

GONGYE GUOLU FANGGOU CHUGOU

工业锅炉防垢除垢 实用技术

许兴炜 编著



SHIYONG
JISHU

工业锅炉防垢除垢 实用技术

许兴炜 编著

中国劳动社会保障出版社

图书在版编目(CIP)数据

工业锅炉防垢除垢实用技术/许兴炜编著. —北京: 中国劳动
社会保障出版社, 2007

ISBN 978-7-5045-6377-4

I. 工… II. 许… III. 工业锅炉-垢-处理 IV. TK228

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 131788 号

中国劳动社会保障出版社出版发行

(北京市惠新东街 1 号 邮政编码: 100029)

出 版 人: 张梦欣

*

煤炭工业出版社印刷厂印刷装订 新华书店经销
850 毫米×1168 毫米 32 开本 2.625 印张 64 千字
2007 年 8 月第 1 版 2007 年 8 月第 1 次印刷

定价: 8.00 元

读者服务部电话: 010-64929211

发行部电话: 010-64927085

出版社网址: <http://www.class.com.cn>

版权专有 侵权必究

举报电话: 010-64954652

内 容 提 要

本书对工业锅炉在运行中结垢的原因，结垢物质在锅水中的变化过程，钙、镁盐类在锅水中的变化，对锅水碱度的要求，对锅水 pH 值的要求，锅内处理加药量的计算，如何利用水中自然碱度进行锅内处理，对锅炉排污的控制和排污率的计算，锅水的相对碱度及其计算，关于磁水器在工业锅炉水处理上使用的规定，以及工业锅炉除垢的主要方法——化学清洗做了深入浅出的分析，并结合我国的实际情况，提出了切实可行的处理方法。书中内容是对实践的总结，可操作性强，对工业锅炉水处理工作者有很好的参考价值。

前 言

据统计，在工业锅炉各类事故中，由水质原因引起的约占60%，可见工业锅炉水质处理在锅炉安全管理中占有多么重要的地位。长期以来，由于国家安全生产部门的重视和广大锅炉水处理人员的共同努力，我国工业锅炉水质处理工作取得了很大成绩，对保证锅炉安全运行，保障国家经济建设的顺利进行发挥了巨大作用。

但是，随着市场经济的深入发展，在役锅炉数量的急剧增加，经济形式的多样化，使得工业锅炉水质处理行业出现了许多新问题。受经济利益的驱使，一些不规范不科学的方法（例如，已被实践证明无效的磁水器）又在一些地方出现，给工业锅炉的安全运行带来了新的隐患，甚至威胁到社会的稳定与和谐。

笔者根据多年从事锅炉水质处理的实际工作经验，结合应用化学的相关理论，对实际问题做了认真的分析，提出了可行的处理方法。书中涉及的内容来源于水处理实践，对相关人员有借鉴作用。本书的出版期望能对全面贯彻 GB 1576《工业锅炉水质》标准，使锅炉少结垢，对节约能源有所帮助。

在本书的撰写过程中，得到了许斌、胡振海、战洁芸、黄欢、王何畏、王平的大力支持，在此表示衷心的感谢。

由于本人水平所限，恐有不妥之处，望读者不吝赐教。

目 录

第一部分 工业锅炉防垢的几个问题	(1)
一、工业锅炉水处理的发展过程	(1)
二、锅水品质是决定锅炉是否结垢和金属 发生腐蚀的关键	(3)
三、锅炉在运行中结长水垢的原因	(6)
四、结垢物质在锅水中的变化过程	(7)
五、盐类产生结晶沉淀的主要指标——溶度积	(8)
六、钙、镁盐类在锅水中的变化	(10)
七、对锅水碱度的要求	(12)
八、对锅水 pH 值的要求	(14)
九、锅内处理加药量的计算	(17)
十、利用水中自然碱度进行锅内处理	(22)
十一、对锅炉排污的控制和排污率的计算	(25)
十二、锅水的相对碱度及其计算	(30)
十三、关于磁水器在工业锅炉水处理上的使用及 国家有关规定	(36)
第二部分 工业锅炉除垢的主要方法——化学清洗	(42)
一、水垢的分类与组成	(42)
二、水垢的取样及鉴定方法	(45)
三、水垢化学成分的测定	(49)

