

中小型锅炉 化学除垢防垢技术

中国科学院化学清洗技术协作组 编著



能源出版社

72.5726
144

中小型锅炉 化学除垢防垢技术

中国科学院化学清洗技术协作组 编著

210524/16



内 容 简 介

本书主要介绍中小型锅炉的化学除垢和防垢技术。全书共分两篇。第一篇介绍了水垢对锅炉热效率的影响和无垢时的节能效果概算方法、化学清洗技术的原理和方法以及化学清洗过程中缓蚀剂的应用和化学监测方法；第二篇介绍了腐植酸钠-纯碱防垢剂用于锅炉给水管内处理防垢的原理和方法。

本书主要供从事中小型锅炉化学清洗和水处理工作的专业人员和工人参考；也可供管理和使用中小型锅炉的干部、技术人员和工人，以及电厂锅炉化学清洗人员参考。

中小型锅炉化学除垢防垢技术

中国科学院化学清洗技术协作组编著

能源出版社出版 能源出版社发行部发行

妙峰山印刷厂印制

787×1092 1/32开本 4.5印张 100千字

1983年7月第一版 1983年7月第1次印刷

印数1—20,000

书号15277·15 定价0.65元

前 言

1982年1月出版发行的“中小型工业锅炉清洗技术”一书，是根据我院清洗技术协作组在1981年汇报会上提供的研究报告汇编成册的。这本小册子出版后，引起了广大从事锅炉工作的同志和节能工作者们的极大兴趣。

1981年汇报会以后，清洗技术协作组又分别对中小型工业锅炉化学清洗技术、低压锅炉炉内防垢技术、锅炉除垢防垢后的技术经济评价进行了深入的研究和技术推广工作。先后对100多台中小型锅炉进行了有效的、安全的化学清洗，对北京地区6台低压锅炉进行了炉内防垢试验。一年的观察测试表明，防垢效果良好。1982年4月，中国科学院能源研究委员会组织了院级“中小型锅炉除垢防垢技术”鉴定会。人民日报、光明日报等报道了这一消息后，很快就接到全国27个省市近400件来函来电，要求迅速推广这项技术，并希望能够学习和掌握它。

为了尽快把科研成果变成生产力，为了满足来函来电的同志们的要求，为了对我国节约能源作出贡献，我们先后在北京和长春举办了四次“中小型锅炉化学除垢防垢技术”培训班，对来自全国从事锅炉管理的技术人员和工人系统讲授了锅炉化学除垢防垢技术的原理及操作方法，并进行了现场表演。现在这本“中小型锅炉化学除垢防垢技术”一书就是根据培训班的讲义整理编写而成的。它既阐述了化学除垢和防垢技术的原理，又介绍了操作步骤和控制方法，以及相应的分

析监测方法。我们试图把它作为教材性的读物供从事管理和使用锅炉的技术人员、工人，从事锅炉化学清洗的技术人员和工人以及从事节能工作的读者们参考。

本书第一篇的第一章由方铎荣执笔，第二章、第三章由陈家坚执笔，第四章由陈家坚、徐玉伦、何逸平执笔，第五章由竺迺恺执笔，第六章由曹家绶、陈家坚执笔，第二篇由吴家珊、潘允珍、张春暖等执笔。全书由陈家坚最后清稿并经刘寿荣审阅。

