

GUOLU
SHUIZHI
CHULIJIFENXI

锅炉水质处理及分析

责任编辑：霍宝珍 龙 涛

封面设计：侯贺良

锅炉水质处理及分析

淄博市劳动局编

山东科学技术出版社出版

山东省新华书店发行

山东人民印刷厂印刷

787×1092毫米32开本 9.75印张 186千字
1981年1月第1版 1981年1月第1次印刷

印数：1—14,200

书号 15195·79 定价 0.80 元

前 言

为了提高锅炉水质处理操作人员、化验人员的技术水平，满足当前普及锅炉水质处理工作的迫切需要，我们编写了《锅炉水质处理及分析》这本书。

本书主要介绍了锅炉水质标准与水质处理工艺的选择、锅炉结垢、腐蚀的原因和防止方法、锅炉内、外化学药剂处理、离子交换与电渗析、水质处理工艺过程自动化以及水质分析方法等。可供锅炉水质处理操作人员、化验人员和技术管理人员学习参考。

本书是在淄博市劳动局编写的锅炉讲义“水质处理及分析”的基础上，由孙振芳、韩秀莹、王贻诤、马立兰、孙庆忠、蔡玉民、翟慎美等同志补充修改的。

本书在编写过程中，曾得到山东工学院、山东电力科学研究所等有关单位的大力支持和热情帮助，在此表示感谢。

编 者

一九八〇年七月

目 录

第一章 天然水与锅炉用水的分类	1
一、污染天然水的杂质	1
二、锅炉用水的分类	7
第二章 锅炉水质标准与水质处理方法的选择	8
一、锅炉水质标准的选择和控制	8
二、水质处理方法的选择	20
第三章 水垢的危害及其清除	31
一、水垢的种类	31
二、水垢的形成	32
三、水垢的危害	34
四、水垢的清除	35
第四章 锅炉腐蚀及其防止方法	40
一、锅炉腐蚀的种类	40
二、锅炉电化学腐蚀过程	42
三、锅炉腐蚀速度的表示方法	44
四、锅炉腐蚀的主要因素及防止方法	45
第五章 炉外化学药剂水质处理	52
一、石灰—苏打软化法	52
二、其他化学药剂软化法	69
第六章 离子交换与电渗析	71
一、离子交换剂	71
二、离子交换软化和除盐的工作原理及方法	77

三、离子交换器.....	84
四、附属设备.....	110
五、离子交换软化和除盐设备的设计	115
六、离子交换软化和除盐设备的验收	137
七、离子交换软化和除盐设备的运行	139
八、电渗析除盐	160
第七章 炉内化学药剂水质处理与调试.....	176
一、炉内碱法处理.....	176
二、炉内校正处理.....	186
三、锅炉排污	189
四、锅炉热化学试验	192
第八章 锅炉给水除氧.....	200
一、除氧器	200
二、化学除氧.....	212
第九章 水质处理工艺过程自动化.....	216
一、移动床工艺过程自动化	216
二、除氧器的热工测量及自动调节.....	242
第十章 水质分析化学.....	245
一、重量分析法.....	245
二、容量分析法	246
三、比色分析法.....	257
四、仪器分析法.....	260
第十一章 水质和酸、碱分析方法.....	261
一、水样的采取	261
二、水质分析方法	262
三、酸、碱的测定	298
四、标准溶液的配制与标定.....	301

第一章 天然水与锅炉用水的分类

天然水分为地面水和地下水两大类。地面水包括湖水、河水、海水；地下水包括深井水、浅井水、泉水等。地面水的补给水源，主要来自大气降水（雨水），地下水的补给水源主要来自地面水，所以水在自然界中是不断循环的（图1—1）。



图 1—1 水在自然界中的循环

一、污染天然水的杂质

污染天然水的杂质，除氧、二氧化碳等气体和悬浮物外，还有溶解固形物。溶解固形物最常见的有八种离子：氯离子（ Cl^- ）、硫酸根离子（ SO_4^{2-} ）、重碳酸根离子（ HCO_3^- ）、碳酸根离子（ CO_3^{2-} ）、钠离子（ Na^+ ）、镁离子（ Mg^{2+} ）、

钙离子 (Ca^{2+}) 和钾离子 (K^{+})。以上杂质,如果将它们的水溶液,直接用来作为锅炉给水时,对锅炉和蒸汽品质都会直接或间接地造成危害。其危害有:产生水垢与沉渣;对锅炉产生腐蚀;恶化蒸汽品质。水中杂质对锅炉和蒸汽的影响见表 1—1。

