

热水锅炉

防腐阻垢技术

魏刚 熊蓉春 著



化学工业出版社

热水锅炉防腐阻垢技术

魏 刚 熊蓉春 著

化学工业出版社
·北 京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

热水锅炉防腐阻垢技术 / 魏刚, 熊蓉春著. — 北京 :
化学工业出版社, 2002.2
ISBN 7-5025-3438-5

I. 热… II. ①魏… ②熊… III. ①锅炉-防腐
②锅垢-处理 IV. TK228

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 006097 号

热水锅炉防腐阻垢技术

魏 刚 熊蓉春 著

责任编辑: 侯玉周

责任校对: 陶燕华

封面设计: 蒋艳君

*

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

北京市管庄永胜印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 17 字数 418 千字

2002 年 3 月第 1 版 2002 年 3 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3438-5/TQ·1421

定 价: 36.00 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

水是工业的血液，锅炉是工业的心脏，锅炉水处理则是为心脏提供合格血液、保证锅炉安全经济运行的必不可少的手段。近几十年来，世界上以安全和节能为发展战略的锅炉水处理技术获得了长足进步，许多重大研究开发成果已转化成一系列技术标准和法规。我国对锅炉水处理亦采用了与国际上大致相同的先进技术标准和法规，锅炉水处理技术近年有了很大提高和发展，但还存在着种种问题，与发达国家相比还有较大差距。例如，在高峰期，我国在用设备爆炸事故率达3.1起/万台·年，是欧美日发达国家的30倍。由于各方面的努力和技术进步，目前在用设备爆炸事故率已大幅度下降至0.7起/万台·年，但仍为发达国家的5~6倍。

据统计，由于对锅炉的设计、制造、安装等采取了严格的审查和监督措施，近年来由质量问题引起的锅炉事故已大大减少，而由水处理问题引起的事故占锅炉运行事故的比例大大增加。由于水处理工作的失误，锅炉因结垢引起爆管、鼓包事故时有发生，每年酸洗除垢的锅炉台数数额庞大，因结垢造成的锅炉燃料浪费更是触目惊心。我国锅炉存在的一个相当大的问题是锅炉腐蚀问题，占我国锅炉总台数1/3的热水锅炉的腐蚀尤为严重，由于腐蚀等原因，目前我国热水锅炉的使用寿命仅为设计寿命的 $\frac{1}{2}$ ~ $\frac{1}{3}$ 。甚至在国外，这个问题也未很好解决，一般热水锅炉使用二三年后就会出现明显的金属腐蚀现象，发生红水或泄漏。

造成热水锅炉系统的运行腐蚀、停用腐蚀以及由此而引起的腐蚀产物结垢问题长期困扰人们的原因，一是尚缺乏对热水锅炉防腐阻垢技术的系统研究，二是到目前为止，尚没有论述热水锅炉防腐阻垢技术的专著，三是由于缺乏系统研究和可供参考的论著，人们往往把蒸汽锅炉的防腐阻垢技术引用到热水锅炉上来。但是，由于热水锅炉的工作条件与蒸汽锅炉有很大不同，热水锅炉房也比蒸汽锅炉房简陋，许多对蒸汽锅炉行之有效的技术对热水锅炉难以适用。例如，曾经向热水锅炉房大力推广的热力除氧器因为缺乏蒸汽而不能工作，至今仍然躺在许多热水锅炉房之中。

自1992年以来，作者及其学生们以及课题组在国家“八五”科技攻关计划和“九五”重点科技成果推广研究计划的支持下，对热水锅炉的腐蚀和结垢问题进行了系统的研究，研究内容包括除氧器法、除氧剂法、缓蚀剂法、软化法、阻垢剂法等运行锅炉防腐阻垢技术和停用锅炉的腐蚀控制，特别是研制出了新一代热水锅炉防腐阻垢剂BF-30a，在此基础上，又突破把锅炉运行和停用分开处理的传统模式，研究开发了连用法锅炉防腐阻垢技术。目前，该技术

正在全国推广应用，在推广研究中已发展成普通的传统法、中级的连用法和高级的零排污法，其应用范围已从热水锅炉扩展到低、中压蒸汽锅炉。特别是首次提出和研究开发成功的零排污热水锅炉防腐阻垢技术和零排污蒸汽发生技术具有安全、节能、节水、环保等特点，代表了本领域的科学前沿和重点研究方向。本书是对这些研究成果的总结。

在人类进入 21 世纪之际，保护人类赖以生存的环境已成为国际社会关注的焦点，被提到可持续发展战略的高度。水处理属环境学科，在保护环境、防止污染、消除污染和保护资源方面将发挥重要作用。然而，对锅炉水处理来说，在过去很长一段时间，环境问题被安全问题所掩盖。在环境和安全难以兼得时，国内外普遍采取的做法是舍环境而取安全。从可持续发展战略考虑，这种情况不能再继续下去了。

本书内容包括热水锅炉防腐阻垢技术概论、锅炉防腐技术基础、除氧器法锅炉防腐技术、除氧剂法锅炉防腐技术、缓蚀剂法锅炉防腐技术、离子交换法锅炉阻垢技术、阻垢剂法锅炉阻垢技术、停用锅炉腐蚀控制、BF-30a 法锅炉防腐阻垢技术等。鉴于化学清洗对于锅炉安全经济运行的重要性，最后一章专门论述了锅炉化学清洗技术。为减少篇幅，本书将相对分子质量简称为分子量。本书的离子交换法锅炉阻垢技术和阻垢剂法锅炉阻垢技术两章由熊蓉春教授执笔，其余由魏刚教授执笔。

