



热力发电厂水处理

下册

修 订 本

武汉水利电力学院电厂化学教研室编

水利电力出版社

热力发电厂水处理

下册

修订本

武汉水利电力学院电厂化学教研室编

水利电力出版社

内 容 提 要

《热力发电厂水处理》修订本仍分上、下两册出版。本册内容为发电厂机炉系统内的水处理问题，主要包括：水汽系统内部腐蚀、结垢、积盐及其防止的基本知识，锅炉水质调整处理，蒸汽品质，水汽质量监督和热化学试验等；对于锅炉的化学清洗和停用保护也作了较详细的叙述。此外，还介绍了发电厂的冷却水处理和净水系统的工艺计算。

本书主要供新从事电厂水处理工作的专业人员学习，也可作为培训专业工人的教材，并可供有关技术人员参考。

热力发电厂水处理

下 册

修 订 本

武汉水利电力学院电厂化学教研室编

*

水利电力出版社出版

(北京三里河路6号)

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

水利电力出版社印刷厂印刷

*

850×1163毫米 32开本 11.625印张 307千字

1977年9月北京第一版

1985年4月第二版 1987年12月北京第三次印刷

印数34401—47350册

ISBN 7-120-00217-1/TK·46

15143·5624 定价 2.85 元

目 录

第九章 给水系统金属的腐蚀及其防止	387
第一节 金属的电化学腐蚀	387
一、电化学腐蚀概论(388) 二、影响电化学腐蚀的因素(395)	
三、防止金属电化学腐蚀的方法(399)	
第二节 给水系统金属的腐蚀	400
一、溶解氧腐蚀(400) 二、游离二氧化碳的腐蚀(404)	
三、同时有溶解氧和游离二氧化碳的腐蚀(406)	
第三节 给水系统金属腐蚀的防止	408
一、给水除氧(409) 二、给水 pH 值的调节(426) 三、调 节给水水质的其它方法(434)	
第十章 汽包锅炉水汽系统的腐蚀、结垢及其防止	438
第一节 水汽系统的腐蚀及其防止	438
一、氧腐蚀(439) 二、沉积物下腐蚀(440) 三、水蒸汽腐 蚀(446) 四、应力腐蚀(447)	
第二节 水垢和水渣	452
一、水垢的特性(452) 二、水渣的特性(455)	
第三节 水垢的形成及其防止	456
一、钙、镁水垢(456) 二、硅酸盐水垢(459) 三、氧化铁 垢(460) 四、磷酸盐铁垢(463) 五、铜垢(465)	
第四节 易溶盐“隐藏”现象	467
一、发生的原因(467) 二、危害(470) 三、防止的方 法(471)	
第五节 锅炉水的磷酸盐处理	471
一、磷酸盐防垢处理(472) 二、协调pH-磷酸盐处理(479)	
第六节 锅炉割管检查结垢、腐蚀状况的方法	483
一、割取管样的方法(483) 二、检查管样上沉积物量的方 法(484)	
第十一章 汽包锅炉的蒸汽污染、积盐及其防止	486

第一节 蒸汽的污染	486
一、饱和蒸汽污染的原因(487)	二、影响蒸汽带水的因素(488)
三、饱和蒸汽溶解携带的基本规律(494)	
第二节 蒸汽流程中的盐类沉积物	499
一、过热器内的盐类沉积物(500)	二、汽轮机内的盐类沉积物(503)
三、过热器和汽轮机内盐类沉积物的清除(508)	
第三节 获得清洁蒸汽的方法	511
一、减少进入锅炉水中的杂质(511)	二、锅炉排污(512)
三、汽包内部装置(517)	四、调整锅炉的运行工况(528)
第十二章 汽包锅炉的水、汽质量监督	530
第一节 水、汽质量标准	530
一、蒸汽(530)	二、锅炉水(532)
三、给水(533)	
四、给水的各组成部分(536)	
第二节 水、汽的取样方法	537
一、水的取样(538)	二、蒸汽的取样(540)
第三节 水、汽质量劣化时的处理	545
第四节 汽包锅炉的热化学试验	549
一、热化学试验的目的(549)	二、热化学试验的准备工作(550)
三、热化学试验的方法(553)	四、热化学试验结果的整理(558)
第五节 凝汽器漏水率的测定方法	559
第十三章 直流锅炉的水质	561
第一节 直流锅炉水、汽系统概述	561
一、工作原理(561)	二、结构特点(562)
三、水质的重要性(566)	
第二节 直流锅炉对给水水质的要求	567
一、杂质在过热蒸汽中的溶解度(567)	二、杂质在直流锅炉内的沉积特性(570)
三、杂质在直流锅炉中的沉积部位(577)	
四、影响杂质沉积过程的因素(578)	五、直流锅炉的给水水质标准(580)
第三节 直流锅炉水处理的特点	584
一、水质处理(584)	二、水汽系统的清洗(586)
第四节 直流锅炉启动时的水洗	587
一、冷态清洗(587)	二、热态清洗(589)

