

① 与1gFe_3O_4络合需EDTA 3.8g，与1gCaO（MgO）络合需EDTA 5.2g，前面叙述中“%”为溶质质量分数。

② EDTA铵盐清洗时应要求流速。

③ Fe^{3+}含量>300mg/L时加N_2H_4。

② 缩短冲洗时间到最低限度，以不影响最终的清洗效果为原则，一般用除盐水冲洗的时间为 2h 之内不会产生二次锈蚀。

③ 酸液排出后采用交变流量连续冲洗，冲洗水由省煤器进，待汽包水位上升至高限时，全开底部放水门，使四周水冷壁和降水管同时排放，直至冲洗合格（冲洗到排出液 pH 值为 4～4.5，含铁量小于 50mg/L 为止）。一般 2h 内可达冲洗合格标准，冲洗用水量约为酸洗水容积的 3～3.5 倍。

④ 当冲洗水 pH 值≤4 时金属表面铁的腐蚀速度高于氧化腐蚀速度，此时一般不会产生二次锈蚀。冲洗终点为：冲洗水的电导率＜50μS/cm，含铁量＜50mg/L，pH 值为 4.0～4.5。在冲洗的后期还可加入少量柠檬酸更能防止二次锈蚀的生成，冲洗合格后立即建立整体大循环，并用氨水将 pH 值迅速调整至 9 以上。

⑤ 当冲洗水量不足时，可采用反复排空和上水的方法进行冲洗，直至出水 pH 值为 4～4.5 为止。但在采用此方法冲洗后，应接着对锅炉进行漂洗。

必要时，第一次冲洗排水后，用 0.2%～0.5% 的 Na_3PO_4 溶液循环中和残留酸度，排出中和溶液后，再进行钝化。如果排水方式采用氮气顶排，可不进行漂洗，直接钝化。

⑥ 对垢量较多的运行锅炉，酸洗后如有较多未溶解的沉渣堆积在清洗系统及设备的死角时，可在酸液排尽后，用水冲洗至出水 pH 值为 4～4.5 后，再排水。用人工清理汽包和酸箱内的沉渣。因此，冲洗后须经漂洗才能进行钝化。

(6) 漂洗和钝化

① 采用氮气或水顶酸，当炉内金属未接触空气的情况下，冲洗至出水 pH 值为 4.5～5.5，含铁量小于 50mg/L。冲洗结束后立即建立循环，并使 pH 值由 4.5 提至 9，转换力争在 30min 内完成，此时观察监视管段内的金属腐蚀指示片应为银灰色，确认冲洗过程中无二次锈蚀，即可直接添加钝化剂，按表 5-36 控制条件进行钝化后应立即将系统中溶液排空，或用 200mg/L N_2H_4 的除盐水顶出。

② 漂洗。一般采用浓度为 0.1%～0.3% 的柠檬酸溶液，并加

0.1%缓蚀剂，加氨水调整 pH 值至 3.5～4.0 后进行漂洗。溶液温度维持在 75～90℃，循环 2h 后。漂洗液中总铁量应小于 300mg/L，若超过该值，应用热的除盐水更换部分漂洗液至铁离子含量小于该值。

③ 漂洗结束时，若溶液中含铁量小于 300mg/L，可直接用氨水调整溶液 pH 值至 9～10 后再加入钝化用药品（见表 5-36）进行钝化。锅炉启动时还可按表 5-37 进行高温造膜，进一步提高水冷壁管钝化膜的质量（此钝化膜为永久膜），有利于进一步提高水汽品质。

表 5-36　钝化工艺的控制条件

序号	钝化工艺名称	药品名称	钝化液浓度	钝化液温度/℃	钝化时间/h
1	磷酸三钠	$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$	1%～2%	80～90	8～24
2	联氨	N_2H_4	常压处理法 300mg/L～500mg/L，用氨水调 pH 值至 9.5～10	90～95	24～50
3	亚硝酸钠	$NaNO_2$	1.0%～2.0%用氨水调 pH 值至 9～10	50～60	4～6
4	微酸性除铜钝化	$NaNO_2$① $H_3C_6H_5O_7$ $CuSO_4$ Cl	1%～2% 0.2%～0.3% 100～200mg/L 50～100mg/L	50～60	4～6
5	多聚磷酸钠	H_3PO_4 $Na_5P_3O_{10}$	0.15%～0.25% 0.2%～0.3% 用氨水调 pH 值至 9.5～10	维持 43～47℃漂洗 1h 左右，pH 值 2.5～3.5，流速 0.2～1m/s，加氨调 pH 值至 9.5～10.0 后再升温至 80～90℃，再循环 1～2h	
6	过氧化氢	$H_2O_2$②	0.3%～0.5% pH 值 9.5～10	53～57	4～6
7	丙酮肟	$(CH_3)_2CNOH$	500～800mg/L pH≥10.5	90～95	≥12
8	乙醛肟		500～800mg/L pH≥10.5	90～95	12～24
9	EDTA 充氧钝化	EDTA、O_2	游离 EDTA0.5%～1.0% pH 值 8.5～9.5 氧化还原电位－700mV	60～70	氧化还原电位升至－100～－200mV 终止

① 在 0.2%～0.3% $H_3C_6H_5O_7$ 溶液中直接加入 1%～2%的 $NaNO_2$，并添加 100～200mg/L $CuSO_4$ 维持 Cl^{-1} 含量在 50～100mg/L。

② 过氧化氢钝化前采用 H_3PO_4 0.15% + $Na_5P_3O_{10}$ 0.2% + 酸洗缓蚀剂 0.05%～0.1%漂洗液，pH 值 2.9 左右，维持 43～47℃，漂洗 1～2h。

表 5-37　高温造膜工艺

锅炉压力/MPa	维持压力时间/h	锅炉压力/MPa	维持压力时间/h
0.49	5	1.96	5
0.98	5	2.44	5
1.47	5	2.94	72

注：当溶液中联氨含量下降为 50mg/L 以下时，需补加联氨。每 5h 在锅炉下部放水一次并维持锅炉压力 0.19MPa。

高温造膜法：维持锅炉水中联氨含量为 400～500mg/L，并用氨水调节其 pH 值至 9.5～10.0，温度 230～260℃，然后按上述条件升压并在每个压力下维持一定时间。

257. 锅炉化学清洗有哪些注意事项和安全措施？

（1）循环酸洗中的注意事项

① 酸洗时，应维持酸液液位在汽包中心线以上，水冲洗时，应维持液位比酸洗时的液位略高一些。钝化时的液位应比水冲洗的液位更高。

② 清洗液的循环方式与锅炉的结构和受热面结垢的程度等因素有关。对结垢严重的回路应先进行循环清洗，其余回路静置浸泡。待该回路循环一定时间后，再依次倒换。必要时对结垢严重的回路可重复进行循环清洗。

③ 为了提高清洗效果，每一回路最好能正反向各循环一次，（取决于炉管和汽包连接的情况）。如通向汽包的某些导汽管位置很高，只能进行单向循环时，酸液应由高位管进入，由低位管排出。

（2）静态浸泡清洗的注意事项

① 配制酸液时，应先加入缓蚀剂到水中循环均匀后，再注入酸液，应使用循环泵混匀酸液、碱液和钝化液。

② 清洗前应将被清洗的锅炉污积物冲洗干净，由汽包中堵塞蒸汽引出管，或用加有 200mg/L N_2H_4、pH 值为 9～10 的除盐水封死仪表管及蒸汽引出管，以免酸液及酸雾侵入。装入腐蚀指示片，拆除有碍的锅内装置，必要时将排污门换成临时截门，人孔门换成临时门。利用对空排汽管排氢气和二氧化碳时，要将对外排空

门更换成临时截门引至室外。

③ 酸洗中若酸液与碳酸钙迅速反应，所产生的二氧化碳有鼓泡搅动酸液和使垢崩解的作用。如反应过于激烈可暂停注酸，以无大量酸液由排气管溢出为宜。待酸液全部注入锅炉之后，每 30min 采样化验酸液一次，如果两次化验之间酸度的降低小于 0.1%，可认为垢已基本洗净，可排掉废酸液，同时进水置换冲洗。

如注酸后在 2h 内酸液浓度低于 1.5%，应补加酸并使其酸度为 3%左右。通常在 4h 左右可完成酸洗，垢量多时可在 6h 内完成清洗。总的接触酸液时间应少于 10h。

(3) 氮气鼓泡清洗时的注意事项

① 当水垢中磷酸盐或铁的氧化物含量较高时，溶垢速度慢，而且缺少碳酸钙溶解时的二氧化碳鼓泡搅动和使垢松动崩解的作用影响除垢效果时，可采用氮气鼓泡浸泡清洗。

② 通入氮气，使氮气的流量达 300mL/min，氮气可由下联箱的蒸汽加热器进入，可按每瓶氮气装 $6m^3$ 计算用气量，也可按氮气瓶压力表的变化计算加氮量。按 1MPa 压力降为 $0.41m^3$ 估算加入量。

③ 注入酸后，监测酸的浓度，每隔 30min 采样化验浓度一次，当两次化验之间的浓度降不超过 0.1%时结束酸洗。

由所悬挂的腐蚀指示片和带垢样的试验管段中的除垢情况判断腐蚀速率和残余垢量。

(4) 不论采用哪种清洗方式在清洗中均应注意的事项：

① 当采用氮气给锅炉疏水后，需进人检查设备之前，必须进行通风，并测定无氮气后再进人，以免伤人。

② 化学清洗完成之后，锅炉应立即启动，如果锅筒内部装置和孔板安装之后两天内不能点火启动，则锅炉和过热器应充入含有 200mg/L N_2H_4 的除盐水，并用氨调节 pH 值到 10 左右。或在锅炉内进行充氮至 0.021～0.034MPa 进行保护。

③ 酸洗前应进行酸洗模拟小型试验，测定其腐蚀速率应小于 $8g/(m^2 \cdot h)$。

④ 一般情况下酸洗期间不应采用锅炉点火的方式进行加热，以免造成局部腐蚀，盐酸酸洗温度应小于65℃。

⑤ 进入过热器的除盐水含氯量应小于0.2mg/L，以防产生奥氏体钢的氯脆。

⑥ 化学清洗时，为了防止碱液和酸液意外溢入过热器，在点火前必须以足够的流速对过热器进行彻底冲洗。

⑦ 酸洗时，循环30min后，若分析铁离子尚未平衡，允许停泵进行浸泡清洗，30min后启动同一台泵5min，取样分析铁浓度，然后继续浸泡，且每小时运行同台泵5min。当连续两次取样表明已达到平衡时，停止清洗，酸浸泡周期最长不超过6h。

(5) 在进行锅炉化学清洗的过程中，为了保证操作人员的安全，防止发生人身与设备事故，必须采取以下安全措施。

① 锅炉清洗前，有关人员必须学习清洗的安全操作规程。熟悉清洗用药的性能和灼伤急救方法。清洗工作人员需经演习和考试合格后方可参加清洗工作。清洗时所担任的工作应与演习时相同。为避免误操作，在清洗过程中应由清洗负责人发出指令后，方可进行操作。

参加化学清洗的人员应佩带专用标志，与清洗无关的人员不得在清洗现场逗留。

② 清洗现场必须有消防设备，消防水管路应保持畅通。现场需挂贴“注意安全”、“严禁烟火”、“有毒危险”、“请勿靠近”等标语牌，并做好宣传工作。

③ 化学清洗系统的循回安全检查，应符合下述要求：

a. 与化学清洗无关的仪表及管道应隔绝。

b. 临时安装的管道应与清洗系统图相符。有关设备、阀门应挂标志牌。

c. 对影响安全的扶梯、孔洞、沟盖板、脚手架，要做妥善处理，在通道的临时管道上，还应设有临时架桥。

d. 清洗系统所有管道焊接应可靠，所有阀门，法兰以及水泵的盘根均应严密，应设防溅装置。还应备有毛粘、胶皮垫、塑料布

和卡子以便漏酸时包扎。

e. 酸泵取样、化验、监视管附近须设水源，用胶皮软管连接，以备阀门或管道泄漏时冲洗用，还应备有石灰以便中和用。

④ 清洗时，禁止在清洗系统上进行其他工作，尤其不准进行明火作业和在加药场地及锅炉顶部吸烟。

⑤ 清洗现场各处必须有照明设施，并有必要的通讯设施。

⑥ 准备好必要的安全用具（如口罩、面罩、工作服、胶皮靴、胶皮围裙、胶皮手套等）和安全用药（如小苏打、硼酸、医用凡士林、石灰等）。清洗过程中应有检修人员和医务人员值班，及时处理设备缺陷和人身意外事故。

⑦ 在工艺操作中，尽量将酸洗和氨洗等工序安排在白天进行。

⑧ 酸液漏到地面上应用石灰中和。溅于衣服上时，应先用大量清水冲洗，然后用2%～3%浓度的碳酸钠溶液中和，最后再用水冲洗。若酸液溅于皮肤上，应立即用清水冲洗，再用2%～3%浓度的重碳酸钠溶液清洗，最后涂上一层凡士林。若浓酸溅入眼睛里，应立即用大量清水冲洗，再用0.5%的碳酸氢钠溶液冲洗，并立即送医务室急救。

258.《火力发电厂锅炉化学清洗导则》（DL/T 794—2001）是怎样制定的？

《火力发电厂锅炉化学清洗导则》（DL/T 794—2001）是以1986年水电部颁发的《火力发电厂锅炉化学清洗导则》（SD 135—1986）为基础进行修订的。近十多年来，大容量、亚临界、超临界机组和新型水处理设备相继投入运行。我国的化学清洗技术水平、清洗介质、缓蚀剂、钝化剂、清洗质量标准、工艺水平等方面都有了很大的发展和提高，提出了新的科研成果并总结了新的经验，给修订该导则提供了重要的技术依据。为确保大型热力设备安全经济运行，原导则已不能适应火电厂大机组迅速发展的迫切需要，有必要对原有的导则进行修订和补充。

根据国家经贸委司（局）电力［1999］40号文，关于确认1998年度电力行业标准制、修订计划项目的通知第56项，修订

《火力发电厂锅炉化学清洗导则》（SD 135—1986）的要求，并责成国电热工研究院为负责起草单位和技术归口单位。为此，该院首先对国内近几年投产的200MW、300MW、600MW机组锅炉化学清洗状况进行了调研、收集资料，初步总结了锅炉化学清洗工艺、技术水平、清洗介质、缓蚀剂、钝化剂及废液处理等方面取得的经验及当前在化学清洗中存在的问题。同时，还收集、汇总了各电力公司、各地区电力试验研究院（所）、清洗中心、清洗公司及部分电厂对《火力发电厂锅炉化学清洗导则》（SD 135—1986）的修改意见和有关资料，并通过大量的试验研究和上百台大型工业锅炉酸洗实践，为修订导则做了大量的技术准备。于1999年10月在电力系统清洗单位资质复核暨经验交流会上发表了《关于修改酸洗导则的几点意见》供参加会议的代表讨论，会后又进一步向106个单位发函调查征求意见并加以汇总。编写了《征求意见稿》和《编写说明》分发到有关电力公司、试验研究院、酸洗公司、大型电厂，广泛征求意见并加以修改。2000年4月又在华北电力科学研究院，组织北京地区有关电厂对修订的初稿进一步进行讨论修改。2000年5月在广西北海市召开会议再次对《征求意见稿》进行研讨修改。2001年3月，由我院汇总，完成了编写工作，同年5月，在福建五夷山市召开的锅炉化学清洗导则审定会，电力行业化学标准化技术委员及专家一致认为：

①“送审稿”制定程序符合要求；

② 提供的材料齐全且与现行的法律、法规和国家标准没有矛盾和抵触；

③ 该导则同SD 135—1986相比，内容更加丰富、清洗质量标准更加严格明确、清洗介质及添加药剂品种更加齐全、清洗工艺更趋先进、附录及图表更加详实、质量保证体系更有利于保证锅炉清洗效果；

④ 该导则总结了我国近十多年来化学清洗的先进经验和科研成果，能满足火力发电厂高参数大容量机组迅速发展的迫切需要，在技术上达到国际先进水平；

⑤ 委员们一致通过“送审稿”，并建议按审查委员会提出的修改意见进行修改后，作为报批稿上报。报批稿于 2001 年 7 月呈报中电联标准化中心审批后出版。

259.《火力发电厂锅炉化学清洗导则》（DL/T 794—2001）修订了哪些主要内容？

① 明确了本标准适用范围，适用于火力发电机组和动力设备的化学清洗的锅炉出口压力等级为 3.8～25.0MPa；适用于铁及其合金制成的热力设备在金属表面结有各种不同垢的化学清洗，并规定了锅炉化学清洗的技术要求、质量指标和试验方法。

② 为确保清洗质量，明确了承担化学清洗的单位、人员和仪器设备应经严格的资质审查合格后，才能承担锅炉化学清洗工作，严禁无证清洗。健全质保体系，完善各项管理制度。

③ 锅炉化学清洗导则中除控制腐蚀速率之外，还应控制总腐蚀量和除垢率。腐蚀速率由原来的10g/(m^2·h)改为8g/(m^2·h)。增加了腐蚀总量的要求（≤80g/m^2）。增加了除垢率的要求。一般除垢率≥90%为合格，除垢率≥95%为优良。还增加了被清洗的表面应形成良好的钝化保护膜，钝化膜检验，以酸性 $CuSO_4$ 检验分为三级（见表 5-38）。

表 5-38　酸性 $CuSO_4$ 点滴钝化膜，耐蚀性的检验标准

检验标准	优　良	合　格	不合格
$CuSO_4$ 点滴变色时间/s	>10	5～10	≤5

④ 由于水处理技术有了很大的发展，凝汽器的泄漏率大大减少，给水质量有了很大的提高，金属内表面结垢速率较前下降，可延长锅炉酸洗的间隔时间。为此，对运行炉的清洗时间主要依据为受热面上沉积物量，并适当延长锅炉酸洗的间隔时间为 1～2 个大修期。

⑤ 简化清洗工艺。

⑥ 增加如何防止酸洗后产生二次锈蚀的措施。

⑦ 增加可供选择的清洗介质、钝化剂和 17 种缓蚀剂，并补充了产品质量标准和验收方法。

⑧ 推荐 10 种新的清洗工艺和 5 种钝化工艺。

⑨ 参考国内外（美、日、德）有关化学清洗质量控制腐蚀速度的标准，并对该导则进行修订和补充，才能更好地满足锅炉酸洗的需要，确保火力发电厂锅炉设备的安全、经济运行。

⑩ 为节约用水，碱洗后水冲洗的标准由 pH＜8.4 改为＜9.0，汽包炉的化学清洗用水量由清洗系统水容积的 15～21 倍改为 7～10.5 倍。

⑪ 清洗后的锅炉保养增加了乙醛肟及二甲基酮肟液保护，用纯水配制浓度为 500～800 mg/L，并用氨水将此溶液 pH 值调到 10.5 以上，然后注入热力设备中，可保护设备半年以上。

260.《火力发电厂锅炉化学清洗导则》（DL/T 794—2001）增加了哪些新的清洗工艺？

增加了 10 种新的清洗工艺。

① 氢氟酸的半开半闭式清洗工艺　当 Fe^{3+} 离子出现峰值时进行排放，使 Fe^{3+} 含量＜300mg/L，以减少 Fe^{3+} 离子的影响后，再改为闭式循环，确保清洗质量。

② 硫酸清洗工艺　采用此种介质清洗可扩大清洗范围（至过热器和炉前系统），降低腐蚀速率可进一步保证清洗质量，但对结钙、镁垢大的锅炉不适用。

③ 羟基乙酸和羟基乙酸、甲酸清洗工艺　采用此种介质可扩大清洗范围（含奥氏体钢）特别是对已遭受严重腐蚀的锅炉设备，采用此种介质清洗较安全。使用操作方便，但价格昂贵，当锈垢比较严重时还应添加甲酸，甲酸有强烈的刺激性，在应用时会受到限制。

④ 氨基磺酸清洗工艺　氨基磺酸具有不挥发、无臭味、对人体毒性小、对金属腐蚀量小、对钙镁垢溶解快等特点，但对铁的氧化物作用慢，一般只适用于中、低压锅炉。

⑤ 硝酸清洗工艺　适用于清洗含奥氏体钢的设备，清洗溶垢能力强，氧化性也强，用此种清洗工艺时应特别注意安全。

⑥ 除垢钝化一步混合清洗工艺　该工艺临时系统简单，清洗工艺步骤可简化（由 7 步简化为 1 步），缩短清洗时间至 4～

10h，但最大的问题是采用该工艺清洗，在机组启动时，若不采取措施，进行加碱、加 N_2H_4 处理，炉水会出现酸性，影响汽水品质。

⑦ 螯合清洗工艺　对于垢量不很大的锅炉清洗系统简单，操作方便，无废液处理问题，清除油垢、铁垢、软垢十分有效，但对硬垢、大量垢的清洗效果差一些。

⑧ 磷酸清洗工艺　该工艺在高温时溶垢能力强，低温低浓度时，溶解铁的饱和极限较小。当 Fe^{3+} 含量达 10～25g/L 时即产生沉淀，为避免产生沉淀，浓度应增至 25% 经济性差。该法酸洗后可形成钝化膜不必另行钝化。

⑨ 蒸汽加氧吹洗工艺　该工艺是一项专利技术，在高温蒸汽和氧气的共同作用下，使锅炉蒸汽管路及其设备在制造、运输、保管、安装过程中产生的污物和大气腐蚀产物从管路中排出，并在金属表面形成保护膜的方法。