本书撰写过程中得到国家科技部、国家质量技术监督检验局、国家石油和化学工业局、中国锅炉水处理协会等部门的许多朋友的关心和支持，在此表示深切的感谢。

由于作者教学科研工作繁忙，本书只能利用业余时间匆匆完成，再加上作者水平有限，错误和不妥之处在所难免，望读者批评指正。

作者

2001 年 12 月

目 录

1 概述	1	2.5.4 腐蚀速度的表示方法	34
1.1 热水锅炉	1	2.5.5 评定标准	36
1.1.1 热水锅炉与蒸汽锅炉	1	2.6 腐蚀控制	37
1.1.2 强制循环热水锅炉	1	参考文献	39
1.1.3 自然循环式热水锅炉	1	3 除氧器法锅炉防腐技术	40
1.1.4 铸铁锅炉	2	3.1 概述	40
1.1.5 常压热水锅炉	3	3.2 热力除氧器	40
1.2 锅炉水处理的国内外现状	3	3.2.1 原理	40
1.3 离子交换法阻垢技术	5	3.2.2 淋水盘式除氧器	41
1.4 膜分离法阻垢技术	6	3.2.3 喷雾式除氧器	41
1.5 除氧器-除氧剂法防腐技术	6	3.2.4 旋膜式除氧器	42
1.6 锅内加药法防腐阻垢技术	7	3.3 真空除氧器	43
1.7 停用锅炉的防腐保养	8	3.4 解析除氧器	45
1.8 锅炉水处理技术的发展方向	8	3.5 树脂型除氧器	47
参考文献	9	3.5.1 除氧过程	47
2 锅炉防腐技术基础	10	3.5.2 催化除氧树脂除氧器	47
2.1 概述	10	3.5.3 氧化还原树脂除氧器	48
2.2 化学腐蚀	10	3.6 钢屑除氧器	49
2.2.1 金属的高温氧化倾向	11	3.7 小结	49
2.2.2 金属的高温氧化膜	11	参考文献	50
2.2.3 热水锅炉金属的高温氧化	12	4 除氧剂法锅炉防腐技术	52
2.3 电极电位	13	4.1 除氧剂法	52
2.3.1 双电层与电极电位	13	4.2 除氧剂	54
2.3.2 平衡电极电位	14	4.2.1 水合肼	54
2.3.3 标准电极电位和电动序	14	4.2.2 氢醌	56
2.3.4 非平衡电极电位	15	4.2.3 二乙基羟胺	57
2.4 电化学腐蚀	16	4.2.4 甲基酮肟	58
2.4.1 腐蚀电池的概念	16	4.2.5 四甲基对苯二胺	59
2.4.2 极化作用	18	4.3 亚硫酸盐法	60
2.4.3 去极化作用	21	4.3.1 亚硫酸盐	60
2.4.4 氢去极化腐蚀	22	4.3.2 亚硫酸盐与氧的反应	61
2.4.5 氧去极化腐蚀	23	4.3.3 影响亚硫酸盐与氧反应速度的因素	61
2.4.6 不同控制情况的腐蚀极化图	25	4.3.4 使用方法及效果	62
2.4.7 金属的钝化	26	4.4 催化亚硫酸盐法	63
2.5 锅炉腐蚀评定	28	4.4.1 催化亚硫酸盐	63
2.5.1 概述	28	4.4.2 对亚硫酸盐与氧反应具有催化作用的物质	63
2.5.2 评定方法	29		
2.5.3 失重法	32		

4.4.3 影响催化亚硫酸钠与氧反应速度的因素	63	6 软化法锅炉阻垢技术	99
4.4.4 使用方法	63	6.1 概述	99
4.5 稳定亚硫酸盐法	64	6.2 原理	99
4.5.1 稳定亚硫酸盐	64	6.2.1 离子交换	99
4.5.2 对亚硫酸盐与氧反应具有阻滞作用的物质	64	6.2.2 离子交换平衡	100
4.5.3 影响稳定亚硫酸盐与氧反应速度的因素	65	6.2.3 离子交换动力学	101
4.5.4 使用方法	66	6.3 离子交换树脂	103
4.6 亚硫酸盐的氧化失效机理及防止方法	66	6.3.1 结构	103
4.6.1 亚硫酸盐的氧化失效	66	6.3.2 物理性质	105
4.6.2 亚硫酸盐氧化机理	67	6.3.3 化学性质	106
4.6.3 亚硫酸盐自动氧化失效的防止方法	69	6.3.4 合成	108
4.7 亚硫酸盐的防腐蚀机理	69	6.3.5 性能	108
4.7.1 亚硫酸盐防腐蚀性能与除氧的关系	70	6.3.6 安全与贮运	109
4.7.2 亚硫酸盐的防腐蚀机理	72	6.4 离子交换设备与装置	110
4.7.3 提高亚硫酸盐防腐蚀效果的途径	74	6.4.1 设备	110
4.8 小结	74	6.4.2 两级钠离子交换装置	111
参考文献	75	6.4.3 单级钠离子交换装置	111
5 缓蚀剂法锅炉防腐技术	76	6.4.4 钠离子交换-加酸装置	112
5.1 概述	76	6.4.5 氢-钠离子交换装置	113
5.1.1 定义	76	6.4.6 铵-钠离子交换装置	115
5.1.2 发展概况	76	6.4.7 石灰-钠离子交换装置	117
5.1.3 分类	76	6.4.8 离子交换树脂的再生系统	118
5.1.4 缓蚀性能的测试	77	6.4.9 移动床离子交换软化装置	120
5.2 缓蚀原理	79	6.4.10 流动床离子交换软化装置	120
5.2.1 电化学机理	80	6.4.11 离子交换装置的选择	121
5.2.2 物理化学机理	81	6.5 离子交换法的局限性	122
5.3 品种	84	6.5.1 软化水的含盐量	122
5.3.1 无机缓蚀剂	84	6.5.2 软化水的腐蚀性	122
5.3.2 有机缓蚀剂	86	6.5.3 环境问题	123
5.4 应用	93	参考文献	123
5.4.1 锅炉制造过程防腐	93	7 阻垢剂法锅炉阻垢技术	124
5.4.2 锅炉贮运过程防腐	93	7.1 概述	124
5.4.3 锅炉运行腐蚀防止	95	7.2 阻垢原理	125
5.4.4 锅炉停用备用防腐	96	7.2.1 水垢的形成	125
5.4.5 锅炉清洗腐蚀防止	96	7.2.2 沉淀软化作用	125
5.4.6 锅炉机械使用过程防腐	97	7.2.3 螯合作用	126
参考文献	98	7.2.4 晶格畸变作用	126
		7.2.5 分散作用	126
		7.2.6 低剂量效应	126
		7.3 阻垢剂	127
		7.3.1 螯合剂	127
		7.3.2 磷系阻垢剂	128
		7.3.3 聚羧酸	132
		7.3.4 绿色阻垢剂	135

