

锅炉清洗实用技术

宋业林 编著

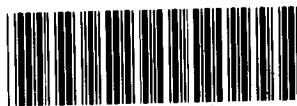


中国石化出版社

77.006
S887

锅炉清洗实用技术

宋业林 编著



A1089498



中國石化出版社

图书在版编目(CIP)数据

锅炉清洗实用技术/宋业林编著.
—北京:中国石化出版社,2003
ISBN 7-80164-426-3

I. 锅… II. 宋… III. 锅炉-清洗 IV. TK228

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 065853 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail: press@sinopec.com.cn

北京精美实华图文制作中心排版

河北省徐水县印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

850×1168 毫米 32 开本 10.375 印张 278 千字

2003 年 9 月第 1 版 2003 年 9 月第 1 次印刷

定价: 25.00 元

前 言

化学清洗是保持锅炉受热面清洁，防止锅炉因结垢、腐蚀而引起事故，提高锅炉水汽质量，保证锅炉安全、稳定、经济和长周期运行的必要措施。

为了帮助锅炉水处理工作者掌握锅炉清洗的基本原理和方法，提高清洗水平，降低清洗成本，避免由于清洗失误而带来的设备损坏和环境污染，特编写了本书。

本书共分八章：第一章介绍锅炉沉积物的生成、防止和清除方法；第二章、第三章和第四章则分别介绍化学清洗剂、添加剂和缓蚀剂；第五章则介绍化学清洗方案的制定；第六章介绍锅炉清洗工艺；第七章介绍化学清洗过程的监督；第八章介绍清洗废液的处理；附录则收录了常用数据和资料。

本书可供石油、化工、炼油、电力、冶金、食品、造纸等行业中从事锅炉水处理工作的工程技术人员和管理人员使用，对于大中专院校有关专业的师生也有参考作用。

由于水平所限，本书中当有遗漏和不当之处，敬请各位专家不吝赐教。

宋业林

目 录

第一章 锅炉沉积物的生成、防止和清除	(1)
第一节 锅炉沉积物的生成	(1)
一、水垢	(1)
二、盐垢	(10)
第二节 锅炉沉积物的防止	(15)
一、离子交换净水技术	(15)
二、锅炉给水调节处理	(22)
三、炉内加药处理	(30)
第三节 锅炉沉积物的清除	(37)
一、锅炉清洗目的	(37)
二、沉积物的清除方法	(42)
第二章 化学清洗剂	(48)
第一节 碱清洗剂	(48)
一、碱清洗机理	(49)
二、常用碱清洗剂	(50)
第二节 酸清洗剂	(58)
一、酸清洗机理	(58)
二、常用酸清洗剂	(59)
第三章 添加剂	(83)
第一节 清洗助剂	(84)
一、还原剂	(84)
二、掩蔽剂	(87)
三、助溶剂	(92)
第二节 表面活性剂	(98)

一、表面活性剂的主要性质·····	(99)
二、表面活性剂的分类·····	(101)
三、常用表面活性剂·····	(104)
第四章 缓蚀剂·····	(112)
第一节 金属腐蚀概论·····	(112)
一、金属腐蚀及腐蚀速度·····	(112)
二、腐蚀电池和极化曲线·····	(115)
第二节 缓蚀机理·····	(121)
一、物理化学缓蚀机理·····	(121)
二、电化学缓蚀机理·····	(124)
第三节 影响缓蚀效果的因素·····	(126)
一、浓度影响·····	(126)
二、使用温度影响·····	(129)
三、介质对缓蚀效率的影响·····	(130)
第四节 常用缓蚀剂·····	(131)
一、化学清洗对缓蚀剂的要求·····	(131)
二、缓蚀剂的分类·····	(132)
三、常用缓蚀剂·····	(132)
四、钝化剂·····	(151)
第五章 化学清洗方案的确定·····	(162)
第一节 清洗锅炉的确定及沉积物的采集·····	(163)
一、清洗锅炉的确定·····	(163)
二、沉积物的采集·····	(165)
第二节 沉积物的分解和分析·····	(168)
一、沉积物试样的制备·····	(168)
二、沉积物试样的化学分析·····	(174)
第三节 锅炉常用钢材·····	(182)
一、锅炉常用钢材型号·····	(182)