该方法解决了新机组过热器、再热器及主蒸汽、再热蒸汽管管路的清洗难题，可取代基建炉过热器、再热器的化学清洗，可节省化学清洗药品费用 50% 左右，并使清洗工艺简化，减少废液处理，有利于环境保护；加氧操作工艺简单，与锅炉吹管过程同步进行，不仅不另耗时间，还可减少锅炉吹管次数，缩短吹洗工时 3～4d，节约水耗，减少噪音干扰；清洗后的金属表面无需另行钝化，并在设备内表面形成牢固的保护膜，有利于改善机组启动时的蒸汽品质，可提高机组的安全性和经济性。

⑩ 碱处理热态成膜洗硅及氧化成膜工艺　在炉水电导率为 20μS/cm 以下，SiO_2 含量为 2mg/L 的炉水中加入 NaOH 100～200g，使炉水 pH 值调整为 10.3～10.8 进行热态造膜除硅，对于直流炉则以 NH_4OH 代替 NaOH，并适当提高 N_2H_4 用量，使 pH 值为 9.5 左右成膜。

261.《火力发电厂锅炉化学清洗导则》（DL/T 794—2001）增加了哪些新的钝化工艺？

增加了过氧化氢、丙酮肟、乙醛肟、EDTA 充氧钝化及联氨高

温造膜等5种新的钝化工艺。

① 过氧化氢钝化工艺　采用0.3%～0.5%H_2O_2，用氨水调pH值至9.5～10，在53～57℃温度下钝化4h。在采用过氧化氢钝化前先采用H_3PO_4 0.15% + $Na_5P_3O_{10}$ 0.2% + 酸洗缓蚀剂0.05%～0.1%漂洗液在pH值为2.9左右，维持43～47℃温度，漂洗1～2h后再进行过氧化氢钝化。

② 丙酮肟钝化工艺　采用500～800mg/L丙酮肟，用氨水调pH值至≥10.5在90～95℃温度下、钝化12h以上。

③ 乙醛肟钝化工艺　采用500～800mg/L乙醛肟，用氨水调pH值至≥10.5在90～95℃温度下，钝化12～24h。

④ EDTA充氧钝化工艺　维持游离EDTA浓度为0.5%～1.0%，pH值为8.5～9.5，氧化还原电位为－700mV，在60～70℃下钝化，氧化还原电位升至－100～－200mV钝化结束。

⑤ 高温造膜钝化工艺　维持锅炉炉中联氨含量为400～500mg/L，并用氨水调节pH值至9.5～10.0，温度为230～260℃。然后锅炉升压至0.49MPa、0.98MPa、1.47MPa、1.96MPa、2.44MPa，分别维持5h，每5h在锅炉下部放水一次（维持锅炉下降压力为0.19MPa），当锅炉压力升至2.94MPa时，维持72h。当溶液中联氨含量下降为50mg/L以下时，需补加联氨。

262.《火力发电厂锅炉化学清洗导则》（DL/T 794—2001）增加了哪些可供选择的缓蚀剂？

缓蚀剂是保证锅炉酸洗质量的重要环节之一。近年来缓蚀剂的研究和质量都有了很大的发展，可供锅炉酸洗选择的优质专用缓蚀剂品种也增加了很多，故在该导则修改时也做了相应的修订和补充，以满足锅炉酸洗的需要。

如国产盐酸商品缓蚀剂增加了8种，即DDH-002、Lan-826、CM-991、LH-872、TPRI-1、IMC-5、N-103、N-104；

国产柠檬酸缓蚀剂增加了6种，即TPRI-8、柠檬1号、DDH-001、Lan-826、CM-991、N-106；

国产氢氟酸酸洗缓蚀剂增加了8种，即配1、配2、新洁尔灭、

TPRI-3、SH416、IMC-5、Lan-826、CM-991；

国产 EDTA 清洗缓蚀剂增加了 5 种，即 TRIR-6、有缓-6、YYH-1、Lan-826、CM-991；

国产氨基磺酸酸洗缓蚀剂增加了 3 种，即 TPRI-7、Lan-826、CM-911；

国产硫酸酸洗缓蚀剂，有 3 种专用缓蚀剂，即 TPRI-5、SHT-369、N-105。

263. 锅炉化学清洗前进行小型试验的目的是什么？锅炉清洗垢量的测定方法是什么？如何制作腐蚀指示片？

(1) 锅炉进行化学清洗之前进行小型试验的目的

① 检验清洗效果和缓蚀效果；

② 确定各种清洗条件，制定清洗方案；

③ 根据锅炉的实际情况工艺进行模拟操作。

(2) 锅炉清洗垢量的测定方法

为了确定垢量，应在锅炉水冷壁管垢量较多的部位进行检查。将割下的炉管截取长约 10cm 的一段，在车床上切削其外壁，使管壁厚为 0.5mm 左右。称管样质量（m_1）并测量管样内表面积。将试样浸入缓蚀盐酸中（5%HCl+0.3%缓蚀剂）加热至 60℃，并用塑料棒搅动酸液，直至试样内表面的垢全部清洗干净为止。一般在酸液中浸泡时间为 1～2h。记录酸洗的时间，取出管样后，用除盐水冲洗干净，然后浸入无水乙醇中，取出后放在干燥器内干燥 1h 后称量，记录此质量（m_2）。若管样表面有镀铜时，可将称量后的管样再放入 1%～2%NH_4OH 和0.3%$(NH_4)_2S_2O_8$ 溶液中洗铜，然后用蒸馏水冲洗，再浸入无水乙醇中，取出后在干燥器内干燥 1h 后称量（m_3）。

计算试样管段的垢量：

$$G=\frac{m_1-m_2}{S},\quad G_{Cu}=\frac{m_2-m_3}{S}$$

式中 G——试样管段的垢量，g/m^2；

G_{Cu}——试样管段的铜垢量，g/m^2；

S——试样内表面积，m^2；

m_1——试样起始质量，g；

m_2——经酸洗后试样质量，g；

m_3——经氨洗后试样质量，g。

试样经酸浸后会有微量的腐蚀，在做此试验时，应同时放入一块空白试片，求出腐蚀量（g/m^2），然后减去空白试片的腐蚀量，校正管样的垢量。

(3) 腐蚀指示片的加工

应根据清洗回路与清洗液接触的钢材情况，选择试片。腐蚀指示片的材料最好与锅炉被清洗部分的材质相同。管材样片的加工是先将钢管用铣床铣成条，再用刨床刨平，切成 40mm × 12mm × 3mm 的长方形，再用磨床磨至表面粗糙度 R_a 为 0.4μm 试片。应对表面进行仔细检查，如有缺陷（夹渣、气孔、裂纹等）应淘汰。用千分尺精确测量指示片表面尺寸，用丙酮或无水乙醇洗去表面油污，放入 30～40℃的烘箱内烘干，也可用电吹风（冷风）吹干，置于干燥器内干燥 1h，然后称量，准确至 0.1mg 待用。指示片在加工过程中，严禁敲打撞击。

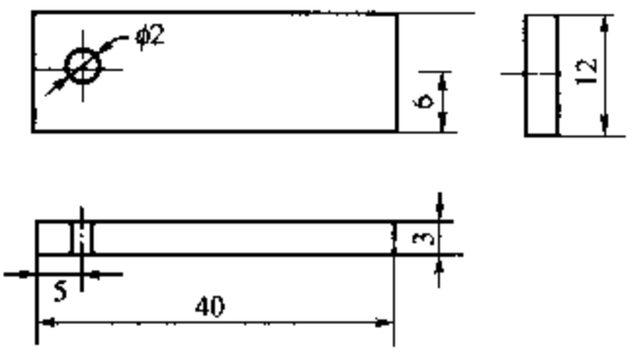


图 5-14　试片加工尺寸及钻孔位置（单位：mm）

图注：表面粗糙度六面均为 R_a0.4μm，公差要求 ±0.2mm

① 试片外形加工尺寸及钻孔位置见图 5-14。

② 试片表面积的测量和计算：试片用游标卡尺逐个进行测量，读数准确至 0.02mm。若试片间表面积相差小于 ±0.5% 时，则计算腐蚀速度时可用一个统一的面积；若试片间表面积相差大于 ±0.5% 时，则逐片测量计算。

③ 试片的标记：在试片的一端用 5 号以下钢字打出编号印记，打字深度以试验后不致消失为宜。

264. 如何进行静态腐蚀试验?

① 取准备好的试片 3 片，记下试片编号、表面积（S_1、S_2、S_3）及质量（W_1、W_2、W_3）备用。

② 试验条件：如表 5-39 所示。

表 5-39 试验条件

温度/℃	55±1	试片粗糙度 R_a/μm	0.4
作用时间/h	6	酸溶液浓度	5±0.2%
试片材质	20 号钢试片		

注：腐蚀指示片最好与锅炉被清洗材料一致。

③ 技术要求

a. 配液　采用化学纯盐酸，并用去离子水配制，其浓度测定使用 DL422-91 酸碱滴定容量法，误差不超过±0.2%。缓蚀剂及添加剂的加入量，统一按质量/体积的分数计算加入。

b. 缓蚀剂用量　一般缓蚀剂的添加量，按加入酸液量的 0.3% 计算。

c. 酸液用量　按每平方厘米试片表面积用酸量 15mL 计。

d. 挂片方法　试片应选用耐酸化纤绳挂在玻璃挂钩上。

e. 试片在酸液中的放置　试片应保持全部表面与酸液接触，一般应垂直挂在酸溶液的中央部位。

f. 温度控制　酸液温度应控制在(55±1)℃范围内。

g. 平行试验及误差　同一试验条件下应做 3 次（每次 3 片试片）平行试验，结果取平均值。其相对误差为：

$v_{corr}<10g/(m^2\cdot h)$，相对误差不大于±2%；

$v_{corr}<6g/(m^2\cdot h)$，相对误差不大于±5%；

$v_{corr}<2g/(m^2\cdot h)$，相对误差不大于±10%。

④ 按③中 b 和 c 项配制酸液和缓蚀剂，放入反应杯中，然后将反应杯放入已达试验温度的恒温水浴内，盖上盖子，恒温 15min 后，待反应杯内酸液达到试验温度后，打开挂片器，将试片挂上，并放入酸液中，记录反应开始时间 t。

⑤ 反应时间到达 6h 后（t_a），切断电源，取出试片用蒸馏水冲洗金属试片表面，放入 pH 值为 9.5～10.0 的 1% $NaNO_2$ 溶液中浸 3min 后取出，观察外观，并对表面现象作详细记录，而后用软橡皮擦去表面附着物，并用乙醇或丙酮洗净，用冷风吹干，放入玻璃干燥器内干燥 1h 后，取出称量，准确至 ±0.1mg，质量分别记录为 W_1'、W_2'、W_3'。

⑥ 腐蚀速度计算：

$$\bar{v}_{corr}=\frac{\dfrac{(W_1-W_1')}{S_1(t_a-t_0)}+\dfrac{(W_2-W_2')}{S_2(t_a-t_0)}+\dfrac{(W_3-W_3')}{S_3(t_a-t_0)}}{3}$$

式中 $\bar{v}_{corr}$——平均腐蚀速度，$g/(m^2\cdot h)$；

W_1、W_2、W_3——试片试验前质量，g；

W_1'、W_2'、W_3'——试片试验后质量，g；

S_1、S_2、S_3——试片表面积，m^2；

t_a——反应结束时间，h；

t_0——反应开始时间，h。

265. 如何进行动态腐蚀试验？

试验方法：将不同材质的试片及附有原始垢样的试片放入不同管径的有机玻璃试验管中，通过转子流量计控制酸液流量，用电加热炉加热酸液，温度控制在(50 ± 5)℃。测定不同流速下的腐蚀速度、观察试片表面状态以及计算清除垢的时间。试验装置见图 5-15。

腐蚀速度的测定采用失重法，并可按下式进行计算：

$$\omega_g=\frac{\Delta G}{St}$$

$$\eta=\frac{\omega_g-\omega_0}{\omega_g}\times 100\%$$

式中 ω_g——试片在有缓蚀剂酸洗液中的腐蚀速度，$g/(m^2\cdot h)$；

ω_0——试片在无缓蚀剂酸洗液中的腐蚀速度，$g/(m^2\cdot h)$；

η——缓蚀效率，%；

ΔG——试片在酸洗前与酸洗后质量之差，g；

S——试片总表面积，m^2；

t——清洗时间，h。

清洗时间的计算方法：

① 开路清洗，清洗系统开始加入酸液到停止加酸的时间间隔为清洗时间。

监视管段应在加酸15min后放入清洗系统，停止加酸后监视管段应及时取出，并取出腐蚀指示片进行称量。

② 循环清洗，在清洗系统加入酸液直至进、出口浓度趋于稳定后，即开始计算清洗时间，直到排酸为止。监视管段在加酸0.5h后投入系统，排酸后应及时取出监视管段，并取出腐蚀指示片进行称量。

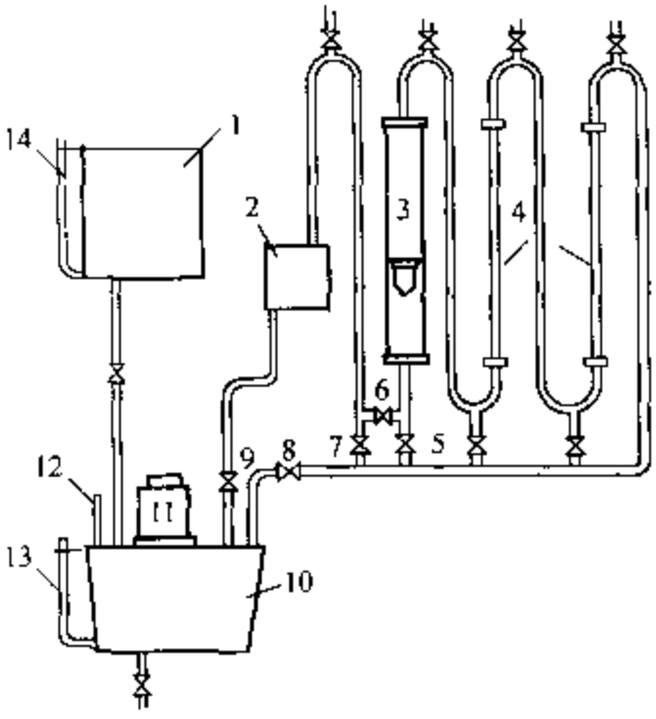


图 5-15　动态酸洗试验装置

1—溶液箱；2—加热器；
3—浮子流量计；4—挂试样的有机玻璃管；
5、6、7、8、9—流量调节阀；10—循环清洗箱；
11—清洗泵；12—温度计；13、14—液位计

266. 如何控制化学清洗条件？

① 应根据清洗介质和炉型来选择清洗方式。盐酸、柠檬酸、EDTA铵盐、EDTA钠盐，一般可采用循环清洗，氢氟酸可采用开式清洗和半开半闭式循环清洗。

② 为了减少清洗液对金属的腐蚀，盐酸的最大浓度一般不超过10%，氢氟酸的最大浓度不超过3%，有机酸的浓度不超过10%，清洗液浓度可由试验确定。

③ 为确保清洗质量，必须选择合适的缓蚀剂。

④ 循环酸洗应维持炉管中酸液的流速为0.2～0.5m/s，不得大于1m/s。开式酸洗应维持炉管中酸液的流速为0.15～0.5m/s，

不得大于 1m/s。

⑤ 酸液温度越高，清洗效果越好，但金属的腐蚀速度也随之增加，缓蚀剂的效果随温度升高而降低。在酸洗时，酸液温度不可过高，无机酸的清洗温度一般采用 40～95℃，柠檬酸的清洗温度为 90～98℃，EDTA 钠盐、铵盐的清洗温度为 130～140℃。

⑥ 清洗时盐酸与金属接触的时间一般不超过 10h。

⑦ 三价铁离子会加速钢铁的腐蚀。即使酸洗废液中酸的浓度较高，一般也不能再用来清洗第二台锅炉。为抑制 Fe^{3+} 的影响，当 Fe^{3+} 含量≥300mg/L 时，可加入还原剂，比如 Na_2SO_3、$N_2H_4 \cdot H_2O$、$SuCl_2$、NH_4CNS、抗坏血酸钠等。

⑧ 若氧化铁垢中含铜量较高时，Cu 含量＞5% 时应采取防止金属表面产生镀铜的措施。

⑨ 奥氏体钢清洗时，选用的清洗介质、缓蚀剂中不应含有易产生晶间腐蚀的敏感离子 Cl^-、F^-，同时还应进行应力腐蚀和晶间腐蚀试验。

267. 锅炉蒸汽加氧吹洗的工艺条件是什么？适用哪些范围？

锅炉蒸汽加氧吹洗的工艺条件是：在常规的变压或稳压吹管的基础上，向各级过热器、再热器汽侧同步通入氧气。氧气浓度为蒸汽量的 0.03%～0.1%，过热蒸汽温度为 300～550℃，吹管的质量流速为 350～600kg/(s·m²)。

蒸汽加氧吹洗的适用范围：

① 主蒸汽系统　流程为：汽包→低温过热器→高温过热器→主蒸汽管段至排汽总管；

② 再热蒸汽系统　流程为：冷段管→低温再热器→高温再热器→再热器出口导管→临时再热器中联门至排汽总管。

268. 如何进行酸洗后铁的钝化处理？

(1) 铁的钝化

用钝化剂或外加阳极电流的方法，使铁由活性状态转变成钝性状态的过程就是钝化过程，简称“钝化”。

(2) 锅炉酸洗钝化剂的种类

一般有磷酸三钠、N_2H_4、$NaNO_2$、多聚磷酸钠、过氧化氢、丙酮肟、乙醛肟和 EDTA 充氧钝化及 EDTA 清洗钝化一步法等。其性能见表 5-40，控制工艺条件见表 5-36。

表 5-40　不同钝化剂钝化效果的比较

项　　目	N_2H_4				$NaNO_2$				Na_3PO_4	Na_3PO_4 + NaOH
钝化剂浓度/%	0.005	0.01	0.03	0.1	0.5	1.0	2.0	3.0	2	0.6 + 0.5
pH 值	9.7	9.6	9.1	9.3	10	10	10	10	11.6	12.7
钝化时间/h	24	24	24	24	4	4	4	4	12	12
湿热箱试验发生腐蚀的时间/h	24	27	27	27	140	168	168	168	27	51

269. 有哪些措施可提高钝化效果？对酸洗后钝化膜的耐蚀性有哪些鉴别方法？

为了保证有良好的钝化效果，除了要正确地选定钝化时间外，酸洗后对设备表面进行彻底的冲洗也非常重要，这是因为残留在设备表面的酸液与铁离子直接影响钝化处理的成败，关系到钝化处理后是否会重新出现锈迹。因此，酸洗后一定要将残留的酸液冲洗干净，面铁离子随冲洗的进行，pH 值升高，铁离子就转化成难溶的氧化物附着在设备表面。这些残留的铁离子对钝化效果有不利影响，是引起二次锈蚀的主要原因。为了尽量减少设备表面附着的铁化合物含量，在酸洗后，用稀柠檬酸溶液漂洗是十分有效的。

用稀柠檬酸漂洗一段时间后，可加氨水中和，待 pH 值升高后，再进行钝化。因残余铁离子在 pH 值较高的柠檬酸铵溶液中仍能被很好地络合溶解，所以不会沉积在金属表面而影响钝化效果。

为了提高钝化效果，可采取以下措施：

① 酸洗后充分用水冲洗，并尽快钝化；

② 冲洗后，用柠檬酸漂洗；

③ 选择钝化性能好的钝化剂；

④ 提高钝化剂浓度、温度、时间（应通过小试确定）。

关于鉴别钝化膜耐腐蚀性能的方法，目前来说还没有较为严格的理想的方法。下边介绍 3 种鉴别方法，可为鉴别工作提供一些相

对的数据，作为试验工作的比较。

① 湿热箱法　将钝化后的试样，悬挂在湿热箱中，保持其相对湿度 95%±2%，每昼夜保持温度(40±2)℃，16h，低温(30±2)℃，8h，进行 7 昼夜试验。定期观察试样表面状态，锈蚀程度，并以试样表面最初出现锈蚀点的时间为金属试片在湿热箱中的耐蚀时间。

据仪表厂介绍，湿热箱中试验一昼夜，相当于在大气中储放一个月。

② 电位仪法　利用恒电位仪，测定钝化后的试片在电解质溶液中的腐蚀电位，画出时间—电位曲线。根据该电位曲线来评定膜的耐蚀性。试验中，参比电极采用饱和甘汞电极，电解质溶液为 0.025g/L NaCl + 0.057g/L Na_2SO_4 + 0.164g/L Na_2CO_3 的中性混合液。

③ $CuSO_4$ 溶液点滴试验法　在钝化后的试样表面，选择若干点（其他处用石蜡封盖），然后逐渐点滴上 $CuSO_4$ 溶液。根据滴入试片表面 Cu^{2+} 颜色的变化（由蓝转红）时间快慢来评定膜的质量，同一试片上各点转色时间的长短可评定膜的均匀性。

$CuSO_4$ 点滴溶液为 $CuSO_4$ 溶液 0.4mol/L 40mL，NaCl 10% 溶液 20mL 和 HCl 0.1mol/L 1.5mL，并用除盐水稀释至 100mL。

酸性 $CuSO_4$ 点滴钝化膜，耐蚀性的检验标准定为 $CuSO_4$ 点滴变色时间＞10s 为优良，5～10s 为合格，≤5s 为不合格。此标准是根据各电厂的试验结果而定的，见表 5-41。

270. 是否可以节省碱洗工艺?