四、锅炉酸洗除垢	(55)
五、锅炉的碱洗除垢	(71)
六、工业锅炉化学清洗的工艺过程及其工艺参数	(73)
附 录	(75)
1. 金属活泼性顺序	(75)
2. 化合价歌	(75)
3. 酸、碱盐类溶于水的歌谣	(75)

第一部分 工业锅炉防垢 的几个问题

一、工业锅炉水处理的发展过程

工业锅炉诞生至今已有两百多年的历史，在工农业生产中，它一直发挥着重要的作用。开始时，人们还不了解锅炉给水中还存在着杂质。还不知道这么干净透明的水在锅炉中蒸发和浓缩后会产生一些白色的沉淀物。在后续不断的使用中，人们发现产生蒸汽的时间越来越长，而燃料的消耗也越来越多。最后发生了锅炉鼓包，甚至水管爆裂，更严重时会发生锅炉爆炸。

人们这时开始醒悟，认识到自然界里清澈透明的水中还隐藏着那么多看不见的物质。从这以后，人们不断地尝试着向运行中的锅水里加些什么东西，想以此种方法阻止这些白色沉淀物附着在锅炉的受热面上。人们曾经向锅水中投加过像红薯（地瓜）、糖稀、石墨粉、木条甚至水玻璃等物质。在投加这些物质后，有时也能延缓白色物质的产生，减少一些杂物生成的数量。有些物质加入后锅炉发生事故的时间间隔有所延长。由于国民经济发展的需要，锅炉的压力和温度在逐渐升高，同时自然环境也受到污染，水质也在不断恶化。渐渐地，单纯靠向锅水中投加这些物质，已经不能有效地阻止水中沉淀物质的产生了。锅炉不能正常的运行生产，迫使人们不得不另想办法。这时有人想起，为什么不在水进入锅炉之前把生成白色沉淀物的杂质除掉呢。

实际上，人们向锅炉内投放这些物质的办法，就是最早的锅内水处理方法。后来人们想到在水未进入锅炉之前就将水中产生白色沉淀物的杂质除掉，这就是锅外水处理方法。经过不断实践，人们逐渐认识到了锅炉用水必须要经过处理才能进入锅炉。在满足了不同参数的锅炉对水质的不同要求后，才能达到安全生产的目的。

现在世界各国都制定了针对各种不同参数锅炉的给水标准。随着国民经济的快速发展，我国有关部门针对锅炉的品种和运行参数分别制定了不同的水质标准。根据国家水质标准的要求，人们对工业锅炉采取了锅外给水处理的方法，同时也对运行的锅水进行了水质监督。

我国的第一个低压锅炉水质标准是在 1979 年制定的，标准的编号是 1576。30 年来，几经修订，逐渐完善的 GB 1576《工业锅炉水质》标准给工业锅炉水处理工作提出最基本的要求是：

1. 要求在给水未进入锅炉之前，尽最大可能降低水的硬度；
2. 要求锅炉在运行中，其锅水必须保持一定的碱度和 pH 值。

在正常情况下，能够同时满足上面的两个要求，则锅炉是不会发生结垢和金属腐蚀的。这两个要求是同等重要的，甚至第二个要求更重要。因为锅水是与锅炉本体直接接触的，所以就更应该加以重视。近 30 年来我国工业发展十分迅速，新的锅炉水处理产品不断涌现。例如，较先进的反渗透膜等。这些产品在工业锅炉水处理中起到了重要作用。

锅外水处理方法能够处理有任何要求的锅炉给水，使之达到标准的要求。工业锅炉锅外水处理的方法有：离子交换法（包括钠离子交换法、氢离子交换法、铵离子交换法、阴阳离子交换法）、电渗析除盐法、反渗透除盐法等。利用这些方法能够圆满完成标准给出的第一个要求。