我们虽有想为国家节能多做些工作的美好愿望，但由于理论水平低，实践经验又不足，这本小册子中一定有许多缺点和错误，希望广大读者和同行们予以批评指正。

中国科学院能源研究委员会

王世中 1983.3

目 录

前 言.....	V
----------	---

第一篇 化学清洗技术的原理及方法

第一章 化学除垢防垢与节能	1
---------------------	---

第一节 水垢的成因与特性	3
--------------------	---

一、水垢的成因	3
---------------	---

二、水垢的导热系数	4
-----------------	---

第二节 水垢的危害	6
-----------------	---

第三节 除垢的节能效果概算	7
---------------------	---

一、锅炉的热效率	7
----------------	---

二、水垢对锅炉热效率影响的概算方法	10
-------------------------	----

第四节 除垢的节能效果试验	14
---------------------	----

一、锅炉热效率的简易测定	14
--------------------	----

二、热效率试验中的注意事项	17
---------------------	----

第二章 化学清洗技术的原理及基本过程	19
--------------------------	----

第一节 垢、锈层的溶解过程	19
---------------------	----

一、水垢的溶解过程	20
-----------------	----

二、锈层的溶解过程	20
-----------------	----

三、硅、铜垢的溶解过程	23
-------------------	----

第二节 铁的钝化过程	23
------------------	----

一、铁的钝性及钝化	23
-----------------	----

二、铁钝化的原因	24
----------------	----

三、pH值对钝化的影响	26
-------------------	----

第三节 铁的腐蚀过程	27
------------------	----

一、氢去极化引起的腐蚀	27
-------------------	----

二、氧去极化引起的腐蚀	30
三、一些高价金属离子引起的腐蚀	31
第三章 酸洗过程中缓蚀剂的应用	33
第一节 酸洗缓蚀剂的作用及原理	33
一、酸洗缓蚀剂的作用	33
二、酸洗缓蚀剂的缓蚀原理	34
三、商品酸洗缓蚀剂的组成	35
第二节 应用酸洗缓蚀剂必须注意的几个问题	36
一、正确选择缓蚀剂	36
二、正确使用缓蚀剂	37
三、正确评定缓蚀剂	38
第三节 国内商品酸洗缓蚀剂剖析	43
一、醛-胺缩聚物类	44
二、硫脲及其衍生物类	45
三、吡啶及其衍生物类	45
四、一些化工下脚料加工的缓蚀剂	46
第四节 酸洗缓蚀剂 IMC-5 的主要性能	47
一、IMC-5 的物理性能	47
二、IMC-5 在 HCl 和 HF 中的缓蚀性能	47
三、IMC-5 抑制渗氢的效果	53
四、IMC-5 的电化学行为	53
五、IMC-5 的毒性试验	54
第四章 化学清洗工艺及系统设计	56
第一节 化学清洗工艺	56
一、碱洗	56
二、酸洗	58
三、钝化	62
四、水冲洗	63
第二节 锅炉化学清洗工程中的系统设计	64

一、锅炉本体的改造	65
二、临时管线的设计	68
三、监测管线的设计	69
第三节 锅炉化学清洗工程的实施	70
一、锅炉化学清洗工程的准备工作	70
二、锅炉化学清洗工程的实施	73
三、恢复锅炉系统并检查清洗质量	75
第五章 化学清洗工程中的安全及防护知识	76
第一节 化学清洗中使用的几种药品的毒性	76
第二节 化学清洗工程中的安全措施	79
第三节 化学清洗过程中的废液处理及排放	80
第六章 化学除垢过程中的分析与测试方法	83
第一节 垢量及垢的成分的测定	83
一、垢量的测定	83
二、水垢化学成分的测定	85
三、锈层的分析	91
第二节 清洗过程中一些组分的测定	92
一、配制溶液浓度的测定	92
二、酸洗溶解产物的测定	96
第三节 标准溶液及指示剂的制备	99
一、标准溶液的制备与标定	99
二、指示剂的性能与制备	100
第二篇 腐植酸钠-纯碱防垢剂防垢的原理及方法	
第一章 腐植酸钠的性质与制备	103
第一节 概述	103
第二节 腐植酸钠的性质	104
第三节 腐植酸钠防垢剂的制备	105
第四节 腐植酸钠的防垢作用	106
第二章 腐植酸钠-纯碱防垢剂用于锅炉给水炉	

内处理	108
第一节 投加防垢剂前的准备工作	108
第二节 防垢剂的使用	109
第三节 应用实例	112
第三章 水质分析方法	115
第一节 总硬度的测定	115
第二节 总碱度的测定	117
第三节 氟离子的测定	118
第四节 溶解固形物的测定	120
第五节 pH 值的测定	121
附 录	
附录 1 在饱和线上水的物理参数	123
附录 2 在饱和线上蒸汽的物理参数	124
附录 3 常用元素的原子量和当量	125
附录 4 盐酸溶液的比重和浓度	126
附录 5 低压锅炉水质标准(GB 1576—79)	127
附录 6 腐植酸钠统一分析方法 (HG 1—1193—79 19组) ...	131

