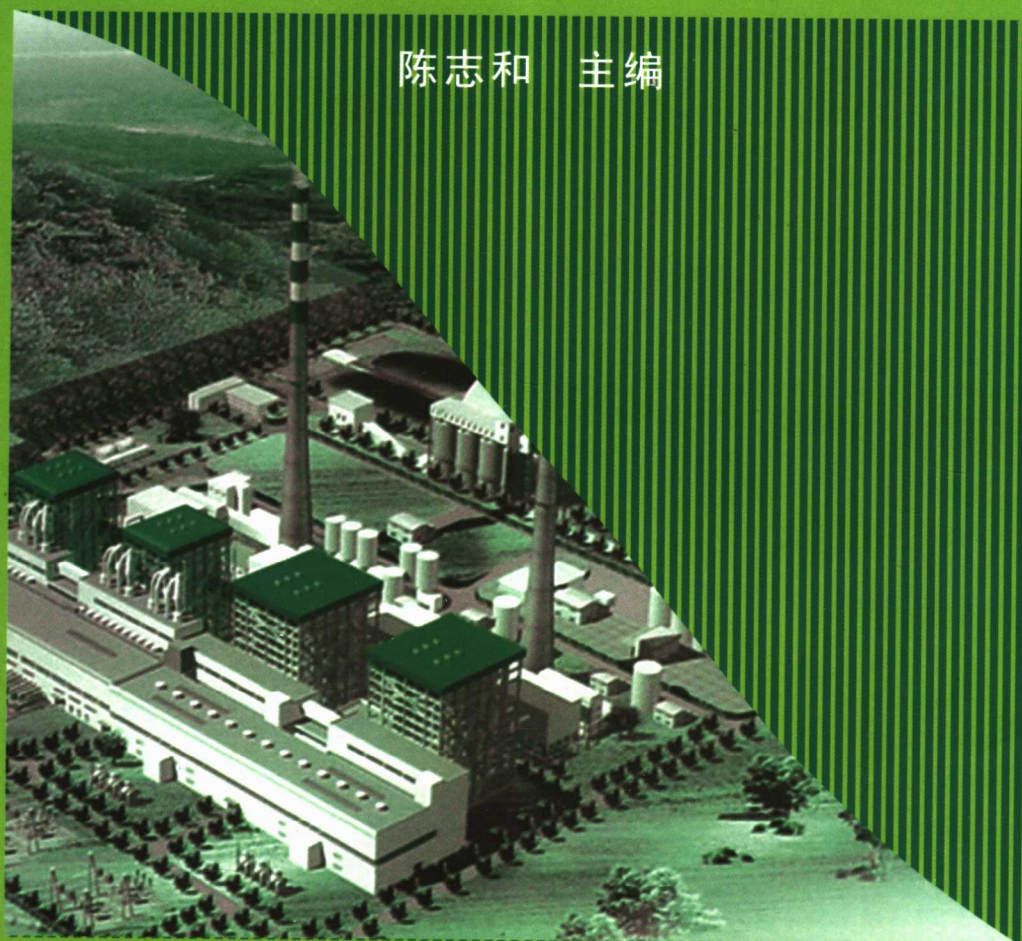


国产600MW超临界火力发电机组技术丛书

# 电厂化学设备及系统



陈志和 主编

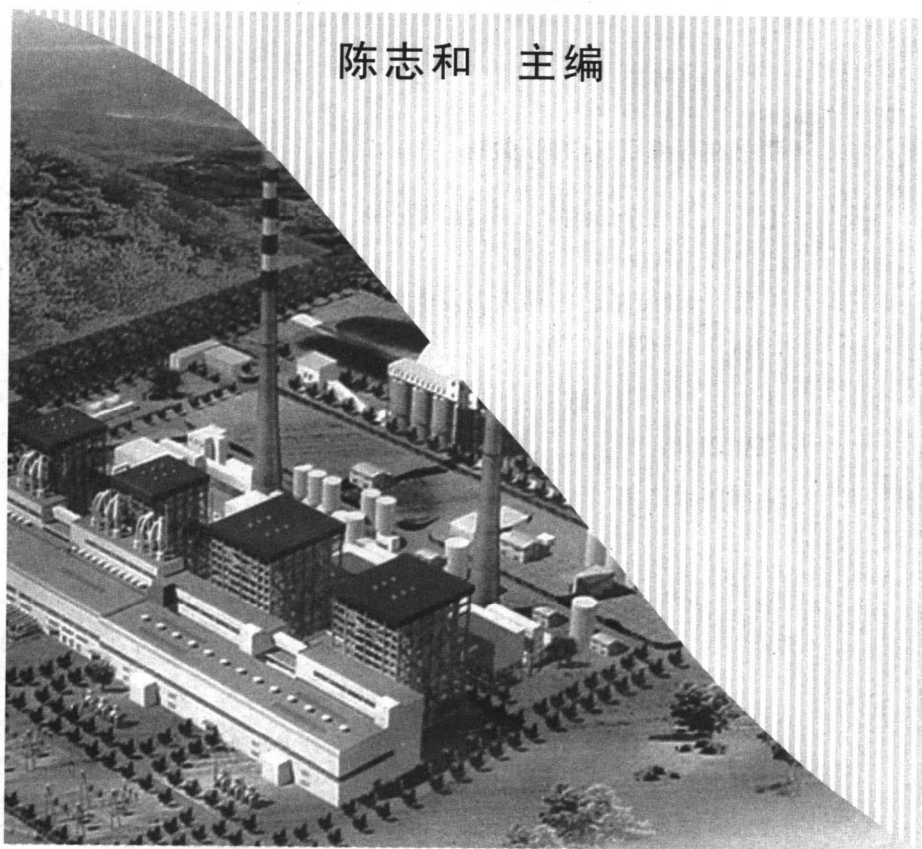


中国电力出版社  
[www.cepp.com.cn](http://www.cepp.com.cn)