二、锅炉钢材的耐蚀情况·····	(185)
第四节 清洗试验·····	(199)
一、清洗试验内容·····	(200)
二、清洗试验·····	(202)
第五节 化学清洗方案·····	(204)
一、清洗工艺条件·····	(204)
二、化学清洗系统的选择·····	(207)
 第六章 锅炉清洗工艺·····	 (220)
第一节 概述·····	(220)
一、锅炉清洗前应具备的条件·····	(220)
二、锅炉化学清洗工艺过程·····	(223)
第二节 煮炉工艺·····	(231)
一、煮炉步骤·····	(231)
二、煮炉工艺应注意的问题·····	(234)
第三节 盐酸清洗工艺·····	(234)
一、盐酸清洗特点·····	(234)
二、盐酸清洗工艺·····	(234)
三、盐酸清洗应用实例·····	(238)
第四节 氢氟酸清洗工艺·····	(239)
一、氢氟酸清洗特点·····	(239)
二、氢氟酸清洗工艺·····	(240)
三、氢氟酸清洗应用实例·····	(243)
第五节 柠檬酸清洗工艺·····	(244)
一、柠檬酸清洗特点·····	(244)
二、柠檬酸清洗工艺·····	(245)
三、柠檬酸清洗应用实例·····	(246)
第六节 EDTA 清洗工艺·····	(246)
一、EDTA 清洗特点·····	(246)
二、EDTA 清洗工艺·····	(248)

三、EDTA 清洗应用实例	(249)
第七节 栲胶除垢	(249)
一、栲胶除垢原理	(249)
二、栲胶除垢方法	(250)
第八节 化学清洗应用举例	(252)
一、设备概况	(252)
二、清洗试验	(253)
三、酸洗工艺	(253)
四、化学监督控制指标	(256)
五、酸洗效果	(257)
第九节 停炉保护	(258)
一、氨水法和氨—联氨法	(258)
二、充氮法	(262)
三、气相缓蚀剂法	(263)
第七章 化学清洗过程的监督	(266)
第一节 清洗过程的化学监督	(266)
一、清洗过程的化学监督项目	(266)
二、主要化学监督项目含义	(269)
第二节 清洗过程常用分析方法	(274)
一、清洗剂含量的测定	(274)
二、清洗液的监测	(275)
三、清洗废液的监测	(283)
第三节 清洗评价	(287)
一、清洗效果评定	(287)
二、钝化效果评定	(290)
第八章 清洗废液的处理	(292)
第一节 清洗废液对环境的污染	(294)
一、水环境指标	(294)

二、清洗废液对环境的污染·····	(296)
第二节 清洗废液的处理方法·····	(300)
一、清洗废液的处理原则·····	(300)
二、清洗废液的处理·····	(301)
附录 常用数据和资料·····	(308)
一、锅炉汽水系统取样点·····	(308)
二、气体湿度的测定方法·····	(310)
三、急救常识·····	(310)
参考文献·····	(321)

第一章 锅炉沉积物的生成、防止和清除

锅炉沉积物是一类以固态形式附着在锅炉受热面上的物质，按照沉积物的组成、性质和附着部位通常将锅炉沉积物分为水垢、盐垢、水渣和腐蚀产物等四种。

(1) 水垢

水垢这类沉积物主要发生在锅炉系统的受热面和水接触的界面上。

水垢的化学组成一般都比较复杂，含有多种化学成分。其中常夹杂着腐蚀产物，最多见的是金属氧化物，例如氧化铁。通常按水垢中某种主要化学成分，将水垢分为：钙镁水垢、硅酸盐水垢、氧化铁垢、铜垢和磷酸盐垢等。