几十年的运行实践证明，在保证锅炉防垢及金属防腐问题

上，保持锅水的碱度和 pH 值十分重要。因为在对给水进行各种处理达到标准要求，进入锅炉后人们往往会忽视锅水中应保持的碱度和 pH 值这两个指标的重要性。然而，恰恰是这种忽视酿成了锅炉事故。在我国还有一些蒸发量在 2 t/h 以下的小型锅炉，因没有条件使用锅外水处理设备，而采用锅内加药的方法。

二、锅水品质是决定锅炉是否结垢和金属发生腐蚀的关键

锅水品质不好会使锅炉发生结垢和金属腐蚀的问题，并没有引起一些锅炉运行操作人员和管理人员的重视。正像个别工厂负责人所说的：“这样清澈透明的水人都可以喝，锅炉还不能喝吗？”虽然这只是个别现象，但它却代表了一部分人的认识。最容易忽视锅水标准的是采用锅外处理给水系统的那些运行和管理人员。他们认为采用锅外离子交换后的给水的硬度已经小于标准所要求的数值了，就不会出问题了。但事实上，只要你不对锅水的碱度和 pH 值进行监督就是要出问题的。

下面我们介绍四个实例。

1. 吉林省某化工厂，厂内有三台蒸发量为 10 t/h 的水管锅炉，厂里很重视锅炉运行的安全，对给水采用锅外离子交换法处理。所选择的系统是：给水首先通过不足量酸还原的氢离子交换器，然后再经一级钠离子交换器。这个系统相当于二级软化，给水的硬度为 0.01 mmol/L 远远低于标准规定的 0.03 mmol/L。像这样的给水品质用在 1.3 MPa 压力的工业锅炉上，完全可以保证锅炉不结水垢。然而结果却相反，这三台锅炉只运行了不到 9 个月的时间，就在水冷壁上结长了 0.5~1.0 mm 厚的坚硬水垢。为什么给水的硬度这样低，锅炉还会结水垢呢？后经我们调查了解，厂方在给水的处理上很下工夫。所以才采用了二级离子

交换，出水硬度很低，认为这样的给水不会出问题。其实他们并不知道，采用第一级离子交换是不足量酸还原的氢离子交换器，其出口水的 pH 值是小于 7 的。为了使后面的给水管、给水泵免遭酸性腐蚀，给水又经过了一级钠离子交换。这相当于二级处理，虽然给水的硬度是降下去了，可给水的碱度和 pH 值都较低。锅水长期运行在 pH 值只有 7、碱度只有 3~4 mmol/L 的状态下必然会结长水垢，而且在进水槽附近还伴有酸性腐蚀和氧腐蚀。

2. 安徽省某市有一个化肥厂，厂内有一台蒸发量为 4 t/h 的快装锅炉，这台锅炉的水处理方式是锅外钠离子交换。给水经处理后硬度都保持在 0.03 mmol/L 以下，而且还配有水质化验人员。在给水硬度合格的情况下，这台锅炉运行了仅仅 10 个月，炉膛前部 9 根水冷壁管就结长了厚厚的水垢而鼓包爆管，不得不停炉大修更换水管。既然给水硬度合格，锅炉为什么会爆管呢？经过详细查阅化验员以往的化验记录和资料、与化验员谈话以及向司炉工了解，我们终于找到了答案。给水原来硬度为 3 mmol/L，锅炉运行压力为 0.6 MPa，按照正常的运行方式是不应该出现结垢的。我们查阅了原有的化验记录，发现锅水碱度只有 3 mmol/L，锅水的 pH 值也只有 7.5。这两项重要的锅水指标，都达不到锅水的标准（即碱度 6~26 mmol/L，pH 值为 10~12）。问题出在碱度和 pH 值都低，造成这两项指标都不合格的原因是锅炉排污不规范。化验员虽然偶尔也对锅水进行化验，但并没有用锅水化验的结果来指导锅炉的排污，由司炉工每班任意排放，时多时少，最终酿成了锅炉事故。