国产600MW超临界火力发电机组技术丛书

# 电厂化学设备及系统

陈志和 主编



中国电力出版社

[www.cepp.com.cn](http://www.cepp.com.cn)

内  
容  
提  
要

本书是《国产 600MW 超临界火力发电机组技术丛书》的《电厂化学设备及系统》分册,书中全面介绍了国产 600MW 超临界机组化学水处理的相关知识、设备、系统及其运行。全书共分十一章,内容包括工业水的混凝、沉淀和过滤处理,锅炉补给水的反渗透预除盐及离子交换深度除盐处理,凝结水的精处理,热力设备腐蚀与防护,水化学工况,化学清洗以及循环冷却水的防垢处理等。

本书适合从事国产 600MW 超临界火力发电机组化学水处理的设计、安装、运行、检修、调试及管理工作的工程技术人员阅读,也可作为电厂生产人员的培训教材,亦可供有关专业人员以及高等院校相关专业师生参考。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

电厂化学设备及系统/陈志和主编. —北京:中国电力出版社, 2006

(国产 600MW 超临界火力发电机组技术丛书)

ISBN 7-5083-3770-0

I. 电... II. 陈... III. 火电厂-电厂化学-设备  
IV. TM621.8

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 017221 号

中国电力出版社出版、发行

(北京三里河路 6 号 100044 <http://www.cepp.com.cn>)

北京密云红光印刷厂印刷

各地新华书店经售

\*

2006 年 3 月第一版 2006 年 3 月北京第一次印刷

787 毫米 × 1092 毫米 16 开本 21.5 印张 482 千字

印数 0001—3000 册 定价 34.00 元

版 权 专 有 翻 印 必 究

(本书如有印装质量问题,我社发行部负责退换)

## 编 委 会

主 任：那希志

副主任：胡念苏 廖树荣 朱志飞 杨 俊 刘克兴

委 员：（以姓氏笔划为序）

|     |     |     |     |     |
|-----|-----|-----|-----|-----|
| 毛慧和 | 王建梅 | 刘先斐 | 刘 勇 | 朱全利 |
| 陈启卷 | 陈志和 | 李正奉 | 李培元 | 肖大维 |
| 肖志怀 | 张世荣 | 张恒良 | 金振齐 | 周柏青 |
| 周济波 | 郑桂波 | 胡念苏 | 顾 昌 | 袁立宏 |
| 盛赛斌 | 喻红梅 | 蔡 锴 | 熊立红 | 樊天竞 |

## 前 言

火力发电采用大容量和超临界技术是提高火力发电机组经济性的有效途径,已经被世界先进国家广泛采用,我国也将超临界机组作为今后一个时期火电机组建设的重点之一,同时加快研究超临界机组制造和运行中的关键技术。随着国民经济的快速发展和人民生活水平的提高,我国电力工业也正在以前所未有的速度发展,目前,一批国产超临界机组已经投产或正在兴建,这标志着我国火力发电设备的制造和运行水平都进入了一个新阶段。

为满足广大技术人员和现场生产人员对国产 600MW 超临界火力发电机组的结构、系统、运行等知识的需要,我们组织人员编写了这套《国产 600MW 超临界火力发电机组技术丛书》。本丛书包括《锅炉设备及系统》、《汽轮机设备及系统》、《电气设备及系统》、《控制设备及系统》、《电厂化学设备及系统》和《燃料运输设备及系统》六个分册。

本丛书可供从事 600MW 超临界火力发电机组设计、安装、调试、运行、检修的工程技术人员及管理人员阅读,可作为现场运行、检修人员的培训教材,也可供高等院校有关专业师生参考。

《电厂化学设备及系统》是本丛书的第五分册。全书系统地介绍了 600MW 超临界机组电厂化学的设备、系统及运行等。

本分册由武汉大学陈志和主编,参加编写的人员有:武汉大学陈志和(第一、二、四、五章)、周柏青(第三章)、李培元(第六章)、李正奉(第七~十一章),其中,第二、四、五、六章中的图由武汉艺达水处理工程公司陈煜绘制。

本分册审稿的人员有:钱达中第一、二、四、六章,韩显斌第三章,邹向群第五章,彭柯如第七~十一章。他们对本书进行了认真的审阅,提出了很多宝贵意见和建议,在此谨表诚挚的谢意。

由于编者水平所限和编写时间仓促,疏漏之处在所难免,敬请读者批评指正。

编者

2005 年 10 月

# 目 录

## 前言

|         |   |
|---------|---|
| 绪论..... | 1 |
|---------|---|

## 第一章 电厂用水概述 ..... 4

|                         |    |
|-------------------------|----|
| 第一节 电厂用水的水源及水质特点 .....  | 4  |
| 第二节 天然水中的杂质和天然水分类 ..... | 6  |
| 第三节 电厂用水的水质指标 .....     | 10 |
| 第四节 水质校核.....           | 14 |