第 一 篇

化学清洗技术的原理及方法

第一章 化学除垢防垢与节能

我国中小型锅炉数量庞大，全国约20余万台，每年耗煤近2亿吨，约占全国耗煤量的三分之一。这些中小型锅炉的运行效率一般都较低，造成能源的巨大浪费。效率低的重要原因之一，就是在锅炉的受热面上经常沉积着导热系数很低的水垢，导致锅炉传热效率下降，使锅炉热效率降低，耗煤量增加。根据有关单位对我国6省3市9万台工业锅炉的调查表明，大部分锅炉结垢厚度为1~2毫米，有的达到10毫

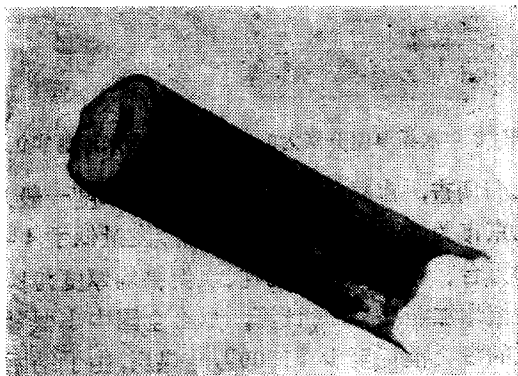


图 1 由于结垢导致锅炉爆管实例

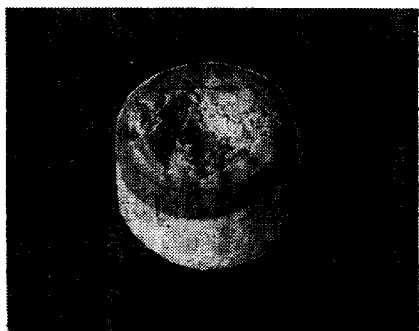


图 2 水垢完全堵塞锅炉热交换管实例

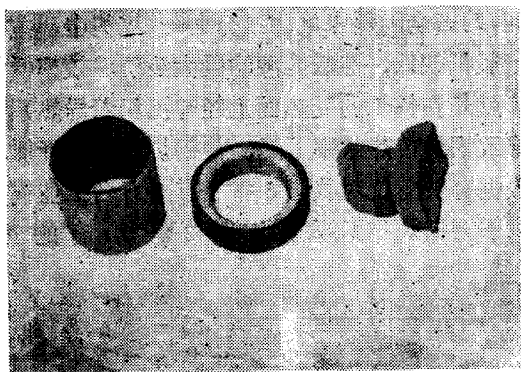


图 3 水垢厚度分别为0.5、5 和18毫米厚的实例

米。据我们调查，吉林省中小型锅炉结垢厚度一般为 $2 \sim 3$ 毫米，北京市为 $3 \sim 4$ 毫米。按蒸汽蒸发量低于 4 吨的中小型锅炉 19 万台、年耗煤 1.63 亿吨、水垢平均厚度为 1.5 毫米、每毫米水垢增加能耗 4.5% 计算，那么全国中小型锅炉由于结垢造成的多余消耗至少有 1000 万吨煤炭。由于结垢严重，还会造成锅炉破坏事故。图 1 是锅炉管结垢后，由于管子表面

过热造成鼓泡、变形，最后导致破裂的实例。图2是水垢全部堵塞了锅炉换热管，使这一管子完全失去了传热效能的实例。图3是结垢厚度在0.5~18毫米的样品。本章将分别叙述水垢的成因、特性与危害，以及除垢与节能效果的概算与试验等问题。

第一节 水垢的成因与特性

一、水垢的成因

水垢可分为积结在受热面的坚硬或松软的水垢和沉积在锅炉下部的泥垢。它的成因，主要是因为锅炉给水中含有一定数量的钙镁盐类，这些盐类在锅炉内部受气压、温度的影响起物理和化学变化而形成水垢。具体地说，就是水中某些溶解盐类，由于炉水温度升高，或因溶解度降低而沉淀出来，或因分解形成难溶的盐类。如硫酸钙、硅酸钙在温度升高时，其溶解度急骤降低（硫酸钙的溶解度在20℃为2980ppm，40℃时为2010ppm，100℃时为670ppm，200℃时为76ppm）。重碳酸钙 $[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2]$ 和重碳酸镁 $[\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2]$ 遇热分解成难溶的碳酸钙 (CaCO_3) 和氢氧化镁 $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ 的沉淀物。同时，锅炉在连续给水、连续蒸发过程中，纯净的水变成蒸汽由锅炉送出，使水中的盐类留在炉内不断浓缩，含量不断升高，在炉水含盐程度达到饱和状态，甚至过饱和状态时，一些钙、镁盐类就从水中析出，生成沉淀物。这些沉淀物的一部分粘结在热负荷较大的受热面上，形成坚硬或松软的水垢；另一部分则悬浮在炉水中，随炉水循环而流动，当受热面处水循环不良、流速降低时，则沉积在受热面上形成二次水垢，或者沉积于流速本来就不高的锅筒、联箱下部，形成泥垢，随定期排污而排出炉外。