3. 贵州省某酒厂有一台蒸发量为 2 t/h 的快装锅炉。本地水源水质是：总硬度为 5.38 mmol/L，总碱度为 4.9 mmol/L。按水质标准规定，像这样的水质应该采用锅外水处理方法。但因为这个厂较小经济实力较弱，又加上该厂的负责人对锅炉的安全不重视，只盯着经济效益。他们听说，锅炉内加些碱也同样可以保

证锅炉安全，于是就开始加碱。如果他们根据本地的水质，认真计算加药量是能够达到防垢的目的。但他们盲目地进行“碱处理”，在 24 h 内向锅水中投加了碳酸钠 27 kg，磷酸钠 6 kg。结果锅炉运行了 20 多天就烧不出蒸汽了，只好停炉。打开一看，锅筒内全是白色结晶。厂方只能停炉除垢。实际上，对于这种情况，只要把锅炉上满水加温溶解就能解决问题。若是采用锅内加碱处理，经过计算，他们在给锅炉上水时每吨水只需加入碳酸钠 1.1 kg，平时运行时只需每吨水加入碳酸钠 131 g 就满足防垢要求了。这个加药量还是顾虑到因为原水硬度比较高，按着 10% 的排污率计算出的。

4. 北方某大城市有一家较大的动物园，每当冬天动物园都要给动物供暖保温。由于供暖面积较大，该动物园安装了三台蒸发量为 6 t/h 的快装锅炉用来烧热水供暖。动物园负责人很重视安全工作，特为这三台炉安装了锅外钠离子交换处理系统。经过两年的运行，虽然没出什么大问题，但司炉工却发现停炉时间一长，从锅炉放出来的水有红色铁锈的颜色。于是他们停炉检查，发现锅内虽然没有结长水垢，但整个锅炉的内壁上却均匀地分布了一层大约有 5~6 mm 厚的泡沫状铁锈。他们看过之后十分不解，于是找到专业人员。经专业人员现场调查了解，查阅了化验记录，最终找到了答案。这三台炉是当做热水锅炉使用的，水温只有 70℃，运行压力只有 0.2 MPa，给水硬度为 4.5 mmol/L，碱度为 2.5 mmol/L，给水经钠离子交换器处理后进锅炉水硬度小于 0.03 mmol/L。由于热水锅炉的锅水蒸发浓缩的很小，所以锅水的碱度只有 3.0 mmol/L。又因为锅炉运行压力低，锅水碱度中的碳酸钠水解成为氢氧化钠的体积分数只有 2%，因此 pH 值只有 7.1。锅炉长期在这样条件下运行，给水中二氧化碳和氧气提供了腐蚀的条件。因此毫无保护的锅壁金属遭到大面积的腐蚀。这种腐蚀是典型的以二氧化碳为主的腐蚀。根据腐蚀的原因，专业人员提出了三点建议：

- (1) 在夏季要将这三台炉进行化学清洗；
 - (2) 冬季，要对锅水加强监督，采用加氢氧化钠的方法，一定要把 pH 调至 10~12；
 - (3) 夏季，化学清洗后一定要采取停炉保护措施。
- 事实证明，以上建议是可行的，以后再未发生过这种情况。

三、锅炉在运行中结长水垢的原因

为什么有了品质优良的给水还是不能保证锅炉完全不结水垢呢？首先应该了解，锅水中所含的结垢物质，在锅炉运行中所发生的化学变化。

在锅炉正常运行的条件下，随给水进入锅炉的结垢物质，在锅水不断的蒸发、浓缩的状态下改变了它们本身的结构状态。即从溶解状态转变成结晶状态，形成不溶于水的沉淀物质。当这些沉淀物质在靠近锅炉管壁的锅水中形成过饱和状态环境，它们就直接附着沉积在受热面上，这时就形成了水垢，称为一次水垢，这种水垢十分坚硬。而二次水垢形成的特点是：这些沉淀物质先在锅水的深处析出，当锅水碱度降低和水循环被破坏时，这些悬浮状物质黏附在已经沉积在受热面上表面粗糙的一次水垢上面，就形成了二次水垢。