## 第二章 水的预处理 ..... 18

|                     |    |
|---------------------|----|
| 第一节 水的混凝处理 .....    | 18 |
| 第二节 水的沉淀和澄清处理 ..... | 29 |
| 第三节 水的过滤处理 .....    | 38 |
| 第四节 水的吸附处理 .....    | 49 |
| 第五节 预处理系统及运行 .....  | 54 |

## 第三章 反渗透除盐 ..... 56

|                        |     |
|------------------------|-----|
| 第一节 反渗透脱盐的基本原理 .....   | 56  |
| 第二节 反渗透膜的选择性透过原理 ..... | 57  |
| 第三节 反渗透膜.....          | 61  |
| 第四节 反渗透装置.....         | 76  |
| 第五节 反渗透装置的预处理 .....    | 88  |
| 第六节 反渗透装置运行与维护 .....   | 101 |
| 第七节 反渗透的后处理 .....      | 110 |

---

## 第四章 锅炉补给水深度除盐 ..... 112

|                        |     |
|------------------------|-----|
| 第一节 离子交换树脂概述 .....     | 112 |
| 第二节 离子交换基本原理 .....     | 119 |
| 第三节 动态离子交换过程 .....     | 127 |
| 第四节 复床除盐 .....         | 132 |
| 第五节 带有弱型树脂的复床除盐 .....  | 142 |
| 第六节 离子交换器及运行 .....     | 149 |
| 第七节 水的脱气处理 .....       | 165 |
| 第八节 混合床除盐 .....        | 167 |
| 第九节 锅炉补给水的除盐系统 .....   | 172 |
| 第十节 离子交换树脂的使用与维护 ..... | 179 |

---

## 第五章 凝结水精处理 ..... 187

|                                 |     |
|---------------------------------|-----|
| 第一节 概述 .....                    | 187 |
| 第二节 凝结水过滤 .....                 | 191 |
| 第三节 凝结水混床除盐 .....               | 193 |
| 第四节 凝结水精处理系统及运行 .....           | 197 |
| 第五节 混床树脂的分离及体外再生 .....          | 203 |
| 第六节 氨型混床及对树脂再生度的要求 .....        | 213 |
| 第七节 凝结水精处理系统常见的异常情况及其处理方法 ..... | 216 |

---

## 第六章 循环冷却水处理 ..... 218

|                        |     |
|------------------------|-----|
| 第一节 敞开式循环冷却水系统 .....   | 218 |
| 第二节 循环冷却水结垢趋势的判断 ..... | 222 |
| 第三节 防垢处理 .....         | 226 |
| 第四节 污垢的形成与防止 .....     | 234 |

---

## 第七章 超临界机组热力设备腐蚀概述 ..... 242

|                             |     |
|-----------------------------|-----|
| 第一节 金属腐蚀的基本概念 .....         | 242 |
| 第二节 金属电化学腐蚀的基本原理 .....      | 247 |
| 第三节 超临界机组水汽系统概况 .....       | 256 |
| 第四节 超临界机组热力设备腐蚀的类型和特点 ..... | 263 |

|                           |     |
|---------------------------|-----|
| 第五节 防止热力设备腐蚀的方法 .....     | 265 |
| <hr/>                     |     |
| 第八章 热力设备的氧腐蚀和酸性腐蚀 .....   | 268 |
| 第一节 热力设备的氧腐蚀 .....        | 268 |
| 第二节 热力设备的酸性腐蚀 .....       | 272 |
| 第三节 停用腐蚀与停用保护 .....       | 276 |
| <hr/>                     |     |
| 第九章 超临界机组的水化学工况 .....     | 281 |
| 第一节 超临界机组水化学工况概述 .....    | 281 |
| 第二节 AVT 水化学工况 .....       | 287 |
| 第三节 CWT 水化学工况 .....       | 294 |
| <hr/>                     |     |
| 第十章 冷却水系统的腐蚀与防护 .....     | 301 |
| 第一节 凝汽器不锈钢管的腐蚀与防护 .....   | 301 |
| 第二节 凝汽器钛管的腐蚀与防护 .....     | 305 |
| 第三节 发电机空心铜导线的腐蚀 .....     | 308 |
| <hr/>                     |     |
| 第十一章 热力设备的化学清洗 .....      | 314 |
| 第一节 化学清洗的必要性 .....        | 314 |
| 第二节 常用的清洗剂和添加剂 .....      | 315 |
| 第三节 化学清洗的工艺过程 .....       | 321 |
| 第四节 化学清洗的效果检查和废液的处理 ..... | 330 |
| 参考文献 .....                | 332 |



# 绪论

为了提高火力发电的经济性,机组朝高参数、大容量方向发展已成为一个必然的趋势。大容量超临界火力发电机组因其能源利用率高、经济性好而得到快速发展,已在世界发达国家广泛应用,并向超超临界压力发展。随着我国国民经济的快速发展,超临界机组在国内也开始大量使用。

我国发展超临界火电机组的起步容量定为 600MW,目前已有一批国产化超临界火电机组相继投产或正在兴建。随着电力事业的发展,今后 600MW 超临界火力发电机组在我国将迅速发展,高效超临界机组将成为我国下一代燃煤火力发电的主力机组。

