

高等学校教材

热力设备水汽理化过程

武汉水利电力学院 肖作善 编

水利电力出版社

前 言

蒸汽锅炉、汽轮机和各种热交换装置，特别是高参数、大容量锅炉和汽轮机，是工业上极重要的热力设备。在火力发电厂中，锅炉、汽轮机和发电机一起，构成所谓“三大主机”；在许多工业企业里，例如，在大型冶金企业、大型化肥厂、大型化纤厂和大型石油化工企业中，热力设备往往是关系着生产全局的重要设备。保证热力设备的长期安全、经济运行，对于电力工业，对于许多大型工业企业乃至整个工业生产都有极为重要的意义。

水、汽是热力设备中的工质，从国内外多年的实践和无数的经验得知，水汽理化过程若不正常，可导致热力设备在短时间内发生重大故障，造成事故停产的严重局面。特别对于高参数、大容量“锅炉—汽轮机”机组，水汽理化过程与机组的安全、经济运行有着极大的关系。

对于水汽理化过程的研究，可以使我们弄清热力设备内部水汽侧所发生的各种问题（结垢、腐蚀和蒸汽污染等）的实质，以便能够通过调整热力设备内的水化学工况和其他各种运行工况，采取有关措施，达到使热力设备长期、安全运行的目的。

本书主要内容包括：热力设备内各种水垢形成的理化过程和防止方法，高参数汽包锅炉炉水水质问题和炉水调节处理的方法，蒸汽带水和溶解杂质的理化过程，蒸汽中各种杂质在过热器和汽轮机通流部分的理化过程，获得纯净蒸汽的方法，亚临界和超临界直流锅炉的水化学工况，核电站水化学工况等。

本书以国内外热力设备长期运行实践和调整试验的总结资料以及大量科学实验研究成果为基本素材，参考国内外各种学术论文和有关专著，进行了分析、归纳整理，使之系统化成为教材。编者还总结了自己在武汉水利电力学院多年讲授本课程的经验，在原有校内讲义的基础上，根据高等学校应用化学专业热力设备水汽理化过程教学大纲（四年制适用），重新进行编写的。

高温水汽理化过程问题较复杂，目前对许多问题的研究还不够透彻、有的问题还缺乏足够完整的理论，甚至不同学派、不同研究者之间有些实验资料尚有出入，有些看法存在分歧。总之，本学科需要进一步研究的领域还多，学科的理论还在不断发展和不断深化。基于上述原因，在编写本书时，力图把本学科中的基本概念、基本理论和基本知识阐述清楚，把比较一致的看法加以介绍，同时注意反映近年来本学科领域出现的新概念、新技术和新思路。

本书承水利电力部科学技术情报研究所宋珊卿高级工程师审阅全稿，提出了许多宝贵意见；还得到武汉水利电力学院热动力系有关同志的热情帮助，张玉会同志在协助整理书稿方面做了许多工作。编者谨向他们表示衷心谢意。