第五节 直流锅炉的热化学试验	590	
一、目的(590)	二、准备工作(590)	三、试验方法(592)
第十四章 锅炉的化学清洗和停用保护	594	
第一节 锅炉的化学清洗	594	
一、新建锅炉化学清洗的必要性(594)	二、运行锅炉化学清洗	
期的决定(595)	三、化学清洗的范围(597)	四、化学清洗
所用的药品(598)	五、化学清洗方案的制定(606)	六、化
学清洗的准备工作(617)	七、化学清洗的步骤(619)	八、
化学清洗后的处置(628)		
第二节 锅炉的停用保护	629	
一、停用保护的必要性(629)	二、停用保护的方法(631)	
三、选择停用保护方法的原则(638)		
第十五章 冷却水处理	639	
第一节 冷却水通道中有机附着物的形成及其防止	640	
一、有机附着物的形成(640)	二、有机附着物的防止(641)	
第二节 凝汽器钢管内结垢及其防止	648	
一、钢管内结垢(649)	二、水垢的防止(653)	
第三节 凝汽器钢管内生成附着物的判断	669	
一、生成附着物的象征(669)	二、由水质来判断结垢(670)	
第四节 凝汽器钢管的清洗	674	
一、海绵球自动清洗(675)	二、化学清洗(677)	
第五节 凝汽器钢管冷却水侧的腐蚀及其防止	680	
一、腐蚀形式(681)	二、钢管材料及其选择(685)	三、腐
蚀的防止(687)		
第十六章 水处理系统设计	693	
第一节 水处理方案的选择	693	
一、原始资料(693)	二、锅炉补给水水质(694)	三、水处
理方案选择(697)		
第二节 水处理系统的工艺计算	699	
一、出力(699)	二、离子交换设备(700)	三、除碳
器(703)	四、酸碱系统(708)	五、各种水箱(709)
六、水流阻力(710)		
第三节 水处理系统工艺计算例题	715	
一、原始资料(715)	二、水处理系统的选(732)	

附录

第九章 给水系统金属的腐蚀 及 其 防 止

锅炉给水系统，是指给水和给水的主要组成部分，如汽轮机凝结水、加热器疏水的输送管道和加热设备，其中包括凝结水泵、低压加热器、除氧器、给水泵、省煤器和疏水箱等。

在给水系统中流动着的水，一般是比较纯洁的，在这里通常不会因盐类从水中析出而在管壁上形成沉积物，可能发生的故障是金属的腐蚀。

给水系统中各种设备和管道大都是由碳钢制成的，只有加热器中用来传热的管件通常是由黄铜制成，所以本章讨论的是给水系统中碳钢和黄铜的腐蚀。

给水系统的腐蚀，会影响锅炉及热力系统的安全和经济运行。比如省煤器因腐蚀而穿孔和给水泵叶轮的腐蚀损伤等，都会造成事故停炉；发生在金属表面的均匀腐蚀，虽不致立即使运行发生故障，但会使热力设备提前报废，缩短其使用年限。而且给水系统的腐蚀产物若被带入锅炉，还会污染炉水，引起锅炉内部的结垢和腐蚀，影响锅炉的安全运行。由于给水系统金属腐蚀的危害性很大，所以防止此系统的金属腐蚀是一项重要的工作。

第一节 金属的电化学腐蚀

金属表面和其周围介质发生化学或电化学作用，而遭到破坏的现象称为腐蚀，例如铁器生锈和铜器长铜绿就是铁和铜的腐蚀现象。金属腐蚀，按其本质的不同可分为化学腐蚀和电化学腐蚀两类。在电化学腐蚀过程中有电流产生，金属处于潮湿的地方或者遇到水时，特别容易发生这一类腐蚀；在化学腐蚀过程中没有