## 一、超临界机组的工作特点

蒸汽参数超过水的临界状态的压力(22.129MPa)和温度(374.15℃)的机组称超临界机组。实际运行的超临界机组的蒸汽参数大多在 23MPa 和 538℃ 以上,我国 600MW 超临界火力发电机组的参数范围为 24~25MPa, 538~566℃。

超临界压力时汽水密度差消失,无法进行汽水分离,所以直流锅炉或复合循环是超临界参数锅炉可采用的炉型,国产 600MW 超临界火力发电机组采用直流锅炉。它的工作过程是依靠给水泵的压头将给水一次通过预热、蒸发、过热而变成过热蒸汽。在直流锅炉蒸发受热面中,工质的流动不是依靠汽、水密度差来推动,而是通过给水泵压头来实现的。

国产 600MW 超临界锅炉的典型水汽流程是:给水→省煤器→螺旋水冷壁→垂直水冷壁→汽水分离器→顶棚和包覆过热器→低温过热器→屏式过热器→高温过热器→集汽联箱。由于水一次通过受热面变成蒸汽,所以直流锅炉的蒸发量等于其给水流量。

尽管任何压力的锅炉在理论上都可以采用直流锅炉,但实际上在综合考虑经济性后,一般只有大容量亚临界及以上压力等级的锅炉才采用直流锅炉,而超临界压力的锅炉只能采用直流锅炉。这是因为当压力等于或超过临界压力时,由于蒸汽的密度和水的密度相同,汽水无法进行分离,因此只能采用直流锅炉。典型的国产 600MW 超临界直流炉机组水汽流程如图 0-1 所示。

## 二、超临界机组对水质的要求

直流锅炉没有进行水汽分离的汽包,给水一次性依次通过锅炉的预热、蒸发、过热等受热面后全部转化成过热蒸汽,并输送到汽轮机中推动汽轮机做功。直流锅炉没有水的循

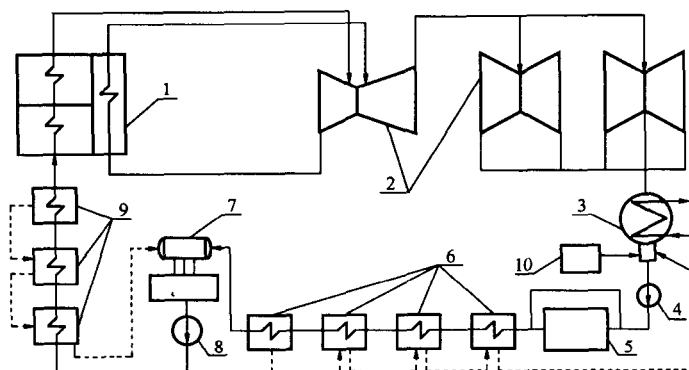


图 0-1 超临界直流炉机组水汽循环流程

1—锅炉；2—汽轮机；3—凝汽器；4—凝结水泵；5—凝结水精处理系统；6—低压加热器；7—除氧器；8—给水泵；9—高压加热器；10—补给水处理系统

环，无法进行排污，不能进行锅内加药处理。给水带进锅炉的盐量一部分被蒸汽溶解带走，进入汽轮机，其余的沉积在锅炉各蒸发受热面上形成水垢。水垢的导热系数很低，结垢导致管壁温度上升，严重时可能出现超温爆管。另外，锅炉水质还是控制水冷壁腐蚀破坏的关键因素。因此，为了确保锅炉受热面安全，给水质量必须满足超临界直流锅炉的水质要求。

蒸汽从锅炉带出的盐分进入汽轮机后，由于盐类在蒸汽中的溶解度随蒸汽压力的降低而下降，所以参数越低，蒸汽溶解带盐的能力越差。蒸汽在汽轮机中将热能转换成动能，压力和温度不断下降，溶盐能力越来越低，如果蒸汽带盐达到一定限度，超出相应压力、温度下蒸汽的溶盐能力，就会析出并沉积在喷嘴和叶片上，使叶片通流截面减小，导致汽轮机效率降低，轴向推力增大，严重时还会影响转子的平衡而造成更大事故。因此锅炉产生的蒸汽不仅要符合设计规定的压力和温度，而且还要达到规定的蒸汽质量标准。

水质不良还会引起热力设备的金属腐蚀，结垢和积盐，还会引起沉积物下腐蚀。

表 0-1 给出了超临界直流炉机组联合水化学工况时的给水、主蒸汽和凝结水的质量标准。

表 0-1

超临界直流锅炉水汽质量标准（联合水化学工况时）

| 项 目          | pH 值<br>(25℃) | 电导率<br>( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) | Fe<br>( $\mu\text{g}/\text{L}$ ) | Cu<br>( $\mu\text{g}/\text{L}$ ) | Na <sup>+</sup><br>( $\mu\text{g}/\text{L}$ ) | SiO <sub>2</sub><br>( $\mu\text{g}/\text{L}$ ) | O <sub>2</sub><br>( $\mu\text{g}/\text{L}$ ) |
|--------------|---------------|------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| 给水（省煤器入口）    | 8~9           | < 0.15<br>( $\leq 0.10$ )          | < 10<br>( $\leq 5$ )             | < 5<br>( $\leq 3$ )              | < 5                                           | < 10                                           | 30~300                                       |
| 主蒸汽          | —             | < 0.15                             | < 5<br>( $\leq 3$ )              | < 3<br>( $\leq 1$ )              | < 5<br>( $\leq 3$ )                           | < 10                                           | —                                            |
| 凝结水（精处理混床出口） | —             | < 0.15                             | < 5<br>( $\leq 3$ )              | < 3<br>( $\leq 1$ )              | < 1                                           | < 10                                           | —                                            |

