

TU833.1
3111

橡胶栲胶用于锅炉除垢防垢

中国农林科学院科技情报研究所 编

农业出版社

前 言

在毛主席革命路线指引下，我国栲胶工业有了很大的发展。无产阶级文化大革命以来，栲胶工人、干部和技术人员，以阶级斗争为纲，认真贯彻“鞍钢宪法”，深入开展“工业学大庆”的群众运动，坚持独立自主、自力更生的方针，在大幅度提高产量和质量的同时，不断扩大栲胶新用途。在利用橡碗栲胶进行锅炉除垢、防垢的实践中，生产、科研和使用部门实行“三结合”，取得了可喜的成绩。

橡碗栲胶用于锅炉除垢、防垢，具有简便、经济、安全的特点，对于节约煤炭、提高锅炉热效率、延长锅炉使用寿命等方面都有显著效果，深受锅炉工人的欢迎。

为了很好地总结交流和进一步推广橡碗栲胶用于锅炉除垢、防垢的实践经验，我们邀请辽阳栲胶厂和南京林产工业学院，并在有关单位的大力支持和帮助下，编写了这本小册子，供参考。由于这是一种新方法，还在不断实践和总结经验，因此本书一定会存在遗漏和不妥之处，希望广大读者提出宝贵意见。

革命在前进，生产在发展。在当前批判邓小平、反击右倾翻案风的斗争取得伟大胜利的大好形势下，我们相信橡碗栲胶用于锅炉除垢、防垢的这种新方法一定会进一步发展和更加完善起来，为我国社会主义革命和建设作出应有的贡献。

1976年7月10日

毛主席语录

阶级斗争是纲，其余都是目。

鼓足干劲，力争上游，多快好省地建设社会主义。

抓革命，促生产。

工业学大庆

群众是真正的英雄

目 录

前 言

一、橡碗栲胶的生产和用途·····	1
二、橡碗栲胶的性质及其除垢防垢的作用·····	8
三、橡碗栲胶除垢防垢的特点·····	16
四、橡碗栲胶除垢方法·····	19
五、橡碗栲胶防垢方法·····	32
六、炉水的脱色和栲胶分析方法·····	44

1552/

一、橡碗栲胶的生产和用途

栲胶是林业化工产品，是利用植物中含有单宁^①的皮、根、茎、叶、果实或果壳做原料，经过浸提加工制成的。在日常生活中，象没有成熟的柿子、茶叶都带有苦涩味，是因为含有少量单宁的缘故。什么叫橡碗栲胶，就是用麻栎、栓皮栎的果壳（又叫橡碗）浸提加工制成的栲胶，因此叫橡碗栲胶。

我国栲胶原料很丰富，有几十种植物可以浸提栲胶。主要的有落叶松树皮、橡碗、花香果、红根、榉树皮、木麻黄树皮、杨梅树皮、板栗壳和黑荆树皮等。在这些原料中，橡碗产量最大，全国各地都有。橡碗为果实外壳，每年成熟落地，结合农村的“小秋收”，可以大量收集，充分利用野生植物资源，变废为宝；同时又增加人民公社集体积累和社员收入。橡碗所含单宁量较高，容易被水浸出，生产栲胶的过程较为简便，成本又低，是我国最主要的栲胶原料。橡碗栲胶的生产量很大，为锅炉除垢、防垢提供了充足的药剂。

橡碗是壳斗科栎属树木的果壳，外观为皿状或碗状，故称橡碗，又称碗子。生产橡碗栲胶主要是麻栎(*Quercus acutissima* Carr.) (图1)和栓皮栎(*Quercus variabilis* Bl.) (图2)的果壳，果实9—10月间成熟时，橡碗含单宁较

① 单宁是具有某些化学通性，化学结构复杂的高分子有机化合物的总称。



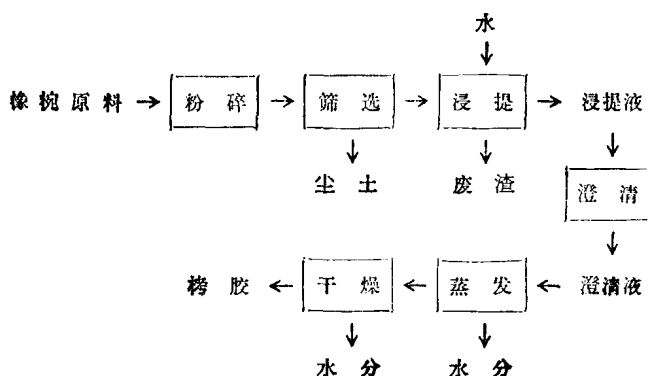
图 1. 麻 栎

高，一般为 18—32%，特别是橡碗外部的鳞刺，含单宁量最高。一般 2.8—3.2 吨橡碗生产 1 吨栲胶。果实叫 橡子，单宁含量较少，一般为 7—15%，淀粉含量约 50%，可以代替粮食淀粉做纺织工业纤维浆料或酿酒。