是否可以节省碱洗工艺的问题，可从以下几个方面考虑。

① 根据垢的成分、汽包内壁是否涂有油和不耐温的防腐漆和清洗工艺而定。如有防腐油和不耐温、不耐蚀的防腐漆和硅垢，碱洗工艺不可省。

② 在酸洗工艺中无除硅措施（如盐酸清洗时未加氟化物助剂，EDTA 清洗时无除硅措施）仍应保留碱洗工艺。否则，在机组启动时会延长锅炉洗硅运行的时间，或增加凝结水处理的负担，缩短凝

表 5-41　$CuSO_4$ 点滴试验耐蚀性时间

电厂名称	割管部位 水冷壁管	$CuSO_4$ 点滴耐蚀时间/s							试验条件	
大港电厂 4 号炉	标高： 26～27m 23～25m	前墙(背)	41.40	48.44	30.44	74.00	53.97	·53.97	3%～4% H_3Cit 酸洗	8%～0.9% $NaNO_2$ 钝化
		前墙(向)	24.96	29.89	30.02	33.22	30.74	·30.74		
		后墙(背)	47.00	42.80	46.99	54.70	46.36	·46.36		
		后墙(向)	27.23	38.41	32.9	46.77	38.91	·38.91		
陡河电厂 7 号炉	标高 22m	前墙	13.11	13.15	11.14	11	12	·12.50	HCl 酸洗 H_3Cit 漂洗	0.3% H_2O_2 +0.3% $NaNO_2$ 钝化
		后墙	5.7	6.5	5.6	6	4	·5.50		
张家口电厂 7 号炉	燃烧器上 1m	前墙	10.8	12.06	8.12	11.09		·10.38	EDTA 清洗	
张家口电厂 1 号炉	燃烧器上 1m		10.53	27.00	15.81	21.40	14.09 20.31	·18.19	HCl 酸洗	1% $NaNO_2$ 钝化
张家口电厂 2 号炉		背火侧	16.59	26.1	24.19	16.62		·20.88		
		向火侧	28.72	28.50	25.97	22.60		·26.44		
			28.3	31.2	20.5	25.2		·26.30	采用微酸性除铜钝化	
			39.5	47.2	48.1	44.8		·44.90		

注：1. 通过 $CuSO_4$ 点滴试验法，测定保护膜的耐蚀性。试验结果表明：该法能快速、准确判断保护膜的耐蚀性好与坏。

2. $CuSO_4$ 点滴液滴到钢表面膜上，见铜析出即为膜的耐蚀点。

3. 保护膜的耐蚀试验结果表明：同一种钝化剂、工艺条件一样，剂量大的或最佳剂量，形成的保护膜质量好。

4. 除垢不彻底或钝化工艺条件控制不当，形成的保护膜质量差。

5. 通过大型工业试验表明：不同酸洗介质、钝化介质及工艺条件保护膜的耐蚀性有较大的差别。

保护膜的耐蚀顺序如下：

$NaNO_2$ > 微酸性除铜钝化 > 双氧水 + 亚硝酸钠 > EDTA 膜的耐蚀性

·为平均值。

结水混床的运行时间和再生周期。

③ 在酸洗液中添加适量增润剂、消泡剂、还原剂或酸洗后期添加适量氟化物时，可省去碱洗工艺，节约费用，提高清洗质量，并缩短工期。

④ 运行炉垢中含有 $CaSO_4$、$CaSiO_3$ 时，不仅不能省去碱洗工艺，还应采用碱煮，经反复转型后才能清除此类垢。

271. 如何防止酸洗后在金属表面产生二次锈蚀的措施?

产生二次锈蚀的主要原因是：酸洗后活泼的金属表面在水膜的存在下与空气接触时间过长，与含氧的冲洗水（除盐水）接触时间过长（大于 2h），在氧的作用下易形成二次锈蚀产物。为防止酸洗后产生二次锈蚀，可采用以下措施：

① 采用氮顶酸，可避免酸洗后活泼的金属表面与氧接触生成疏松的氧化铁，形成二次锈蚀的可能

② 缩短冲洗时间到最低限度，以不影响最终的清洗效果为原则，一般采用除盐水冲洗在 1～1.5h 之内不会产生二次锈蚀。

直流炉采用大流量冲洗，对水冷壁集中降水管采用间歇式大流量冲洗、排放。

③ 变流量连续冲洗，冲洗水由省煤器进，待汽包水位上升至高限时，全开底部放水门，使四周水冷壁和降水管同时放水，待汽包液位降至最低可见水位时，关闭放水总门，再待汽包液位恢复至高限后再排放，如此反复操作直至冲洗合格。

④ 当冲洗水 pH 值≤4 时，金属表面铁的腐蚀速度高于氧化腐蚀速度，此时不会产生二次锈蚀，终点判断冲洗水电导率＜50μS/cm，含铁量＜50mg/L，pH 值≤4。在冲洗的后期，还可加入少量柠檬酸 0.1%～0.2%，用氨水调 pH 值至 3.5～4.0，更能防止二次锈蚀的生成，冲洗合格后立即建立整体大循环，并用氨水将 pH 值迅速调整至 9 以上。

272. 是否可以节省漂洗工艺?

① 应根据冲洗水量、冲洗方式、顶酸方式和冲洗后水中含铁量而定，确认冲洗过程中无二次锈蚀，Fe 含量小于 100mg/L。冲

洗结束后，立即建立循环，直接进入钝化工艺，并可省去漂洗工艺。

② 如因冲洗水量不足或因酸洗后垢物较多，需将酸液排尽后进行清渣处理。因酸洗后活泼的金属表面，在水膜存在下与空气接触时间过长，易在金属内表面形成二次锈蚀。为保证清洗质量，不可省略漂洗工艺。

273. 锅炉化学清洗后有哪些保养方法?

锅炉化学清洗后，如在21天内锅炉设备不能投入运行，应进行防腐蚀保护。保护方法有以下几种。

(1) 液体保护法

① 氨液保护　钝化液排尽后，用100mg/L的氨液冲洗至排出液不含钝化剂时，再用300～500mg/L的氨液充满锅炉，进行保护。

② 氨—联氨溶液保护　将浓度为50mg/L的氨，浓度为300～500mg/L的联氨，pH值为9.5～10的保护液充满锅炉，进行保护。

③ 乙醛肟溶液保护　用纯水配制乙醛肟浓度为500～800mg/L,并用氨水将此溶液pH值调到10.5以上，然后注入热力设备中，可保护设备半年以上。

④ 二甲基酮肟液保护　用纯水配制二甲基酮肟浓度为500～800mg/L，并用氨水将此溶液pH值调到10.5以上，然后注入热力设备中，进行保护。

(2) 气体保护法

在严冬季节，可采用充氮法保护或气相缓蚀剂保护，使用的氮气纯度应大于99.9%，锅炉充氮压力应维持在0.02～0.049MPa。

第五节　锅炉化学清洗中的监督控制和质量要求

274. 锅炉化学清洗中有哪些监测项目?

锅炉化学清洗中的监测项目见表5-42。

表 5-42　化学清洗的监测项目

工艺过程	取样点	测试		终点	说明
		项目	间隔		
碱洗	汽包炉盐段和净段，直流炉出入口	碱度	2h	含油量及酚酞碱度基本稳定	结束时留样测定碱度、二氧化硅和沉积物含量
碱煮				直到水样碱度和正常炉水碱度相近为止	
碱洗后水冲洗	清洗系统出入口	pH 值	15min	pH＜9.0	30min 取一次平均样
循环配酸	系统出入口	酸度	20～30min	出入口酸浓度均匀一致，并达到指标要求的浓度	浸泡、循环酸洗
		酸度	3min	0.5%～1.0% HF	直流炉开式酸洗
酸洗		酸度 含铁量	30min	酸度平衡，Fe^{3+} 出现铁离子峰值后，Fe^{2+} 铁量趋于平稳	汽包炉循环酸洗结束时留样测定沉积物含量和总铁的平均值
		酸度 含铁量	3min 20min	HF 浓度为 0.5%～1.0%，出入口含铁量几乎相等	直流炉采用开式酸洗
		酸度 含铁量	30min	酸度、含铁量（Fe^{3+}、Fe^{2+}）趋于平衡	浸泡酸洗
酸洗后水冲洗	清洗系统出口	pH 值 电导率 含铁量	15min	pH 值 4.0～4.5，导电率≤50μS/cm，Fe 含量＜50mg/L	接近终点时
稀柠檬酸漂洗	清洗系统出口	$H_3C_6H_5O_7$ pH 值 含铁量	30min	$H_3C_6H_5O_7$ 含量＜0.2%，pH 值 3.5～4.0，全 Fe 含量＜300mg/L	结束时留样测定沉积物含量
钝化	清洗系统出口	浓度 pH 值	1h	按钝化工艺的要求进行测试	结束时留样测定沉积物含量
过热器水冲洗	锅炉饱和蒸汽、过热蒸汽取样点	pH 值 N_2H_4 含量	30min	pH 值 9.5～10.0，N_2H_4 含量＞200mg/L	

注：1. 碱洗留样测定碱度、二氧化硅和沉积物含量。

2. 稀柠檬酸留样主要用于测定沉积物含量。

275. 锅炉化学清洗中有哪些监测方法？

锅炉化学清洗中的监测方法见表 5-43。

表 5-43　化学清洗中的监测方法

编号	测定项目	测定方法	方法概要	测定范围	干扰物质及消除	应用	文献
1	碱度的测定	容量法	用酸碱中和滴定	>0.1mg/L		碱洗液中的氢氧化钠、磷酸三钠、磷酸氢二钠的测定	
2	含油量的测定	重量法	用有机溶剂萃取碱洗液中油质，然后蒸发有机溶剂，在 100～105℃ 下烘 30min，冷却称量			碱洗液，酸洗液	
3	硅酸化合物的测定	比色法	pH=1.0 时加三氯甲烷萃取，然后用光电比色计进行比色	1～5mg/L		碱洗液，酸洗液	
	硅酸化合物的测定	重量法	采用盐酸脱水，过滤，在 900℃ 以上灼烧 3～4h，冷却称量				
4	沉积物的测定	重量法	取适量碱洗液经过滤，在 105℃ 下烘 2h，冷却称量	所取水样的体积应使蒸干残留物质量在 50～100mg 左右		碱洗液，酸洗液	
5	盐酸浓度的测定	容量法	用酸碱中和滴定	>0.1%		酸洗液	
6	柠檬酸浓度的测定	容量法	用酸碱中和滴定	>0.1%	① 用一定数量的高氯酸镁消除铁离子的干扰； ② 为减少柠檬酸铵对所测酸度的影响，需对测定结果加以修正	酸洗液	
7	EDTA 全浓度及残余浓度测定	容量法	采用锌标准溶液进行 EDTA 络合滴定	>0.1%		EDTA 清洗液	

续表

编号	测定项目	测定方法	方法概要	测定范围	干扰物质及消除	应用	文献
8	浓氢氟酸浓度的测定	容量法	在塑料器皿中称1－2g氢氟酸，用蒸馏水淋洗后，用酸碱中和滴定		用氯化钾消除铁离子干扰	酸洗液	
	稀氢氟酸的浓度测定	容量法	用酸碱中和滴定				
9	悬浮铁的测定	重量法	取一定量水样过滤，在(110±2)℃烘至恒重	>1mg/L		酸洗液	
10	盐酸中铁离子浓度的测定	容量法	在pH=3时以磺基水杨酸作指示剂，温热，直接用EDTA铬合滴定，红→黄	20～100mg/L		酸洗液	
11	$H_3C_6H_5O_7$清洗液中全铁浓度的测定	EDTA铬合滴定法	在酸性条件以KCNS作指示剂，直接滴定，红→橙黄(Fe)，再加$(NH_4)_2S_2O_8$，在60～70℃下直接滴定，红→橙黄(Fe^{2+})			酸洗液	
12	HF清洗液中Fe^{3+}、Fe^{2+}的测定	EDTA铬合滴定法	pH=1.5～3时以磺基水杨酸作指示剂，温热，直接滴定，红紫→黄(Fe^{3+})，再加$(NH_4)_2S_2O_8$，在70℃下直接滴定，红→黄(Fe^{2+})			酸洗液	
13	EDTA液中全铁浓度的测定	EDTA铬合滴定法	在较高pH值条件下，铁离子生成氢氧化铁沉淀，从而由络合物中分离出来，过滤后的沉淀用酸溶解后测定溶液中铁			清洗液	

续表

编号	测定项目	测定方法	方法概要	测定范围	干扰物质及消除	应用	文献
14	铜离子浓度的测定	EDTA 铬合滴定法	需经过滤除铁后再测，pH7～8，用紫尿酸铵作指示剂，直接滴定，黄→红紫			酸洗液、氨洗除铜液	
15	氟离子浓度的测定	电位分析法	以饱和甘汞电极作参比电极，用标准缓冲溶液定位，按需要可作单点定位、两点定位或三点回归定位	pF 0～6	大量 Al^{3+}、Fe^{3+} 有干扰，应预先分离	酸洗废液、冲洗水	
16	氨洗液的测定	容量法	用酸碱中和滴定			氨洗除铜液	
17	$NaNO_2$ 浓度的测定	容量法	氧化还原滴定，在酸性溶液中与高锰酸钾进行反应	>0.1%	取样移液管应插入液面下，缓慢搅拌均匀	钝化液	
18	N_2H_4 浓度的测定	容量法	氧化还原滴定，在碱性溶液中用 $Na_2S_2O_3$ 溶液滴定过剩的 I_2	>5mg/L	空白试验必须与试样测定同时进行	钝化液	
19	电导率的测定		电导率>3μS/cm，用 K 为 0.1～1.0 或 1.0～10 的电极；测量频率为 1000Hz		温度影响电导率数值，测定时温度控制在 25℃	各种冲洗水	GB 6904.1—1986
20	pH 的测定	pH 电极法	以饱和甘汞电极作参比电极，用标准缓冲溶液定位，按需要可作单点定位、两点定位或三点回归定位	pH0～14	Na 误差、盐误差、温度影响 pH 值，测定时温度控制在 25℃	各种冲洗水、钝化液	GB 6908—1986

276. 锅炉化学清洗中的质量标准是什么？

① 化学清洗后应进行割管检查，并对设备可检查的部位（如汽包、联箱手孔、人孔）打开进行检查。被清洗的金属表面应清

洁，基本上无残留氧化物和焊渣，无明显金属粗晶析出的过洗现象，不允许有镀铜现象。

②用腐蚀指示片测量的金属腐蚀速度的平均值应小于 8 g/(m^2·h)，且腐蚀总量不大于 80g/m^2。一般除垢率≥90%为合格，除垢率≥95%为优良。

③ 被清洗的表面应形成良好的钝化保护膜，不出现二次浮锈和点蚀。其钝化保护膜耐蚀性符合表 5-38 的要求。

④ 固定设备上的阀门、仪表等不应受到损伤。

⑤ 化学清洗废液经处理后，符合污水综合排放标准。

277. 锅炉化学清洗废液排放标准是什么?

锅炉化学清洗废液的排放必须符合《污水综合排放标准》(GB 8978—1996）的规定，其主要的有关指标和最高允许排放浓度见表 5-44。

表 5-44　污水综合排放标准

(第二类污染物最高容许排放浓度)/(mg/L)①

序号	有害物质或项目名称	最高容许排放浓度		
		新扩改（二级标准）	现有（二级标准）	三级标准
1	pH 值	6～9	6～9	6～9
2	悬浮物	200	250	400
3	化学需氧量(重铬酸钾法)	150	200	500
4	氟化物	10	15	20(用氟离子计测定)

① 除 pH 值外。

严禁排放未经处理的酸、碱液及其他有毒废液，也不得采用渗坑、渗井和漫流的方式排放。

清洗锅炉时，废液是大量连续排出的。因此，应设计有足够容量和能充分混合的废液处理装置，或就近纳入当地的污水处理系统，经集中处理达标后，才允许排放。

278. 新建锅炉启动前清洗排放水量有多大?

新建锅炉启动前清洗排放水量的估算，见表 5-45。

表 5-45　新建锅炉启动前清洗排放水量的估算

锅炉出力及型式/(t/h)	清洗方案		清洗回路容积/m^3	排放的废水量/m^3	
				排入中和箱	排入混匀容器
420 汽包炉	单回路		220	2800	6400
640 汽包炉	双回路	第一回路 第二回路	350 150	2450 1050	8000
950 直流炉	单回路，分两阶段		550	3750	8800
950 直流炉	双回路	第一回路 第二回路	500 550	5000 5500	16800
1600 直流炉	双回路	第一回路 第二回路	680 680	6800 6800	21800
2650 直流炉	双回路	第一回路 第二回路	550 700	5500 7000	20000

279. 锅炉清洗废液的主要成分有哪些?

表 5-46 中列出了锅炉清洗废液中的主要成分。从表中数据可以看出，某些杂质（Cl^-、联氨等）的存在及其浓度取决于清洗方法，而铁和起泡剂等的浓度，在各种清洗方法中几乎都是相同的。引人注意的是在所有的清洗方法中，化学耗氧量和生物需氧量的数值都很高。为了便于选择处理清洗废液的方法，建议按水中所含杂质对水体卫生标准的影响将杂质分为三组：

① 无机物　其含量不超过水体中的极限允许浓度，这些无机物是钙、镁和钠的硫酸盐和氯化物；

② 有毒物　其含量大大超过水体中的极限允许浓度，这些有毒物是铁、铜和锌的盐类，含氟化合物和联氨；

③ 有机物、铵盐、亚硝酸盐、硫化物　这些物质能被细菌氧化或直接氧化，其排放量应按水体的生物需氧量计算。

清洗水的处理过程，就是使第二组的物质分离出来，使第三组物质氧化到允许的生物需氧量值，从而减少公害，达到废水排放标准。

表 5-46　锅炉清洗废液的主要成分/(mg/L)

指标成分	化学清洗方法							
	盐酸法	络合法	低分子有机酸溶液法	柠檬酸单铵法	二二酸法	邻苯二甲酸法	联氨—酸法	二羧酸法
Cl^-	2000	—	—	—	—	—	—	—
SO_4^{2-}	—	300	—	300	300	300	300	300
Fe^{2+},Fe^{3+}	300	250	300	250	230	230	300	230
Cu^{2+}	50	50	50	50	—	—	—	—
Zn^{2+}	50	30	30	30	—	—	—	—
F^-	250	200	200	200	—	—	—	—
表面活性剂(OP-7,OP-10)	40	40	40	40	40	40	—	40
甲醛	200	—	—	—	—	—	—	—
铵化合物(NH_4)	300	300	300	300	150	150	150	150
亚硝酸盐(NO_2^-)	270	270	270	270	—	—	—	—
联氨	—	—	—	—	25	25	30	25
含盐量	2500	1500	2000	1500	1800	1800	2000	1700
化学耗氧量	400	800	820	600	1700	1700	—	1400
生物需氧量	200	200	640	450	1200	1200	—	1100

280. 锅炉清洗废液有哪些处理方法?