注 摘自 DL/T 805.1—2002，( ) 内的数为期望值。

### 三、超临界机组的化学工作

水汽质量是影响锅炉、汽轮机等热力设备安全、经济运行的重要因素之一。超临界机组的化学工作就是提供优质的锅炉给水，保证良好的蒸汽品质，以防止热力系统中结垢、积盐和热力设备腐蚀。

本书将针对 600MW 超临界发电机组的特点及对水汽质量的要求，主要阐述以下方面的内容：

- (1) 锅炉补给水的净化处理。包括除去天然水中的悬浮物和胶体的澄清及过滤处理；反渗透预除盐处理，以及离子交换深度除盐处理。
- (2) 汽轮机凝结水的精处理。
- (3) 热力设备的腐蚀与防护及水化学工况。
- (4) 循环冷却水防垢的稳定处理。

# 第一章 电厂用水概述

水是地球上分布最广的物质，几乎占据着地球表面的四分之三，构成了海洋、江河、湖泊以及积雪和冰川，此外地层中还存在着大量的地下水，大气中也有相当数量的水蒸气。

水在自然界中是不断循环的，地面水主要来自雨水，地下水主要来自地面水的渗流，而雨水又来自地面水的蒸发。

水是一种溶解能力很强的溶剂，在自然循环的过程中，能溶解大气中、地表面和地下岩层中的许多物质，而且在天然水的流动过程中还会夹带一些固体物质，使天然水体中不同程度地含有各种杂质。

水是工业部门生产过程中不可缺少的物质，由于工业部门不同，对水的质量要求也不同。在火力发电厂的生产过程中，由于对水的质量要求很高，因此需要进行水的深度净化处理。

## 第一节 电厂用水的水源及水质特点

电厂用水的水源主要有两种，一种是地表水；另一种是地下水。

### 一、地表水

地表水是指流动或静止在陆地表面的水，主要是指江河、湖泊和水库水。海水虽然属于地表水，但由于其特殊的水质，另作介绍。

#### 1. 江河水

江河水流域面积广阔，又是敞开流动的水体，所以水质易受自然条件影响，是水源中最为活跃的部分，这种水的化学组分具有多样性与易变性。通常江河水中的悬浮物和胶体杂质含量较多，浊度高于地下水。由于我国幅员辽阔，大小河川纵横交错，自然地理条件相差悬殊，因而各地区江河水的浊度相差很大。

我国黄土高原、黄河水系及海河水系，水土流失严重，悬浮物和含沙量较高，变化范围也很大。冬季枯水季节悬浮物含量有时仅几十毫克/升至几百毫克/升。而夏季多雨季节，可增加到几克/升至数百克/升，表1-1给出了黄河水一年中不同月份的悬浮物含量。

东北、华东和中南地区大部分河流的悬浮物含量均比较低, 平均为  $50 \sim 400 \text{ mg/L}$ 。

江河水的含盐量及硬度较低, 其含盐量一般在  $50 \sim 500 \text{ mg/L}$ , 硬度一般在  $1.0 \sim 8.0 \text{ mmol/L}$ , 是电厂用水最合适的水源。近海的江河水有时会受海水倒灌的影响而导致水质发生很大变化, 例如珠江水通常含盐量在  $200 \sim 300 \text{ mg/L}$ , 但受海水影响时含盐量可高达几千  $\text{mg/L}$ 。

江河水最大的缺点是易受工业废水、生活污水及其他各种人为的污染。

表 1-1 黄河水(甘肃河段)不同月份的悬浮物含量

| 月 份                   | 1 | 2  | 3  | 4 | 5  | 6   | 7   | 8    | 9   | 10   | 11 | 12  |
|-----------------------|---|----|----|---|----|-----|-----|------|-----|------|----|-----|
| 悬浮物 ( $\text{mg/L}$ ) | 9 | 26 | 90 | — | 42 | 306 | 381 | 4117 | 568 | 1166 | 44 | 118 |

注 2003 年测试数据。

## 2. 湖泊及水库水

湖泊及水库水主要由江河水 and 大气水补给, 水质与江河水类似。但由于水的流动性小, 储存时间长, 经过长期自然沉淀, 因此浊度较低。水的流动性小, 透明度高, 又给水中生物特别是藻类的繁殖创造了良好的条件, 因而, 湖泊及水库水一般含藻类较多, 使水产生色、嗅、味。因为进出水交替缓慢, 停留时间比江河水长, 当含有较多的氮与磷时, 就会使湖水富营养化。又由于水的不断蒸发, 故含盐量往往比江河水高。按其含盐量分, 有淡水湖、微咸水湖和咸水湖, 前两种可作为电厂用水的水源。