图 2. 栓皮栎

橡碗栲胶的生产过程:



橡碗原料进厂以后，先除去稻草、铁块等杂质，再用破碎机械使橡碗破碎，经过破碎后，橡碗含单宁部分的细胞壁破裂，单宁容易被水浸出，而且加大原料的容积重，提高浸提桶的装料量。为了进一步提高栲胶质量，破碎后的橡碗还要进行筛选，除去尘土等细小杂质，并使未达到破碎要求的橡碗进行再碎。此外，还可以配合水洗、风选等净化措施。

将制备好的橡碗输送到浸提工序，用热水浸泡，浸出橡碗内的单宁。在单宁被浸出过程中，橡碗中其它可溶于水的非单宁物质也被浸出，这就是栲胶中非单宁的来源。浸提过程一般是在六个一组的浸提桶内进行的，原料装入各桶后不动，浸提液依次逆流流入各桶，多次浸提原料。各桶保持一定浓度差，各桶温度从 75°C 逐渐上升到 100°C ，浸提的加水量一般是气干原料的三至五倍。原料经过十一次浸提后成为

废渣排出，浸提液浓度为 5 波美(Be°) 左右。浸提液中含有一定数量的杂质，为了降低不溶物含量，让浸提液经过一定时间澄清或过滤，除去杂质。

浸提工序所得到的浸提液浓度很低，含干物仅 5—8 %。由于单宁易受热破坏，浸提液流入蒸发器内进行真空蒸发，可保证单宁不受高温破坏。经过蒸发以后，浸提液浓缩至含干物 38 % 左右，称为浓胶，放入贮槽内。

浓胶不便运输、贮藏和使用，还需要进行干燥。干燥方式大多采用喷雾干燥，使用喷雾器，把浓胶喷成细雾滴状，再通入热风，水分迅速蒸发，粉状栲胶落在干燥塔底，再送出塔外，即为成品，进行包装。

粉状栲胶一般用塑料袋外套麻袋包装，25公斤一袋，也有用牛皮纸袋包装，20 公斤一袋。块状栲胶均用 细 麻袋包装。

栲胶生产过程是属于一种化工生产过程，不同原料的栲胶生产，主要生产工序相同，但工艺条件和操作不同。

橡椀栲胶外观为黄棕色粉状或块状，是由单宁、非单宁和不溶物三部分组成的混合物。其中单宁是橡椀栲胶最主要的成分，约占62—71%。非单宁是指除去单宁以外，能被水溶解的物质，包括酚类、有机酸、糖、果胶、植物蛋白、无机盐等，约占20—32%。不溶物是指栲胶中的不溶性物质，包括机械杂质（橡椀渣、尘土）和单宁分解或聚合的产物，约占 2.5—3.5 %。橡椀栲胶的主要成分：

单 宁 (%)	d - 葡萄糖 (%)	果 胶 (%)	不 溶 物 (%)	其 它 物 质 (%)	水 分 (%)
62 - 71	7 - 8	6 - 7	2.5 - 3.5	4 - 10	小于12

橡朧栲胶按质量标准分为三级：

指 标 名 称	一 级	二 级	三 级
单宁含量(以绝干计)不低于 (%)	71	68	62
单 宁 纯 度 不 低 于 (%)	73	70	64
不溶物含量不得 超过 (%)	2.5	3.5	4.5
沉 淀 物 不 得 超 过 (%)	6	8	10
含 水 率 不 超 过 (%)	粉 胶 12		块 胶 18

橡朧栲胶的用途很广，不同的用途对栲胶的质量要求也有所不同。用于锅炉除垢、防垢时，橡朧栲胶的质量要求：

1. 含单宁越高越好，不应低于 70 %；
2. 不溶物越少越好，不能超过 3.5 %；
3. 不应进行磺化处理 and 脱色处理。

橡朧栲胶作为一种化工原料，除了大量用于锅炉除垢、防垢以外，还广泛地用于许多工业部门。

制革工业做鞣皮剂，这是橡朧栲胶最早最重要的用途之一。各种动物皮经过栲胶鞣制，单宁分子通过皮 孔 渗 入皮内，与皮质结合，使生皮发生一系列化学变化，成为可用的皮革。制革工业通常将橡朧栲胶与其它各种栲胶配合使用，制成不同用途的革制品，例如军用装具、纺织工业皮辊、日常生活用的皮鞋、皮箱等。