7.3.5 可再生资源型阻垢剂	138	8.6.3 BF-605 法的实施方法	182
7.4 阻垢剂的可生物降解性	140	8.6.4 小结	182
7.4.1 可生物降解性的测定	140	8.7 TH-901 法	183
7.4.2 受试阻垢剂的可生物降解性	141	8.8 水溶性缓蚀剂法	184
7.4.3 聚羧酸分子中羧基数目与可生物 降解性的关系	141	参考文献	185
7.4.4 聚羧酸分子中酯基支链的影响	142	9 BF-30a 法锅炉防腐阻垢技术	186
7.4.5 向聚羧酸分子主链中插入氮的 作用	143	9.1 概述	186
7.4.6 向聚羧酸分子主链中插入氧的 作用	143	9.2 锅炉防腐阻垢性能的评价	188
7.4.7 分子中磷酸基团的影响	144	9.2.1 运行锅炉	188
7.5 绿色化学与水处理剂的发展方向	144	9.2.2 停用锅炉	190
7.5.1 绿色化学的概念	145	9.2.3 连续防腐阻垢试验	191
7.5.2 绿色化学研究的内容	145	9.3 BF-30a 对运行锅炉的防腐阻垢作用	191
7.5.3 绿色化学与 21 世纪水处理剂发 展战略	146	9.3.1 无添加剂时的腐蚀和结垢行为	191
参考文献	148	9.3.2 添加剂的作用	196
8 停用锅炉腐蚀控制	150	9.3.3 BF-30a 的作用	197
8.1 停用锅炉的腐蚀原因	150	9.4 BF-30a 对停用锅炉的防腐阻垢作用	200
8.1.1 充满水的情况	150	9.4.1 水溶性缓蚀剂	200
8.1.2 排掉水的情况	151	9.4.2 各种缓蚀剂的保护效果	201
8.2 停用锅炉的传统保护方法	152	9.4.3 BF-30a 的保护效果	202
8.2.1 传统干保护法和湿保护法	152	9.5 BF-30a 对运行-停用锅炉的连续防腐 阻垢作用	203
8.2.2 惰性气体保护法	152	9.6 BF-30a 的防腐阻垢机理	203
8.3 气相缓蚀剂法	152	9.6.1 防腐蚀机理	203
8.3.1 气相保护的发展概况	153	9.6.2 阻垢机理	204
8.3.2 VPI 的作用机理	154	9.7 BF-30a 技术在热水锅炉防腐阻 垢中的应用	205
8.3.3 VPI 的种类和配方	156	9.7.1 普通应用技术——传统法	205
8.3.4 VPI 的使用方法	160	9.7.2 中级应用技术——连用法	209
8.3.5 气相缓蚀剂的发展方向	161	9.7.3 高级应用技术——零排污法	210
8.3.6 小结	161	9.8 BF-30a 技术在工业蒸汽锅炉防腐阻 垢中的应用	211
8.4 DICHAN 用于设备保护的研究	161	9.8.1 用 BF-30a 解决蒸汽污染问题	211
8.4.1 VPI 的实验方法	162	9.8.2 BF-30a 用于低压蒸汽锅炉	211
8.4.2 DICHAN 的保护性能	164	9.8.3 用 BF-30a 解决中压锅炉的爆管 问题	211
8.4.3 DICHAN 的缓蚀机理	169	9.8.4 用 BF-30a 技术实现锅炉零 排污	212
8.4.4 小结	170	9.9 小结	213
8.5 CHC 用于设备保护的研究	170	参考文献	213
8.5.1 CHC 的保护性能	170	10 锅炉化学清洗技术	215
8.5.2 CHC 的缓蚀机理	174	10.1 概述	215
8.5.3 小结	176	10.1.1 化学清洗的目的和意义	215
8.6 BF-605 用于设备保护的研究	176	10.1.2 化学清洗的一般过程	215
8.6.1 BF-605 的保护性能	176	10.2 清洗剂	217
8.6.2 BF-605 的缓蚀机理	181		

10.2.1 化学清洗药剂	217	10.6.3 溴酸钾 (铜垢清洗剂)	254
10.2.2 碱性清洗剂与有机脱脂剂	217	10.6.4 氨 (中和剂)	255
10.2.3 酸性清洗剂	218	10.6.5 杂醇油 (消泡剂)	256
10.2.4 螯合清洗剂	226	10.7 化学清洗时机的确定	256
10.2.5 清洗剂的选择	227	10.7.1 新装设备的清洗	256
10.3 清洗缓蚀剂	228	10.7.2 定期清洗	257
10.3.1 无机缓蚀剂	228	10.7.3 根据结垢量决定清洗时机	257
10.3.2 有机缓蚀剂	231	10.7.4 根据设备运行参数决定清洗 时机	258
10.3.3 缓蚀剂的选择	243	10.7.5 从经济上考虑	258
10.4 润湿剂	247	10.8 化学清洗的发展趋势	259
10.4.1 非离子表面活性剂	247	10.8.1 关于难溶垢清洗的发展趋势	260
10.4.2 阴离子表面活性剂	249	10.8.2 关于清洗剂品种的发展趋势	260
10.5 钝化剂	251	10.8.3 关于清洗工艺的发展趋势	260
10.6 其他助剂	252	参考文献	260
10.6.1 氟化氢铵 (助溶剂)	252		
10.6.2 二氯化锡 (还原剂)	253		