## 3. 大气水

大气水是指自然界的雨水和雪水, 它是通过水的蒸发和凝结过程而形成的天然水, 所以比较洁净。但是这种水中仍含有少量杂质, 这是因为在它们从空中降至地面的过程中, 受到大气的污染。

大气水中除含有  $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$  及一些惰性气体外, 还含有少量的离子组分。由于降雨(雪)过程中对大气进行了“洗涤”, 所以降水的离子组分不仅决定于雨(雪)本身的化学组成、雨(雪)量大小以及空气中杂质的种类与数量, 而且还取决于降雨(雪)时的物理条件, 如降雨(雪)形式、气温、风向、云层高度和雨前天气等。

大气水的含盐量一般不大于  $40 \sim 50 \text{ mg/L}$ , 硬度一般不大于  $0.07 \sim 0.1 \text{ mmol/L}$ 。这种水的纯度虽然较高, 但是由于很难收集, 加之它的量决定于气候条件, 所以不能用作电厂用水的水源。

## 二、地下水

存在地球表面以下的土壤和岩层中的水称为地下水。

地下水是由雨水和地表水经过地层的渗流而形成的。水在地层渗透过程中, 通过土壤和砂砾的过滤作用, 悬浮物已基本或大部分除去, 所以地下水浊度普遍较低。又由于地下水流经岩层时, 溶解了各种可溶性物质, 因而水中含盐量通常高于地表水。至于含盐量的多少及盐类的成分, 则取决于地下水流经地层的矿物质成分、地下水埋深和与岩石接触时间等。我国水文地质条件比较复杂, 各地区地下水含量相差很大。一般情况下, 多雨地区如东南沿海地区及西南地区, 由于地下水受大量雨水补给, 故含盐量相对低些; 干旱地区

如西北、内蒙古等地,地下水含盐量较高。如果在土壤中含有较多有机物时,氧气将消耗于生物氧化,产生  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  等气体,此气体溶于水中,使水具有还原性。还原性的水与高价铁锰矿石反应,使它们以低价离子形态进入水中,因此地下水游离  $\text{CO}_2$  含量高,并普遍含有  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$ 。溶解氧在地层中消耗后得不到补充,所以地下水中溶解氧含量很少。

地下水受外界影响小,水质比较稳定。

### 三、海水

海水由于长年的蒸发浓缩作用,所以其显著的特点是含盐量高,约  $35\text{g/L}$  左右,其中以氯化钠的含量为最高,约占含盐量的  $89\%$ ;其次是硫酸盐和硅酸盐;钙、镁离子总量一般为  $50 \sim 60\text{mmol/L}$ ,有时高达  $100 \sim 200\text{mmol/L}$ 。

各地海水水质组成基本上是相似的,各主要离子之间的比例基本上是稳定的,只有  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  含量的变化较大。常见离子含量的次序依次是  $(\text{Na}^+ + \text{K}^+) > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > (\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-})$ 。 $(\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-})$  在海水中含量最小的原因是因为在河水流入海洋中时参予碳酸盐平衡的各离子的比例关系发生了变化,一部分  $\text{HCO}_3^-$  转变成  $\text{CO}_3^{2-}$ ,并与水中  $\text{Ca}^{2+}$  反应生成  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  被水中有机生物吸收组成其骨骼而沉积下来。

海水的化学组分通常用盐度和氯度表示。盐度是表示海水含盐量的指标,一般为  $35\%$  左右;氯度是表示海水中氯化物含量的指标,一般为  $20\%$  左右。

海水必须经过淡化处理才能应用,未经过淡化处理的海水主要限于用来冷却热交换器设备。位于海滨的火电厂,主要用海水作为凝汽器的冷却水。

## 第二节 天然水中的杂质和天然水分类

水分子是一种极性很强的分子,对许多物质具有很强的分散能力,并与其形成分散体系。由于水的介电常数很大,溶解能力很强,许多物质在水中有很大溶解度,所以天然水中总是含有各种各样的杂质。

### 一、天然水中的杂质

天然水中杂质有的呈固态,有的呈液态或气态,它们大多以分子态、离子态或胶体颗粒存在于水中。表 1-2 为天然水中常见的杂质。

表 1-2 天然水中的杂质

| 主要离子               |                  | 溶解气体          |                      | 生物生成物                                | 胶体                                                 |     | 悬浮物质 |
|--------------------|------------------|---------------|----------------------|--------------------------------------|----------------------------------------------------|-----|------|
| 阴离子                | 阳离子              | 主要气体          | 微量气体                 |                                      | 无机                                                 | 有机  |      |
| $\text{Cl}^-$      | $\text{Na}^+$    | $\text{O}_2$  | $\text{N}_2$         | $\text{NH}_3$ 、 $\text{NO}_3^-$      | $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$           |     | 硅铝酸盐 |
| $\text{SO}_4^{2-}$ | $\text{K}^+$     | $\text{CO}_2$ | $\text{H}_2\text{S}$ | $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ | $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ | 腐殖质 | 砂粒   |
| $\text{HCO}_3^-$   | $\text{Ca}^{2+}$ |               | $\text{CH}_4$        | $\text{HPO}_4^{2-}$                  | $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  |     | 黏土   |
| $\text{CO}_3^{2-}$ | $\text{Mg}^{2+}$ |               |                      | $\text{H}_2\text{PO}_4^-$            |                                                    |     |      |