在石油钻井时，使用的泥浆里加入栲胶，能够降低泥浆的粘度等项指标。

冶金工业在浮选矿石时，用栲胶做抑制剂。由于栲胶的吸附作用，可使矿渣下沉，起到抑制矿渣的作用，使矿石和矿渣分离。近年来，在浮选铅锌矿、磷矿、氟石、铁矿中都

使用了栲胶，此外栲胶还可做半导体锗的络合沉淀剂。

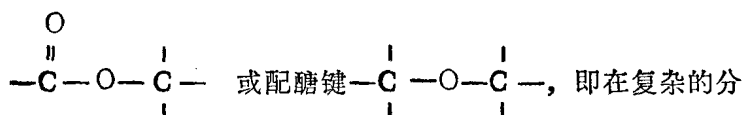
铅蓄电池负极板在低温下（零下25℃以下）就会发生纯化，添加栲胶以后，可使负极板在更低温度下维持工作，提高了蓄电池的工作能力。

此外，在湿法水泥生产中，浆料内添加栲胶，可以降低水分又保持较好的流动性，能够节约燃料，提高水泥产量；在铸造砂芯中加入栲胶，可以代替桐油等粘结剂，在纺织工业上，用栲胶做深色绵纶织物染色的固色剂。随着我国社会主义建设的迅速发展，栲胶的用途还会进一步扩大。

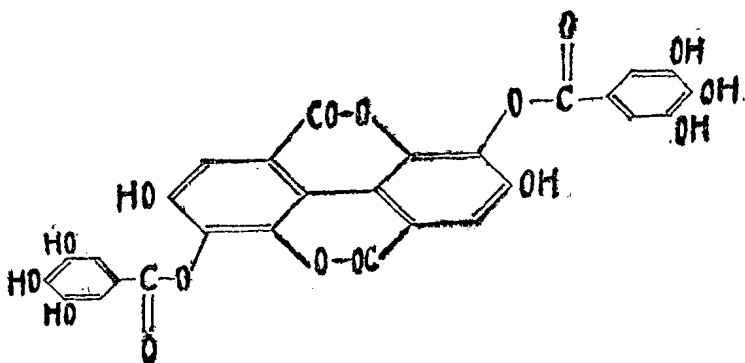
二、橡椀栲胶的性质及其除垢防垢的作用

不同的栲胶原料所含单宁的结构和性质也是不相同的，一般可分为水解类单宁、凝缩类单宁和混合类单宁。

橡椀栲胶是属于水解类单宁，单宁分子中含有酯键



橡椀单宁的基本结构可用下式表示：



橡椀单宁和其它单宁一样，具有下列通性：

1. 溶解于热水和冷水中，也溶于丙酮、乙醇、乙酸乙酯等有机溶剂中。

2. 有苦涩味，有收敛性。

3. 能与三氯化铁 (FeCl_3) 作用，呈蓝色或墨绿色反应。

4. 除极少数外，一般都不是结晶型。

5. 能和动物胶（如明胶）、生物碱（如金鸡纳霜、咖啡碱）、金属盐（如醋酸铅）生成沉淀。

6. 容易氧化，在空气中能吸收氧，特别在碱性条件下更易氧化，氧化后本身颜色变深。橡碗单宁在炉水中能吸附水中氧，使炉水含氧量下降，氧化结果使橡碗单宁分子的一部分活泼羟基 ($-\text{OH}$) 转变为羧基 ($-\text{COOH}$)，炉水酸碱度 (PH值) ① 有所下降，炉水颜色变深。

橡碗栲胶的水溶液是一种胶体溶液，在水中橡碗单宁形成一种胶粒结构，橡碗单宁通过它分子本身所具有的大量活泼的羟基 ($-\text{OH}$) 和较多的羧基 ($-\text{COOH}$)，吸附了水中的氢离子，所以，橡碗栲胶溶液具有许多胶体化学性质。