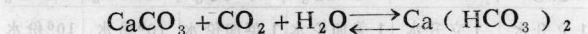
表 1—1 水中杂质对锅炉和蒸汽的影响

杂质名称	分子式	结垢与沉渣	腐蚀	恶化蒸汽
氧 气	C_2	-	+	-
二氧化碳	CO_2	-	+	-
重碳酸钙	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	+	-	-
重碳酸镁	$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$	+	-	-
硫酸钙	CaSO_4	+	-	-
硫酸镁	MgSO_4	-	+	+
硅酸镁	MgSiO_3	+	-	+
硅酸钙	CaSiO_3	+	+	+
氯化钙	CaCl_2	-	+	+
氯化镁	MgCl_2	-	+	+
碳酸钠	Na_2CO_3	-	-	+
硫酸钠	Na_2SO_4	-	+	+
氯化钠	NaCl	-	+	+
苛性钠	NaOH	+	-	+
氧化铁	Fe_2O_3	+	-	+
悬浮物		+	-	+
油		+	+	+
有机物		+	-	+

注: + 表示要发生, - 表示不会发生。

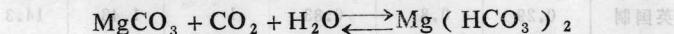
污染天然水的杂质主要有以下几种：

(一) **硬度**：硬度是指使锅炉结垢的盐类物质，即钙盐及镁盐的含量。钙的来源主要是石灰石 (CaCO_3)，石灰石与天然水中的二氧化碳作用，可产生可逆反应：



钙的另一个来源是硫酸钙、氯化钙。

镁的来源大都是在白云石 ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$) 溶解时进入水中的。白云石的溶解，是可逆反应：



此时碳酸镁的溶解度要比碳酸钙的溶解度高得多。镁的另一个来源是硫酸镁。

钙、镁是构成硬度的杂质。硬度有碳酸盐硬度和非碳酸盐硬度之分。碳酸盐硬度，是指水中硬度由钙、镁的重碳酸盐组成。它们的特点是，当水温升到一定高度时，产生溶解度很小的钙、镁碳酸盐沉淀。碳酸盐硬度又称为暂时硬度。非碳酸盐硬度，是指水中硬度由钙、镁的非碳酸盐组成，如钙、镁的氯化物，硫酸盐及硅酸盐等。它们的特点是，当水温升到一定高度时，钙、镁盐类不能从水中沉淀出来，所以又称为永久硬度。暂时硬度和永久硬度之和，称为总硬度。常使用的硬度单位有毫克当量/升 (EPM) 和微克当量/升 (EPb)。各国采用的硬度单位换算表，见表1—2。

天然水硬度在 1 毫克当量/升以下为极软水；硬度在 1 ~ 3 毫克当量/升为软水；硬度在 3 ~ 6 毫克当量/升为中硬水；硬度在 6 ~ 9 毫克当量/升为硬水；9 毫克当量/升以上为极硬水。钙、镁是形成水垢的主要成分，所以称为结垢物质，它们同水中其他物质离子间的关系如图1—2所示。

表 1—2 各国采用的硬度单位换算表

硬度单位	度					PPM
	苏联制	德国制	美国制	英国制	法国制	公制
	1 毫克当量 CaO	10 毫克 CaO	1 格兰 CaCO ₃	1 格兰 CaCO ₃	1 份 CaCO ₃	1 份 CaCO ₃
	1 立升水	1 立升水	1 美加伦水	1 英加伦水	10 ⁵ 份水	10 ⁶ 份水
毫克当量/升	1	2.8	2.91	3.5	5.01	50.1
德国制	0.36	1	1.04	1.25	1.79	17.9
美国制	0.35	0.96	1	1.2	1.72	17.2
英国制	0.29	0.8	0.83	1	1.43	14.3
法国制	0.2	0.56	0.58	0.7	1	10
PPM	0.02	0.056	0.058	0.07	0.1	1

注：① 1 格兰约等于 0.0622 克；

② 1 美加伦等于 3.785 立升，1 英加伦等于 4.546 立升；

③ 表中的份均以重量计。

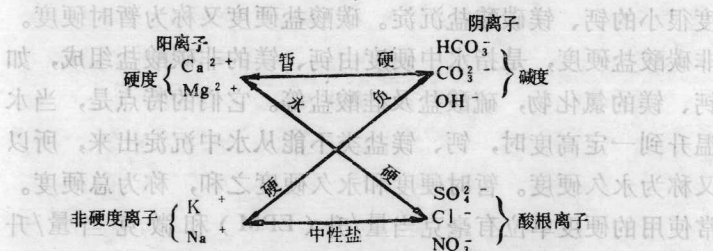


图 1—2 物质离子间的关系

(二) 碱度：碱度可分为重碳酸根碱度、碳酸根碱度和氢氧根碱度。总碱度为以上三种碱度之和。总碱度可分为酚酞碱度和甲基橙碱度，从而推算出水的氢氧根、碳酸根和碳酸氢根的碱度数值，但水中不会同时存在碳酸氢根和氢氧根