二、水垢的导热系数

人们最关心的是水垢的导热系数，因为导热系数的大小直接影响到锅炉的效率，甚至严重危及锅炉的安全运行或缩短锅炉的使用寿命。水垢的成分相当复杂，有碳酸盐、硫酸盐、硅酸盐及其混合物等。它们的形态也各不一样，有的坚硬，有的松软，有的呈粉末状，有的显鳞片状。但是，无论何种水垢，它的导热系数都比金属低得多，一般为 $0.058 \sim 5.8$ (瓦/米·°C)。金属钢管的导热系数比水垢的导热系数大 $6 \sim 1000$ 倍。也就是，在同样的传热面积下，水垢的热阻要比金属大 $6 \sim 1000$ 倍。但是，上述给出的水垢导热系数的范围太宽，要比较准确地确定水垢厚度与锅炉热效率下降的关系，必须知道水垢导热系数的确切数值。中国科学院力学所曾对机车锅炉上的10根试件的导热系数进行了测定，其值在 0.05 至 0.28 (瓦/米·°C) 之间，其结果如表1所示。同时，还测定了水垢导热系数随温度变化的情况：如图4所示，在200

表 1 水垢导热系数测定结果

序号	试件代号	水垢平均厚度 (毫米)	水垢颜色	导热系数 (瓦/米·°C)
1	1881	0.63	白色	0.24
2	1860	0.38	白色	0.19
3	2329	0.16	灰褐色	0.10
4	5567	0.35	灰白色	0.10
5	1329	0.56	白色	0.28
6	351	0.26	灰褐色	0.087
7	346	0.45	白色	0.10
8	361	0.13	灰褐色	0.05
9	446	0.20	灰褐色	0.11
10	519	0.33	灰褐色	0.23

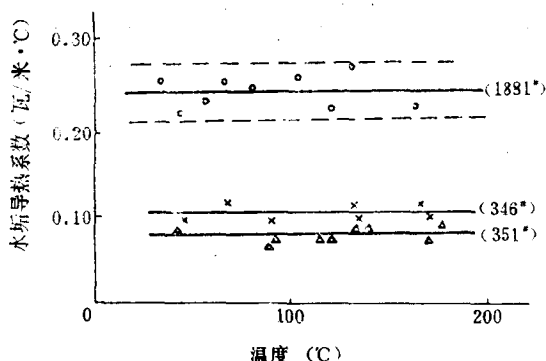


图 4 水垢导热系数与温度的关系

°C以下范围内，基本是一个常数，不随温度而变化。对大同机务段的样品同时作了成分分析，结果如表 2。从表 2 看

表 2 水垢成分分析结果

序 号	试 件 号	CaO (%)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)
7	346	40.3	11.68	12.0	1.2	0.3
8	361	39.7	16.1	15.03	1.6	0.75

出，361*、346*的水垢中所含SiO₂的成分占12~15%，接近硅垢。日本发表的水垢导热系数的资料表明，SiO₂是导致水垢导热系数下降的主要原因。表 3 所列日本发表的水垢成分与导热系数的数据，可作为分析计算除垢节能效果的参考。

我国中小型锅炉水垢成分，因各地水质和对锅炉用水的处理方法不同而有显著差别。计算除垢的节能效果时，应该首先分析水垢成分，再根据表 3 给出的水垢类型，确定合理的导热系数。

表 3

各类水垢的特性

水 垢 种 类	水 垢 特 性	导热系数(瓦/米·°C)
含有油质水垢	坚 硬	0.12
硅酸盐水垢 (含 SiO_2 20~25%或更高)	坚 硬	0.058~0.23
无定型碳酸盐水垢 ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$)	软	0.23~1.2
碳酸盐水垢 [($\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$) > 50%]	无定形粉末状 变成坚硬状态	0.58~5.8
石膏状水垢 (含 $\text{CaSO}_4 \geq 50\%$)	坚 硬	0.58~2.3
混合物水垢 (CaSO_4 、 CaCO_3 、 MgCO_3 、 CaSiO_3 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 MgSO_4 等)	坚 硬	0.81