渗透性 橡碗栲胶具有一种渗透能力，它能渗入动物皮内与皮质结合。实践证明，橡碗栲胶也能渗透到锅炉水垢内部，在利用橡碗栲胶除垢中，凡是脱落的水垢，已全部被栲胶渗透，水垢的断面已由白色变成棕褐色。被栲胶渗透得好的水垢，变得很疏松，会自行断裂脱落；渗透得不好的水垢，水垢的断面还是白色，垢质坚硬。橡碗栲胶渗透水垢需要一

① PH值是表示水中的氢离子浓度，即水的酸碱性程度。按PH值大小，一般将水分为：酸性水 5.5 以下；弱酸性水 5.5—6.5；中性水 6.5—7.5；弱碱性水 7.5—10；碱性水 10 以上。

定时间，大多需要72小时或更长时间，所以使用橡椀栲胶除垢，要保证有一定的煮炉时间。同样，也可以通过检查渗透情况，来判断煮炉时间是否达到要求。

橡椀栲胶在碱性条件下，单宁胶体分子变小，渗透速度可以加快，所以在碱性条件下除垢，有利于单宁渗透作用。

凝聚性 橡椀栲胶水溶液是一种胶体溶液，单宁胶体微粒具有较大的表面，在炉水中能吸附水中的有机杂质，形成结晶中心，可以促使结垢物质——钙、镁盐结晶析出，形成大颗粒沉渣，通过排污排出。

吸附性 由于橡椀栲胶具有大量活泼羟基($-\text{OH}$)和羧基($-\text{COOH}$)，通过氢键的作用对其它某些物质具有吸附作用。在炉水中除了对油脂和其它有机杂质具有吸附作用，而且与水垢也有吸附作用，选矿工业也是利用橡椀栲胶对某些矿渣的吸附作用，使矿石和矿渣分开。

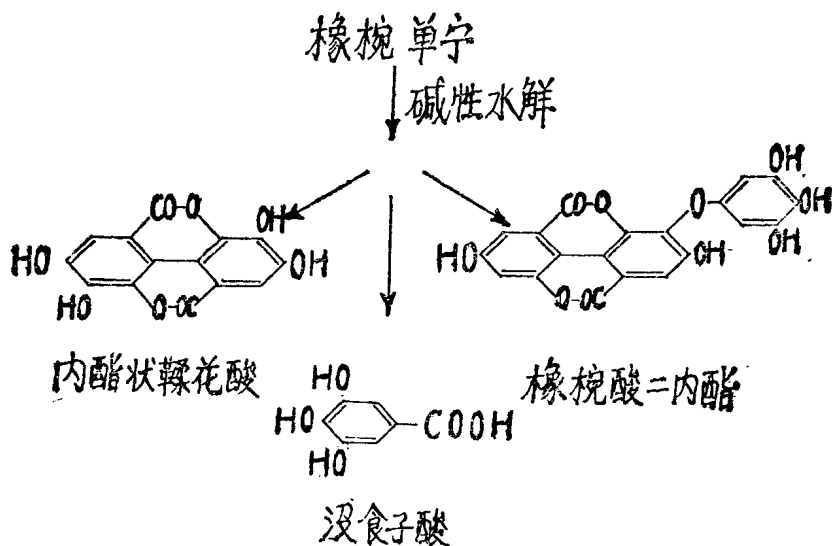
弱酸性 橡椀栲胶呈弱酸性，它比其它品种栲胶酸度稍大，一般pH值为3.2—4.2。橡椀栲胶的酸性主要是由于单宁分子中含有羟基和羧基，此外，橡椀栲胶中含有较多的酸性非单宁物质，例如酚、有机酸等。橡椀栲胶的酸性，对于碳酸盐水垢具有分解作用，可以使碳酸盐水垢转化成泥状，所以对这类水垢的除垢效果最明显。为了避免炉水呈酸性，橡椀栲胶除垢、防垢，都需添加一定数量的纯碱(Na_2CO_3)或磷酸三钠(Na_3PO_4)。

橡椀栲胶为什么能够用于锅炉的除垢、防垢，广大工人、干部和技术人员实行革命的“三结合”，遵照毛主席关于“实践、认识、再实践、再认识”的教导，从橡椀栲胶基本性质出发，根据实际使用情况，把实践中取得的经验上升到理论，作了不少的研究和探讨。

1. 橡碗栲胶在炉水中的变化

橡碗栲胶主要成分是单宁，橡碗单宁是以内酯状鞣花酸和没食子酸相结合的形式出现的，橡碗栲胶在炉水中，在一定压力、温度下（一般10公斤/平方厘米以下）和碱性条件下（pH 8—10），经过一定时间后，一部分单宁吸收炉水中氧，羟基（—OH）变为羧基（—COOH），提高了酸度，颜色变深；另一部分单宁发生了碱性水解。由于水解程度，水解产物可能有三种：内酯状鞣花酸、没食子酸和橡碗酸二内酯。