1 概 述

1.1 热水锅炉

1.1.1 热水锅炉与蒸汽锅炉

热水锅炉是生产热水、用以供热的锅炉。热水锅炉与蒸汽锅炉都以水为工质，两者的最大区别是，后者生产蒸汽，前者生产热水。热水锅炉有低温热水锅炉和高温热水锅炉之分。各国对高温水和低温水有不同的温度分界，我国以 120℃ 为分界温度，亦即出水温度高于 120℃ 的为高温热水锅炉，否则为低温热水锅炉。中国热水锅炉系列的参数范围为：额定热功率 0.1~116MW，允许工作压力 0.4~2.8MPa，额定出水温度 95~180℃。热水锅炉的燃烧设备与蒸汽锅炉相同，所不同的是其中的受热介质，因而它们的区别在于受热面的布置和锅内结构。热水锅炉因其工作压力低、无需水位监督和控制，因而其结构较为简单、运行维护方便、制造简便。但其工作也有一些特殊问题：必须保证锅炉热水不汽化，以避免产生水击；低温受热面的内部氧腐蚀和外部酸腐蚀更为严重；突然停电时，锅内水不流动而产生汽化等。这些问题都必须在热水锅炉的结构设计、制造和运行维修中加以考虑。根据热水在锅内的流动方式，可分为强制循环式（直流式）和自然循环式热水锅炉两类。强制循环热水锅炉一般不装锅筒，而由一些受热的并联排管和集箱组成，热水的循环动力由供热网路的循环水泵提供。这类热水锅炉结构紧凑，钢耗量小，水动力稳定性好。但为了防止水力偏差过大和循环停滞等问题，往往采用较高的管内流速，加之行程又长、阻力系数大，锅炉进水的电耗量就高；同时，因强制循环热水锅炉水容量小，对运行中发生突然停电而中断进水时因炉子的热惰性而使管内热水汽化、造成水击等事故的抵抗能力差。由于这些原因，自然循环的热水锅炉也得到了应用。自然循环热水锅炉具有锅筒，同时由于热水的密度差小，循环压头低，循环流速低，因而必须采用更大的下降管截面和更高的循环高度。这样，其金属消耗量就增大。

1.1.2 强制循环热水锅炉

图 1-1 所示为 QXZ2.8-0.98/130 型强制循环热水锅炉结构图。其额定热功率为 2.8MW，运行压力为 0.98MPa，出水温度为 130℃，回水温度为 70℃。锅炉为组装结构，全部受压部件由管子和集箱组成。锅炉进水管位于锅炉管束下部，使水由下向上流动，以利排气。

1.1.3 自然循环式热水锅炉

自然循环热水锅炉的结构与自然循环蒸汽锅炉基本上相同，所不同的在于它们的锅筒内部装置。自然循环热水锅炉的锅筒中没有汽水分离装置，但其回水的引入和热水的引出均在同一个锅筒，故锅筒中如果没有恰当的隔板装置及合理布置的引入、引出管系统，那么回水和热水在锅筒中就会发生不同程度的短路，导致下降管入口水温的提高，从而有可能引起上升管内的沸腾。

热水锅炉的锅筒内部装置包括：回水引入管、回水分配管、热水引出管、集水管、隔板装置等。它们的功用在于尽可能地降低下降管入口水温，均衡上升管出水温度，尽可能地增

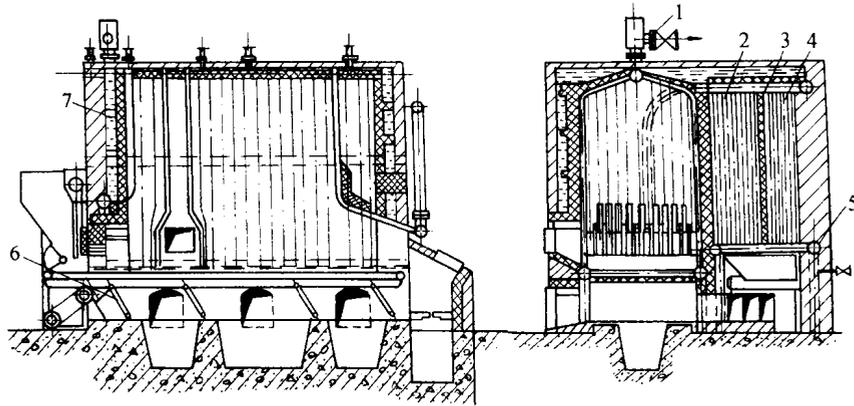


图 1-1 QXZ2.8-0.98/130 型热水锅炉

1—出水管；2—第一锅炉管束；3—隔墙；4—第二锅炉管束；
5—进水管；6—振动炉排；7—水冷壁

加上升管出口热水的余热，以利于防止上升管内的过冷沸腾（局部沸腾）的产生，并保证热水沿锅筒长度方向的均匀引出。

图 1-2 表示锅筒内的隔板装置。横向隔板 1 将锅筒两端的下降管与上升管隔开，避免冷水或热水短路，在锅筒两端形成冷水区，降低下降管入口水温，如图 1-2 (a)。纵向隔板 2 将沿锅筒长度方向的上升管和下降管隔开，造成沿锅筒长度方向上明显的冷水区和热水区，如图 1-2 (b)。图 1-2 (c)、图 1-2 (d) 示出了在水循环的循环倍率 $K > 1$ 及 $K < 1$ 时纵向隔板相应的安装位置。当循环倍率 $K > 1$ 时，为了防止从回水分配管流出的冷水直接进入热水集水管（冷水短路），纵向隔板的安置应如图 1-2 (c) 所示。而当循环倍率 $K < 1$ 时，为了避免由上升管流入锅筒的热水径直进入下降管（热水短路），纵向隔板应按图 1-2 (d) 所示安装。