第二节 水垢的危害

锅炉受热面内部无论积存何种性质的水垢都是有害的。其危害性有以下几点：

1. 增加锅炉的煤耗量 当锅炉内表面结有水垢时，增加了传热的阻力。为了保持受热面的蒸发程度，就要多供给热量，增加锅炉的煤耗量。

2. 降低受热面的金属强度 钢材的机械强度随温度的升高而降低。当低碳钢钢材温度超过 315°C 时，其机械应力即达到屈服点。如果超过 450°C 时，钢材即产生蠕变。当锅炉受热面内表面结有导热性差的水垢时，受热面不能很快被炉

水冷却，则易产生钢材局部过热、变形、龟裂甚至爆破事故。如图1所示水管内部结有3毫米厚水垢，管壁温度由 280°C （工作压力为10公斤/厘米²）增至 580°C ，钢材抗拉强度从40公斤/毫米²降到10公斤/毫米²。造成钢管的爆裂。

3.降低锅炉的利用率 由于水垢的生成，需要定期清除水垢或处理事故，势必造成停产，给工业生产带来直接影响。

4.缩短锅炉使用寿命 水垢的生成导致热交换管工作温度的升高，使锅炉管火侧的氧化加剧，使用寿命缩短。同时，不严格的化学清洗或机械除垢都会使锅炉管遭到损坏，以致缩短锅炉使用寿命。

5.增加了燃煤对大气的污染 由于水垢的生成，使锅炉热效率下降，导致排烟热损失增加。与无垢锅炉相比，它要排放出更多的烟尘，二氧化硫以及其他有害物质，使大气受到更加严重的污染。我国环境大气质量标准规定，飘尘的最高容许浓度为0.5毫克/米³，二氧化硫为0.5毫克/米³。据计算一般电厂锅炉在当地风速为1.1米/秒、大气压为1103毫巴、空气温度为 26.6°C 时，烟尘超标5.26倍，二氧化硫超标11.8倍。由此可见，水垢的存在，对大气污染将造成更严重的后果。

第三节 除垢的节能效果概算

为评价中小型锅炉除垢、防垢的节能效果，并为正确的技术经济评价提供依据，我们从锅炉的热平衡入手，研究水垢在热平衡中对哪些量产生影响，提出了合理的假设和数学模型。并给出简易可行的概算方法。

一、锅炉的热效率

锅炉在稳定热力状态下的热平衡方程，对于每公斤燃料有：

$$Q_r = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 + Q_6 \quad (1)$$

或用输入热量的百分率表示：

$$100\% = q_1 + q_2 + q_3 + q_4 + q_5 + q_6 \quad (2)$$

其中： $q_1 = (Q_1/Q_r) \times 100\%$ ；

$q_2 = (Q_2/Q_r) \times 100\%$ 。

式中： Q_r ——输入锅炉的热量〔千卡/公斤〕或
〔焦耳/公斤〕；

Q_1 ——锅炉有效利用热量〔千卡/公斤〕或
〔焦耳/公斤〕；

Q_2 ——排烟热损失〔千卡/公斤〕或〔焦耳/公斤〕；

Q_3 ——化学不完全燃烧热损失〔千卡/公斤〕或
〔焦耳/公斤〕；

Q_4 ——机械不完全燃烧热损失〔千卡/公斤〕或
〔焦耳/公斤〕；

Q_5 ——外部冷却的散热损失〔千卡/公斤〕或
〔焦耳/公斤〕；

Q_6 ——灰渣的物理热损失〔千卡/公斤〕或
〔焦耳/公斤〕。

锅炉效率是锅炉的有效利用热量占输入热量的百分比：

$$\eta_{KL} = q_1 = (Q_1/Q_r) \times 100\% \quad (3)$$

或写成：

$$\eta_{KL} = q_1 = 100 - (q_2 + q_3 + q_4 + q_5 + q_6) \% \quad (4)$$

现对方程(1)中各项进行分析：

输入锅炉的热量 Q_r 由燃料的低位发热量和燃料带入的物