目前大家认同的说法是，在蒸汽锅炉和热交换器中生成水垢沉淀的原因有四个：

1. 由多组分的过饱和溶液中盐类产生结晶析出；
2. 有机胶状物和矿物质胶状物受热沉淀；
3. 以各种不同分散度存在的某些物质固体颗粒的焦结和黏结；
4. 某些物质的电化学反应，例如，在高温下沉淀物与具有热应力的金属表面之间，所进行的局部化学反应。

当然，在物质沉淀过程中，上述四个原因不一定都同时存在。但不管有哪一个因素的存在，都会导致锅炉发生结垢。

锅水是由多种盐类组成的溶液，而各种盐类的饱和溶液产生固相沉淀的条件是：

1. 随着温度的升高，盐类溶解度降低（具有负的溶解度系数的盐类）；

2. 对于那些溶液接近饱和状态的化合物，随着锅水的蒸发而浓度逐渐升高，以致达到了由溶液中析出固相物质的程度；

3. 物质在被加热蒸发的过程中，发生化学变化，此时某些离子发生分解而生成一些难溶盐类的离子。

以上为锅水结垢的原因。

四、结垢物质在锅水中的变化过程

在锅水不断受热蒸发、浓缩的情况下，盐类达到并超过了它们的溶解度。开始，先在锅壁表面个别部位析出原始的胚芽状的结晶核心。接着，这些结晶核心很快地合并，并快速增大。这些连接起来的结晶核心，在锅壁表面上生成一层原始结晶。这层原始结晶便成为金属壁与后来的固体沉淀层之间的连接纽带。这是因为锅壁金属表面具有一定的粗糙度所致。金属表面上许许多多的凹凸，便成为结晶点。此外，在锅炉金属受热面上，还覆盖着一层金属氧化物，称为氧化膜。这种氧化物层具有很强的吸附能力，沉淀物即附着其上。在不断地受热蒸发过程中，这些沉淀物因水分的蒸发而逐渐形成坚硬的水垢。

如果，把锅水的指标维持或调整到一定的范围内时。盐类也有在锅水中形成另一种形式沉淀的可能，那就是水渣沉淀。

锅水中水渣形式的沉淀，是由于钙、镁盐类在锅水深层达到饱和状态。当锅水蒸发浓缩使钙、镁盐类的活性浓度的乘积

超过了它们的溶度积时，就在过饱和层生成作为结晶核心的固相胚芽。这些固相胚芽由次微观的颗粒逐渐增大形成微观颗粒（这些颗粒具有无定型或潜晶型结构）。在锅水呈碱性的条件下，这些微小的颗粒迅速地相互聚积，逐渐形成结晶型或絮团状的沉淀。对锅炉水渣进行光学分析证明，水渣的微粒并非球型颗粒，而多半是长方形或针形的扁平结晶颗粒，它具有很好的流动性。固体沉渣的生成与胚芽核心生长的速度有关，也就是单位时间内出现的结晶核心和结晶生长的线速度有关。这两个因素又都与温度、溶液的过饱和度以及外界物质的存在有关。例如，锅水中的悬浮颗粒和溶液中其他物质的晶粒也都可以成为结晶的核心。

水渣的性质随着它的组成成分不同而不同，一般可分为两种。一种是不黏附在受热面上的，可以随锅炉水排出锅外。像碳酸钙（ CaCO_3 ）、水化磷灰石 $[\text{3Ca}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2]$ 、和蛇纹石 $(\text{3MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ ，都属于这种水渣。另一种则是能够黏附在锅炉受热面上形成二次水垢的水渣，像氢氧化镁 $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ 和磷酸镁 $[\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2]$ 就属于这种水渣。当然，这是我们不希望出现的。

五、盐类产生结晶沉淀的主要 指标——溶度积

我们发现，无论盐类在锅水中是以水垢的形式析出沉淀还是以水渣的形式析出沉淀，都取决于该种盐类的溶度积。溶度积这个概念是锅炉在运行中，锅内产生水垢或水渣的主要化学依据。所以，有必要在这里介绍什么是溶度积和溶度积规则。