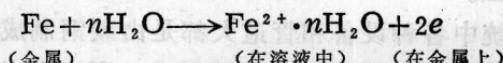
电流产生，而是金属表面和其周围的介质直接进行化学反应，使金属遭到破坏的现象。

在给水系统中发生的腐蚀都属于电化学腐蚀，所以这里介绍有关电化学腐蚀的知识。

一、电化学腐蚀概论

1. 电极电位

金属具有独特的结构型式，它的晶格可以看成是由许多整齐地排列着的金属正离子和在各正离子之间游动着的电子所组成。假使把一种金属浸入水溶液中，则在水分子的作用下它的正离子会和水分子形成水化离子，从而转入溶液中。现以金属铁为例，将其转化过程简单表示如下



其结果有若干金属离子转入溶液中，并且有等电量的电子留在金属表面上。发生了这种过程后，金属表面带有负电，水溶液则带正电。这样，在金属表面和此表面相接的溶液之间形成了双电层，如图9-1(a)所示。



图 9-1 双电层的示意

(a) 金属带负电荷; (b) 金属带正电荷

当金属放在它的盐溶液中时，金属也可以从溶液中吸附一部分该金属正离子，而在它的表面部分形成了带正电和溶液带负电的双电层，如图9-1(b)。

双电层的正负电荷之间存在着吸引力，所以转入溶液中的水

化离子不会远离金属表面。而且，转入溶液中离子的量通常也极其微少，因为留在金属上的电子又会吸引溶液中的水化离子到金属表面上去，这个过程和前一个过程传递电荷的方向相反，如果这两个过程进行的速度相等，就会建立起平衡，这样离子转入溶液过程就会自动抑制了。由于金属表面和溶液间存在着双电层，所以有电位差，这种电位差称为该金属在此溶液中的电极电位。

金属电极电位的高低与溶液中该金属离子的浓度（正确地说是活度）和温度等有关。这个关系可用能斯特公式来表示，如（9-1）式

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln c \text{ 伏} \quad (9-1)$$

式中 φ —— 金属的电极电位，伏；

φ° —— 金属的标准电极电位，伏；

R —— 气体常数（等于 8.314），焦耳/K·摩尔；

T —— 绝对温度，K^①；

n —— 金属离子的价数；

F —— 法拉第常数（等于 96500），库仑/摩尔；

c —— 金属离子的浓度（活度），摩尔/升。

这个公式说明，当温度恒定时，金属的电极电位随溶液中此金属离子浓度对数值的增大而增大，它们成线性关系。

当溶液中金属离子的浓度（活度）等于 1 摩尔/升时，公式（9-1）中的最后一项变为零，此时的电极电位与标准电极电位相等。因此，某金属的标准电极电位就是把它浸在含有该金属离子浓度（活度）等于 1 摩尔/升的溶液中的电极电位。对于一定的电极反应来说，在一定的温度下标准电极电位是一个定值，表 9-1 所示的是一些常用到的标准电极电位。

2. 气体电极

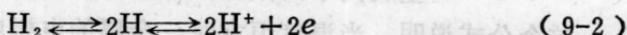
某些贵金属（如金、铂等）的化学性能很稳定，当把这类金

① 绝对温度 K 的数值等于 273 加上摄氏温度值。

表 9-1 25°C 时 标 准 电 极 电 位

电极名称	反 应	φ° (伏)
钾	$K \rightleftharpoons K^+ + e$	-2.925
钙	$Ca \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2e$	-2.87
钠	$Na \rightleftharpoons Na^+ + e$	-2.714
镁	$Mg \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2e$	-2.37
锌	$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e$	-0.763
铁	$Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e$	-0.440
氢	$H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e$	0
铜	$Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e$	+0.337
氧	$4OH \rightleftharpoons O_2 + 2H_2O + 4e$	+0.401
氯	$2Cl^- \rightleftharpoons Cl_2 + 2e$	+1.3595

属浸入不含有自己阳离子的溶液中时，不能建立起表示这种金属的电极电位。但是这些金属的表面能够吸附一些分子、原子或离子，如果被吸附的物质是气体，而且这种气体能进行氧化还原过程，那么就有可能建立起一个表征此气体的电极电位，这种电极称为气体电极。例如，我们把铂电极浸入酸溶液中，并不断地通入氢气使铂表面上吸附着氢气，于是在金属表面与溶液界面上会建立起如(9-2)式所示的平衡式