水处理实践表明,只要杂质尺寸处在同一范围内,无论是何种杂质,其除去方法基本相同。因此,从水处理角度出发,可依照水中杂质颗粒的大小,分成悬浮物、胶体和溶解物质。下面介绍这些物质的情况。

### 1. 悬浮物

悬浮物的颗粒较大,一般在 100nm 以上,它们在水中是不稳定的,在重力或浮力的作用下易于分离出来。比水重的悬浮物,当水静置时或流速较慢时会下沉,在天然水中常见的此类物质是砂子和黏土类无机物。比水轻的悬浮物,当水静置时会上升,这类物质中常见的是动植物生存过程中产生的物质或死亡后腐败的产物,它们是一些有机物。此外,还有些其密度与水相近的,它们会悬浮在水中。

由于水中悬浮物的存在,使水体变浑浊。

### 2. 胶体

胶体是指颗粒直径约为 1~100nm 之间的微粒。胶体颗粒在水中有布朗运动,它们不能靠静置的方法自水中分离出来。而且,胶体表面因带电,同类胶体之间有同性电荷的斥力,不易相互粘合成较大的颗粒,所以胶体在水中是比较稳定的。

胶体大都是由许多不溶于水的分子组成的集合体。有些溶于水的高分子化合物也被看作胶体,是因为它们的分子较大,具有与胶体相似的性质。在天然水中,属于前一种胶体的主要是铁、铝和硅的化合物,是一些无机物。属于后一种的多是因动植物腐烂而形成的有机胶体,其中主要是腐殖质,它们是水体产生色、嗅、味的主要原因。

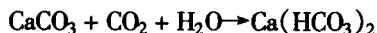
水中胶体物质的存在,使水在光照下显得浑浊。

### 3. 溶解物质

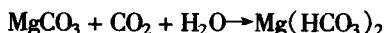
溶解物质是指颗粒直径小于 1nm 的微粒。它们大都以离子或溶解气体状态存在于水中,现概述如下:

(1) 离子态杂质。天然水中含有的离子种类甚多,但在一般的情况下,它们总是一些常见的离子,如  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^{+}$ 、 $\text{K}^{+}$  等阳离子以及  $\text{HCO}_3^{-}$ 、 $\text{Cl}^{-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  等阴离子,它们是工业水处理中需要净化的主要离子。

天然水中离子态杂质来自水流经地层时溶解的某些矿物质,例如石灰石 ( $\text{CaCO}_3$ ) 和石膏 ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 的溶解。 $\text{CaCO}_3$  在水中的溶解度虽然很小,但当水中含有游离态  $\text{CO}_2$  时,  $\text{CaCO}_3$  被转化为较易溶的  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  而溶于水中。其反应为



又如白云石 ( $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ ) 和菱镁矿 ( $\text{MgCO}_3$ ), 也会被含游离  $\text{CO}_2$  的水溶解, 其中  $\text{MgCO}_3$  溶解反应可表示为



由于上述反应,所以天然水中都存在  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{HCO}_3^{-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 。在含盐量不大的水中,  $\text{Mg}^{2+}$  的含量一般为  $\text{Ca}^{2+}$  的 25%~50%, 水中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  是形成水垢的主要成分。

含钠的矿石在风化过程中易于分解,释放出  $\text{Na}^{+}$ , 所以地表水和地下水中普遍含有  $\text{Na}^{+}$ 。因为钠盐的溶解度很高,在自然界中一般不存在  $\text{Na}^{+}$  的沉淀反应,所以在高含盐量

水中,  $\text{Na}^+$  是主要的阳离子。天然水中  $\text{K}^+$  的含量远低于  $\text{Na}^+$ , 这是因为含钾的矿物比含钠的矿物抗风化能力大, 所以  $\text{K}^+$  比  $\text{Na}^+$  较难转移至天然水中。

由于在一般水中  $\text{K}^+$  的含量不高, 而且化学性质与  $\text{Na}^+$  相似, 因此在水质分析中, 常以  $(\text{K}^+ + \text{Na}^+)$  之和表示它们的含量, 并取加权平均值 25 作为两者的摩尔质量。

天然水中都含有  $\text{Cl}^-$ , 这是因为水流经地层时, 溶解了其中的氯化物, 所以  $\text{Cl}^-$  几乎存在于所有的天然水中。天然水中最常见的阳离子是  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ ; 阴离子是  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 。

某些地区的地下水中还含有较多的  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$ , 它们来源于土壤中铁、锰化合物, 在缺氧条件下由于生物化学作用而转变为可溶的  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$  进入地下水中。地表水中由于氧充足, 铁主要以  $\text{Fe}^{3+}$  形态生成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀物或胶体微粒。锰的特性与铁相近, 但在天然水中的含量比铁少得多, 其氧化反应比铁困难, 且进行缓慢。

天然水中普遍含有硅酸, 但形态复杂, 变化幅度也较大。天然水中硅酸来源于硅酸盐矿的溶解, 地下水中硅酸含量比地表水中的多。硅酸是锅炉补给水处理中必须除去的主要杂质之一。

(2) 溶解气体。天然水中常见的溶解气体有  $\text{O}_2$  和  $\text{CO}_2$ , 有时还有硫化氢 ( $\text{H}_2\text{S}$ )、二氧化硫 ( $\text{SO}_2$ ) 和氨 ( $\text{NH}_3$ ) 等。