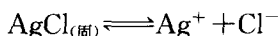
1. 溶度积

在研究锅炉水处理的多种工艺过程时，必须清楚各种化学反

应在进行时出现的化学平衡状态。

在实际生活中没有绝对不溶于水的固体物质，也没有无限溶于水的固体物质，任何固体在水中的溶解都有一定限度。表达这一限度的指标有溶解度和溶度积，溶解度主要用于表达易溶于水的固体的溶解指标，而溶度积主要用于表达难溶固体物质的溶解指标。在这里我们只介绍溶度积这个概念。

将氯化银 (AgCl) 固体投放在水中，尽管它很难溶于水，但是由于受到水分子的吸引，组成 AgCl 晶体的 Ag^+ 和 Cl^- 也在不断从固体表面溶入水中。溶解的 Ag^+ 和 Cl^- 受到晶体表面带异电荷离子的吸引，也能够不断地从溶液中沉积到固体的表面上，这个过程叫结晶。当溶液中溶解和结晶速度相等时， Ag^+ 和 Cl^- 离子浓度都不再变化，溶液便成为 AgCl 的饱和溶液。这时在固体和溶液之间就建立了沉淀（结晶）——溶解平衡：

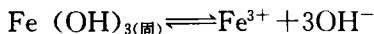


在难溶电解质的分子后面标以（固）字就表示多相电离平衡（难溶电解质称固相，电离在溶液中的离子称液相），这类平衡也可写出平衡常数表达式，但固体浓度不列入式中。

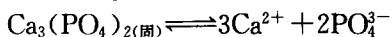
$$K_{\text{SP}}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

K_{SP} 叫做难溶电解质的溶解度积常数，简称为溶度积。书写时需将某种难溶物质的分子式写在 K_{SP} 的后面。

写溶度积 K_{SP} 表达式时，应先写出难溶电解质溶解平衡方程式，根据方程式中离子式前面的系数确定该离子浓度的方次数。例如：



$$K_{\text{SP}}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3$$



$$K_{\text{SP}}[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2] = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2$$

由于物质溶解度的大小是随温度变化而改变的，因此 K_{SP} 值是随温度变化的。

K_{sp} 值的大小能反应出难溶电解质溶解度的大小。一般规律是 K_{sp} 大溶解度就大。但是对于不同类型的电解质却不能直接比较，必须通过计算才能确定。对于易溶于水的固体电解质，虽然也存在溶解平衡，但只研究它们的溶解度，只有难溶的固体电解质才对其溶度积进行研究。

2. 溶度积规则

溶度积 (K_{sp}) 是饱和溶液中各离子浓度适当次方的乘积。因此，它是沉淀物与溶液达到平衡的标志，和溶解度一样能够表示物质溶解的极限。当溶液中有关离子浓度适当次方的乘积（简称离子积）大于溶度积时，说明溶液是过饱和的，必然有沉淀析出。析出直至离子积等于溶度积时为止，此时溶液与沉淀又处于平衡状态。因此，将混合溶液中的离子积与溶度积比较，可以判断有无沉淀生成。即：

离子积 < 溶度积，则无沉淀析出；

离子积 = 溶度积，则恰好饱和无沉淀析出；

离子积 > 溶度积，则有沉淀析出。

这个规律为溶度积原理或溶度积规则。

六、钙、镁盐类在锅水中的变化

工业锅炉锅水中常见的结垢物质如碳酸钙、硫酸钙和氢氧化镁，它们在水中都有一定的溶解度。它们的溶解度随着温度的升高而降低，也就是这三种盐类具有负的溶解度温度系数。例如：硫酸钙 (CaSO_4)，当温度在 107°C 以下时，它有三种存在形式。即无水硫酸钙 (CaSO_4)，半水硫酸钙 ($2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 和二水硫酸钙 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)；当温度升高到 $107 \sim 200^\circ\text{C}$ 时，溶液平衡中只有无水硫酸钙 (CaSO_4) 和半水硫酸钙 ($2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 存在。这是一种比较稳定的形式；当温度超过 200°C 时则水中只