由于锅炉清洗废液的排放很集中，且水中含有的杂质成分多种多样，因而给处理废液带来了很多困难。在选择处理方法时应根据电厂的具体条件制定切实可行的方案，使在清洗过程中形成的重金属和有机物得到有效的处理。处理方法详见表 5-47，中和各种酸性废液所需碱量见表 5-48，中和各种碱性废液所需酸量见表 5-49。综合清洗废液的处理系统见图 5-16～图 5-18。

表 5-47　锅炉清洗废液处理方法简介

编号	项目		处理方法概要		
1	重金属	铁	pH10.5～11.0 产生沉淀	pH=10 破坏铁的柠檬酸络合物	pH=11 破坏 Fe^{3+} 的 EDTA 络合物；pH=13 破坏 Fe^{2+} 的 EDTA 络合物
				为使铁彻底沉淀必须加入氧化剂($CaOCl_2$)将 Fe^{2+} 转化为 Fe^{3+}	
		铜、锌	pH10.5～11.0 产生沉淀	pH>11 破坏铜、锌的柠檬酸络合物；pH>13 形成易溶水的化合物，溶液中这些离子又全部被还原	
				为使铜、锌离子沉淀，可用硫化钠与这些离子作用形成难溶硫化物，$K_{CuS}=6.3\times10^{-36}$，$K_{ZnS}=1.6\times10^{-24}$	

续表

编号	项　目	处　理　方　法　概　要
2	联　氨	① $N_2H_4 + 2CaOCl_2 \rightarrow 2CaCl_2 + N_2\uparrow + 2H_2O$，加入量为理论量 8 倍 ② $N_2H_4 + 2NaOCl \rightarrow 2NaCl + N_2\uparrow + 2H_2O$，加入量为理论量，只需 10min 即可反应充分，处理至水中残留氯≤0.5mg/L 即可排放 ③ 对于燃烧固体燃料的火力发电厂，建议将含 N_2H_4 的溶液排入水力除灰系统，而对燃烧天然气、重油的火力发电厂，建议在曝气池内使溶液氧化 ④ 臭氧化法。向联氨废液中通入臭氧，其反应为 $2O_3 + 3N_2H_4 \rightarrow 2N_2\uparrow + 6H_2O$，反应时不需调 pH 值，联氨浓度随反应时间变化。此法处理，不需投加其他药剂，但处理时间较长，约 3h
3	氨	① $N_2H_4 + 2CaOCl_2 + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + 2NH_4Cl$ ② 溶液加热时鼓空气可有效地除氨。为了使溶液中氨的初始浓度从 1000mg/L 降低到 15～20mg/L，当温度为 20℃时，每立方米溶液需要 $2000m^3$ 空气，当温度为 40℃时，所需空气量为 $720m^3/m^3$；60℃时为 $300m^3/m^3$；70℃时为 $160m^3/m^3$
4	亚硝酸钠	①$NH_4Cl + NaNO_2 \rightarrow NaCl + N_2\uparrow + 2H_2O$，加入量为理论量 3～4 倍，向废液处理池通入 0.78～1.27MPa 的蒸汽维持温度 70～80℃，pH5～9，废液不能与亚硝酸钠废液排入同一个池内 ② $CaOCl_2 + NaNO_2 \rightarrow NaNO_3 + CaCl_2$，加入量为 $NaNO_2$ 的 2.6 倍，常温，通压缩空气 ③ 用复合铵盐法处理 $NaNO_2$ 废液效果较好，处理后废液中的 NO_2^- 含量为 0～0.2mg/L，pH 6～9，NO_3^- 含量≤100mg/L，COD 含量≤100mg/L，若严格按照工艺条件要求处理，则整个废液处理过程中不会给环境带来二次污染，处理后的废液无色、无味、透明澄清，不仅符合我国工业废水排放标准，同时还符合国际上对 NO_2^- 的 N 含量≤0.6～1.0mg/L 的要求 ④ 尿素分解法：尿素经盐酸酸化后，能将亚硝酸钠转化为氮气而除去。处理后，应将溶液放置过夜，测定其亚硝酸根的含量，符合排放标准后才能排放。反应应在 70℃下进行 20min，$2NaNO_2 + CO(NH_2)_2 + 2HCl \rightarrow 3H_2O + CO_2\uparrow + 2NaCl + 2N_2\uparrow$，具体操作在 $NaNO_2$ 废液处理池内先加尿素，1mol 的尿素能除去 2mol 的亚硝酸钠，在搅拌的同时加酸调 pH 值至 2 时开始作用至 pH 为 1.5 左右，可使 $NaNO_2$ 分解为＜100mg/L ⑤ WT-1 处理：常温、中等搅拌强度，反应时间为 5～10min，加药方式液体、固体均可，液体方式加入最佳，它与 $NaNO_2$ 的药耗比例为 1.64∶1 ⑥ 氨基磺酸处理法：$NH_2SO_3H + NaNO_2 \rightarrow NaHSO_4 + N_2\uparrow + H_2O$，氨基磺酸的投加量为亚硝酸钠含量的 1.41 倍，可在常温下进行处理
5	氟化物	① $2HF + CaO \rightarrow CaF_2\downarrow + H_2O$，加入量为氢氟酸的 2～2.5 倍 $2HF + Ca(OH)_2 \rightarrow CaF_2\downarrow + 2H_2O$，可使游离氟离子含量小于 20mg/L（充分搅拌） ② 为彻底降低氟离子的浓度可用 $Al_2(SO_4)_3$ 进一步处理，每毫克氟耗 0.89mg$Al_2(SO_4)_3$，直至游离氟离子含量小于 10mg/L 后再排放 ③ 石灰-磷酸盐法。向废液中投加磷酸盐，使之与氟生成难溶的磷灰石沉淀，予以除去：$3H_2PO_4^- + Ca^{2+} + 6OH^- + F^- \rightarrow CaF(PO_4)_3\downarrow + 6H_2O$，常用的磷酸盐有磷酸二氢钠、六偏磷酸钠、过磷酸钙等。经磷酸盐处理的废液，再经投加石灰处理，可使氟含量降得更低

续表

编号	项　目	处 理 方 法 概 要
6	化学耗氧量 COD	① 柠檬酸酸洗废液可与煤粉一起送入炉膛进行焚烧；也可将废液与煤灰混合，排至灰场 ② 采用过氧化物分解氧 a. 将废液排入废液处理池 b. 向池内投加 H_2O_2 或 NaClO(COD 去除剂 A)，使其与酸液中的 Fe^{2+} 作用，NaClO、H_2O_2 加入量按 COD 等物质量加 a 过剩量 c. 再向池内投加 NaOH 或 $Ca(OH)_2$，加入量为 1kg/m³，pH 值达 10～12 后通压缩空气进行充分搅拌，使 Fe^{2+} 全部氧化为 Fe^{3+} d. 向废液处理池内加入混凝剂并沉降上部澄清液，使其 COD 值降为 300mg/L 以下 e. 继续向池内加入[$(NH_4)_2S_2O_8$](COD 去除剂 B)，并用压缩空气搅拌 10～12h，经充分氧化后使 COD 降至 100mg/L 以下 f. 用盐酸调整 pH 值为 6～9，处理程序见图 5-16 ③ 氧化法：空气氧化、臭氧氧化和氧化剂氧化 a. 空气氧化是将空气通入废液中，利用空气中的氧气进行氧化。由于空气氧化的能力较弱，需相当长的时间才能起到降低 COD 的作用 b. 臭氧是一种强氧化剂，将臭氧通入废液中，不仅有降低 COD 的作用，对杀菌及除酚、氰、铁、锰等也有显著的效果。在处理过程中，过量的臭氧分解为氧，不产生二次污染。目前国内已有商品臭氧发生器出售，用臭氧处理 COD 费用较高
7	生化 BOD 耗氧量	进行生化处理的水所含物质的最大允许浓度是：N_2H_4 0.1mg/L，$Fe_2(SO_4)_3$ 5mg/L，活性氯 0.3mg/L；废水经过曝气池和生物过滤器进行生化处理
8	pH 值	利用盐酸或 NaOH 中和清洗后的废液至 pH 值为 6～9 排放
9	EDTA 回收	① 采用直接硫酸法回收，1kgEDTA 需加 3.6kg98% H_2SO_4，回收时 pH 值控制在＜0.2，即将 EDTA 废液排入溶液箱，边加硫酸边搅拌，然后沉淀、洗涤五次，过滤后再洗涤 ② 采用 NaOH 碱法回收，1kgEDTA 需 30% NaOH 1kg，回收时控制 pH≥12，用泵循环搅拌或压缩空气搅拌，并加入助剂，继续搅拌 24h，静置 10d 后检查，$Fe(OH)_3$ 沉淀完全，溶液透明，呈棕红色，清洗液中 EDTA 浓度为 4.0%，残余铁离子为 3mg/L。回收率在 75% 以上，与 H_4Y 混合后可直接使用，该法排放少，污染小
10	酸性处理	采用中和法： ① 将酸洗废液与碱洗废液相互中和，使 pH 值达 6～9 ② 采用投药中和法，常用的中和剂有纯碱、烧碱、氨水、石灰乳、碳酸钙等，中和反应如下 $HCl + NH_4OH \rightarrow NH_4Cl + 2H_2O$ $H_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$ $2HNO_3 + Na_2CO_3 \rightarrow 2NaNO_3 + H_2O + CO_2\uparrow$ $2HF + Ca(OH)_2 \rightarrow CaF_2\downarrow + 2H_2O$ $H_3PO_4 + 3NaOH \rightarrow Na_3PO_4 + 3H_2O$ $CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$ $NH_2SO_3H + NaOH \rightarrow Na(NH_2SO_3) + H_2O$ 中和各种酸性废液所需碱量见表 5-48

续表

编号	项　　目	处　理　方　法　概　要
11	碱性处理	① 将碱洗废液与酸洗废液相互中和，使 pH 值达 6～9 ② 采用投药中和法。常用的中和剂为工业用硫酸、盐酸或硝酸 $NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$ $Na_2CO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O + CO_2$ ↑ $Na_3PO_4 + 3HNO_3 \rightarrow NaNO_3 + H_3PO_4$ 中和各种碱性废液所需酸量见表 5-49 ③ 可用烟气中的 CO_2 和 SO_2 进行中和处理
12	油分处理	① 破乳主要用投加药剂的办法破坏废液中乳化胶体溶液的稳定性，使其凝聚。常用的药剂有氯化钙、氯化钠、氯化镁等。为了使油珠和其他悬浮物尽快地分离，并生成微小的凝絮，还需投加混凝剂或助凝剂。常用的混凝剂和助凝剂有硫酸铝、聚合氯化铝、硫酸亚铁、三氯化铁、活化硅酸、聚丙烯酰胺等 ② 油水分离：通过破乳、凝聚处理，油珠和杂质生成絮凝。然后通过物理的方法使油水分层，油泥刮出，达到油水分离的效果。油水分离的方法有：自然浮上、加压浮上、电解浮上、凝聚沉淀和粗粒化等 ③ 水质净化：经破乳、油水分离后，水中油分、有机物、COD 都大大降低，但水中还存在着微量的油和一些水溶性表面活性剂，可通过吸附、过滤除去，常用的吸附、过滤材料有活性炭、焦炭、磺化煤、砂、聚丙烯纤维、丙烯腈等

表 5-48　中和各种酸性废液所需碱量

酸类名称	中和 1kg 酸所需碱的质量数/kg				
	NaOH	Na_2CO_3	NH_4OH	$Ca(OH)_2$	$CaCO_3$
盐酸	1.10	1.45	0.96	1.01	1.37
硝酸	0.64	0.84	0.56	0.59	0.80
硫酸	0.82	1.08	0.71	0.76	1.02
氢氟酸	2.00	2.65	1.75	1.85	2.50
磷酸	1.22	1.62	1.07	1.13	1.53
氨基磺酸	0.41	0.55	0.36	0.38	0.52
醋酸	0.64	0.84	0.58	0.62	0.82

表 5-49　中和各种碱性废液所需酸量

碱性物质	中和 1kg 碱所需酸的质量数/kg					
	H_2SO_4		HCl		HNO_3	
	100%	98%	100%	36%	100%	42%
NaOH	1.22	1.24	0.91	2.53	1.57	3.74
Na_2CO_3	0.92	0.94	0.69	1.92	1.19	2.93
Na_3PO_4	0.90	0.92	0.67	1.86	1.15	2.74
Na_2SiO_3	0.80	0.82	0.60	1.67	1.03	2.45
$Na_5P_3O_{10}$	0.67	0.68	0.50	1.96	0.86	2.05

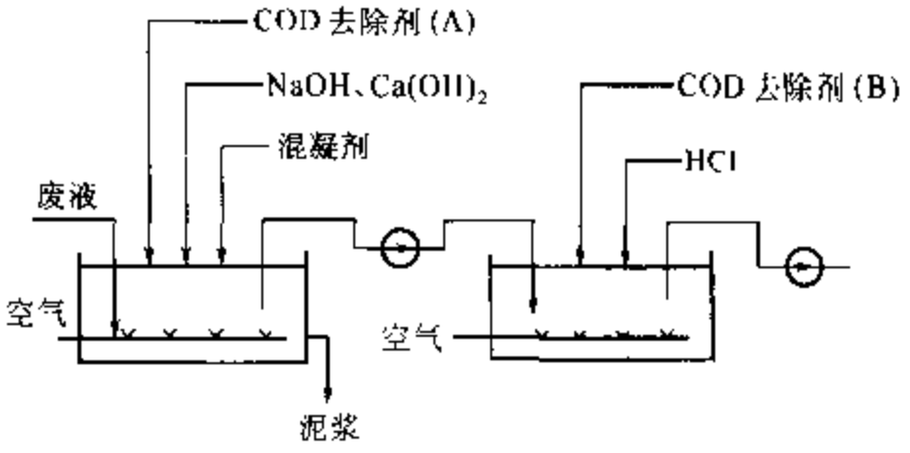


图 5-16　清洗废液中有机物的处理方法

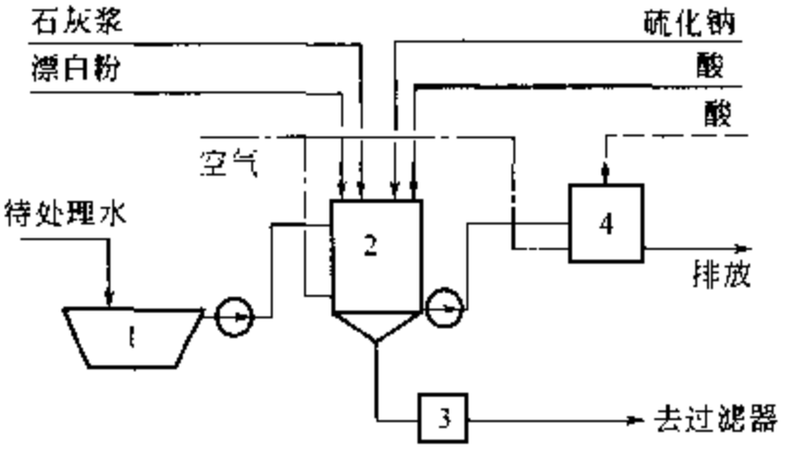


图 5-17　设备化学清洗后的废水处理系统

1—水箱；2—中和箱；3—泥渣沉淀箱；4—pH 调节箱

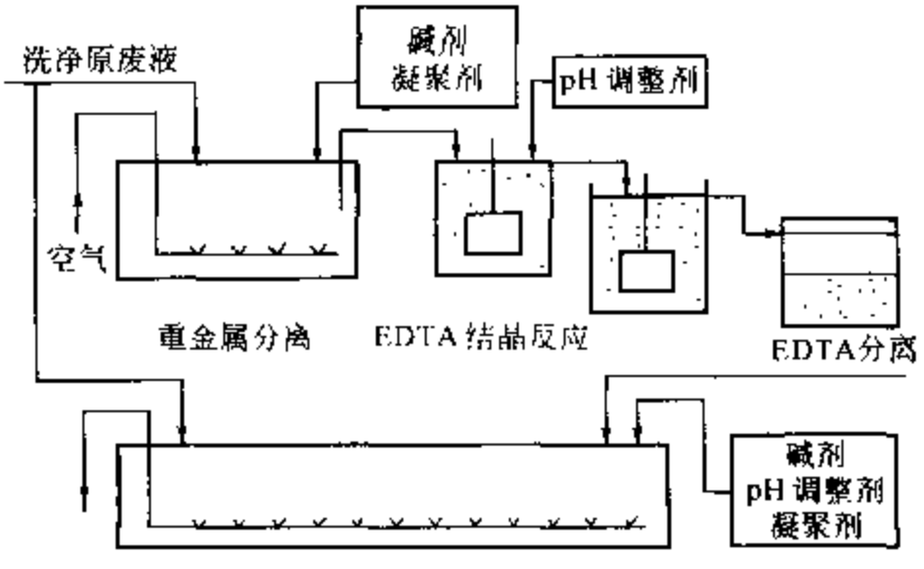


图 5-18　回收 EDTA 和去除 COD 处理系统

281. 盐酸缓蚀剂的应用性能有哪些评价指标?

盐酸酸洗缓蚀剂的应用性能评价指标见表 5-50。

表 5-50 缓蚀剂应用性能评价指标

序号	项目	指标	等级
1	静态腐蚀速度	$<0.6g/(m^2\cdot h)$	优
		$0.6\sim1.0g/(m^2\cdot h)$	良
		$1.1\sim2.5g/(m^2\cdot h)$	合格
		$>2.5g/(m^2\cdot h)$	不合格
2	缓蚀效率	>96%	合格
3	溶解分散性	酸液透明清亮,无分层,无固体聚合物沉淀和分离	A级(优)
		酸液不透明,混浊,但仍均匀,并在试验时间内,液体稳定,不分层,无沉积	B级(合格)
		酸液发生液/液,液/固相分离或凝聚物根本不溶解,不分散,试样表面有附着物	不合格
4	氧化性物质 Fe^{3+} 含量的影响	酸洗液中 Fe^{3+} 含量>1000mg/L,金属表面无局部腐蚀	优
		酸洗液中 Fe^{3+} 含量>500mg/L,金属表面无局部腐蚀	良
		酸洗液中 Fe^{3+} 含量>300mg/L,金属表面无局部腐蚀	合格
		酸洗液中 Fe^{3+} 含量<300mg/L,金属表面出现局部腐蚀	不合格
5	热稳定性试验	浸泡 24h 静态腐蚀速度<1g/(m²·h)	合格

注:1. 试验条件:5%HCl+0.3%缓蚀剂在 (55±2)℃温度条件下浸泡 6h,钢材为 20 号钢,酸液体积与试样表面积之比为 15:1 (mL:cm²)。

2. 在其他 HCl 浓度下其静态腐蚀速度也应满足上述指标的要求,有条件的单位还应做动态腐蚀速度试验。一般动态腐蚀速度为静态腐蚀速度的 4 倍左右,酸洗标准允许腐蚀速度<8.0g/(m²·h)。

282. 盐酸缓蚀剂的应用性能有哪些试验方法?

(1) 静态腐蚀速度测定

① 取准备好的试片三片,记下试片编号、表面积 (S_1、S_2、S_3) 及质量 (W_1、W_2、W_3) 备用。

② 将 5%HCl+0.3%的缓蚀剂放入反应杯中,待搅拌均匀后,

放入六孔恒温水浴，加热至试验温度［(55±1)℃］，放入试片，记录反应开始时间 t_0。

③ 反应时间达 6h 后（t_a），切断电源，取出试片用蒸馏水冲洗金属试片表面，放入 pH 值为 9.5～10 的 1% $NaNO_2$ 溶液中浸 3min 后取出，观察外观，并对表面现象作详细记录，而后用软橡皮擦去表面附着物并用乙醇或丙酮洗净，用冷风吹干，放入玻璃干燥器内干燥，放置 1h 后取出称量，分别记为 W'_1、W'_2、W'_3，标准至 ±0.1mg。

④ 腐蚀速度计算

$$v_{corr}=\frac{\dfrac{(W_1-W'_1)}{S_1(t_a-t_0)}+\dfrac{(W_2-W'_2)}{S_2(t_a-t_0)}+\dfrac{(W_3-W'_3)}{S_3(t_a-t_0)}}{3}$$

式中 v_{corr}——平均腐蚀速度，g/(m²·h)；

W_1、W_2、W_3——试片试验前重量，g；

W'_1、W'_2、W'_3——试片试验后重量，g；

S_1、S_2、S_3——试片表面积，m²；

t_a——反应结束时间，h；

t_0——反应开始时间，h。

(2) 缓蚀效率的测定

由静态腐蚀速度测定出的腐蚀速度按下述公式进行计算，即可得出缓蚀效率：

$$\eta=\frac{v_{0corr}-v_{corr}}{v_{0corr}}\times 100\%$$

式中 η——缓蚀效率，%；

v_{0corr}——试片在空白盐酸溶液中的腐蚀速度，g/(m²·h)；

v_{corr}——试片在加有缓蚀剂的盐酸溶液中的腐蚀速度，g/(m²·h)。

(3) 溶解分散性评价的试验方法

① 配制 5% HCl1000mL 测定酸液浓度（精度 ±0.1%），接通恒温水浴电源，使其升至试验温度（55±1)℃。

② 将已配好的酸液分别倒入准备好的带塞比色管中，每个比色管倒液 90mL，然后用微量注射器分别加入 0.1mL、0.2mL、0.3mL、0.4mL、0.5mL 缓蚀剂溶液，再用 5% 盐酸溶液补至 100mL，并贴好标签，以示识别，盖上塞子，反应倒转比色管 5min，使含有缓蚀剂的酸液充分混匀为止。

③ 将已充分混匀的比色管放入已达试验温度的恒温水浴中，比色管中酸液的液面和恒温水浴的液面相近。

④ 用肉眼观察浸在恒温水浴中 5 个比色管中的酸液外观的变化情况，并观察和详细记录，在浸入 1h、4h、8h、12h、24h 后的情况，直至观察到外观无变化为止。

(4) 氧化性物质 Fe^{3+} 影响评价试验方法

① 配制加入 0.3% 缓蚀剂的 5% HCl（精度 ±0.1%）溶液 4000mL，接通恒温水浴电源，至试验温度 (55±1)℃。

② 将已配好的酸液分别倒入准备好的烧杯中，每个烧杯中倒液 450mL，然后用吸液管加入 0.05g/L 的 $Fe_2(SO_4)_3$ 溶液若干毫升，用量见表 5-51，然后用 5% 加有缓蚀剂的盐酸补至 500mL。

表 5-51 $Fe_2(SO_4)_3$ 用量

Fe^{3+} 含量/(mg/L)	100	300	500	700	1000
$Fe_2(SO_4)_3$ 溶液加入量/mL	1	3	5	7	10

③ 将已准备好的试片，记录好试片编号、表面积以及质量，分别用尼龙绳将试片扎好后放入已准备好的含有五种不同 Fe^{3+} 浓度的缓蚀盐酸溶液中，在 (55±1)℃ 下浸泡 6h 后，测定其腐蚀速度并观看其表面状态，若出现点蚀即为该种缓蚀剂允许的 Fe^{3+} 浓度的极限值。在酸洗中不允许在金属表面产生点蚀，损坏金属表面状态。

(5) 热稳定性试验评价方法

① 配制 0.3% 缓蚀剂的 5% HCl 溶液 3000mL，接通恒温水浴电源，使其升至试验温度 (55±1)℃。

② 将已配好的酸液分别取 500mL 倒入准备好的烧杯中，然后将已准备好的试片（记录好试片编号、表面积以及质量）分别用尼龙绳扎好后放入五个装有缓蚀盐酸的杯中，在（55±2)℃温度下分别浸泡 2h、4h、8h、12h、24h，然后取出试片，用蒸馏水冲洗后，放入 pH 值为 9.5～10 的 1% $NaNO_2$ 溶液中浸泡 3min，然后取出试片，观察外观，并对表面现象作详细记录。每次试验必须用三片试片进行平行试验，然后用橡皮擦去金属试片表面的附着物，并用乙醇或丙酮洗净，用冷风吹干，放入玻璃干燥器内干燥，放置 1h 后取出称量，质量分别为 W_1'、W_2'、W_3'、W_4'、W_5'，标准至 ±0.1mg。

③ 计算在不同浸泡时间内的腐蚀速度。每次平行试验中相对误差不超过 5%，金属试片表面无点蚀产生，即说明该种缓蚀剂的稳定性能为优。相对误差不超过 10%，则稳定性能为良。

283. 用 $CuSO_4$ 点滴试验其耐蚀性等级标准是什么?