(2) 水渣

水渣是指炉水中析出的呈悬浮状态的物质。例碱式磷酸钙、蛇纹石、磷酸镁、氢氧化镁。水渣会在锅炉运行中沉积于水流速度缓慢的部位，形成所谓“二次水垢”。

(3) 盐垢

盐垢指锅炉蒸汽中含有的盐类杂质在锅炉设备中的蒸汽通流部分析出并形成的固体附着物。

(4) 腐蚀产物

腐蚀产物是指锅炉金属与周围介质发生化学或电化学反应的产物。这些腐蚀产物也会附着在锅炉金属表面，形成固体附着物。

第一节 锅炉沉积物的生成

一、水垢

1. 钙镁水垢

(1) 成分、特征及生成部位

在钙、镁水垢中，其主要成分(达 90% 以上)为钙、镁盐类。这类水垢又可按其主要化合物形态分为：碳酸钙垢(CaCO_3)，硫酸钙垢($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)，硅酸钙垢(CaSiO_3 , $5\text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)和镁垢 $[\text{Mg}(\text{OH})_2, \text{Mg}(\text{PO}_4)_2]$ 等，见表 1-1。

表 1-1 锅炉系统钙镁水垢分析结果

水垢种类	化 学 成 分/%						
	Fe_2O_3	CaO	MgO	SiO_2	SO_3	CO_2	灼烧减量
碳酸钙水垢	9.8	36.4	2.5	12.3	2.7	24.7	31.2
硫酸钙水垢	6.6	35.7	0.9	10.3	43.7	0.3	2.8
硅酸钙水垢	4.9	43.0	1.1	41.9	微量	5.4	8.8
混合水垢	2.8	35.2	3.7	19.6	12.5	16.7	21.0

碳酸钙水垢通常以致密的结晶形式沉积在锅炉省煤器、加热器、给水管道中，在 pH 较高(例锅炉汽包中)的条件下，碳酸钙会沉淀成海绵状物质。

硫酸钙水垢主要沉积在热负荷较高的受热面，如锅炉炉管、蒸发器内等。这类水垢的密度和强度都较大，依沉积部位、热负荷、水质状况等的不同，其沉积形式也表现不同。例如在低压蒸发器中，沉积物多为半水化物石膏($2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)或石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)，而在锅炉中则沉积为无水石膏(CaSO_4)。

镁垢则多为二次水垢，即由水渣重新粘附在受热面上经高温烘焙而成(见表 1-2 和表 1-3)。

表 1-2 水渣化学分析结果

水渣取 样部位	化 学 成 分/%							
	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	MgO	CuO	P_2O_5	SiO_2	有机物	其它
汽包	25.56	40.62	0.20	0.50	30.90	0.10	0.81	1.31
下联箱	5.37	51.75	—	0.74	39.82	0.11	0.55	1.66

表 1-3 常见水渣组成及生成部位

水 渣 性 质	生 成 部 位	主 要 组 成
不易粘附在受热面上形成水垢	松软，悬浮在炉水中，易随排污从炉内排掉	碱式磷酸钙 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 蛇纹石 $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
易粘附在受热面上形成水垢	粘附性大，易沉积在水流缓慢处（例下联箱处），受高温烘焙形成二次水垢	磷酸镁 氢氧化镁

形成镁垢的物质主要是粘附性较强的镁化合物。如氢氧化镁、磷酸三镁等。这类化合物容易粘附在受热面内壁，特别是水流缓慢的部位（例连续排污管中，下联箱排污管等），经高温焙烧而转变为二次水垢。

(2) 形成原因

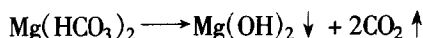
形成钙、镁水垢的原因是：锅炉水中钙、镁盐类的离子浓度乘积超过溶度积、使钙、镁盐类从炉水中结晶出来，并附着在受热面上形成水垢，受热金属表面粗糙不平，有许多微小凸出的小丘，可能成为从水中析出固体时的结晶核心。金属受热面上覆盖的一层金属氧化膜，由于其表面的“剩余化合键力”具有很大的吸附能力，也能成为金属表面和水中析出的粘结界。