这一平衡的电位称为氢电极电位。

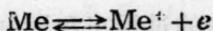
在溶液中有氢离子和氢分子同时存在时，除铂以外很多物质的表面都可形成氢电极。

除了氢电极外，氧气和氯气等也能在一些金属表面上形成气体电极，即氧电极和氯电极等。

电极电位是相对的，我们只能测定两个电极的电位差，现在还没有办法测定单个电极的绝对电位。所以为了便于比较，人们规定在25°C时氢的标准电极电位为零，表9-1中所列的氢电极 φ° (伏)为0就是这个意思。

3. 平衡电位和非平衡电位

当某金属与溶液中该金属离子建立起如下的平衡时



这个电极就产生一稳定的电极电位，该电位称为平衡电位或可逆电位，这种电极称为可逆电极。由实验测得的平衡电位值与由能斯特公式计算出的基本上相等。

假如在浸有金属的溶液中，除了有这种金属的离子外还有别的离子或原子也参加电极过程，那么就有可能产生下述情况：在电极上失去电子是靠某一过程，而获得电子则靠另一过程，例如



和 $H^+ \cdot H_2O + e \longrightarrow \frac{1}{2}H_2 + H_2O$

这样，在电极上得失电子的两种过程是不可逆的，这种电极称为不可逆电极。不可逆电极所表现出来的电位叫做非平衡电位或不可逆电位。非平衡电位不服从能斯特公式，金属的非平衡电位的数值与金属的表面状态、溶液的组分、浓度、流速等都有关系，它只能用实验测定。研究金属腐蚀问题时，非平衡电位有重要意义。

4. 原电池和腐蚀电池

如前所述，当金属在溶液中形成双电层后，就会阻止金属的继续溶解，但如将金属上的电子引出，则金属的溶解过程又将继续进行。例如，将锌片与铜片浸入一电解质溶液中，当达到平衡后，锌、铜和溶液界面间都分别建立起双电层。但由于这两种金属转入溶液中的能力不一，在锌片上聚集的电子量比铜片上多，所以当用导线将两者联接时（如图9-2），就会发现有电流通过。此时，锌片上的电子通过导线流向铜片，原有双电层的平衡就被破坏了，锌片上的锌离子将继续转入溶液。这个过程可以一直进行到锌片全部溶解为止。这是一种化学能转变为电能的装置，称为原电池。

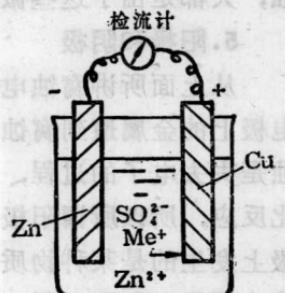


图 9-2 锌铜原电池

金属发生电化学腐蚀的过程正和原电池中发生的反应一样。当某种金属和水溶液相接触时，由于金属的组织以及和金属表面相接触的介质不可能是完全均匀的，因此在金属的某两个部分会形成不同的电极电位，所以也会组成原电池。这种原电池是使金属发生电化学腐蚀的根源，称为腐蚀电池。

金属各部分会形成不同电位的原因很多，例如金属中夹有杂质，金属的晶粒和晶界之间有能量的差别，金属加工时各部分的变形和内应力有不同，金属所接触的溶液组成有差异，以及金属表面温度有差别和光照不均匀等。所以，引起金属电化学腐蚀的因素也有很多。举个例说，金属铁上有一点杂质铜（如图9-3），

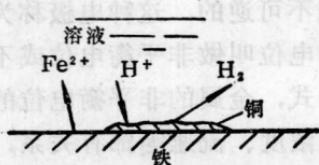


图 9-3 铁和铜的腐蚀电池

当它和酸性水溶液相接触时，铜和此水溶液形成的电位，与铁和此水溶液形成的电位就有差别，结果产生腐蚀电池。铜比铁稳定，也就是说铁比铜易失去电子，故铁放出电子而遭到腐蚀。

在实际情况下，当金属遇到侵蚀性水溶液时，由于其电化学的不均匀性，常常会在金属的若干部分形成许多肉眼观察不出来的微型腐蚀电池，这种微型电池称为微电池。金属遭到电化学腐蚀，大都是由于这些微电池作用的结果。

5. 阳极和阴极

从上面所讲腐蚀电池的原理可知，在其两个电极中只有一个电极上的金属遭到腐蚀，这个电极称为此电池的阳极。金属的腐蚀是失去电子的过程，从化学观点来说，失去电子的过程称为氧化反应，所以所谓阳极，就是发生氧化反应的电极；在另一个电极上发生的是某种物质得到电子的过程，产生还原反应，该电极称为阴极。在阳、阴两极所发生的化学反应称为电极反应。