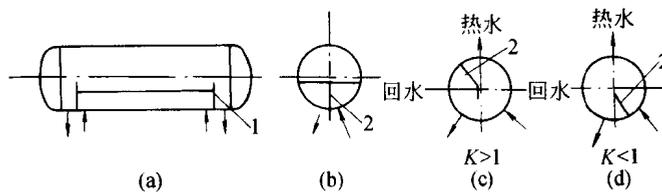


图 1-2 锅筒内的隔板装置

1—横向隔板；2—纵向隔板

横向隔板与纵向隔板的高度 h 应为：

$$\frac{2}{3} \geq \frac{h}{D} \geq \frac{1}{2}$$

式中 D ——锅筒内径。

1.1.4 铸铁锅炉

热水锅炉的主要结构一般由钢材制成，但当额定出水压力不大于 0.7MPa 及出水温度不超过 120℃ 时，也可用铸铁制成。铸铁锅炉与钢制锅炉相比，具有一些突出的优点，如从原料冶炼算起可降低总能耗 30% 左右；降低锅炉成本 30% 左右；耐腐蚀性好，使用寿命可延

长约3倍；金属回收率可达90%左右；结构紧凑；运输、安装方便；锅炉可安装在建筑物的地下室，节约基建投资。因此，工业发达国家普遍采用铸铁锅炉作小容量采暖锅炉。如在日本，铸铁锅炉约占全部热水锅炉的54%。在我国，近年来铸铁锅炉也重新有所发展。

图1-3所示为日本生产的燃油组合式铸铁热水锅炉。它是由锅片串联而成，锅片是铸铁锅炉的基本组件，是受热并组成水循环回路的承压铸件。该锅炉采用正压燃烧方式，烟气流动按图中箭头方向形成四个回程，以使烟气得到充分冷却。锅炉效率达85%以上。

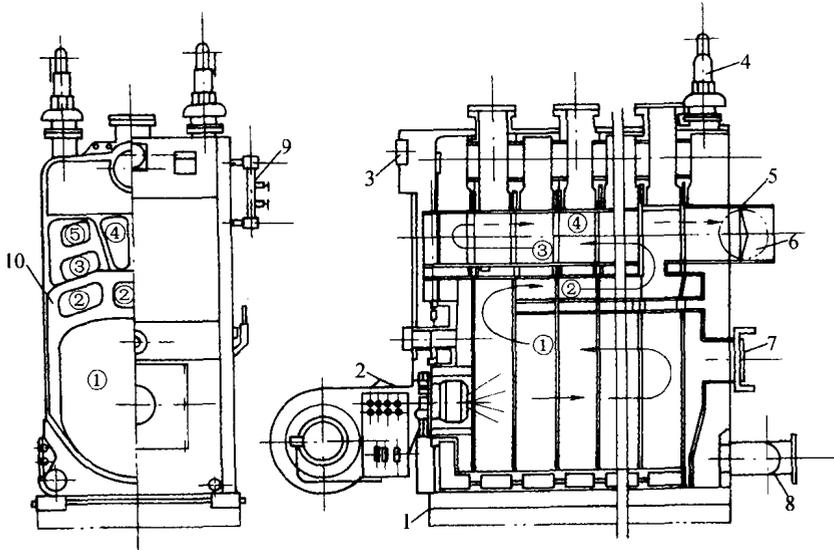


图 1-3 日本生产的燃油组合式铸铁热水锅炉

1—锅炉基础；2—油燃烧器；3—仪表板；4—安全阀；5—铸铁烟道；
6—烟道闸板；7—防爆门；8—给水集箱；9—水位表；10—锅片

1.1.5 常压热水锅炉

近年来，一种所谓常压热水锅炉在我国得到了广泛应用。这种热水锅炉的本体敞开或者具有流通截面足够大的通大气管。因其与外界大气相通，锅炉运行过程中，其工作压力始终与大气压力相等，亦即其表压为零，故也称为无压锅炉。常压锅炉具有两大优点：其一，无爆炸危险，运行十分安全；其二，因其主要部件均不承压，因而可用普通钢材制造，并可采用较薄的壁厚，这样钢材消耗就减小，制造也较方便，成本就低。常压热水锅炉的结构与低温小容量热水锅炉基本上相同，其不同点在于供热系统。常压锅炉的缺点在于其供热系统的电耗量较大。而且随着建筑物的增高，电耗量也随之增大。另外，常压锅炉内的无压必须由系统结构来加以保证。为了防止钢管式受热面烟气侧的腐蚀，进入热水锅炉的回水温度在燃用煤和煤气时不应低于 60°C ，在燃用重油时不应低于 70°C 。否则，应将回水预先加热。

1.2 锅炉水处理的国内外现状

不良水质中会有较多的有害杂质，这种水如果不经任何处理就进入锅炉，那么水中的杂质会在锅炉中形成水垢或水渣。由于锅炉是一种热交换设备，水垢的生成会极大地影响锅炉的导热能力（水垢的导热系数是钢铁的导热系数的数十分之一到数百分之一），因此，锅炉结垢将导致炉管过热损坏、燃料浪费、出力降低、消耗化学除垢药剂、缩短锅炉使用寿命

等。水质不良对锅炉的另一种危害是腐蚀锅炉金属，使金属件破坏，增加水中的结垢成分，产生垢下腐蚀等。不良的水质对锅炉的危害如此大，因此，对锅炉给水的处理十分重要。

近几十年来，在发达国家，以安全和节能为发展战略的锅炉水处理技术获得了长足进步，许多重大研究开发成果已转化成一系列技术标准和法规。对低压锅炉，普遍采用软化水-阻垢剂以防止结垢，采用机械除氧器-化学除氧剂（亚硫酸钠）除氧以防止腐蚀，采用防腐阻垢剂法和排污以保持水质工况。对中、高压锅炉，普遍采用去离子水-阻垢剂以防止结垢，采用机械除氧器-化学除氧剂（亚硫酸钠或联氨）除氧以防止腐蚀，采用防腐阻垢剂法和排污以保持水质工况。对更高压力特别是亚临界压力和超临界压力锅炉，普遍采用全挥发处理技术。作为必须的安全措施，采用连续排污和定期排污以保证锅炉水质和工况。这些技术使锅炉的安全经济性大大提高。