在锅炉运行中，炉水中钙、镁盐类的离子浓度超过其溶度积的原因有三：

一是随着水温升高，某些钙、镁盐类在水中的溶解度下降（图 1-1）：

二是炉水不断受热蒸发，水中的钙、镁盐类被逐渐浓缩。

三是水中某些钙、镁盐因受热而发生“热分解”作用，从易溶于水的物质变成难溶于水的物质而析出。例：



(3) 防止方法

一是尽可能减少补给水硬度；二是防止凝汽器漏泄；三是进

行适当的炉内水质调整处理，使少量钙、镁盐类形成水渣排出锅炉，可以减轻或防止钙、镁水垢的生成。

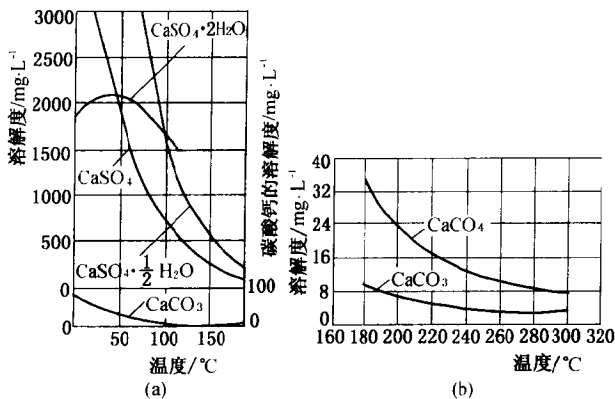


图 1-1 钙盐在水中溶解度与温度的关系
(a) 低温时；(b) 高温时

2. 硅酸盐水垢

(1) 成分、特征及生成部位

硅酸盐水垢的化学成分和结构，与锥辉石、方沸石等矿物质很相近：以二氧化硅为主(水垢中二氧化硅约占 40% ~ 50%)，其次是铝、镁的氧化物(约占 25% ~ 30%)，其余为钠的氧化物(约占 10% ~ 20%)，而钙、镁化合物的含量则很少(表 1-4)。

表 1-4 硅酸盐水垢分析结果

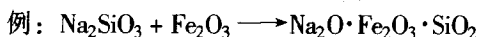
垢样部位	化 学 成 分/%							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	灼烧减量
3.5MPa 锅炉盐 段水冷壁	47.02	24.58	17.00	0.60	1.30	0.20	1.0	8.3

硅酸盐水垢的沉积形式复杂，从多孔的块状沉淀到坚硬而致密的都有。当补给水预处理不好或凝汽器漏泄时，原水中的微小悬浮物、胶态物等铁、铝、硅化合物便随给水进入锅炉中，沉积在热负荷很高或水循环不良的炉管内壁，从而形成硅酸盐水垢。

(2) 生成原因

关于硅酸盐水垢的形成，有两种说法：

一种说法是形成硅酸盐水垢的这些物质，在高温下进行局部化学反应，由于局部化学反应的结果，改变了上述物质的溶解度，形成可以从水中析出的硅酸盐化合物，并附着在受热面上生成硅酸盐水垢。



另一种说法是某些复杂的硅酸盐水垢可能直接从浓缩的炉水中结晶出来，附着在高热负荷的炉管壁上生成硅酸盐水垢。

(3) 防止方法

一是防止凝汽器漏泄；二是对补给水进行除硅处理，以减少或降低给水中硅化物、铝及其它金属氧化物含量。

3. 氧化铁垢

(1) 成分、特征及生成部位

氧化铁垢的主要成分是铁的氧化物。这种氧化铁垢是由不同比例成分的磁铁矿(Fe_2O_3)和赤铁矿(Fe_2O_3)组成的机械混合物。这种混合物中，往往还含有金属铜、铜的氧化物及少量钙、镁、硅和磷酸盐物质(表 1-5)。