鉴于本书涉及的相关学科较多，加之编者水平所限，书中不妥和疏漏之处在所难免，敬请读者批评指正，以便再版时更正。

编 者

一九八六年五月

目 录

前 言	
绪 论	1
第一节 水和蒸汽是热力设备中的工质	1
第二节 热力设备水汽系统中杂质的来源	1
一、补给水含有杂质	
二、冷却水渗漏使杂质进入凝结水	
三、供热返回水含有杂质	
四、金属腐蚀产物被水流携带	
第一章 水垢的形成和防止	5
第一节 水垢和水渣	5
一、水垢的特性	
二、水渣	
第二节 钙镁水垢的形成及其防止	9
一、成分、特征及生成部位	
二、钙镁水垢的形成	
三、防止锅炉钙镁水垢的方法	
第三节 复杂的硅酸盐水垢的形成及防止	13
一、成分、特征及生成部位	
二、复杂硅酸盐水垢的形成	
三、防止复杂硅酸盐水垢的方法	
第四节 氧化铁垢的形成和防止	16
一、成分、特征及生成部位	
二、氧化铁垢的形成	
三、防止氧化铁垢的方法	
第五节 铜垢的形成及防止	20
一、成分、特征及生成部位	
二、铜垢的形成	
三、防止铜垢的方法	
第二章 汽包锅炉炉水的处理方法	24
第一节 磷酸盐防垢处理	24
一、原理	
二、锅炉水中磷酸盐含量标准	
三、加药方式	
第二节 螯合剂处理	26
一、EDTA的螯合作用	
二、中压汽包锅炉的EDTA处理	
三、高压汽包锅炉的EDTA处理	
第三节 聚合物处理	29
一、聚合物	
二、作用原理	
三、影响聚合物处理效果的因素	
四、使用聚合物的各种炉水处理方案	
第三章 高参数汽包锅炉炉水水质	32
第一节 高参数汽包锅炉磷酸盐处理的必要性和特点	32
一、必要性	
二、特点	
第二节 高参数汽包锅炉炉水中的游离NaOH	34
一、游离NaOH导致碱性腐蚀	
二、游离NaOH的来源	
三、锅炉水中游离NaOH的估算	
第三节 炉水中磷酸钠盐的“暂时消失”现象及其危害	37

一、磷酸盐“暂时消失”现象的实质	二、发生磷酸盐“暂时消失”现象的理化过程	
三、磷酸盐“暂时消失”现象的危害		
第四节 有机物对高参数锅炉炉水pH值的影响及危害		41
一、有机物在锅内的理化过程	二、炉水pH值偏低的危害	
第五节 锅炉炉水协调pH-磷酸盐处理的原理及实施方法		44
一、磷酸盐-pH协调控制原理	二、磷酸盐-pH关系图表	三、炉水水质监测方法
四、协调pH-磷酸盐处理时的药品配方	五、按“磷酸三钠+磷酸氢二钠”配方处理时的实施方法	
六、按“磷酸三钠+氢氧化钠”配方处理时的实施方法		
七、小结		
第四章 蒸汽污染		56
第一节 饱和蒸汽污染的原因		56
一、蒸汽带水	二、蒸汽溶解杂质	
第二节 饱和蒸汽的机械携带		57
一、汽包中水滴的形成和带出	二、影响饱和蒸汽带水的因素	
第三节 饱和蒸汽的溶解携带		65
一、饱和蒸汽溶解物质的能力及其特点	二、水中强电解质盐类在饱和蒸汽中的溶解度	
三、水中弱电解质(硅酸)在饱和蒸汽中的溶解度	四、水中金属腐蚀产物在饱和蒸汽中的溶解度	
第五章 汽包锅炉过热器内的理化过程		76
第一节 各种物质在过热蒸汽中的溶解		76
一、各种物质在过热蒸汽中的溶解特性	二、几种物质在过热蒸汽中的溶解度的实验研究结果	
第二节 汽包锅炉过热器内沉积物的形成		80
一、沉积物形成的原因	二、沉积物形成过程的理论研究	三、各种物质的沉积情况
第六章 蒸汽中的杂质对汽轮机的危害		87
第一节 蒸汽中的固体微粒对汽轮机的危害		87
一、固体微粒磨蚀	二、防止固体微粒磨蚀的办法	
第二节 蒸汽中的杂质在汽轮机内形成沉积物		88
一、沉积物所引起的危害	二、汽轮机内沉积物的主要成分及分布	三、汽轮机内沉积物形成的原因
第三节 蒸汽中的杂质引起汽轮机的腐蚀		94
一、腐蚀发生的部位	二、蒸汽中的杂质引起汽轮机叶片的应力腐蚀裂纹	三、蒸汽中的杂质引起汽轮机零部件的点蚀和腐蚀疲劳裂纹
四、如何防止蒸汽中的杂质对汽轮机的腐蚀		
第四节 蒸汽纯度标准的制定问题		96
一、制定蒸汽纯度标准的原则	二、各国的蒸汽纯度标准	
第七章 获得纯净蒸汽的方法		100
第一节 概述		100