碱度，因为 $\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \longrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

由此可知，水中碱度的存在有五种情况：

1. 氢氧根碱度单独存在。
2. 碳酸根碱度单独存在。
3. 重碳酸根碱度单独存在。
4. 重碳酸根碱度、碳酸根碱度同时存在。
5. 氢氧根碱度、碳酸根碱度同时存在。

碱度与硬度的关系见表 1—3。

表 1—3 碱度与硬度的关系

分 析 结 果	硬 度 (EPM)		
	$\text{H}_{\text{永}}$	$\text{H}_{\text{暂}}$	$\text{H}_{\text{负}}$
$\text{H}_0 > \text{A}_0$	$\text{H}_0 - \text{A}_0$	A_0	0
$\text{H}_0 = \text{A}_0$	0	A_0	0
$\text{H}_0 < \text{A}_0$	0	H_0	$\text{A}_0 - \text{H}_0$

注： H_0 、 A_0 、 $\text{H}_{\text{永}}$ 、 $\text{H}_{\text{暂}}$ 、 $\text{H}_{\text{负}}$ 分别为总硬、总碱、永硬、暂硬、负硬。

(三) 氢离子：氢离子是由于碳酸离解的结果。 $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ 一般在实际应用中，水的pH值的范围可划分为： $\text{pH} = 7$ 为中性； $\text{pH} < 7$ 为酸性； $\text{pH} > 7$ 为碱性。

天然水的pH值大都在6.5~8.5之间，由于地面水中溶解有二氧化碳，所以地面水的pH值比地下水低。不同pH值和各种形式碳酸相互间的关系见表 1—4。

表 1—4 不同 pH 值和各种形式碳酸相互间的百分比 (克分子%)

碳酸的形式	pH							
	4	5	6	7	8	9	10	11
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$	99.7	97.0	96.7	24.99	3.22	0.32	0.02	—
HCO_3^-	0.3	3.0	3.3	74.98	96.7	95.84	71.43	20.0
CO_3^{2-}	—	—	—	0.03	0.08	3.84	28.55	80.0

(四) 氧与二氧化碳: 氧与二氧化碳主要来源于大气中, 也有土壤中有有机物被微生物分解和地质化学过程产生的。它以 1 立升水中溶有氧与二氧化碳的毫克数来表示, 使用单位毫克/升 (mg/l)。

(五) 氯离子及硫酸根离子: 氯离子和硫酸根离子分布的很广, 而且地下水比地面水 (海水除外) 的含量高, 这主要是沉积在岩石中的氯化物盐类和硫酸钙 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 溶于地下水的结果。它以 1 立升水中溶有氯离子或硫酸根离子的毫克数来表示, 使用单位同上。

(六) 悬浮物: 悬浮物是指水中呈悬浮状态的物质, 包括细菌、藻类、原生物、泥砂、粘土和其他不溶性物质。它以 1 立升水中所含悬浮物的毫克数来表示, 使用单位同上。

(七) 油类: 油类在一般情况下是人为污染, 它以 1 立升水中含有的毫克数来表示, 使用单位同上。

(八) 总溶解固形物: 总溶解固形物是溶于水中全部盐类的总量, 即:

$$\text{总溶解固形物} = \Sigma A + \Sigma K。$$

式中:

$$\Sigma A = K^{+} + Na^{+} + Ca^{2+} + Mg^{2+} + NH_4^{+} + \dots\dots;$$

$$\Sigma K = OH^{-} + NO_3^{-} + Cl^{-} + HCO_3^{-} + CO_3^{2-} + SO_4^{2-} + SiO_3^{2-} + \dots\dots。$$