当温度超过 180°C 以后，没食子酸还会进一步分解成酚类物质。



橡碗栲胶能够除垢、防垢，主要是单宁及其分解产物的作用。

2. 橡碗栲胶为什么能除垢

单宁和没食子酸的化学作用 在碱性条件和高温作用下，炉水中有氧化后的单宁和没食子酸，通过渗透作用，渗透到水垢内部，促使碳酸盐水垢（ CaCO_3 ）发生化学作用，转化为单宁酸盐或没食子酸盐，使原来结的较坚硬的水垢结构上发生变化，变得松软，易于脱落，有的甚至变成软泥状，可以随排污排出。

对水垢的剥离作用 单宁和没食子酸通过水垢层或水垢裂纹处，渗透到水垢与炉体钢板之间，溶解了钢板表面一层氧化铁层，破坏了水垢对原钢板表面氧化铁层的附着作用，使水垢剥离。当用橡碗栲胶除垢时，大量的水垢成片状或大块状脱落就是这个道理。锅炉钢板表面氧化铁层脱落后，与单宁生成单宁酸铁，形成新的保护膜。

促使水垢的龟裂作用 由于橡碗单宁含有大量的活性基团羟基（ $-\text{OH}$ ）和羧基（ $-\text{COOH}$ ），具有较强的吸附性，致使单宁分子较多地吸附在水垢的表面。水垢表面的单宁分子浓度大于水内部浓度，降低了水垢与炉水之间的表面张力，并在水垢表面形成一层隔离膜，结果在锅炉的热力作用下，水垢产生龟裂，逐步脱落，同时又为单宁和没食子酸的渗透创造了有利条件。单宁和没食子酸通过裂纹处渗透到水垢和钢板之间，加速了对水垢的剥离。实践表明，温度越高，水垢越厚，越容易发生龟裂，这就是往往较厚的水垢反而容易脱落的道理。有些经过磁性软水器处理的锅炉，有时结的薄而硬的水垢，龟裂作用较差，除垢时应适当延长煮炉时间。

橡碗栲胶能够除垢主要是由于它的渗透作用、吸附作用和本身的化学作用。这些作用导致了水垢的分解、龟裂、剥

离，完成这些过程是需要一定的时间。因此，利用橡碗栲胶除垢，保证一定的煮炉时间是很重要的。

3. 橡碗栲胶为什么能防垢

橡碗栲胶防垢的道理有的地方与除垢相似。

橡碗单宁和没食子酸可以和炉水中所含的钙、镁盐生成单宁酸钙和没食子酸钙沉淀，而且由于单宁在水溶液中成胶体状，许多单宁分子缔合成胶体粒子，有较大的吸附表面，吸附其它有机杂质，形成凝聚中心，使钙、镁盐能形成较大颗粒沉淀，沉降在炉水下部，可以随着排污排出炉外。

由于单宁本身强烈的吸附性，当老垢脱落，在锅炉钢板表面形成隔离膜，起到了绝缘层的作用，使金属表面与水垢之间的静电吸引作用全部或部分消失，这就抑制了钙、镁盐沉积在钢板表面，阻止了水垢的聚集和增长。

橡碗单宁的吸附作用还可以使炉水中的悬浮物杂质、油污等一同吸附凝聚，形成胶状软泥，这样就不会附着钙、镁盐聚集成垢。

从上面可以看出，橡碗栲胶所以能够防垢，主要是由于单宁的吸附、凝聚作用，使水中钙、镁盐和其它不溶性杂质沉降下来，形成松软的沉淀物，再通过排污排出。

实践表明，用橡碗栲胶防垢，只能使钙、镁盐沉降，要除去沉降的钙、镁盐，必须作好排污的工作。排污工作做得不好，直接影响防垢的效果，有时还会发生堵塞管道事故。

在实际运用时，要添加一部分纯碱（ Na_2CO_3 ）或磷酸三钠（ Na_3PO_4 ），这主要是因为：

橡碗栲胶 pH 值为 3.2—4.2，呈酸性，对于碱度①较小的炉水，加了栲胶以后，炉水呈酸性，锅炉在酸性炉水条件下运转，会引起钢板的腐蚀。避免酸性腐蚀，需要使用纯碱