天然水中  $\text{O}_2$  的主要来源是大气中  $\text{O}_2$  的溶解, 因为空气中含有 20.95% 的氧, 水与大气接触使水体具有自充氧的能力。另外, 水中藻类的光合作用也产生一部分的氧, 但这种光合作用并不是水体中氧的主要来源, 因为在白天靠这种光合作用产生的氧, 又在夜间的新陈代谢过程中消耗了。水中有机物含量较高时, 因其进行生物氧化分解消耗氧, 水中氧将减少。天然水的氧含量一般在 8 ~ 14mg/L 之间。

地下水因不与大气相接触, 氧的含量一般低于地表水。

天然水中  $\text{CO}_2$  的主要来源为水体或泥土中有机物在进行生物氧化时的分解产物, 也有因地层深处进行的地质化学过程而产生的, 其含量在几毫克/升至几百毫克/升之间。地表水的  $\text{CO}_2$  含量通常不超过 20 ~ 30mg/L, 地下水的  $\text{CO}_2$  含量较高, 矿泉水可高达几百毫克/升。

天然水中  $\text{CO}_2$  并非来自大气, 而恰好相反, 它会向大气中析出, 因为大气中  $\text{CO}_2$  的体积百分数只有 0.03% ~ 0.04%, 与之相对应的溶解度仅为 0.5 ~ 1.0mg/L。

水中  $\text{O}_2$  和  $\text{CO}_2$  的存在是使金属发生腐蚀的主要原因。

天然水中含有有机物, 有机物主要来自土壤中的腐殖质, 腐殖质中的有机物按其性质大体上可分为腐殖酸和富维酸, 按其形态有悬浮态、胶体和溶解状态三种形式存在于水中。

水中有机物在进行生物氧化分解时, 需要消耗水中的溶解氧, 在缺氧条件下发生腐败, 恶化水质、破坏水体。

## 二、天然水的分类

通常, 天然水有两种分类方法, 一种是按主要的水质指标, 另一种是按水中盐类的组成。现分述如下:

### 1. 按主要水质指标

天然水可以按其含盐量或硬度分类,因为这两种指标可以代表水受矿物质污染的程度。

天然水按其含盐量分类如表 1-3 所示。

表 1-3 按含盐量分类

| 类 别        | 低含盐量水 | 中等含盐量水    | 较高含盐量水     | 高含盐量水  |
|------------|-------|-----------|------------|--------|
| 含盐量 (mg/L) | < 200 | 200 ~ 500 | 500 ~ 1000 | > 1000 |

我国江河水大都属于低含盐量和中等含盐量水,地下水大部分是中等含盐量水。

天然水按其硬度分类如表 1-4 所示。

表 1-4 按 硬 度 分 类

| 类 别         | 极软水   | 软 水       | 中等硬度水     | 硬 水       | 极硬水   |
|-------------|-------|-----------|-----------|-----------|-------|
| 硬度 (mmol/L) | < 1.0 | 1.0 ~ 3.0 | 3.0 ~ 6.0 | 6.0 ~ 9.0 | > 9.0 |

根据此种分类,我国天然水的水质是由东南沿海的极软水,向西北经软水和中等硬度水而递增至硬水。这里所谓软水是指天然水硬度较低的水。

### 2. 按水中盐类的组成分类

为了研究问题方便起见,人为地将水中阴、阳离子结合起来,写成化合物的形式,这称为水中离子的假想结合。这种表示方法的原理是,钙和镁的碳酸氢盐最易转化成沉淀物,所以令它们首先假想结合,其次是钙、镁的硫酸盐,而阳离子  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  以及阴离子  $\text{Cl}^-$  都不易生成沉淀物,所以列于最后。根据此种假想的结合,天然水可作如下分类:

(1) 碱性水和非碱性水。碱度 (B) 大于硬度 (H) 的水,即  $[\text{HCO}_3^-] > [(1/2)\text{Ca}^{2+}] + [(1/2)\text{Mg}^{2+}]$  称为碱性水,它的组成如图 1-1 所示。在此种水中,硬度都是由碳酸氢盐形成的,没有非碳酸盐硬度,而有  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  的碳酸氢盐。

|                  |                  |                            |               |
|------------------|------------------|----------------------------|---------------|
| $\text{Ca}^{2+}$ | $\text{Mg}^{2+}$ | $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ |               |
| $\text{HCO}_3^-$ |                  | $\text{SO}_4^{2-}$         | $\text{Cl}^-$ |

图 1-1 碱性水组成

在碱性水中,碱度与硬度的差值称为过剩碱度 ( $B_G$ ),有时称为“负硬”,相当于  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  的碳酸氢盐量,即

$$B_G = B - H \quad (1-1)$$

反之,硬度大于碱度 ( $H > B$ ) 的水,称为非碱性水,此时水中有非碳酸盐硬度 ( $H_F$ ) 存在。

非碱性水又可分为两类:一类称为钙硬水,其特征为钙含量大于碳酸氢根,即  $[(1/2)\text{Ca}^{2+}] > [\text{HCO}_3^-]$ ,其组成如图 1-2 所示;另一类称为镁硬水,其特征为钙含量小于碳酸氢根,即  $[(1/2)\text{Ca}^{2+}] < [\text{HCO}_3^-]$ ,如图 1-3 所示。