表 1-5 高压锅炉氧化铁垢分析结果

垢样部位	化 学 成 分/%						
	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	SiO_2	SO_3	P_2O_5
水冷壁管	82.47	1.04	3.85	0.72	9.08	0.24	0.16
							灼烧减量
							1.41

氧化铁垢的表面为咖啡色，内层是黑色或灰色，垢层下部与金属接触处常有少量的白色盐类沉积物。

氧化铁垢最易在高参数和大容量的锅炉内生成，但在其它类型的锅炉中也可能产生。这些铁垢的生成部位主要是在热负荷很高的炉管壁上(例如喷燃器附近的炉管)。对敷设有燃烧带的锅炉，则在燃烧带上、下部的炉管中等处。

(2) 生成原因

① 因局部热负荷较高而产生的电位差是氧化铁垢生成的原因之

一。在锅炉水中，氧化铁带正电。当炉管上局部地区的热负荷很高时，该部位的金属表面与其它部分的金属之间，会产生电位差。于是热负荷很高的区域，金属表面会因电子集中而带负电，而带正电的氧化铁微粒就会向带负电的金属表面聚集，并固结在上面，形成氧化铁垢，局部金属表面的热负荷越高，氧化铁垢的生成速度越快(图 1-2)。

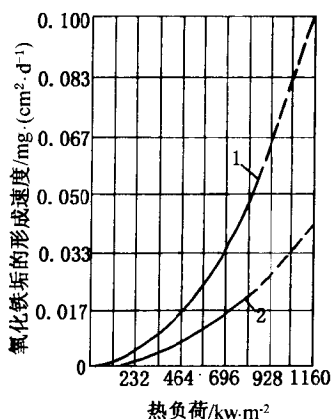


图 1-2 氧化铁垢的形成速度与热负荷的关系

1- 给水含铁量为 $50\mu\text{g/L}$;
2- 给水含铁量为 $20\mu\text{g/L}$

② 炉管上的金属腐蚀产物转化为氧化铁垢。在锅炉制造、安装或停用时，因为保护不当，大气腐蚀会在锅炉中生成氧化铁等腐蚀产物。这些腐蚀产物有的附着在锅炉受热表面上，在锅炉运行时转化为氧化铁垢。

此外，在锅炉运行时，如果炉管内发生碱性腐蚀或汽水腐蚀时，其腐蚀产物也可能附着在管壁上形成氧化铁垢。

(3) 防止方法

减少给水中含铁量，包括除氧器良好运行；化学除氧的正常投入，以降低给水溶解氧，从而减少锅炉金属管壁的腐蚀。

做好给水 pH 调整工作，降低腐蚀速度是防止氧化铁垢形成的重要措施。

采用除铁装置，去除凝结水和生产返回水中的铁化合物。

对疏水箱、管道等金属采用衬胶或涂防腐层，防止铁腐蚀，减少腐蚀产物带入给水系统。

4. 铜垢

(1) 成分、特征及生成部位

当给水中铜的含量很高时，则在锅炉的高热负荷区，往往会生成铜垢。铜垢的特点一是水垢中金属铜的含量常常超过 20% ~ 30%，甚至更高；二是在水垢的上层(即与锅炉水接触处)，含铜

率很高，可达 70% ~ 80%。越接近金属受热面，则铜的百分率含量越低，有时可在 10% ~ 25% 以下(表 1-6)。

表 1-6 锅炉炉管内铜垢分析结果

垢样部位	化 学 成 分/%					
	Cu	R ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO
炉管向火侧(平均)	51.84	24.50	18.80	15.40	1.12	1.71
炉管背火侧(平均)	35.52	39.30	33.20	3.40	1.12	1.21