金属腐蚀理论权威阿基莫夫提出，钝化膜 $CuSO_4$ 点滴试验其耐蚀性等级标准如表 5-52 所示。

表 5-52 $CuSO_4$ 点滴试验耐蚀性等级标准

钝化膜耐腐蚀性等级	滴液颜色变化以前所经过的时间/min
高	大于 5
正常	不大于 5
中等	2～5
较低	1～5
低	～1

对于钝化膜检验，以酸性 $CuSO_4$ 检验分为三级，见表 5-53。

表 5-53 $CuSO_4$ 检验标准

检验标准	优良	合格	不合格
$CuSO_4$ 点滴变色时间/s	10～30	5～10	小于等于 5

第六章　锅炉的化学监督

284. 锅炉化学监督的目的和任务是什么？如何才能搞好化学监督工作？

化学监督的目的是防止锅炉、汽机等热力设备，因结垢、腐蚀或积盐引起损坏或降低效率，保证发电设备安全、经济、稳定运行的重要环节之一。

化学监督的任务是对水汽品质、设备的结垢、腐蚀、积盐程度、设备运行前金属表面的清洁程度，以及停用时的防腐情况等进行全面监督。此外，还要对燃料和透平油、抗燃油等方面进行监督。

如何才能使化学监督工作做到“预防为主”，要做到这一点，一方面要创造条件使锅炉在最佳条件下运行。例如，保持水汽品质经常符合标准的要求，有超标及时校正；锅炉投运前能进行良好的化学清洗，使锅炉金属表面能形成良好的保护膜；锅炉停运时，能采取防腐措施，防止锅炉发生停运腐蚀。另一方面，要及时掌握锅炉的结垢腐蚀状况，在结垢腐蚀尚未发展到危及锅炉安全生产前，便采取措施，消除或减少其影响，从而提高设备的安全经济性，延长其使用寿命。

要搞好化学监督工作，必须在厂长、总工程师领导下，协调统筹安排汽机、锅炉、电气、化学、燃料、热控等部门的关系。另外，还要做好基建阶段、安装期间、运行期间、检修期间和停备用期间的全过程管理才能真正地搞好化学监督工作。

285. 基建阶段锅炉化学监督包括哪些工作？

包括设备进入安装现场前后，设备安装以及水压后试验、化学清洗、机组启动前的吹洗、启动过程的水洗和水汽系统的化学处理。洗硅运行等各阶段的有关化学监督工作，基建阶段和投产启动

时的化学监督，涉及到基建安装、调试、生产部门的各个专业。所以在此过程中，主管部门必须对各部门和专业所分管的工作加强组织领导，共同做好化学监督工作。

锅炉整体水压试验用水质量要求如下。

炉前系统的试运和水压，要与冷态冲洗结合起来进行，可用澄清生水。在局部试运、水压、冷态预冲洗合格后，可用加 N_2H_4 的除盐水，N_2H_4 维持在 50mg/L 以上，并用氨水调 pH 值至 10 进行保养。如在不得已的情况下采用生水或软化水，N_2H_4 的浓度应增至 500mg/L 以上。

凝结水和给水加药系统应在锅炉热力系统冲水前完成安装任务。否则应设临时加药装置。

炉本体可用除盐水进行清洗和水压试验，有含奥氏体的过热器、再热器部件应用氯离子小于 0.2mg/L 的除盐水进行水压试验。

286. 如何进行锅炉的洗硅运行？

如系统中 SiO_2 含量高还应增加洗硅运行。洗硅的过程中汽包炉应采用磷酸盐处理或添加其他中和剂，维持较高的炉水 pH 值，以减少蒸汽中的 SiO_2。锅炉水中的 SiO_2 通过排污除去。凝结水的 SiO_2 通过凝结水处理装置除去。直流炉洗硅主要靠凝结水处理装置。没有凝结水处理装置的机组，将会过大地消耗化学除盐补给水，故需备有足够的除盐水。为保证洗硅顺利进行，在整机启动时要求给水质量（省煤器入口）达到硬度≤5μmol/L；pH 值为 8.5～9.2（有铜系统）或 9.0～9.5（无铜系统）；SiO_2 含量：直流炉≤30μg/L，汽包炉≤60μg/L；Fe 含量：直流炉≤50μg/L，汽包炉≤100μg/L；O_2 含量≤30μg/L；N_2H_4 含量为 50～100μg/L；洗硅中炉水 PO_4^{3-} 含量为 5～10mg/L；pH 值（25℃）为 9.0～10.0；含 Fe 量≤300μg/L；蒸汽 SiO_2 含量不大于 35μg/kg；炉水 SiO_2 按表 6-1 中的值控制。

当锅炉炉水含硅量降至能保证进一步升至更高一级压力的锅炉炉水达允许含硅量时，再进行升压。在开大排污时防止采用开底部排污，以避免造成水循环不良。

表 6-1　不同压力下炉水允许的 SiO_2 含量

汽包压力/(×0.098MPa)	60～79	80～89	90～99	100～109	110～139	140～170
炉水允许 SiO_2 含量/(μg/L)	≤8500	≤6300	≤4200	≤2600	≤1200	≤560

启动时，高、低加疏水 Fe 含量＞400μg/L 时应排放不予回收，当 Fe 含量为 300～400μg/L 时通过凝结水处理设备进行处理。

287. 运行阶段化学监督的项目有哪些（以 12.74～15.58MPa 为例)?

运行阶段化学监督项目见表 6-2（以 12.74～15.58MPa 为例)。

表 6-2　运行阶段化学监督项目

蒸汽/(μg/L)		Na	SiO_2	Fe	Cu	电导率/(μS/cm)	争取≤3μg/L			
	汽包炉	≤10	＜20	＜20	≤5	≤0.3				
	直流炉	≤10	＜20	＜10	≤5	≤0.3				
给水/(μg/L)			溶氧			pH 值	SiO_2	N_2H_4	硬度	
	汽包炉		＜7 μg/L	≤20	＜5	8.8～9.3（有铜系统）9.0～9.3（无铜系统）		10～20	≤2.0 μmol/L	
	直流炉	≤10		≤10			≤20			
凝结水			≤50 ≤40 ≤30						＜2.0 μmol/L	
经处理后		≤5			≤8	≤3	≤15	＜0.2	约 0	
炉　水		Cl^- 含量≤0.5mg/L，总含盐量≤2.0mg/L，SiO_2 含量＜0.2mg/L，pH 值 9～10，PO_4^{3-} 含量 2～10mg/L								

二级除盐出水：硬度约为 0，SiO_2 含量≤20μg/L；电导率≤0.3μS/cm；进入离子交换器的水浊度＜5FTU（固定床顺流再生），＜2FTU（逆流再生）；残余氯＜0.1mg/L；耗氧＜2mg/L。

288. 运行中水汽质量出现异常时，如何进行化学监督?

当水汽质量劣化时，应迅速检查取样是否有代表性；化验结果是否正确；并综合分析系统中水、汽质量的变化，确认判断无误

后，应立即向本厂领导汇报情况，提出建议。领导应责成有关部门采取措施，使水、汽质量在允许的时间内恢复到标准值。下列三级处理值的涵义为：

一级处理值——有因杂质造成腐蚀、结垢、积盐的可能性，应在 72h 内恢复至标准值；

二级处理值——肯定有因杂质造成腐蚀、结垢、积盐的可能性，应在 24h 内恢复至标准值；

三级处理值——正在进行快速结垢、积盐、腐蚀，如水质不好转，应在 4h 内停炉。

在异常处理的每一级中，如果在规定的时间内尚不能恢复正常，则应采用更高一级的处理方法。对于汽包锅炉，恢复标准的办法之一是降压运行。

① 凝结水（凝结水泵出口）水质异常时的处理值见表 6-3。

表 6-3 凝结水水质异常时的处理值

项目		标准值	处理值		
			一级	二级	三级
电导率(经氢离子交换后,25℃)/(μS/cm)	有混床	≤0.20	0.20～0.35	0.35～0.60	>0.60
	无混床	≤0.30	0.30～0.40	0.40～0.65	>0.65
硬度/(μmol/L)	有混床	约为 0	>2.0	—	—
	无混床	≤2.0	>2.0	>5.0	>20.0

注：用海水冷却的电厂，当凝结水中的含钠量大于 400μg/L 时，应紧急停机。

② 锅炉给水水质异常时的处理值见表 6-4。

表 6-4 锅炉给水水质异常的处理值

项目		标准值	处理值		
			一级	二级	三级
pH 值(25℃)	无铜系统	9.0～9.5	<9.0 或>9.5	—	—
	有铜系统	8.8～9.3	<8.8 或>9.3	—	—
电导率(经氢离子交换后,25℃)/(μS/cm)		≤0.30	0.30～0.40	0.40～0.65	>0.65
溶解氧含量/(μg/L)		≤7	>7	>20	—

③ 锅炉水质异常时的处理值见表 6-5。

表 6-5　锅炉炉水水质异常时的处理值

项　　目		标准值	处　理　值		
			一级	二级	三级
pH 值	磷酸盐处理	9.9 - 10.0	9.0～8.5	<8.0	<8.0
	挥发性处理	9.0～9.5	9.0～8.0	8.0～7.5	<7.5

当出现水质异常情况时，还应测炉水中氯离子含量、含钠量、电导率和碱度，以便查明原因，采取对策。

289. 锅炉大修期间应做哪些化学监督工作?

热力设备大修期间化学检查，是考核化学监督实际效果最直观的手段。因此，检查要仔细，对一些必要的部位要拍照片，并在大修后提出总结报告。

检修部门对热力设备大修的化学检查应积极主动配合。按规定要求进行割管检查，对汽包和汽机打开之后，先请化学人员检查后再进行检修。检修完毕，须经负责化学监督的人员验收。

(1) 对汽包检查

① 打开人孔，检查汽包壁，锅内装置、下降管、导汽管口等部位进行直观检查，并进行记录、照像。

② 测量腐蚀面积和深度。

③ 对汽包内沉积物的厚度进行测量，取样分析化学成分。

④ 对汽包内部的给水分配槽、蒸汽清洗装置、排污装置、汽水分离装置，分别进行检查。如有缺陷，寻找原因，并在大修中予以消除。

(2) 水冷壁管的检查

① 割取 2 根 1m 长的管子。

② 部位：若已发生爆管的爆破口附近，有变色、胀粗、鼓包的部位或明显减薄的部位。如无上述情况，应从热负荷最高或水循环不良的地方割取。

③ 割取下来的管子应做好标高、流向、向火侧、背火侧的

标志。

④ 在割管的中间取 50mm 做软垢、硬垢成分分析。

⑤ 在洗垢后检查腐蚀状况，记录腐蚀坑的形状、面积和深度，并由监视管计算出年沉积率。

⑥ 作好下联箱沉积物和腐蚀状况的记录。

(3) 对过热器、再热器检查

记录下弯头腐蚀状况、积水情况。

(4) 对省煤器检查

① 对低温省煤器入口管进行割管检查，并测定垢量、腐蚀坑的数量和深度。如腐蚀严重再割高温省煤器管进行检查。

② 对省煤器进口联箱的腐蚀和积渣状况进行检查。

(5) 评价并提出检查报告

对上述检查情况进行评价，并提出大修化学检查报告

在电力行业标准《火力发电厂水汽化学监督导则》（DL/T 561—1995）中，把省煤器、水冷壁、过热器管内腐蚀的评价分为三类：一类，基本没有腐蚀；二类，有轻微腐蚀，点蚀深度≤1mm；三类，有局部溃疡性腐蚀或点蚀深度＞1mm。水冷壁向火侧结垢速率的评价见表 6-6。

表 6-6 水冷壁向火侧结垢速率的评价①

类 别	一 类	二 类	三 类
结垢速率/(g/m^2)	＜40	40～80	＞80

① 此表用于 12.7MPa 及以上汽包炉和直流炉样管为上次大修安装的监视管。

290. 锅炉停用阶段应做哪些化学监督工作？

为保证热力设备安全经济运行，热力设备在停备用阶段，必须采取有效的防锈蚀措施，避免锅炉的锈蚀破坏。停炉期如不进行保护，空气中大量氧进入热力设备，造成氧腐蚀更为严重，大气中饱和氧含量为 26mg/L，而运行中为 7μg/L。

防蚀方法的选择应根据设备所处的状态、停用期限长短、防锈材料的供应及其质量状况、设备系统的严密程度、周围环

境温度、湿度和防锈蚀工艺要求等各方面的因素综合考虑。有干法和湿法保护。干法保护有热炉放水、余热烘干法、负压抽干法、热风干燥法、干风法、充氮保护和气相缓蚀剂法。湿法保护有氨水法、氨-联氨法、二甲基酮肟法、乙醛肟法、十八碳胺法、蒸汽压力法、给水压力法等。对于不同的方法，监督不同的控制指标。如相对湿度、氮气压力纯度、缓蚀剂含量、氨含量、联氨含量、二甲基酮肟、乙醛肟、十八碳胺等含量、蒸汽压力和溶解氧含量等。

291. 热力设备有哪些停用保护方法？其选择原则是什么？

在热力设备停备用期间发生腐蚀的原因是由于设备与空气接触，表面有湿分及氧气的存在。针对这种原因，目前国内外采用的保护主要有：

① 不让空气进入停用锅炉的水汽系统内；

② 使被保护停用锅炉水汽系统内金属内表面干燥，当相对湿度＜60%时，就可避免腐蚀，详见图 6-1；

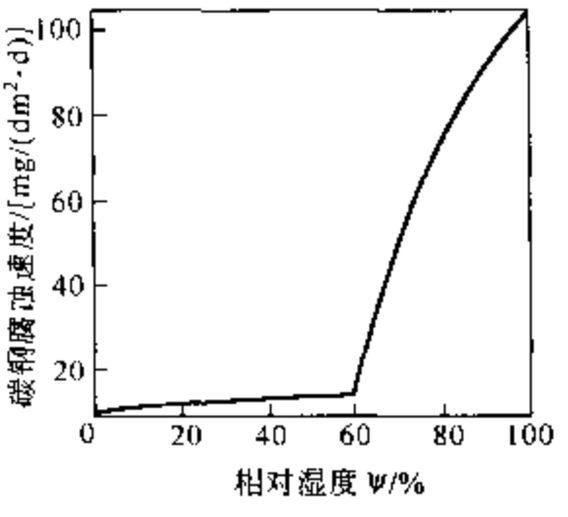


图 6-1 碳钢腐蚀速度与大气相对湿度之间的关系

③ 在金属表面上形成钝化膜或涂上保护膜；

④ 在停用设备内充满缓蚀性的或惰性的气相介质；

⑤ 在金属表面造成具有防腐作用的薄膜（钝化膜）；

⑥ 使金属表面浸泡在含有除氧剂或其他保护剂的水溶液中。

根据被保护设备状态分类有湿法及干法两大类。表 6-7 给出了热力设备的几种常用的停备用保护方法以及应用条件、控制和检测项目等。

热力设备的停备用保护方法的选用原则，应根据设备特点、停备用性质和时间长短，以及经济性等综合因素来考虑，详见表 6-7。

表 6-7　热力设备停备用保护方法

保护方法		适用设备	设备状态	监督项目	控制标准	检测方法	工艺要求	保护时间	备　注
干法	热炉放水余热烘干法	锅炉	临时检修、小修	相对湿度	—	—	炉膛有足够余热，系统严密，放水空气阀无缺陷	一周以内	应无积水
	负压余热烘干法	锅炉	大小修	相对湿度	-		炉膛有足够余热，配备有抽气系统，系统严密	一周到一季度	应无积水
	邻炉热风干燥法	锅炉	冷备用大小修	相对湿度	—	--	邻炉有富余热风，有热风通道、并能连续供给	一周至一月	应无积水
	干燥剂去湿法	锅炉汽机	冷备用封存	空气相对湿度(ϕ)	$\phi<50\%$ 或 $\phi<30\%$	湿度计	设备内开始 ϕ 为 70% ~ 80%，系统严密	-季度以上	应无积水
	干燥空气法	锅炉汽机及其他热力设备	冷备用封存，大小修	空气相对湿度	$\phi<50\%$ 或 $\phi<30\%$	湿度计	有专门空气供给系统	三天至-季度以上任何期限	应无积水
	充氮法	锅炉及其他可密封设备	冷备用	氮气纯度压力	见 SD-223—87	压力及色谱法	有充氮系统，系统严密	一周以及以上	—
	热风干燥法	锅炉汽机	冷备用	相对湿度、温度	$\phi<50\%$ 或 $\phi<30\%$	湿度计	备有热风系统，热风能连续供给	一月以内	应无积水

续表

保护方法		适用设备	设备状态	监督项目	控制标准	检测方法	工艺要求	保护时间	备注
干法	气相缓蚀剂法	锅炉及其他可封密设备	冷备用封存	缓蚀剂浓度	见SD-223—87	见有关标准	有热风气化系统，设备严密	一季度以内	应无积水
湿法	氨水法	锅炉及给水系统	冷备用封存	NH_3浓度、pH值	见SD-223—87	见有关标准	有配加药系统，系统严密	一月之内	—
	氨-联氨法	锅炉及给水系统	冷备用封存	NH_3，N_2H_4浓度，pH值	见SD-223—87	见有关标准	有配加药系统，系统设备严密	一季度之内或以上	—
	蒸汽压力法	锅炉	热备用	压力、温度	—	—	锅炉需保持一定压力	一周之内	—
	给水压力法	锅炉	冷、热备用	压力、温度	—	—	锅炉需保持一定压力，水中溶解氧符合标准	一周之内	—
	乙醛肟	锅炉	冷备用	乙醛肟浓度					
	丙酮肟	锅炉	冷备用	丙酮肟浓度					

湿法保护仅对备用及不检修的锅炉本体、给水系统适用，其中短期停（备）用采用给水压力、蒸汽压力法和含氮的唑类化合物(WHEC-11)。长期则采用氨-联氨、氨法，但这种方法对检修设备、密封不好的设备、与蒸汽接触的设备，如过热器、再热器、汽机不适用。

在干法保护中，目前通常采用的方法是先负压抽干和余热烘干法、充氮法、气相缓蚀剂法，均要求设备密封。干燥剂去湿法对整个系统保护亦要求密封，并要求当大气相对湿度较低，使用时还须定期更换。热风干燥法和其他热烘干法中，由于高温空气饱和含湿量高，热空气绝对含湿量大，即使高温时空气相对湿度低，但当温度降低时，则相对湿度增大，并且会发生结露现象。因此，在应用时，即使在热风入口处烘干，出口低温处可能结露，设备仍有可能发生腐蚀，不能保证效果。

干燥空气除湿法，是用冷干燥空气去掉设备内的湿分，使其相对湿度小于60%的一种新方法。该法防腐蚀的基本原理，是大气腐蚀速度与相对湿度之间有一个依赖关系（见图6-1）。当相对湿度低于60%时，大气腐蚀速度大大降低。该法的明显优点是，用除湿设备将大气的绝对含湿量降低，从而降低相对湿度，产生室温相对湿度很低的干燥空气，该法在保护时不会存在温度低时发生的结露现象。用此种方法干燥空气，通过送风机送入热力设备内部，把热力设备内部的水分和湿分带出，当不断通入时就可保证热力设备内部相对湿度降低的状态，从而有效、经济、方便地保护了热力设备免受停用腐蚀。该法的方便之处在于设备不需要密封，检修亦适用。原西德在20世纪70年代初开始使用该法保护汽机及锅炉，并已取得了良好的效果。到目前为止，德国已有80%左右的大机组采用，在前苏联、日本80年代亦开始成功地应用此法。近年来为了解决启停频繁的调峰机组、检修机组、长期备用机组的保养方法，国家电力公司热工研究院消化吸收国外先进技术，完成了重点科技攻关项目“火力发电厂停备用机组的干燥空气保养技术的研究”，并先后成功地应用于秦山核电站二回路系统、沙角发电C厂

660MW 汽机再热器系统，以及长期封存的霸桥 50MW 机组，都取得了良好的效果。

292. 锅炉设备停用保护的原理是什么？

常用的保护措施分干法保护和湿法保护两大类。

(1) 干法保护

① 烘干法在停炉过程中，当炉水的温度降至 100～120℃时，进行热炉放水，一方面利用炉内的余热将水汽系统内壁上附着的水膜烘干，另一方面用抽真空的办法将系统内部的水蒸气抽出。也有在停炉前在炉水中加入高浓度除氧剂，使金属表面形成一层钝化膜后再热炉放水。这些方法多用于短期保护或停炉检修。

② 干燥剂法在停炉时，利用烘干法将炉内水汽系统烘干、抽真空后，在炉内放入干燥剂，使金属表面干燥，防止腐蚀。常用的干燥剂有无水氯化钙 、生石灰、硅胶等。干燥剂置于盘中，放入汽鼓、泥鼓、联箱中，应立即关闭人孔、手孔及汽水阀门，并防止干燥剂落入设备内，污染设备及水质。放入干燥剂后，应定期检查干燥剂是否失效，若失效，则应进行更换。此法适合于较长时间停用的中、小型锅炉。