在一个腐蚀电池中判断哪一部分为阳极，哪一部分为阴极是一个很重要的问题，它决定于两个极的电极电位的高低。电极电位的值是相对的，按照规定，易失去电子（易氧化的）金属的电

极电位数值低（或者说更负一些）；反之，失电子倾向较小的金属的电极电位数值高（或者说更正一些）。也就是说，在一个腐蚀电池中，电位低的电极是阳极，会遭到腐蚀；电位高的电极是阴极。

在原电池放电过程中，阴极也称为正极（用“+”表示），阳极也称为负极（用“-”表示），这和电解槽充电过程中，阴极用“-”表示，阳极用“+”表示相反，应予分清。

6. 极化和去极化

既然金属的电化学腐蚀是由腐蚀电池作用而引起，所以其腐蚀速度决定于此腐蚀电池所产生电流的大小，因此，按照腐蚀电池两极的电位差、欧姆定律和法拉第定律，就可估算其腐蚀速度。在腐蚀电池中，金属本体就是它的外电路，所以它是一种短路电池，按理通过它的电流应很大，腐蚀很快，但是实践证明，实际的腐蚀速度要比这种估算值小几十、几百以至几千倍。这是因为当电池形成闭合回路后，即使时间非常短，其两极的电位差也会比原先的数值小得多。这种电位差比起始值减小的现象称为极化。

图 9-4 所示为电池闭合前和

闭合后因电极极化而使电极电位改变的情况。从图中可以看出，当电池接通后，阴极电位变低（称为阴极极化），阳极电位变高（称为阳极极化），阴极和阳极的电位差变小。

通常，在腐蚀电池中阳极极化的程度不大，只有当阳极上因氧化产物的积累使金属表面状态发生了变化，产生了所谓钝态的情况下，才显示出显著的极化。而在阴极部分，假使接受电子的

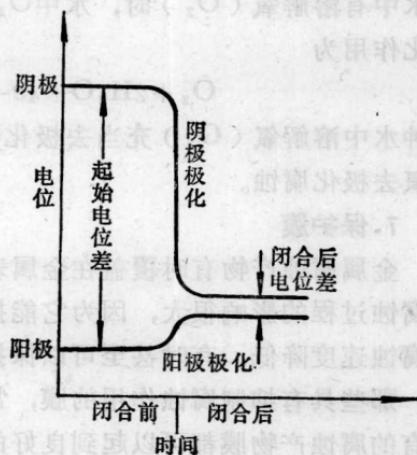


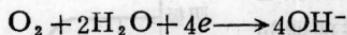
图 9-4 因电极极化而使电极电位改变的情况

物质不能迅速地扩散，或者阴极反应产物不能很快地排走，则由于金属传送电子的速度很快，由阳极传送过来的电子就会堆积起来，就会产生严重的阴极极化。由于发生极化作用，腐蚀电流的强度即行降低，腐蚀过程的进行就要缓慢得多。

所以，在发生电化学腐蚀的情况下，溶液中必定有易于接受电子的物质，它在阴极上接受电子，起消除阴极极化的作用。此种作用通常称为去极化，起去极化作用的物质称为去极化剂，例如，当水溶液的pH值低时，水中 H^+ 浓度大，此时 H^+ 就是去极化剂，它的去极化作用如(9-3)式所示：



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



这种水中溶解氧(O_2)充当去极化剂，发生的金属腐蚀过程称为氧去极化腐蚀。

7. 保护膜

金属腐蚀产物有时覆盖在金属表面上，形成一层膜。这种膜对腐蚀过程的影响很大，因为它能把金属与周围介质隔离开来，使腐蚀速度降低，有时甚至可以保护金属不遭受进一步腐蚀。所以，那些具有抑制腐蚀作用的膜，常称为保护膜。但是，并不是所有的腐蚀产物膜都可以起到良好的保护作用，腐蚀产物膜必须具有下列性质，才能起到保护作用：必须是致密的，即没有微孔，腐蚀介质不能透过；能将整个金属表面全部完整地遮盖住；不易从金属上脱落。

金属表面能否形成良好的保护膜，是影响金属腐蚀过程的一个重要因素。

8. 腐蚀程度的表示方法

为了评定腐蚀程度的大小，通常是用平均腐蚀速度的方法来表示。这就是按金属表面的腐蚀损伤是均匀的假定条件，求其腐

蚀损伤量或深度。这种方法不能正确地指示其危害性，因为有时平均腐蚀速度虽不大，但由于腐蚀集中在某些部位，其危害性却是很大的。然而，平均腐蚀速度还是能指出腐蚀损伤的一个方面。平均腐蚀速度有时简称为腐蚀速度或腐蚀速率。下面介绍腐蚀速度的两种表示方法。