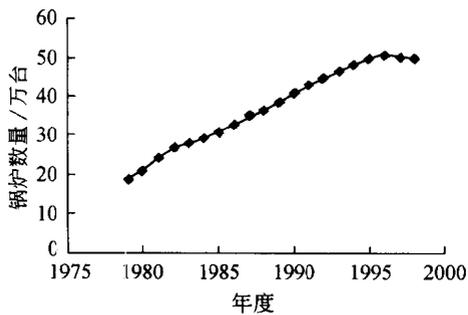


图 1-4 1979~1998 年我国
锅炉数量统计

我国自改革开放以来，随着国民经济的发展，作为工业心脏的锅炉的数量以相当快的速度增加（图 1-4）。目前，中国是世界上拥有锅炉台数最多的国家之一。1998 年度，全国在用锅炉总台数为 50.65 万台。其中，蒸汽锅炉 34.07 万台，占 67.27%；热水锅炉 16.58 万台，占 32.73%。按用途统计，生活用锅炉 26.34 万台，占 52%；生产用锅炉 23.78 万台，占 46.95%；发电用锅炉 5286 台，占 1.05%。因此，中国锅炉水处理的任任务十分艰巨。

我国对锅炉水处理采用了与国际上大致相同的先进技术标准和法规，锅炉水处理技术近年有了很大提高和发展，但还存在着种种问题，与发达国家相比还有较大差距。表 1-1 是 1979~1999 年我国锅炉爆炸事故统计，说明我国锅炉事故呈大幅度下降趋势。我国设备事故率在 1979 年是发达国家的 30 多倍。在设备数量大量增加的情况下，1999 年的事故率已降到发达国家的 5 倍，基本上遏制住了恶性事故的发生，设备安全状况得到较大的改善。1999 年，共发生锅炉爆炸事故 67 起，严重事故 125 起，死亡 44 人，受伤 81 人，直接经济损失 935.33 万元。直到最近，由水处理不良引起的锅炉结垢事故和腐蚀事故仍然时有发生。

表 1-1 1979 年以来锅炉爆炸事故统计

年 度	锅炉/万台	爆炸事故/起	死亡人数/人	受伤人数/人	万台事故率
1979	19	136	58	218	7.16
1980	21	115	44	165	5.47
1981	24.5	69	36	208	2.82
1982	27	81	14	76	3
1983	28	69	32	111	2.46
1984	29	64	22	71	2.21
1985	31	48	22	74	1.55
1986	33	47	30	78	1.42
1987	35.7	34	27	78	0.95
1988	36.9	40	36	55	1.08
1989	38.7	25	17	50	0.65
1990	41.4	24	17	35	0.59

续表

年 度	锅炉/万台	爆炸事故/起	死亡人数/人	受伤人数/人	万台事故率
1991	43.6	15	15	30	0.34
1992	44.7	24	19	42	0.54
1993	46.8	40	37	61	0.86
1994	48.3	34	33	53	0.70
1995	50.4	37	23	60	0.73
1996	51.6	45	41	59	0.87
1997	50.6	41	40	90	0.81
1998	50.4	54	25	130	1.06

1.3 离子交换法阻垢技术

离子交换剂是一类具有离子交换作用的功能材料。早在一百多年前，沸石类无机离子交换剂就已被发现并得到应用。后来出现了性能更好的阳离子交换剂磺化煤。1935年，合成的有机离子交换树脂问世。1945年，苯乙烯系离子交换树脂研究成功。现代大量使用的离子交换树脂有阳离子型强酸性树脂和弱酸性树脂、阴离子型强碱性树脂和弱碱性树脂、氧化还原型树脂、两性树脂及螯合树脂等。

离子交换树脂在水处理上的应用约占其产量的90%。当原水经过离子交换树脂床时，水中的杂质离子与树脂上的无害离子交换，从而把杂质离子从原水中去掉，使水质符合锅炉的要求。工业锅炉最常用的是钠型离子交换系统，如图1-5(a)。通过钠离子交换树脂床的原水，其中的钙、镁离子即被除去，其残余硬度可降至 0.05mmol/L 以下，甚至可以使硬度完全消除。为了同时达到降低碱度的目的，可采用部分钠离子交换、如酸-钠离子交换、氢-钠、铵-钠、氯-钠等离子交换系统。为了获得去离子水或者脱盐水，可采用阳-阴、阳-阴-混离子交换系统，如图1-5(b)。

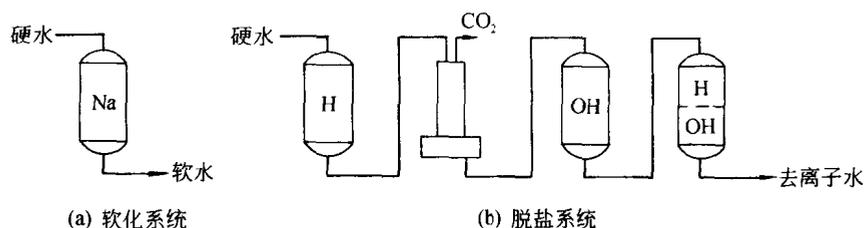


图 1-5 离子交换系统

目前，离子交换法在我国锅炉房的普及率已达90%以上。在离子交换树脂的质量和离子交换系统的功能方面，我国与国外先进水平尚存在一定差距。美国 Autotrol、Fleck 等自动软水器，Kinetico 公司的水力自动软水器已纷纷进入我国市场，我国尚无可与之竞争的国产品牌。