③ 充氮法将炉水放空烘干后，向水汽系统内充入氮气，并保持一定的正压 0.03～0.05MPa，以防空气漏入。这是利用氮气不活泼、无腐蚀性的特点来进行保护的。

④ 涂料法对小型锅炉，在停用期间可在水汽系统内壁上涂上一层均匀的防腐涂料，以防止锅炉的停用腐蚀。

⑤ 气相缓蚀剂保护，具有高效、长效、使用简便和不受设备几何结构限制等特点，已发展成为防止金属大气腐蚀的方法之一。利用气相缓蚀剂对锅炉进行停用保护，不仅缓蚀效率高，适应性强，而且简单可靠。

常用的气相缓蚀剂如碳酸环己胺具有较好的气相吸附性，无毒、不需做特殊处理，耗药量少。但使用时应注意有稳定的气源；采用余热放水时，尽可能使之干燥；被保护的锅炉应与其他的锅炉隔开等。

(2) 湿法保护（满水法）

① 保持给水压力法（正压保护） 在锅炉内充满除氧合格的给水，并用给水泵顶压，使炉水压力维持在 0.5～1.0MPa 以上。在保持期间，应定时分析水中溶解氧的含量，如溶解氧不合格，可换水或点火驱氧。此法适用于高参数锅炉的短期停用。

② 联氨法 将氨与联氨配制的保护性水溶液充满炉内水汽系统，并使保护液的 pH 值在 10.0 以上，联氨过剩量在 200mg/L 以上。在保护期间，应定时分析水汽系统各取样点的 pH 值和联氨浓度。在锅炉启动时，应先将保护液排空并冲洗到水质合格为止。此法适用于较长时间停用的高参数锅炉或备用锅炉。

③ 碱液法 将炉内充满 pH 值达 10.0 以上的水，使金属表面上形成一层耐蚀性的保护膜。所用的碱性药剂有 NaOH、Na_3PO_4 或二者的混合物。此法适用于中、低压锅炉。

④ 亚硫酸钠法 将亚硫酸钠通过给水加药系统加入锅炉水汽系统中，并保持炉内水汽系统中亚硫酸根的过剩量为 5～10mg/L。

⑤ 保持蒸汽压力法 在锅炉停用后，利用间断升压的方法，保持炉内有一定的蒸汽压力，以防止外界空气进入炉内。该法可用于短期保护的中、低压锅炉。

⑥ 氨液法 用浓度为 800～1000mg/L 的氨溶液充满锅炉，此法适用于长期停用保护锅炉。

⑦ 磷酸三钠和亚硝酸钠混合液法 用 0.1%～1.0% 的 $NaNO_2$ 和 0.1%～1.0% 的 Na_3PO_4 混合液充满锅炉，在金属内表面形成钝化膜，从而达到防腐的目的。

⑧ 二甲基酮肟（DMKO）法 用除氧剂二甲基酮肟（也称丙酮肟）配成 200～300mg/L 的溶液（50mg/L 以上即有明显的保护作用），用氨水调节 pH 值在 10.6 以上，将其充满锅炉。它的作用，一是除氧，二是形成保护膜，从而达到防腐的目的。其化学反应如下：

$$2(CH_3)_2CNOH + 6Fe_2O_3 \longrightarrow 2(CH_3)_2CO + 4Fe_3O_4 + N_2O + H_2O$$

此法可用于高参数锅炉的长期停用保护。

由于 DMKO 对 H_{Sn} 70-1 黄铜有一定的腐蚀作用，因此，应尽可能避免保护液与铜或铜合金制品接触。

⑨ 乙醛肟保护法　用除氧剂乙醛肟配制成 800mg/L 的溶液，并用氨水将此溶液 pH 值调到 10.5 以上，然后注入热力设备中，可保护设备半年以上。

防腐原理：首先去除水中的溶解氧，然后再对金属表面钝化，形成磁性氧化铁保护膜，起到保护金属的作用。其防腐过程中发生的化学反应为：

$$4CH_3CHNOH + 5O_2 \longrightarrow 4CH_3CHO + 4NO_2 + 2H_2O$$

$$2CH_3CHNOH + 3Fe_2O_3 \rightarrow 2CH_3CHO + 2Fe_3O_4 + N_2 + H_2O$$

⑩ 正十八胺法　其作用原理是：正十八胺的醋酸盐在中性及酸性水溶液中属于阴极性缓蚀剂。它们在碱性沸水中的挥发速度较快，其分子能随沸水汽化而进入蒸汽，与含有正十八胺蒸汽相接触的钢材都能在其表面形成一层憎水膜，使金属不被水浸湿。通过实验表明，十八胺保护剂对整个锅炉系统都具有较好的保护作用，样品在气相中的成膜效果优于液相，液相温度在 220℃ 左右成膜效果最佳，并且成膜效果随正十八胺浓度的增加而上升，但当正十八胺浓度超过 25mg/L 时，成膜效果反而下降。药品对汽轮机叶片不会产生腐蚀。并且，锅炉启动后，水汽系统含铁量大大降低。其缺点是十八胺具有不愉快的胺味，并溶解于水的能力较差，现场应用时必须配备专用的加药设备。

⑪ 含氮的唑类化合物（WHEC-11 型）法　WHEC-11 型是一种以含氮的唑类化合物为主的溶垢缓蚀成膜剂，在一定工况下，短时间（3h 以上）可在金属表面生成一层致密完整的蓝色保护膜，并对老垢具有松动、逐步溶解作用，是一种应用范围较广的锅炉停用保护缓蚀剂。WHEC-11 型缓蚀溶垢成膜剂使用的工艺条件为：20～40mg/L，温度 260℃ 左右，pH 值为 9.1～9.3。

附　录

1. 我国锅炉的水汽质量标准

(1) 火力发电机组及蒸汽动力设备水汽质量（GB/T 12145—1999）

① 范围

本标准规定了火力发电机组和蒸汽动力设备在正常运行和停、备用机组启动时的水汽质量标准；

适用于锅炉出口压力为 3.8～25.0MPa（表大气压）的火力发电机组及蒸汽动力设备。

② 蒸汽质量标准

自然循环、强制循环汽包炉或直流炉的饱和蒸汽和过热蒸汽质量应符合表 1 的规定。

表 1　蒸汽质量标准

炉型		汽包炉			直流炉			
压力/MPa		3.8～5.8	5.9～18.3		5.9～18.3		18.4～25	
类别		标准值	标准值	期望值	标准值	期望值	标准值	期望值
钠含量/(μg/kg)	磷酸盐处理	≤15	≤10	—	≤10	≤5	<5	<3
	挥发性处理		≤10	≤5				
电导率(氢离子交换后，25℃)/(μS/cm)	磷酸盐处理	—	≤0.30		—	—	—	—
	挥发性处理				≤0.30	≤0.30	≤0.30	≤0.30
	中性水处理及联合水处理	—	—		≤0.20	≤0.15	<0.20	<0.15
二氧化硅含量/(μg/kg)		≤20	≤20		≤20		<15	<10

为了防止汽轮机内部积结金属氧化物，蒸汽中铁和铜的含量应符合表 2 的规定。

表 2　蒸汽质量标准

炉型 / 压力 / MPa / 类别 / 项目	汽包炉				直流炉			
	3.8～15.6		15.7～18.3		15.7～18.3		18.4～25	
	标准值	期望值	标准值	期望值	标准值	期望值	标准值	期望值
铁含量/(μg/kg)	≤20	—	≤20	—	≤10	—	≤10	—
铜含量/(μg/kg)	≤5	—	≤5	≤3	≤5	≤3	≤5	≤2

③ 锅炉给水质量标准

a. 给水的硬度、溶解氧、铁、铜、钠、二氧化硅的含量和电导率（氢离子交换后）应符合表 3 的规定。

表 3　锅炉给水质量标准

炉型	锅炉过热蒸汽压力/MPa	电导率(氢离子交换后，25℃)/(μS/cm)		硬度	溶解氧	铁	铜		钠		二氧化硅	
				μmol/L	μg/L							
		标准值	期望值		标准值	标准值	标准值	期望值	标准值	期望值	标准值	期望值
汽包炉	3.8～5.8	—	—	≤2.0	≤15	≤50	≤10	—	—	—	应保证蒸汽二氧化硅符合标准	
	5.9～12.6	—	—	≤2.0	≤7	≤30	≤5	—	—	—		
	12.7～15.6	≤0.30	—	≤1.0	≤7	≤20	≤5	—	—	—		
	15.7～18.3	≤0.30	≤0.20	约为 0	≤7	≤20	≤5	—	—	—		
直流炉	5.9～18.3	≤0.30	≤0.20	约为 0	≤7	≤10	≤5	≤3	≤10	≤5	≤20	—
	18.4～25	≤0.20	≤0.15	约为 0	≤7	≤10	≤5	≤3	≤5	—	≤15	≤10

液态排渣炉和原设计为燃油的锅炉，其给水的硬度和铁、铜的含量，应符合比其压力高一级锅炉的规定。

b. 给水的联氨、油的含量和 pH 值应符合表 4 的规定。

表 4　给水的联氨、油含量和 pH 值标准

炉　型	锅炉过热蒸汽压力/MPa	pH 值(25℃)	联氨含量/(μg/L)	油含量/(mg/L)
汽包炉	3.8～5.8	8.8～9.2	—	<1.0
	5.9～12.6	8.8～9.3(有铜系统)或9.0～9.5(无铜系统)	10～50 或 10～30(挥发性处理)	≤0.3
	12.7～15.6			
	15.7～18.3			
直流炉	5.9～18.3	8.8～9.3(有铜系统)或9.0～9.5(无铜系统)	10～50 或 10～30(挥发性处理)	≤0.3
	18.4～25.0		20～50	<0.1

注：1. 压力在 3.8～5.8MPa 的机组，加热器为钢管，其给水 pH 值可控制在 8.8～9.5。

2. 用石灰-钠离子交换水为补给水的锅炉，应改为控制汽轮机凝结水的 pH 值，最大不超过 9.0。

3. 对大于 12.7MPa 的锅炉，其给水的总碳酸盐（以二氧化碳计算）应小于或等于 1mg/L。

c. 直流炉加氧处理给水溶解氧的含量、pH 值和电导率应符合表 5 的规定。

表 5　给水溶解氧含量、pH 值和电导率标准

处理方式	pH 值(25℃)	电导率(经氢离子交换后,25℃)/(μS/cm)		溶解氧含量/(μg/L)	油含量/(mg/L)
		标准值	期望值		
中性处理	7.0～8.0(无铜系统)	≤0.20	≤0.15	50～250	约为 0
联合处理	8.5～9.0(有铜系统)	≤0.20	≤0.15	30～200	约为 0
	8.0～9.0(无铜系统)				

④ 汽轮机凝结水质量标准

a. 凝结水的硬度、钠和溶解氧的含量和电导率应符合表 6 的规定。

表 6　凝结水的硬度、钠和溶解氧的含量和电导率标准[①]

锅炉过热蒸汽压力/MPa	硬　度/(μmol/L)	钠含量/(μg/L)	溶解氧含量/(μg/L)	电导率(经氢离子交换后,25℃)/(μS/cm)		二氧化硅含量/(μg/L)
				标准值	期望值	
3.8～5.8	≤2.0	—	≤50	—		应保证炉水中二氧化硅含量符合标准
5.9～12.6	≤1.0	—	≤50			
12.7～15.6	≤1.0	—	≤40	≤0.30	<0.20	
15.7～18.3	约为 0	≤5[③]	≤30[②]			
18.4～25.0	约为 0	≤5[③]	<20[②]	<0.20	<0.15	

① 对于用海水、苦咸水及含盐量大而硬度小的水作为汽机凝汽器的冷却水时，还应监督凝结水的钠含量等。

② 采用中性处理时，溶解氧应控制在 50～250μg/L；电导率应小于 0.20μS/cm。

③ 凝结水有混床处理的钠可放宽至 10μg/L。

b. 凝结水经氢型混床处理后硬度、二氧化硅、钠、铁、铜的含量和电导率应符合表 7 的规定。

表 7　凝结水经氢型混床处理后的硬度、二氧化硅、钠、铁、铜的含量和电导率标准

硬　度/(μmol/L)	电导率(经氢离子交换后,25℃)/(μS/cm)		二氧化硅	钠	铁	铜
	标准值	正常运行值	μg/L			
约为 0	≤0.20	≤0.15	≤15	≤5[①]	≤8	≤3

① 凝结水混床处理后的含钠量应能满足炉水处理的要求。

⑤ 锅炉炉水质量标准

a. 汽包炉炉水的含盐量、氯离子和二氧化硅含量，根据制造厂的规范并通过水汽品质专门试验确定，可参考表 8 的规定控制。

b. 汽包炉进行磷酸盐——pH 值协调控制时，其炉水的 Na^+ 与 PO_4^{3-} 的摩尔比值，应维持在 2.3～2.8。若炉水的 Na^+ 与 PO_4^{3-} 的摩尔比低于 2.3 或高于 2.8 时，可加中和剂进行调节。

⑥ 补给水质量标准

补给水的质量，以不影响给水质量为标准。

表 8　汽包炉炉水含盐量、氯离子和二氧化硅含量标准

锅炉过热蒸汽压力/MPa	处理方式	总含盐量[①]	二氧化硅[①]	氯离子[①]	磷酸根含量/(mg/L)			pH 值[①](25℃)	电导率(25℃)/(μS/cm)
		mg/L			单段蒸发	分段蒸发			
						净段	盐段		
3.8~5.8	磷酸盐处理	—	—	—	5~15	5~12	≤75	9.0~11.0	—
5.9~12.6		≤100	≤2.00[②]	—	2~10	2~10	≤50	9.0~10.5	<150
12.7~15.8		≤50	≤0.45[②]	≤4	2~8	2~8	≤40	9.0~10.0	<60
15.7~18.3	磷酸盐处理	≤20	≤0.25	≤1	0.5~3	—	—	9.0~10.0	<50
	挥发性处理	≤2.0	≤0.20	≤0.5	—	--	—	9.0~9.5	<20

① 均指单段蒸发炉水，总含盐量为参考指标。

② 汽包内有洗汽装置时，其控制指标可适当放宽。

a. 澄清器出水质量标准　澄清器（池）出水水质应满足下一级处理对水质的要求；澄清器（池）出水浊度正常情况下小于5FTU，短时间小于10FTU。

b. 进入离子交换器的水，应注意水中浊度、有机物和残余氯的含量。按下列数值控制：浊度<5FTU（固定床顺流再生）；浊度<2FTU（固定床对流再生）；残余氯<0.1mg/L；化学耗氧量<2mg/L（$KMnO_4$ 30min 水浴煮沸法）。

c. 离子交换器出水标准，一般可按表 9 控制。

表 9　补给水质量标准

种　　类	硬度/(μmol/L)	二氧化硅含量/(μg/L)	电导率(25℃)/(μS/cm)		碱度/(mmol/L)
			标准值	期望值	
一级化学除盐系统出水	约为 0	≤100	≤5[②]	—	—
一级化学除盐—混床系统出水[②]	约为 0	≤20	≤0.30[①]	≤0.20[①]	—
石灰、二级钠离子交换系统出水	≤5.0	--	—	—	0.8~1.2
氢-钠离子交换系统出水	≤5.0	—	—	—	0.3~0.5
二级钠离子交换系统出水	≤5.0	—	—	—	—

① 离子交换器出水质量应能满足炉水处理的要求。

② 对于用一级化学除盐系统加混床出水的一级盐水的电导率可放宽至 10μS/cm。

d. 蒸发器和蒸汽发生器中的水、汽质量，应符合下列规定。

(a) 二次蒸汽　钠含量≤500μg/kg；二氧化硅含量≤100μg/kg；游离二氧化碳含量：以不影响锅炉给水质量为标准。

(b) 蒸发器和蒸汽发生器的给水　硬度≤20μmol/L；溶解氧(经除氧后)≤50μg/L。

(c) 蒸发器内的水　蒸发器和蒸汽发生器内水的质量，应根据水汽品质试验确定；磷酸根含量应为 5～20mg/L，对于采用锅炉排污水作为补充水的蒸发器，磷酸根含量不受此限制。

⑦ 减温水质量标准

锅炉蒸汽采用混合减温时，其减温水质量，应保证减温后蒸汽中的钠、二氧化硅和金属氧化物的含量符合蒸汽质量标准表 1 和表 2 的规定。

⑧ 疏水和生产回水质量标准

疏水和生产回水质量以不影响给水质量为前提，按表 10 控制。

表 10　疏水和生产回水质量标准

名　称	硬度/(μmol/L)		铁含量/(μg/L)	油含量/(mg/L)
	标准值	期望值		
疏水	≤5.0	≤2.5	≤50	—
生产回水	≤5.0	≤2.5	≤100	≤1(经处理后)

生产回水还应根据回水的性质，增加必要的化验项目。

⑨ 热网补充水质量标准

热网补充水质量按表 11 控制。

表 11　热网补充水质量标准

溶氧含量/(μg/L)	总硬度/(μmol/L)	悬浮物含量/(mg/L)
<100	<700	<5

⑩ 水内冷发电机的冷却水质量标准

a. 双水内冷和转子独立循环的冷却水质量，应符合表 12 的规定。

表 12　双水内冷和转子独立循环的冷却水质量标准

电导率(25℃)/(μS/cm)	铜含量/(μg/L)	pH 值(25℃)
≤5	≤40	>6.8

b. 冷却水的硬度按汽轮发电机的功率规定为：200MW 以下不大于 10μmol/L；200MW 及以上不大于 2μmol/L。

c. 汽轮发电机定子绕组采用独立密闭循环水系统时，其冷却水的电导率应小于 2.0μS/cm。

⑪ 停、备用机组启动时的水、汽质量标准

a. 锅炉启动后，并汽或汽轮机冲转前的蒸汽质量，可参照表 13 的规定控制，且在 8h 内应达到正常运行的标准值。

表 13　汽轮机冲转前的蒸汽质量标准

炉 型	锅炉过热蒸汽压力/MPa	电导率(氢离子交换后，25℃)/(μS/cm)	二氧化硅	铁	铜	钠
			μg/kg			
汽包炉	3.8～5.8	≤3.00	≤80	—	—	≤50
	5.9～18.3	≤1.00	≤60	≤50	≤15	≤20
直流炉	—	—	≤30	≤50	≤15	≤20

b. 锅炉启动时，给水质量应符合表 14 的规定，且在 8h 内达到正常运行时的标准值。

c. 机组启动时，凝结水质量可按表 15 的规定开始回收。

d. 机组启动时，应严格监督疏水质量。当高、低压加热器的疏水含铁量不大于 400μg/L 时，可回收。

⑫ 水汽质量劣化时的处理

当水汽质量劣化时，应迅速检查取样是否有代表性；化验结果

表 14　锅炉启动时给水质量标准

炉型	锅炉过热蒸汽压力/MPa	硬度/(μmol/L)	铁	溶氧	二氧化硅
			μg/L		
汽包炉	3.8～5.8	≤10.0	≤150	≤50	—
	5.9～12.6	≤5.0	≤100	≤40	—
	12.7～18.3	≤5.0	≤75	≤30	≤80
直流炉	—	约为 0	≤50	≤30	≤30

表 15　机组启动时，凝结水回收标准

外　状	硬度/(μmol/L)	铁	二氧化硅	铜
		μg/L		
无色透明	≤10.0	≤80	≤80	≤30

注：对于滨海电厂还应控制含钠量不大于 80μg/L。

是否正确；并综合分析系统中水、汽质量的变化，确认判断无误后，应立即向本厂领导汇报情况，提出建议。领导应责成有关部门采取措施，使水、汽质量在允许的时间内恢复到标准值。下列三级处理值的涵义为：

一级处理值——有因杂质造成腐蚀、结垢、积盐的可能性，应在 72h 内恢复至标准值；

二级处理值——肯定有因杂质造成腐蚀、结垢、积盐的可能性，应在 24h 内恢复至标准值；

三级处理值——正在进行快速结垢、积盐、腐蚀，如水质不好转，应在 4h 内停炉。

在异常处理的每一级中，如果在规定的时间内尚不能恢复正常，则应采用更高一级的处理方法。对于汽包锅炉，恢复标准值的办法之一是降压运行。

a. 凝结水（凝结水泵出口）水质异常时的处理值见表 16 规定。

b. 锅炉给水水质异常时的处理值，见表 17 规定。

c. 锅炉水水质异常时的处理值，见表 18 规定。

当出现水质异常情况时，还应测定炉水中氯离子含量、含钠量、电导率和碱度，以便查明原因，采取对策。

表 16　凝结水水质异常①时的处理值

项目		标准值	处理值		
			一级	二级	三级
电导率(经氢离子交换后，25℃)/(μS/cm)	有混床	≤0.20	0.20～0.35	0.35～0.60	>0.60
	无混床	≤0.30	0.30～0.40	0.40～0.65	>0.65
硬度/(μmol/L)	有混床	约为 0	>2.0	—	—
	无混床	≤2.0	>2.0	>5.0	>20.0

① 用海水冷却的电厂，当凝结水中的含钠量大于 400μg/L 时，应紧急停机。

表 17　锅炉给水水质异常的处理值

项目		标准值	处理值		
			一级	二级	三级
pH 值(25℃)	无铜系统	9.0～9.5	<9.0 或>9.5	—	—
	有铜系统	8.8～9.3	<8.8 或>9.3	—	—
电导率(经氢离子交换后，25℃)/(μS/cm)		≤0.30	0.30～0.40	0.40～0.65	>0.65
溶解氧含量/(μg/L)		≤7	>7	>20	—