总溶解固形物是以 1 立升水中所含总盐类（阴、阳离子）的毫克数来表示，使用单位同上。

二、锅炉用水的分类

锅炉用水可分为原水、给水、补给水、炉水、冷却水和排污水等几类。

（一）**原水**：由自备水源（地面水或地下水）或城市供水管网取来，然后经适当处理，或直接应用的水为原水，也称为生水。

（二）**给水**：原水经过水质处理，并满足锅炉水质要求的水为给水。

（三）**补给水**：锅炉在运行和蒸汽输送过程中，由于排污和管道损失，消耗了部分凝结水和炉水。补充凝结水和炉水的水为补给水。

（四）**炉水**：锅炉中正在蒸发的水为炉水。

（五）**冷却水**：用来冷却锅炉某些部位的水为冷却水。

（六）**排污水**：借助排污的方法，使炉水水质指标符合标准，此排出水为排污水。

除以上锅炉用水的分类外，在水质处理过程中，还有一级水、二级水、软化水和除盐水等。

第二章 锅炉水质标准与水质处理方法的选择

天然水中有不同程度的自然污染，所以锅炉给水必须根据锅炉的特点和水质标准的要求进行处理。在选择水质处理方法时，除要求达到锅炉给水标准外，还应考虑原水中的盐类成分、数量等。

一、锅炉水质标准的选择和控制

（一）锅炉水质标准：根据锅炉结构的特点和运行参数的要求，确定合理的锅炉给水和炉水水质标准。它是防止锅炉结垢、腐蚀、保证蒸汽品质的主要措施，对保证锅炉安全经济运行有着重要的意义。第一机械工业部、国家劳动总局颁布的《低压锅炉水质标准》见表2—1、表2—2、表2—3。

低压锅炉是指蒸汽压力 ≤ 25 公斤力/厘米²的固定蒸汽锅炉（不包括直流锅炉）和热水锅炉。

余热锅炉水质标准应符合同类型、同参数锅炉水质标准的规定。特殊结构的余热锅炉水质标准，由设计单位另行规定。

锅炉水质处理的工作任务，就是要根据水质标准、炉型和原水水质，选择合适的处理方法和运行管理方案，以保证锅炉的安全经济运行。

表 2—1 立式水管火管锅炉水质标准

项 目	给 水		炉 水	
	炉内加药处	炉外化学处理	炉内加药处	炉外化学处理
悬浮物 (毫克/升)	≤20	≤5		
总硬度 (毫克当量/升)	≤3.5 ^④	≤0.04		
总碱度 (毫克当量/升)			8~20	≤20
pH 值 (25℃)	>7	>7	10~12	10~12
溶解固形物 ^① (毫克/升)			<5000 ^②	<5000 ^②
相对碱度 (游离NaOH / 溶解固形物)			<0.2 ^③	<0.2 ^③

注: ①如果测定溶解固形物困难时, 可间接以氯化物来控制, 但它们之间的关系可由试验确定, 并定期复试、修正。

②当开夏锅炉的炉水溶解固形物可<10000毫克/升。

③相对碱度≥0.2时, 应采取防止苛性脆化的措施。

④当硬度指标超过此值时, 使用锅炉的单位在报上级主管部门批准和当地劳动部门同意后, 可以适当放宽。

表 2—2 水管和水火管组合锅炉水质标准

项 目	给 水			炉 水		
工 作 压 力 (公斤力/厘米 ²)	≤10 ^①	>10 ≤16	>16 ≤25	≤10 ^①	>10 ≤16	>16 ≤25
悬 浮 物 (毫克/升)	≤5	≤5	≤5			
总 硬 度 (毫克当量/升)	≤0.04	≤0.04	≤0.04			
总 碱 度 (无过热器)				≤20	≤18	≤14
(毫克当量/升) (有过热器)					≤14	≤12
pH 值 (25℃)	>7	>7	>7	10~12	10~12	10~12
含 油 量 (毫克/升)	≤2	≤2	≤2			

项 目		给 水		炉 水		
溶 解 氧 (毫克/升)		② ≤ 0.1	② ≤ 0.1	≤ 0.05		
溶解固形物③	(无过热器)				< 4000	< 3500
(毫克/升)	(有过热器)					< 3000
磷 酸 根 (毫克/升)					④ $10 \sim 30$	$10 \sim 30$
相 对 碱 度	(游离NaOH 溶解固形物)				⑤ < 0.2	⑤ < 0.2

注：①当锅炉蒸发量 ≤ 2 吨/时采用炉内加药处理时，给水和炉水应符合表2—1的规定，但炉水的溶解固形物 < 4000 毫克/升。

②锅炉蒸发量 ≥ 10 吨/时必须除氧。锅炉蒸发量 < 10 吨/时 ≥ 6 吨/时应尽量除氧。供汽轮机用汽的锅炉，给水含氧量均应 ≤ 0.05 毫克/升。

③同表2—1注①。

④仅用于供汽轮机用汽的锅炉。

⑤同表2—1注③。

表 2—3

热水锅炉水质标准

项 目	$\leq 95^{\circ}\text{C}$		$> 95^{\circ}\text{C}$	
	采用炉内加药处理①		采用炉外化学处理	
	补给水	循环水	补给水	循环水
悬浮物 (毫克/升)	≤ 20		≤ 5	
总硬度 (毫克当量/升)	≤ 6		≤ 0.7	
pH 值 (25°C)	> 7	$10 \sim 12$	> 7	$8.5 \sim 10$
溶解氧 (毫克/升)			≤ 0.1	≤ 0.1