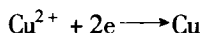
各种压力的锅炉中都可能生成铜垢。铜垢的生成部位主要在局部热负荷很高的炉管内。

(2) 生成原因

研究表明，锅炉高热负荷部位的电位差是形成铜垢的主要原因。这里有两个过程：

一是在高热负荷部位，炉水中部分铜络合物被破坏成铜离子，使炉水中铜离子浓度升高。

二是在高热负荷的作用下，局部金属保护膜被破坏，并使高热负荷部位的金属部分，与其它部位的金属表面产生电位差，局部热负荷越大，则这种电位差也越大，于是铜离子就在带负电量多的局部热负荷高的地区获得电子被还原并析出金属铜：



同时在邻近地域则进行铁释放电子的过程：



所以，铜垢总是形成在局部热负荷高的炉管上，其生成速度随热负荷的增高而加大(图 1-3)。

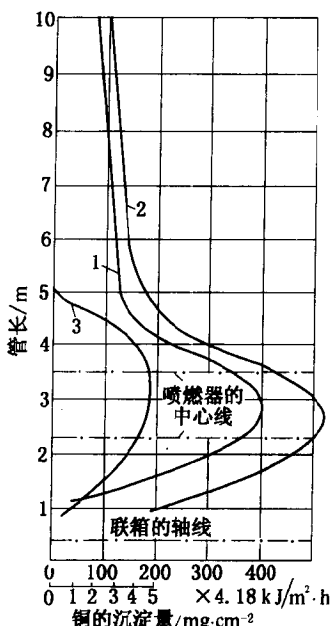


图 1-3 锅炉水冷壁管铜的沉淀量与热负荷的关系

1 - 锅炉热负荷为 125t/h;

2 - 锅炉热负荷为 200t/h;

3 - 铜沉淀的分布

(3) 防止方法

一是降低给水含铜量，防止给水、凝结水系统中铜制件的腐蚀；二是锅炉运行要正常，避免炉管局部热负荷过高。

锅炉常见水垢的组成、产生原因、生成部位及防止方法见表 1-7。

表 1-7 常见水垢的组成及防止

名称	组 成	主要生成部位	产生原因	防止方法
钙镁水垢	碳酸钙	锅炉省煤器、加热器、给水管道及凝汽器冷却水侧	水中钙、镁盐类的离子浓度超过其溶度积： ① 随着水温的升高，某些具有负溶解系数的钙、镁盐类在水中的溶解度下降； ② 在水被加热和蒸发的过程中。水中的某些钙、镁盐类因发生热分解反应，而使本来易溶于水的物质转变为难溶于水的物质： $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \xrightarrow{\Delta} \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 \xrightarrow{\Delta} \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{CO}_2 \uparrow$	① 降低给水硬度，使之小于 $5\mu\text{mol/L}$ ； ② 给水组成中有返回凝结水的，其返回凝结水的硬度不能超过标准，并应采取措施，防止凝汽器漏入生水，以恶化凝结水水质； ③ 采用炉内加药处理，调节炉水成分，使其中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SiO_3^{2-} 、 OH^- 等含量维持在一个合理比值，使钙、镁盐类致垢物不会附着在受热面上形成水垢
	硫酸钙垢 (CaSO_4 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	热负荷较高的受热面上，如锅炉炉管、蒸发器等		
	硅酸钙垢 (CaSiO_3 、 $5\text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)			
硅酸盐垢	硅辉石 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$) 方沸石 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 钠沸石 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	热负荷高或水循环不良的炉管管壁，如水冷壁、对流管等	某些硅酸盐从高浓度炉水中结晶出来，在高热负荷作用下与其它物质相互作用，从而产生硅酸盐水垢： $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	① 对补给水进行除硅处理； ② 减少给水中铁及其它金属氧化物和硅化物的含量； ③ 采取措施减少返回凝结水中硬度和硅酸盐含量，如：防止透平凝汽器漏泄；采用凝结水处理工艺等；