表 18　锅炉炉水水质异常时的处理值

项目		标准值	处理值		
			一级	二级	三级
pH 值	磷酸盐处理	9.0～10.0	9.0～8.5	8.5～8.0	<8.0
	挥发性处理	9.0～9.5	9.0～8.0	8.0～7.5	<7.5

(2) 中国几台引进机组工程的水汽质量标准

电厂机组容量/MW		利港 350	宝钢 350	福州 350	沙角 C 660	石洞口二厂 600（直流炉）	北仑港 2 号机（报警值）	鄂景电厂 500 直流炉	元宝山 600	平圩 600	大港 320	元宝山 300	姚孟 300	神头 500	陡河 250
蒸汽	全固形物含量/(mg/kg)	≤0.01													
	导电率/(μS/cm)		≤0.3	≤0.3		≤0.2	>0.5	≤0.3	≤0.2	≤1					
	SiO_2 含量/(μg/kg)	≤20	≤20	≤20		≤20	>15	≤15	≤20	≤60				20	
	Na 含量/(μg/kg)					≤10	>10	≤5		≤20				10	
	Fe 含量/(μg/kg)					≤20				≤50					
	Cu 含量/(μg/kg)					≤1				≤15					
给水	全固形物含量/(mg/kg)	≤0.05				≤0.035		硬度≤0.2		硬度≤5	硬度约为 0				硬度 0
	导电率/(μS/cm)		≤0.3	≤0.3		≤0.2	>0.5	≤0.3	≤0.2			≤0.2	<0.5	0.3	≤0.3
	溶解氧含量/(μg/L)	≤5	≤7	≤7	≤10	≤10	>7		<5	≤30	≤50	<10		10	<7
	N_2H_4 含量/(μg/L)	200～500	10		10～20	>10	>30	20～60			10～20	>10			10～30

续表

电厂机组容量/MW		利港 350	宝钢 350	福州 350	沙角 C 660	石洞口二厂 600（直流炉）	北仑港 2 号机（报警值）	蓟景电厂 500 直流炉	元宝山 600	平圩 600	大港 320	元宝山 300	姚孟 300	神头 500	陡河 250
给水	Fe 含量/(μg/L)	≤10	≤10	≤20	≤20	≤20		≤10	<20	≤75	≤10	<20	50	20	≤20
	Cu 含量/(μg/L)	≤2	≤5	≤5	≤5	≤3		≤5/≤10	<3		≤5	<3	<20	5	≤5
	SiO_2 含量/(μg/L)	≤15	≤20		≤20	≤20		≤15	<20		≤20	≤20	<30	20	
	Cl 含量/(μg/L)		≤100												
	pH 值	9.5	9.0~9.5	9.2~9.5①	9.1~9.3	>9	>9.2	9.1±0.1	9.1~9.3		8.8±9.1	9.1~9.2	9~9.4	8.8~9.5	9.2~9.4
	Na 含量/(μg/L)			8.8~9.2				≤5							
炉水	全固形物含量/(mg/L)	≤25		≤2			NT >0.12				<50 2				<20
	导电率/(μS/cm)		≤20												
	碱度/(mg/L)	≤5					>1		Fe< 0.05						
	Cl 含量/(mg/L)	≤4	1.0②~0.5③												
	SiO_2 含量/(mg/L)	≤0.1	0.3②~0.2③	<0.2					<0.05		0.28 0.18				<0.3
	PO_4^{3-} 含量/(mg/L)		0.3②~3.0				<10				3~5 0				1~3
	浊度		10												

续表

电厂机组容量/MW		利港 350	宝钢 350	福州 350	沙角 C 660	石洞口二厂 600（直流炉）	北仑港 2 号机（报警值）	蓟景电厂 500 直流炉	元宝山 600	平圩 600	大港 320	元宝山 300	姚孟 300	神头 500	陡河 250
炉水	pH 值	10	9.0[①]～9.5 8.8[②]～9.5	9.2～9.5[②] 8.8～9.2			<8				9.5～9.7 8.8～9.2				
水汽质量标准提供单位		西班牙 Foster wheeler 公司	日本三菱重工株式会社产品		GEC-Alsthe 公司	Sulzer	GEC-Alsthom 公司	俄罗斯	法国		意大利	法国	比利时	捷克	日本

① 热力系统为无铜系统；

② 炉水用磷酸盐处理；

③ 炉水用全挥发性处理。

(3) 中国超临界机组运行情况汇总表

电厂机组容量(MW)		营口电厂		盘山电厂 2×500MW		华能南京 350MW		石洞口二厂 600MW					日本超临界直流炉	1997 年新制定的标准	
		暂行标准	运行值	制造厂标准	暂行标准	制造厂标准	运行值	制造厂标准	厂标	运行值		启动阶段		标准值	正常运行值
蒸汽										FVT 0	CWT 50～150				

续表

电厂机组容量(MW)		营口电厂		盘山电厂 2×500MW		华能南京 350MW		石洞口二厂 600MW				日本超临界直流炉	1997年新制定的标准	
		暂行标准	运行值	制造厂标准	暂行标准	制造厂标准	运行值	制造厂标准	厂标	运行值	启动阶段		标准值	正常运行值
蒸汽	导电率(氢导)/(μS/cm)	<0.30		≤0.30	<0.20	<0.30	0.19	≤0.20	<0.20	0.08 0.06			<0.20	<0.15
	SiO_2 含量/(μg/kg)	<15	11.3~5.56	≤15	<15	≤15	12.75	≤20	<10	<3 <2	6.2		≤15	<10
	Na 含量/(μg/kg)	<10	2.4~3.05	≤5	<3	≤5	2.84	≤10	<3	<2 <1	2.5		≤5	<3
	Fe 含量/(μg/kg)	<10				≤10	11.1	≤20		<4 <2	5.05		≤10	
	Cu 含量/(μg/kg)	<5				≤5	1.7	≤1					≤5	<3
给水	全固形物含量/(mg/L)			硬度≤0.2 μmol/L		硬度<0.2 μmol/L		≤0.035						
	导电率(氢导)/(μS/cm)	<0.30		≤0.30	<0.20	<0.30	0.23	≤0.20	<0.20	0.08 0.07		<0.25	<0.2	<0.15
	溶解氧含量/(μg/L)	<10	5~8.27		<7	加氧处理 100~400 <10		≤10	<5	<7	50~150 7	<7	<7	
	N_2H_4 含量/(μg/L)	20~60	57.8~58.9	20~60	20~60	20~60		>10	20~50				20~50	

续表

电厂机组		营口电厂		盘山电厂 2×500MW		华能南京 350MW		石洞口二厂 600MW					日本超临界直流炉	1997年新制定的标准	
容量(MW)		暂行标准	运行值	制造厂标准	暂行标准	制造厂标准	运行值	制造厂标准	厂标	运行值		启动阶段		标准值	正常运行值
给水	Fe 含量 /(μg/L)	<10	6.38~5.9	≤10	<10	<10	12.5	≤20	<20	<5	<2	6.99	5	≤10	
	Cu 含量 /(μg/L)	<5		≤5/≤10	<5	<5	1.22	≤3	<3				2	<5	<3
	SiO_2 含量 /(μg/L)	<15	11.5~5.8	≤15	<15	<15	11	≤20	<20	<3	<2	10.06	20	≤15	<10
	Cl 含量 /(μg/L)				<5				<5					<5	
	油含量 /(μg/L)				<100										
	pH 值	9.0~9.2	9.16~9.14	9.1±0.1	9.0~9.1	9.1±0.1	9.53	>9	9.4~9.0			9.45	9.3~9.6	9.1±0.1 9.5±0.1	有铜系统 无铜系统
	Na 含量 /(μg/kg)	<10	2.82~3.89	≤5	<5	<5	3.40		<10	<2	<1	2.4		<5	
	SO_4^{2-} 含量 /(μg/kg)				<5	<5			浊度<0.5			0.08			
水汽质量标准提供单位		营口电厂 1997 年 4 月 1 号 2 号机组运行统计表		华北电力试验院		电力部热工研究院		Sulzer 和中国电力(1994.No2,No3)				中国电力(1994.No3)	摘自《火力原子发电》Vol.43,No.10		

(4) 我国低压锅炉的水质标准 (GB 1576—1979)

① 立式水管锅炉、立式火管锅炉、卧式内燃锅炉等燃煤锅炉

参量 \ 水运行方式	给水		炉水	
	锅内加药处理	炉外化学处理	锅内加药处理	炉外化学处理
悬浮物含量/(mg/L)	≤20	≤5		
总硬度/(mmol/L)	≤1.75[2]	≤0.02		
总碱度/(mmol/L)			8～20	≤20
pH值(25℃)	>7	>7	10～12	10～12
溶解固形物含量[1]/(mg/L)			<5000[3]	<5000[3]
相对碱度(游离NaOH/溶解固形物)			<0.2[4]	<0.2[4]

① 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^-）间的比例关系须根据具体情况通过试验确定，并应定期复试和修正此比例关系。

② 当硬度指标超过此规定时，使用锅炉的单位在报上级主管部门批准和当地劳动部门同意后，可以适当放宽。

③ 兰开夏式锅炉的溶解固形物含量可<10000mg/L。

④ 当相对碱度≥0.2时，应采取防止苛性脆化的措施。

② 热水锅炉

项目	热水温度			
	≤95℃，采用锅内加药处理[1]		>95℃，采用炉外化学处理	
	补给水	循环水	补给水	循环水
悬浮物含量/(mg/L)	≤20		≤5	
总硬度/(mmol/L)	≤3		≤0.35	
pH值(25℃)	>7	10～12	>7	8.5～10
溶解氧含量/(mg/L)			≤0.1	≤0.1

① 如采用炉外化学处理时，应符合热水温度>95℃的水质指标。

③ 水管锅炉、水火管组合锅炉等燃油、燃气锅炉

项目		给水			炉水		
工作压力/MPa		0.98[1]	>0.98 ≤1.57	>1.57 ≤2.45	≤0.98	>0.98 ≤1.57	>1.57 <2.45
悬浮物含量/(mg/L)		≤5	≤5	≤5			
总硬度/(mmol/L)		≤0.02	≤0.02	≤0.02			
总碱度/(mmol/L)	无过热器				≤20	≤18	≤14
	有过热器					≤14	≤12

续表

项　　目		给　　水			炉　　水		
pH值(25℃)		>7	>7	>7	10～12	10～12	10～12
含油量/(mg/L)		≤2	≤2	≤2			
溶解氧含量/(mg/L)		≤0.1[2]	≤0.1[3]	≤0.05[2]			
溶解固形物含量[3]/(mg/L)	无过热器				<4000	<3500	<3000
	有过热器					<3000	<2500
PO_4^{3-}含量/(mg/L)						10～30[4]	10～30[4]
相对碱度$\left(\frac{\text{游离 NaOH}}{\text{溶解固形物}}\right)$					<0.2[5]	<0.2[5]	<0.2[5]

① 当锅炉蒸发量≤2t/h，采用锅内加药处理时，其给水和炉水应符合表①的规定，但炉水的溶解固形物含量应<4000mg/L。

② 锅炉蒸发量≥10t/h必须除氧；锅炉蒸发量<10t/h、≥6t/h时，应尽量除氧。对于供汽轮机用汽的锅炉，给水含氧量均应≤0.05mg/L。

③ 同表①注①。

④ 仅用于供汽轮机用汽的锅炉。

⑤ 同表①注④。

2. 美国锅炉水汽质量标准

(1) 美国机械工程师协会（ASME）锅炉连续运行水质控制导则

锅炉汽包压力/MPa	给　水			炉　水			
	铁含量/(μg/L)	铜含量/(μg/L)	全硬度/(μmol/L)	二氧化硅含量/(mg/L)	全碱度/(mmol/L)		电导率/(μS/cm)
					非除盐水补充	除盐水补充	
0～2.1	100	50	3	150	7	3.5	7000
2.1～3.1	50	25	3	90	6	3	6000
3.1～4.2	30	20	2	40	5	2.5	5000
4.2～5.2	25	20	2	30	4	2	4000
5.2～6.2	20	15	1	20	3	1.5	3000

续表

锅炉汽包压力/MPa	给水			炉水			
	铁含量/(μg/L)	铜含量/(μg/L)	全硬度/(μmol/L)	二氧化硅含量/(mg/L)	全碱度/(mmol/L) 非除盐水补充	全碱度/(mmol/L) 除盐水补充	电导率/(μS/cm)
6.2~6.9	20	15	0.5	8	2	1	2000
6.9~10.3	10	10	测不出	2	无游离碱		150
10.3~13.73	10	10	测不出	1			100

注：1. 对压力在6.9MPa以下的锅炉，炉水氢氧碱度的最小值应考虑与二氧化硅和其他组分之间的关系。

2. 炉水碱度不应超过电导率的10%。

3. 对蒸汽纯度未提特殊要求值，但要求调节运行参数以适应其使用条件，也就是说：要保护过热器及汽轮机或是避免处理过程的污染。

(2) 美国一般压力锅炉的给水规范

参量 \ 给水加热器材质	碳钢加热器	铜合金加热器
pH值(25℃)	9.3~9.5	8.8~9.2
含盐量/(μg/L)	<50	<50
阳离子电导率(25℃时)/(μS/cm)	<0.5①	<0.5①
铁含量/(μg/L)	10	10
铜含量/(μg/L)	2	2
二氧化硅含量/(μg/L)	<20	<20
溶解氧含量/(μg/L)	<7	<7

① 正常情况下的最大值。

(3) 美国汽包锅炉水质规范 (>13.8MPa)

参量	建议的给水值	参量	炉水 有凝结水净化处理	炉水 无凝结水净化处理
溶解氧含量/(μg/L)	<7	含盐量/(mg/L)	<15	0.5
铁含量/(μg/L)	<10	Na_3PO_4 含量/(mg/L)	3~10	
铜含量/(μg/L)	<5	Na^+/PO_4^{3-} (摩尔比)	2.3~2.6	
硬度/(μg/L)	0	pH值(25℃)	9.0~10.0	9.0~9.5
二氧化碳含量/(μg/L)	0	二氧化硅含量/(mg/L)	根据汽包压力制定	根据汽包压力制定
有机物含量/(μg/L)	0			
pH值(25℃)	有铜系统 8.8~9.2 无铜系统 9.2~9.5			

(4) 美国汽包炉在启动和正常运行时的给水质量限值

控制项目[1]	含量		备注
	启动时	正常运行时[3]	
总悬浮物含量[2]/(μg/L)	<250		[1] 样品取自高压加热器出口 [2] 悬浮物用微孔过滤器法测得并与相应的色卡进行比较 [3] 在锅炉负荷超过额定的1/3时，正常运行时的限值应达到
溶解氧含量/(μg/L)	10	5	
联氨含量/(μg/L)	20	10～20	
全铁含量/(μg/L)	-	10	
总二氧化硅含量/(μg/L)		20	
pH值 有铜系统	8.8～9.2	8.8～9.2	
pH值 无铜系统	9.2～9.4	9.2～9.4	

(5) 美国16.1～17.9MPa汽包锅炉的运行导则

热力条件	运行限度	控制极限		炉水控制
		磷酸盐-pH处理[1]	全挥发性处理	
含盐量<0.05mg/L(推荐)	无	含盐量<25mg/L，pH 9.1～9.8，PO_4^{3-}含量5～10mg/L	含盐量<2mg/L，pH值8.5～9.2	正常
含盐量<0.25mg/L(可接受的)	挥发性处理不适用	含盐量<25mg/L，pH 9.1～9.8，PO_4^{3-}含量5～10mg/L		如果锅内采用挥发性处理，则应改为磷酸盐-pH控制
含盐量0.25～1.0mg/L(不正常)	处于极限运行，在负荷允许情况下及早安排凝汽器的检修和检查	含盐量<50mg/L，pH9.1～10.1，PO_4^{3-}含量5～20mg/L		立即启动化学加药泵，维持过剩PO_4^{3-}和保持住pH值。如果pH值不能维持>8或含盐量不能小于50mg/L，则应加大排污，使含盐量降至限值，避免用给水减温，必要时可降负荷准备湿法保护锅炉和辅助设备
含盐量>1.0mg/L(严重失常)	处于紧急状态，应： (1)立即降负荷，将有问题的凝汽器隔离 (2)如果热力水含盐量降不到1mg/L以下，则应准备停下设备	含盐量<50mg/L，pH9.1～10.1，PO_4^{3-}含量5～20mg/L		

① 维持$Na^+/PO_4^{3-}\leqslant 2.6$。

(6) 美国通用电气公司推荐的汽质标准①

条　　件	允许含量极限	
	钠含量/(μg/L)	阳离子电导率/(μS/cm)
正常运行	3.0	0.2
正常运行时间内(<100h/每次异常,12个月内累积<500h)	6.0	0.5
危急状态短时间内(<24h/每次异常,12个月内累积<100h)	10.0	1.0

①美国材料试验协会（ASTM）发现，在采用全挥发性处理时，蒸汽中的钠大部分呈NaOH或NaCl，对汽轮机不利；而在协调磷酸盐处理时，蒸汽中的钠大多呈磷酸钠，还具有缓冲作用。所以，通用电气公司（GE）只对配直流炉的汽轮机及挥发性处理的汽包炉提出汽质标准，而对协调磷酸盐处理的汽包炉则不列汽质标准。

(7) 美国威斯汀豪斯（西屋）电气公司建议的汽质标准

参　　量	正常运行	极限条件		备注	说　　明
		二周	24h[①]		
阳离子电导率(25℃)/(μS/cm)	<0.3	0.3~0.5	0.5~1.0	②,③	①在任何时候都不允许超出上限运行,否则应立即采取措施
溶解氧含量/(μg/kg)	<10	10~30	30　100	②,③,⑤	②从直接分析入口的蒸汽凝结水或从炉水和机械及气相携带相加求得
钠含量/(μg/kg)	<5	5~10	10~20	②,③	③连续测定
氯根含量/(μg/kg)	<5	5~10	10~20	②,③	④要小于可测出的最小值,每周至少分析一次
二氧化硅含量/(μg/kg)	<10	10~20	20~50	②	⑤对沸水堆相配的汽轮机定为<30μg/kg
铜含量/(μg/kg)	<2			⑦	⑥对磷化处理的设备
铁含量/(μg/kg)	<20			⑦	⑦每周至少分析一次
Na^+/PO_4^{3-}（摩尔比）	<2.3~2.7			⑥,⑦	⑧硫酸钠会与氯化钠结合而导致汽轮机材质的腐蚀,但目前还提不出具体数据(各个制造厂提法不一)
硫化物和硫酸盐				④,⑧	

3. 前苏联锅炉水汽质量标准

(1) 自然循环汽包锅炉给水质量标准

参　　量	压力/MPa			备　　注
	<3.9	3.9~9.8	>9.8	
全硬度/(μmol/kg)	2.5	1.5	0.5	采用液体燃料
	5	2.5	0.5	采用其他型式的燃料

续表

参　　数	压力/MPa			备　　注
	<3.9	3.9～9.8	>9.8	
二氧化硅含量/(μg/kg)		80[1]	40	采用液体燃料
	根据试验		120	采用其他型式的燃料
除氧器后溶解氧含量/(μg/kg)	20	20	10	
铁含量/(μg/kg)	100	50	20	采用液体燃料
铁含量/(μg/kg)	200	100	30[2]	采用其他型式的燃料
铜含量/(μg/kg)	10[3]	10	5	采用液体燃料
	20[3]	20	5	采用其他型式的燃料
油和石油产品含量/(mg/kg)	1	0.3	0.3	
联氨含量/(μg/kg)		20～60[4]		省煤器之前
pH值(25℃)		9.1±0.1		
游离二氧化碳		无		
氨含量/(μg/kg)		1000		
硝酸根和亚硝酸根含量/(μg/kg)		20		对压力大于5.9MPa
亚硝酸根含量/(μg/kg)		20		对压力低于5.9MPa
游离亚硫酸根含量/(mg/kg)		2		在用亚硫酸盐处理时

① 从压力6.9MPa开始；

② 压力大于13.7MPa为20μg/kg；

③ 从压力3.0MPa开始；

④ 在启动及停用时，根据允许的钝化条件，含量可再高些，但不可大于3000μg/kg。

(2) 前苏联火电厂直流炉给水规范

水　化　学　参　数	传统AVT(NH_3-N_2H_4)	N_2H_4	联合氧化	中性氧化
全硬度/(μmol/kg)	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
钠(Na)含量/(μg/L)	<5.0	<5.0	<5.0	<2.0
二氧化硅(SiO_2)含量/(μg/L)	<15.0	<15.0	<15.0	<15.0
氧化铁(Fe)含量/(μg/L)	<10.0	<10.0	<10.0	<10.0
铜(Cu)含量/(μg/L)	<5.0	<5.0	<2.0	<2.0
溶解氧(O_2)含量/(μg/L)	<10.0	<10.0	100～400	50～200
电导率(25℃)/(μS/cm)	<0.3	<0.3	<0.3	<0.2
联氨(N_2H_2)含量，启动和停用时/(μg/L)	20～60	80～100	—	—
含油量(凝结水净化前)/(mg/L)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
氨(NH_3)	与所需保持的pH值有关			—

(3) 超临界直流炉的给水水质标准

水运行方式 / 参量	联氨-氨	络合处理	联氨(无氨)	中性处理⑥	
				加氧	加过氧化氢
硬度/(μmol/kg)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
电导率/(μS/cm)	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2
钠含量/(μg/kg)	5	5	5	5	5
铁含量/(μg/kg)	10	10	10	10	10
铜含量/(μg/kg)	5	5	5	5	5
溶解氧含量/(μg/kg)	10	10	10	200～400①	200～400②
二氧化硅含量/(μg/kg)	15	15	15	15	15
pH值	9.1±0.1③	9.1±0.1③	7.7±0.2	6.9～7.3④	6.9～7.3④
过剩联氨/(μg/kg)	20～60	20～60	根据pH	—	—
EDTA含量/(μg/kg)		60～80⑤	—	—	—
油	痕迹	痕迹	痕迹	痕迹	痕迹