(1) 按重量的减少。金属的腐蚀程度可以由样品腐蚀后重量的减少来评定。其计算法如下：

$$v_{F.ZH} = \frac{W_1 - W_2}{F_1 t} \text{ 克/米}^2 \cdot \text{时} \quad (9-4)$$

式中 $v_{F.ZH}$ —— 由重量减少求得的腐蚀速度，克/米²·时；

W_1 —— 原样品的重量，克；

W_2 —— 样品腐蚀后的重量，克；

F_1 —— 原样品的表面积，米²；

t —— 腐蚀时间，小时。

这种方法常用来比较各种介质的侵蚀性。

(2) 按腐蚀深度。当两种金属的密度不同时，按重量计若其腐蚀速度相等，它们的腐蚀深度显然是不等的，密度大的金属，其腐蚀深度要浅一些。因此，为了表示腐蚀的危害性，用腐蚀深度来评定腐蚀速度更为适当，通常用毫米/年来表示，可根据重量腐蚀速度，按下式计算：

$$v_{F.SH} = \frac{v_{F.ZH}}{\rho} \times \frac{24 \times 365}{1000} = 8.76 \frac{v_{F.ZH}}{\rho} \text{ 毫米/年} \quad (9-5)$$

式中 $v_{F.SH}$ —— 用腐蚀深度表示的腐蚀速度，毫米/年；

$v_{F.ZH}$ —— 由重量减少求得的腐蚀速度，克/米²·时；

ρ —— 金属的密度，克/厘米³；

$\frac{24 \times 365}{1000}$ —— 单位换算因素。

根据这种腐蚀速度，可以估算某些设备在均匀腐蚀的条件下可用若干年。

二、影响电化学腐蚀的因素

影响金属腐蚀的因素可分为金属本身的内在因素和周围介质

的外在因素两方面。影响金属腐蚀的内在因素有金属的种类、结构，金属中含有的杂质以及存在其内部的应力等。其中，金属的种类是一个很重要的因素，不同金属的耐腐蚀性能有很大差别。当金属设备已经制成投用时，金属的材质已经确定了，周围介质就成为影响该设备金属腐蚀的主要因素。下面我们以一种生产和生活中常见的腐蚀现象为例，来说明外界因素对金属腐蚀的影响。

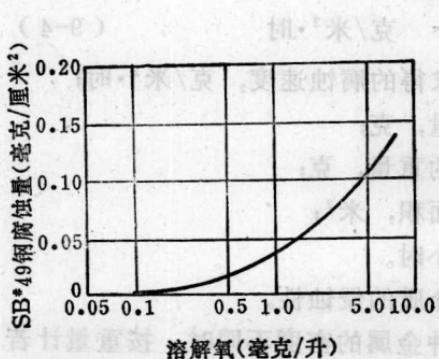


图 9-5 钢在常温水中静置48小时的腐蚀量与溶解氧的关系

我们知道，大气中含有大量的氧气，所以水中也难免或多或少地溶解有氧。当钢铁与含有溶解氧的水接触时（水中溶解氧是一种阴极去极化剂），就会引起钢铁发生电化学腐蚀，这是最常见的腐蚀现象。此时，外界因素如水中的溶解氧量、pH值、温度、盐类的含量和成分以及流速等，都对这

个腐蚀过程有影响，现分述如下：

1. 溶解氧量

由于O₂是一种去极化剂，所以在一般情况下，水中O₂含量愈多，钢铁的腐蚀愈严重。图9-5是常温下金属腐蚀试验的结果，可见，溶解氧量增多，钢铁腐蚀量也增多。但在某些特定条件下，钢材受溶解氧腐蚀的结果会在其表面上产生保护膜，从而减缓腐蚀速度。此时，水中O₂的浓度愈大，产生保护膜的可能性也就愈大，所以会使腐蚀减弱（参看本章第三节之三）。

2. pH值

水的pH值是对金属腐蚀速度影响很大的一个因素。当水中溶解氧引起钢铁腐蚀时，由于水pH值的改变对腐蚀产生的影响，可用实验所得到的结果（如图9-6）来说明。从图9-6上的两条曲线