一种习惯性的认识是，原水经过软化之后，水的pH值提高了，因而水的腐蚀性也降低了。实际上，锅炉钢在原水和软化水中的腐蚀速度都很大，按照锅炉腐蚀标准，都属于事故性腐蚀级。而且，软化水比原水的腐蚀性更大。原水中含有天然缓蚀剂重碳酸钙，它是一种阴极性缓蚀剂，当在钢表面同阴极反应产物氢氧根离子相遇时，即生成碳酸钙沉淀而覆盖于阴极表面。由于阴极过程被抑制，钢的腐蚀速度减小。当原水被软化之后，随着硬度成分被

除去，水中原有的天然缓蚀剂已不存在，因而水的腐蚀性增加了。同时，腐蚀产物覆盖于金属表面而成垢的情况变得严重了。因此，对使用软化水的锅炉，更有必要采取防腐措施。

离子交换法的主要缺点是必须排放再生废液。再生废盐水可导致淡水咸化，其排放在一些国家已受到限制。

1.4 膜分离法阻垢技术

膜分离是借助一个膜相对被分离物系中各组分的选择透过能力不同而实现对物系中各组分分离的过程。膜分离技术发展的时间大致是，20世纪30年代，微滤；40年代，透析；50年代，电渗析；60年代，反渗透；70年代，超滤和液膜；80年代，气体分离；90年代，渗透蒸发。主要的膜分离过程见表1-2。膜技术的大致应用范围是，微滤用于过滤细菌，超滤用于截留蛋白质，反渗透用于除去水溶液中的离子及相对分子质量为几百的小分子溶质。

表 1-2 膜分离方法及其特点

种类	推动力	膜类型	分离机理	适用范围
微滤	压差 50~100kPa	对称微孔膜(0.1~20 μ m)	筛分效应	悬浮物、细菌、微粒子分离
超滤	压差 100~1000kPa	对称微孔膜(1~20 μ m)	筛分效应	蛋白质、酶、病毒、乳胶分离
反渗透	压差 1000~10000kPa	不同均聚物非对称膜	在均聚物基体中的溶解或扩散	无机盐、糖类、氨基酸、BOD、COD分离
透析	浓差	对称微孔膜	在非对流层中扩散	无机盐、尿素、尿酸、糖类、氨基酸分离
电渗析	电位差	离子交换膜	溶液组分电荷不同	离子分离
气体分离	压差 1000~15000kPa	同一均聚物非对称膜	在均聚物基体中的溶解或扩散	气体和蒸汽分离
渗透气化	压差 0~100kPa	均聚物非对称可溶性膜	在均聚物基体中的溶解或扩散	溶剂和共沸物分离

在锅炉水处理方面应用较多的是电渗析和反渗透。在发达国家，锅炉用水的预处理采用电渗析法已很常见。虽然反渗透远不及电渗析应用那么广泛，但反渗透法作为离子交换的预处理更为有利。膜法预处理的优点是，由于除去了大量离子，因而可使离子交换负荷减少，延长再生周期；由于除去了污染物，因而可减轻树脂污染，延长离子交换树脂的使用寿命。

膜法的主要缺点是需要较严格的预处理和必须排放浓缩水。

1.5 除氧器-除氧剂法防腐技术

为了防止锅炉系统的氧腐蚀，国内外研究开发的重点是从给水中除去腐蚀剂溶解氧。已开发了许多设备除氧方法，例如热力除氧、真空除氧、解吸除氧、氧化还原树脂除氧、钢屑除氧等。热力除氧和真空除氧的除氧效果好，使用性能稳定，一直是蒸汽锅炉普遍采用的防腐方法。为了保证除氧效果，还应在机械除氧之后再加入适量除氧剂。

此外，也可以向软化水中直接加入除氧剂，使其和水中的溶解氧反应，除去腐蚀剂溶解氧。已开发了许多种除氧剂，较重要的有亚硫酸盐、联氨、二乙羟胺、碳酰肼、氢醌、异抗坏血酸、胺基胍、甲基乙基酮肟等。不过，一般认为单独加入除氧剂不如除氧器-除氧剂法经济。

亚硫酸钠是最常用的除氧剂。除了有可能使其分解的超高压锅炉外，对普通高压锅炉、

中压锅炉和大容量低压锅炉，最好的防腐方法是：首先用机械除氧器除去大部分溶解氧，然后加入亚硫酸钠，使系统中亚硫酸根含量保持在 2~7mg/L。亚硫酸钠的作用是防止水中残存氧对系统金属的腐蚀。一旦机械除氧器失灵或操作失误，亚硫酸钠还可作为防止氧腐蚀的第二道屏障。对没有安装除氧器的锅炉，可直接采用亚硫酸钠，其用量根据给水溶解氧含量计算，然后再稍增加，以保证系统中亚硫酸根含量。

长期以来，人们试图找到比亚硫酸盐更好的还原剂以克服亚硫酸盐在贮存时容易氧化失效等缺点，但至今尚未发现像亚硫酸盐这样效果好而又廉价无毒的物质。在走过了漫长之路以后，特别是从不污染环境考虑，人们的兴趣重新回到亚硫酸盐上来。北京化工大学通过试验研究，查明了亚硫酸盐的氧化机理，研制了稳定亚硫酸钠，从而为亚硫酸盐贮存失效问题提供了解决办法。

水合联氨是比亚硫酸钠更好的除氧剂，国内外广泛用于高压锅炉给水除氧，作为机械除氧的辅助措施。由于联氨价格昂贵，又有较强毒性，因而中、低压锅炉很少采用。

1.6 锅内加药法防腐阻垢技术

锅内加药法防腐阻垢技术，是一种向锅内投加某些具有特殊功能的化学药剂来达到防腐阻垢目的的方法。实际上，早在离子交换法问世以前，锅内水处理技术已得到广泛应用。在离子交换法问世之后，锅内加药法与其配合使用，获得了更快发展。在发达国家，广泛采用离子交换-锅内加药法，也可以单独采用锅内加药法，像我国这样单独采用离子交换法的锅炉非常少见，这可能是我国锅炉寿命较短的主要原因。表 1-3 列出锅炉水处理剂的一般种类及其作用，可根据锅炉结构和水质特点，灵活运用。