注：当用炉外化学水处理时，应符合热水温度 $\geq 95^{\circ}\text{C}$ 的水质标准。

(二) 锅炉水质标准的选择：选择锅炉给水和炉水水质标准时，应遵循以下两条原则：

1. 锅炉的压力或温度：低压锅炉的压力一般按 ≤ 10 公斤力/厘米²、 $10 \sim 16$ 公斤力/厘米²、 $16 \sim 25$ 公斤力/厘米²界线划分。饱和蒸汽的温度随压力的升降而变化，因此可以根据蒸汽温度进行选择。由于炉水杂质在锅炉内部的物理化学变化过程与温度成函数关系，所以当温度、压力变化时，杂质对锅炉本体和蒸汽品质都有不同程度影响。

(1) 锅炉的温度、压力越高，炉水水质对锅炉的结垢敏感性越大。因为大多数盐类的溶解度随水温的升高而降低，如碳酸钙和氢氧化镁在水中的溶解度，硫酸钙的溶解度与温度的关系（图2—1、图2—2）。在高温条件下还会生成铁垢与铜垢。

(2) 锅炉的温度、压力越高，炉水杂质对锅炉的影响越大。因为当温度升高时，电解质水溶液的电阻值随着降低，各离子在溶液中的扩散速度加快，所以与金属接触腐蚀的速度也加快。如果游离二氧化碳在不同的温度下，对金属的影响，是因碳酸的电离度随温度升高而增大，因而促进了腐蚀。

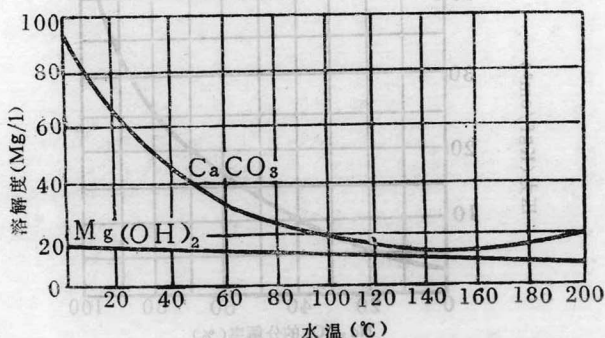


图2—1 碳酸钙和氢氧化镁在水中的溶解度

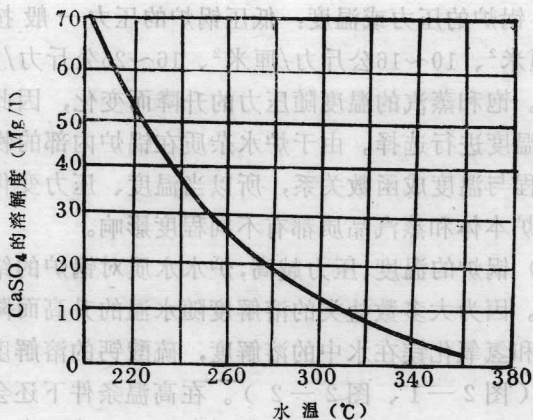


图 2—2 硫酸钙的溶解度与温度的关系

(3) 锅炉的温度、压力越高,某些盐类的分解率也越高。例如,碳酸钠的分解率随压力的增大而提高(图 2—3)。当碳酸钠分解,生成游离二氧化碳多到一定程度时,就会引起苛性脆化和蒸汽品质恶化。

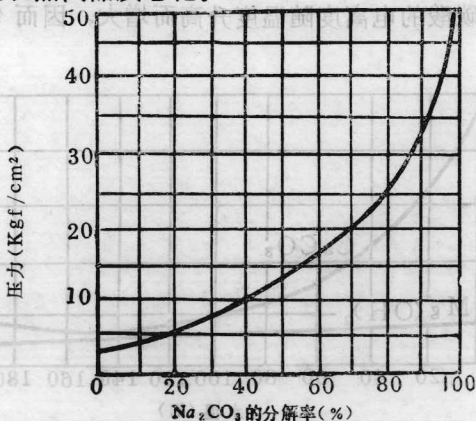


图 2—3 碳酸钠的分解率与压力的函数关系