① 进入汽轮机凝汽器；

② 换算成 O_2；

③ 是靠往给水中加氨。但氨量不可超过 1000μg/kg；

④ 借减温器中阳、阴离子的比值来调配或在减温器后加氨；

⑤ 与给水组成有关；

⑥ 只在低压加热器管材为耐蚀钢时采用中性处理。

(4) 超临界机组稳定运行和变工况运行时的给水水质标准

参量	稳定运行时	变工况时①
硬度/(μmol/L)	0.1	0.1
钠化合物含量/(μg/L)	5.0	5.0
铁化合物含量/(μg/L)	10.0	20.0
铜化合物含量②/(μg/L)	5.0	10.0
二氧化硅含量/(μg/L)	15.0	20.0
电导率/(μS/cm)	0.20	0.30

① 所谓“变工况”是指机组在过渡阶段运行，例如：夜间降负荷、升负荷、滑参数运行、启停频繁的调频工况运行等。

② 测铜的样品，应在介质流动方向的最末级低压加热器后采集。

(5) 炉水磷化处理方式下的水质指标

参量	蒸发方式			相对碱度 %	备注
	不分段	净段	盐段		
过剩 PO_4^{3-} 含量/(mg/kg)	5～15	2～6	<30	20	对液体燃料
			<50		对其他型式的燃料
pH值	9.5～10.4	<9.3	<10.7	—	—

(6) 汽包锅炉蒸汽质量标准

参　量	压力/MPa			备　注
	<3.9	3.9~9.8	>9.8	
钠(Na)含量/(μg/kg)	60 100	15 25	10 15	凝汽式电厂和供暖热电厂 供蒸汽的热电厂
二氧化硅(SiO_2)含量/(μg/kg)	—	15① 25①	15 25	对凝汽式电厂 对各种类型的热电厂

① 从0.9MPa开始。

4. 日本锅炉水汽质量标准

(1) 汽包锅炉正常运行时推荐的汽质

锅炉压力/MPa		9.8	16.7	
高压加热器管材		铜镍合金	蒙乃尔合金	钢
饱和蒸汽	阳离子电导率/(μS/cm)	<0.5	<0.3	<0.3
	二氧化硅含量/(μg/kg)	<20	<20	<20

(2) 直流锅炉给水水质标准 (JIS B8223—1977)

最高运行压力/MPa		<2.45	7.35~9.8	9.8~12.26	12.26~14.71	14.71~19.61	>19.61
给水	pH值(25℃)	10.5~11.0	8.5~9.5②	8.5~9.5②	8.5~9.5②	8.5~9.5②	9.0~9.5
	硬度($CaCO_3$)/(mg/L)	<1	0	0	0	0	0
	溶解氧含量/(mg/L)	<0.5	<0.007	<0.007	<0.007	<0.007	<0.007
	全铁含量/(mg/L)	—	<0.03③	<0.03③	<0.02④	<0.02④	<0.01
	全铜含量/(mg/L)	—	<0.01	<0.01	<0.005	<0.003	<0.003
	联氨①含量/(mg/L)	—	>0.01	>0.01	>0.01	>0.01	>0.01
	二氧化硅含量/(mg/L)	--	<0.04⑤ <0.02⑥	<0.04⑤ <0.02⑥	<0.03⑤ <0.02⑥	<0.02	<0.02
	全蒸发残渣含量/(mg/L)	<700	--	—	—	—	—
	电导率(25℃)/(μS/cm)	<1000	<0.3⑦	<0.3⑦	<0.3⑦	<0.3⑦	<0.25⑦
	磷酸根含量/(mg/L)	20~40	—	—	—	—	—

① 联氨含量是指pH未超过上限时的量；
② 高压加热器管材为钢时，pH可调高些；
③ 铁最好小于0.02mg/L；
④ 铁最好小于0.01mg/L；
⑤ 适用于有启动分离器的锅炉；
⑥ 适用于无启动分离器的锅炉；
⑦ 指通过氢阳离子交换柱后的电导率。

(3) 循环锅炉的给水及炉水水质标准 (JIS B8223—1977)

锅炉的种类		火管锅炉							
最高运行压力/MPa					<0.98		0.98~1.96	1.96~2.94	2.94~4.90
传热面蒸发率/[kg/(m²·h)]		<30[1]	30~60	>60	<50	>50	—	—	—
给水	pH值(25℃)	7~9	7~9	7~9	7~9	7~9	7~9	7~9	8~9.5
	硬度($CaCO_3$)/(mg/L)	<60	<2	<1	<1	<1	<1	0	0
	油含量[2]/(mg/L)	尽量保证为0	尽量保证为0	尽量保证为0	尽量保证为0	尽量保证为0	尽量保证为0	尽量保证为0	尽量保证为0
	溶解氧含量/(mg/L)	尽量低	尽量低	尽量低	尽量低	尽量低	<0.5	<0.1	<0.03
	全铁含量/(mg/L)	—	—	—	—	—	—	—	<0.1
	全铜含量/(mg/L)	—	—	—	—	—	—	—	<0.05
	联氨含量[3]/(mg/L)	—	—	—	—		—	>0.2	>0.06
	电导率(25℃)/(μS/cm)	—	—	—	—	—	—	—	—
炉水	处理方法	碱处理							碱处理及磷化处理
	pH值(25℃)	11.0~11.8	11.0~11.8	11.0~11.8	11.0~11.8	11.0~11.8	10.8~11.3	10.5~11.0	9.4~11.0[13]
	甲基橙碱度[4]($CaCO_3$)/(mg/L)	100~800	100~800	100~800	100~800	100~800	<600	<150	—
	酚酞碱度($CaCO_3$)/(mg/L)	80~600	80~600	80~600	80~600	80~600	<500	<120	—
	全蒸发残渣/(mg/L)	<4000	<3000	<2500	<3000	<2500	<2000	<700	<500
	电导率(25℃)/(μS/cm)	<6000	<4500	<4000	<4500	<4000	<3000	<1000	<800
	氯根含量/(mg/L)	<600	<500	<400	<500	<400	<300	<100	<80
	磷酸根含量/(mg/L)	20~40	20~40	20~40	20~40	20~40	20~40	5~15	5~15
	亚硫酸根含量/(mg/L)	10~20	10~20	10~20	10~20	10~20	10~20	5~10	5~10
	联氨含量/(mg/L)	0.1~0.5	0.1~0.5	0.1~0.5	0.1~0.5	0.1~0.5	0.1~0.5	—	—
	二氧化硅含量/(mg/L)	—	—	—	—	—	—	<50	<20

锅炉的种类		水管锅炉				
最高运行压力/MPa		4.90~7.35	7.35~9.81	9.81~12.26	12.26~14.71	14.71~19.61
传热面蒸发率/[kg/(cm²·h)]		—	—	—	—	—
给水	pH值(25℃)	8.5~9.5[5]	8.5~9.5[5]	8.5~9.5[5]	8.5~9.5[5]	8.5~9.5[5]
	硬度($CaCO_3$)/(mg/L)	0	0	0	0	0
	油含量[2]/(mg/L)	尽量保证为0	尽量保证为0	尽量保证为0	尽量保证为0	尽量保证为0
	溶解氧含量/(mg/L)	<0.007	<0.007	<0.007	<0.007	<0.007
	全铁含量/(mg/L)	<0.05	<0.03[10]	<0.03[10]	<0.02[11]	<0.02[11]
	全铜含量/(mg/L)	<0.03	<0.02	<0.01	<0.01	<0.005
	联氨含量[3]/(mg/L)	>0.01	>0.01	>0.01	>0.01	>0.01
	电导率(25℃)/(μS/cm)	—	—	—	<0.3[12]	<0.3[12]

续表

锅炉的种类		水管锅炉								
	处理方法	碱处理及磷化处理	磷化处理	挥发性处理	磷化处理	挥发性处理	磷化处理	挥发性处理	磷化处理	挥发性处理
炉水	pH值(25℃)	9.2~10.8[3]	9.0~9.8	8.5~9.5	8.7~9.7	8.5~9.5	8.5~9.5	8.5~9.5	8.5~9.5	8.5~9.5
	甲基橙碱度($CaCO_3$)[4]/(mg/L)	—			—	—	—	—	—	—
	酚酞碱度($CaCO_3$)[5]/(mg/L)	—	—	—	—	—			—	—
	全蒸发残渣/(mg/L)	<300	<100	<20	<30	<5	<20	<3	<10	<2
	电导率(25℃)/(μS/cm)	<500	<150	<60[12]	<60[12]	<20[12]	—	—	—	—
	氯根含量/(mg/L)	<50	<10	—	<3	—	—	—	—	—
	磷酸根含量[6]/(mg/L)	3~10	2~6	[13]	1~5	[13]	0.5~3	[14]	0.5~3	[14]
	亚硫酸根含量[7]/(mg/L)	—								
	联氨含量[8]/(mg/L)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	二氧化硅含量/(mg/L)	<5	<2	<2	<0.5	<0.5	<0.3	<0.3	<0.2	<0.2

①铸钢锅炉；②已烷抽出物（JIS B-8224）；③适用于给水加联氨除氧时；④酸消耗量（pH值4.8）；⑤酸消耗量（pH值8.3）；⑥适用于加磷酸盐的场合；⑦以亚硫酸钠作为除氧剂时；⑧适用于加联氨除氧剂的火管锅炉及最高运行压力<1.96MPa的水管锅炉；⑨在高压给水加热器的管材为钢时，pH值可调高一些；⑩希望含铁<0.02mg/L；⑪希望含铁<0.01mg/L；⑫指通过氢阳离子交换柱后的电导率；⑬磷化处理时pH值应控制在下限，炉水中的PO_4^{3-}含量也应与之对应控制下限值；⑭以海水冷却的凝汽器泄漏时，硬度及可能导致pH值降低的成分进入，此时处于紧急情况下应加磷酸盐处理。

5. 英国中央发电局对各类锅炉规定的水汽质量指标

(1) 汽包锅炉的主要和次要指标

化学指标单位：μg/kg

参数		锅炉压力等级/MPa					主要或次要指标[1]	采样部位	分析方法
		6	10	16 烧煤	16 烧油	石墨慢化气冷反应堆			
给水	电导率(25℃)	由地方根据保证炉水中主要指标来制定					主要	抽取泵出口	固定仪表
	钠(Na)含量	地区决定					次要	抽取泵出口	固定仪表或人工

续表

参数		锅炉压力等级/MPa					主要或次要指标①	采样部位	分析方法
		6	10	16 烧煤	16 烧油	石墨慢化汽冷反应堆			
给水	硫酸盐(SO_4)含量	地区决定					次要	抽取泵出口	人工
	溶解氧(O_2)含量	≤15 ≤5					主要	抽取泵出口 省煤器入口	固定仪表
	油含量	≤200					主要	抽取泵出口	固定仪表或人工
	联氨(N_2H_4)含量	2×溶解氧					主要	除氧器出口	固定仪表或人工
	氨(NH_3)含量	≤500 (无铜系统为≤1000)					主要	除氧器出口	固定仪表或人工
给水	pH值(25℃)	8.8～9.2 (无铜系统为8.8～9.4)					主要	除氧器出口	固定仪表
	总金属含量	地区决定					次要	省煤器入口	人工
减温水	钠(Na)含量	地区决定,但需保证蒸汽中含量不超出指标					主要		固定仪表或人工
炉水	(1)非挥发性处理								
	氯化物(NaCl)含量	≤6000	≤4000	≤2000	≤500	≤200	主要		固定仪表或人工
	二氧化硅(SiO_2)含量	≤5000	≤1500	≤200	≤200	≤5000	主要		固定仪表或人工
	硫酸盐(SO_4)含量	地区决定					次要	最好取下降管水样	固定仪表或人工
	相当的氢氧化钠(NaOH)含量②	1.5 NaCl (5000)	1.5 NaCl (5000)	1.5 NaCl (2000)	1.5 NaCl (5000)	1.5 NaCl (2000)	主要		人工
	磷酸氢二钠或磷酸三钠	地区决定				③	主要		人工
	(2)全挥发性处理	(不适用)							人工
	氯化物(NaCl)含量	不适用	≤200	≤200					
	二氧化硅(SiO_2)含量		≤1500	≤200					
	硫酸盐(SO_4)含量		地区决定						

续表

参数		锅炉压力等级/MPa					主要或次要指标①	采样部位	分析方法
		6	10	16 烧煤	16 烧油	石墨慢化气冷反应堆			
饱和蒸汽	二氧化硅(SiO_2)含量	地区决定					主要	过热器入口	固定仪表或人工
	钠(Na)含量	≤20	≤10(在用奥氏体钢过热器时≤5)			≤20	主要	过热器入口	固定仪表或人工

① 主要指标为重要的指标。

② 括号内的值为最小值。

③ 相当的 NaOH 最小为 1000。

(2) 石墨慢化气冷反应堆和超临界炉水汽循环中的主要指标

化学指标单位：μg/kg

参数	采样部位	分析方法	石墨慢化气冷反应堆(亚临界)		超临界机组	
			全挥发性处理	加氧处理	全挥发性处理	加氧处理
电导率(25℃)/(μS/cm)	补给水	固定仪表	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
	凝结水净化设备出口	固定仪表	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	锅炉入口	固定仪表	≥4.3	≥7.0	≥3.5	0.8~1.4
阳离子电导率(25℃)/(μS/cm)	锅炉入口	固定仪表	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
钠(Na)含量	凝结水净化设备出口	固定仪表	<5	<5	<5	<5
	锅炉入口	固定仪表	<5	<5	—	—
	锅炉排污	固定仪表	<5	<5	—	—
氯化物(Cl)含量	锅炉入口	必要时人工分析以校核电导率	<2	<2	<2	<2
硫酸盐(SO_4)含量	凝结水净化设备出口	必要时人工分析以校核电导率	<2	<2	<2	<2
溶解氧(O_2)含量	抽取泵出口	固定仪表	<50	<50	<50	<50
	锅炉入口	固定仪表	<5	指标 20，范围 10~30	<5	指标 150，范围 130~200

续表

参　数	采样部位	分析方法	石墨慢化气冷反应堆(亚临界)		超临界机组	
			全挥发性处理	加氧处理	全挥发性处理	加氧处理
联氨(N_2H_4)含量	锅炉入口	固定仪表	$2\times O_2$，最小 10	0	$2\times O_2$，最小 10	—
	除氧器出口	固定仪表	—	—	—	50
pH 值(25℃)	锅炉入口	固定仪表	9.2～9.6	>9.4	>9	8.4～8.7
氨(NH_3)含量	锅炉入口	人工	根据建议的 pH 值来维持，最高限为 2000			
铁(Fe)含量	锅炉入口	人工	<25	<25	<10	<10
铜(Cu)含量	锅炉入口	人工			<3	<3
活性硅(SiO_2)含量	凝结水净化设备出口	人工	<10	<10	<10	<10
	锅炉入口	人工	<20	<20	<10	<10
	锅炉排污	人工	<20	<20	<10	<10
油或全有机碳(C)含量	锅炉入口	人工	—	—	<100	<100

(3) 改进气冷反应堆直流炉水汽循环中的主要指标

化学指标单位：μg/kg

检测项目	采样部位	建议的最小分析间隔	主要指标		停用
			低溶氧方式	加氧处理	
pH 值(25℃)	锅炉入口	连续	>9.3	>9.0	—
氨(NH_3)含量	锅炉入口	每天	>300(与运行 pH 值有关)		
电导率(25℃)/(μS/cm)	锅炉入口	连续	>2.8		—
	锅炉排污	连续	>2.8	(与运行压力有关)	—
	抽取泵出口	连续	>2.8		—
	凝结水净化设备出口	连续	<0.08		1.0
联氨(N_2H_4)含量	锅炉入口	连续	1.5×溶解氧含量(最小)含量为		—
			10	30	
溶解氧(O_2)含量	锅炉入口	连续	<5.0	12～18 平均为 15	>500(与停用时间有关)
	抽取泵出口	连续	<50		—

续表

检测项目	采样部位	建议的最小分析间隔	主要指标		停用
			低溶氧方式	加氧处理	
钠(Na)含量	锅炉入口 锅炉排污 凝结水净化设备出口	连续 连续 连续	<2.0 <2.0 <2.0	<2.0 <2.0 <2.0	>200 — —
氯化物(Cl)含量	锅炉入口 凝结水净化设备出口	每周二次 连续	<2.0 <2.0		— >150
硫酸盐(SO_4)含量	锅炉入口 凝结水净化设备出口	每周二次 每周二次	<2.0 <2.0		— >100
活性硅(SiO_2)含量	锅炉排污 凝结水净化设备出口	每周一次 每周一次	<20 <5		— —
铁(Fe)含量	锅炉入口	每月一次	<5		—
铜(Cu)或钛(Ti)含量	锅炉入口	每月一次	<2		—

6. 德国锅炉水汽质量指标［原西德火电厂协技协会（VGB）推荐的水汽质量指标①］

(1) 蒸汽的控制值②

阳离子电导率(25℃)/(μS/cm)	<0.200
二氧化硅含量/(mg/kg)	<0.020
全铁含量/(mg/kg)	<0.020
全铜含量/(mg/kg)	<0.003
钠含量/(mg/kg)	<0.010

① 1972年以来，VGB在制定6.4MPa以上锅炉的水汽导则，压力小于6.4MPa的锅炉由TUV（原西德技术监督联合会）负责。在现今的VGB导则中，是以补给水化学除盐和给水零固形物运行作为标准方法的，只用软化水或部分除盐水作为补给水的锅炉则不包括在内。

② 原西德火电厂协技协会标准中涉及控制值、极限值及运行值，其含义为：

a. 控制值　指在连续运行时应控制的值。控制值是由专家们长期科学理论研究证实了的。

b. 极限值　短时间允许有的最大或最小偏差。如偏离这些限值，会损伤设备或系统。

c. 运行值　各个设备在运行条件下维持的实际数值。运行值是在电厂中经过调整，不会影响连续运行和在正常情况下能维持的。

一般在VGB标准中只提到控制值。

(2) 直流炉和循环锅炉零固形物处理给水

参　　数	处　理　方　式	
	碱　　性	中　　性
一般要求	洁净，无色	
阳离子电导率(25℃)/(μS/cm)	<0.2	
pH值(25℃)	>9	>6.5
溶解氧含量/(mg/kg)	尽可能除去	>0.05
全铁含量/(mg/kg)	<0.020	
全铜含量/(mg/kg)	<0.003	
二氧化硅含量/(mg/kg)	<0.02	

(3) 零固形物给水处理时的炉水

压力等级/MPa	≤12.5	>12.5
pH值(25℃)	9.5～10.5	9～10
阳离子电导率(25℃)/(μS/cm)	<150	<50
磷化处理时：磷酸根含量/(mg/kg)	<6	
二氧化硅含量/(mg/kg)	与压力有关	

7. 欧洲和南非电厂的水质指标

地　　区	欧　　洲		南　　非
锅炉类型	直流炉		汽包炉
补给水储存箱	禁止与大气接触		敞口
除氧器排气	排至大气		进入凝汽器
凝结水净化处理	通常100%处理		无
锅内水处理	全挥发性处理	综合处理	协调磷酸盐处理
正常运行时汽轮机凝结水中的杂质：			
阳离子电导率(25℃)/(μS/cm)	<0.2	<0.2	<0.3
钠(Na)含量/(μg/L)	<1	<1	<1
氨(NH_3)含量/(μg/L)	600	～50	200～600
pH值	9.3	～8.5	8.4～9.2
溶解氧(O_2)含量/(μg/L)	<20	200～300	<15
二氧化碳(CO_2)含量/(μg/L)	<100	<100	300～400(计算求出)

8. 瑞士勃朗·鲍威尔公司对汽轮机蒸汽纯度的要求

蒸汽质量	正常状态下	启动时
酸电导率/(μS/cm)	0.2	1
钠、钾含量/(μg/kg)	10	20
二氧化硅含量/(μg/kg)	20	100
铁含量/(μg/kg)	20	100
铜含量/(μg/kg)	<14.71MPa,3 >14.71MPa,1	10 10

9. 意大利 GIE（电气机械工业集团）亚临界炉水质量标准

单位：mg/L

类型	参量	炉内处理方式	
		挥发性处理	磷化处理
给水	pH值(25℃)	8.8~9.2	9~9.2
	溶解固形物含量	0.25	0.50
	二氧化硅含量	0.02	0.02
	铁含量	0.01	0.01
	铜含量	0.005	0.005
	联氨含量	0.01~0.02	0.01~0.02
	溶解氧含量	0.005	0.005
炉水	pH值(25℃)	8.5~9.0	9.3~9.5
	磷酸根含量	—	3~5
	游离碱含量	0	0
	二氧化硅含量	0.18	0.28
	溶解固形物含量	2	<50

主要参考文献

1 西安热工研究所编. 热工手册·电厂化学分册. 北京：水利电力出版社，1993

2 李培元主编. 火力发电厂水处理及水质控制. 北京：中国电力出版社，2000

3 宋珊卿主编. 动力设备水处理手册. 第二版. 北京：中国电力出版社，1997

4 周本省主编. 工业水处理技术. 第二版. 北京：化学工业出版社，2002

5 GB/T 12145—1999

6 DL/T 794—2001

7 DL/T 523—1992