表 1-3 锅炉水处理剂及其作用

种 类	药 剂	作 用
pH 值及碱度调整剂	氢氧化钠、碳酸钠、磷酸盐、聚磷酸盐、磷酸、硫酸	调整给水、锅水碱度，防止锅炉腐蚀和结垢
软化剂	氢氧化钠、磷酸盐、聚磷酸盐	使水中的硬度成分沉淀
淤渣分散剂	木素磺酸钠、单宁、淀粉、聚丙烯酸、苯乙烯磺酸与马来酸共聚物	使淤渣悬浮分散于水中，易通过排污排出系统
除氧剂	亚硫酸盐、联氨、二乙羟胺、碳酰肼、氢醌、异抗坏血酸、胺基胍、甲基乙基胍	除去水中的溶解氧，防止锅炉氧腐蚀
凝结水缓蚀剂	吗啉、环己胺、烷基胺	防止凝结水系统腐蚀

目前，在我国市场上流行着把用于循环冷却水系统的防垢剂和缓蚀剂直接出售给锅炉用户的做法。这种做法无疑有生意上的意义，但对锅炉的防腐阻垢难起作用。在锅炉条件下，大部分冷却水系统阻垢剂和缓蚀剂难以达到要求的可能原因如下。

(1) 锅炉系统的水温明显高于冷却水系统，其腐蚀结垢机理有很大差别。

(2) 氧的存在是敞开式冷却水系统缓蚀剂发挥作用的必要条件。在冷却水系统特别是敞开式冷却水系统，水中的溶解氧处于饱和状态，而锅水中的溶解氧含量很低甚至为零，因而不利于这类缓蚀剂的作用发挥。

(3) 目前，即使碱性冷却水处理对水的碱性仍然有比较严格的要求，而锅水的碱性远远超过这种限制，适合于冷却水系统的酸性处理对锅炉则是十分危险的。

(4) 目前，缓蚀性能最好的冷却水处理配方仍然是铬系配方和低铬配方。因环保限制而

开发应用的非铬系配方,其缓蚀效果均不如前者。文献报道的采用这些配方后金属的腐蚀速度对冷却水系统是允许的,而对锅炉来说,属于强烈腐蚀级或事故性腐蚀级。

水处理剂的发展方向是绿色化。

1.7 停用锅炉的防腐保养

锅炉停用期间的腐蚀甚至比运行时的腐蚀更严重,大规模的腐蚀损坏和局部腐蚀穿孔往往是由停用腐蚀引起的。表 1-4 列出停用锅炉的传统保护方法和已开发的现代保护方法。后三种方法比传统方法先进得多,因而已获得越来越广泛的应用。

表 1-4 停用锅炉的防腐保养方法

序号	种类	使用药剂	实施方法
1	传统湿法	亚硫酸钠或联氨	排干锅水;使整个锅炉充满除过氧并加有 200mg/L 亚硫酸钠或 200mg/L 联氨的碱性除氧水,维持锅内水压大于大气压力,封闭锅炉;定期分析检查氧和除氧剂含量,确定是否需要补加药品。效果不够稳定
2	传统干法	生石灰或硅胶	排干锅水;把锅内表面用除湿机或热气流吹干,最好是用氮气吹干直到露点达到 -20℃ 以下;向干燥的锅内放置 2~3kg/m ³ 生石灰或 2.7kg/m ³ 硅胶,干燥剂放在托盘内,托盘放在汽包内,封闭锅炉;经常在炉膛内用红外灯或电炉加热以防水汽凝结;定期检查干燥剂,确定是否需要更换。效果比湿法好
3	TH-901 法	TH-901 缓蚀剂	趁热排完锅水,清除水渣及残留物;把 1kg/m ³ TH-901 缓蚀剂放在托盘内,托盘放在汽包内,封闭锅炉;若锅内积水过多,药品用量可加大 0.5~1 倍。效果比干法好
4	BF-605 法	BF-605	同 TH-901
5	BF-30T 法	BF-30T	加入 2kg/m ³ BF-30T,循环均匀,封闭系统。效果比干法好

1.8 锅炉水处理技术的发展方向

改革开放以来,随着国民经济的发展,我国锅炉水处理技术获得了很大进步,在许多方面已与国外先进技术接轨,形成了一些具有自主知识产权的技术。在全新的绿色化学的冲击下,水处理技术正酝酿着重大突破。面临挑战,研究锅炉水处理技术的现状和发展动向是十分必要的。

绿色水处理技术是以近年提出的“绿色化学”为基础的新概念,从始端、终端和中间过程杜绝污染产生的新思路,能够最大限度地节水和彻底解决水污染的重大技术,是 21 世纪水处理技术发展的中心战略。绿色水处理技术的理想是零排污水处理技术。

对锅炉水处理来说,在过去很长一段时间,环境问题被安全问题所掩盖。在环境和安全难以兼得时,国内外普遍采取的做法是舍环境而取安全。由于受锅炉水处理技术上不够先进的限制,过去把环境保护和锅炉安全两者对立起来的观点和做法是可以理解的,但从可持续发展战略考虑则是不可取的。锅炉是耗水大户,发达国家的锅炉耗水量一般占第三位,仅次于冷却水和产品处理-清洗用水。锅炉又是环境污染大户,连续排污、定期排污、冲洗废水排放、离子交换剂再生废水排放以及燃料燃烧废气和粉尘的排放等都在污染着人类赖以生存的环境。从可持续发展战略出发,以近年提出的绿色化学新概念为基础,传统的安全和节能战略已不能满足持续发展要求,消灭污染源头的绿色锅炉水处理技术或零排污锅炉水处理技术应当成为 21 世纪锅炉水处理发展的中心战略。

零排污技术是当前国外研究开发的重点和热点,难度和风险很大,改变传统思路非常重