第二节 锅炉排污	100
一、锅炉的排污率	二、锅炉排污率的计算公式
三、锅炉排污率的正确计算方法	
第三节 汽水分离装置	103
一、旋风分离器	二、波形板分离器
三、多孔顶板	四、涡轮式分离器
第四节 蒸汽清洗	107
一、蒸汽清洗的原理和装置	二、影响蒸汽清洗效果的因素
第五节 分段蒸发	110
一、分段蒸发系统	二、分段蒸发的原理
三、分段蒸发锅炉最佳盐段蒸发量的确定	四、分段蒸发锅炉的炉水“回流”现象
五、分段蒸发锅炉的排污率	
第六节 新锅炉的蒸汽冲管	115
第七节 新机组投运时的“洗硅”运行	116
一、清除硅化合物的途径	二、洗硅运行工况
第八章 直流锅炉的水化学工况	119
第一节 直流锅炉的水质和水化学工况的基本要求	119
一、直流锅炉水汽系统的工作特点	二、直流锅炉水处理特点
三、直流锅炉的给水水质	四、直流锅炉水化学工况的基本要求
五、水化学工况优劣的评价	
第二节 直流锅炉机组的“联氨-氨”碱性水化学工况	125
一、“联氨-氨”碱性水化学工况概述及其水质标准	二、药品加入位置的选择
三、“联氨-氨”碱性水化学工况的缺点	
第三节 络合物水化学工况	127
一、络合物水化学工况概述及其水质指标	二、络合物水化学工况的基本原理
三、实施络合物水化学工况的条件	四、药品和加药位置的选择
五、加药系统和加药量	六、络合物水化学工况的效果
七、络合物水化学工况的适用范围	
第四节 中性水化学工况	131
一、中性水化学工况的基本原理	二、中性水化学工况的水质要求
三、加药方法	四、中性水化学工况的效果
五、水质控制	六、注意事项
第九章 核电站水化学工况	136
第一节 核电站简介	136
一、沸水堆核电站	二、压水堆核电站
第二节 蒸汽发生器内的理化过程概要	138
一、一回路内的理化过程概要	二、二回路内的理化过程概要
第三节 压水堆一回路的水化学工况	139
一、冷却剂的水化学问题	二、一回路的水质
三、一回路中水的pH调节剂	
第四节 沸水堆核电站的水质	143
一、水质要求	二、水质标准
参考文献	145

绪 论

第一节 水和蒸汽是热力设备中的工质

在热力发电厂和大型工业企业的动力厂中，锅炉、汽轮机及其附属设备组成一个热力系统。热力系统中的各种热交换部件或水汽流经的设备，如锅炉的省煤器、水冷壁管（或简称炉管）、过热器、汽轮机、各种加热器、除氧器和凝汽器等，我们统称为热力设备。水和蒸汽是热力设备中的工质，在热力系统中作水汽循环运行。水进入锅炉吸收热量，变成蒸汽；蒸汽导入汽轮机，使蒸汽的热能转变为机械能，经汽轮机作功后的蒸汽被冷凝成水（称为凝结水）；水经过各种加热器、除氧器（除去水中的溶解氧）和给水泵等设备再进入锅炉。

水汽在热力系统循环过程中，总不免会有些损失。这些工质的损失是由热力系统某些设备的排汽放水、管道阀门的漏汽漏水、水箱等设备的溢流或热水蒸发等原因所造成的。凝汽式机组，只作为动力设备带动其它机器（如发电机或大型压气机或大型鼓风机等），并不对外供热供汽，热力系统的水汽损失较小；供热式机组，既作为动力设备，又对外供汽供热，送出的蒸汽往往大部分或全部不能回收，热力系统的水汽损失较大。

为了维持热力系统正常的水汽循环运行，要用水补充工质的损失。用来补充热力系统水汽损失的水叫做补给水。天然水经水处理设备制备成除盐水（或软化水）方能作为补给水。凝汽式机组，补给水量一般不超过该机组锅炉蒸发量的 $2\% \sim 4\%$ （有的机组为 1% 左右），若以锅炉额定蒸发量每小时 100t 计，则补给水量一般每小时不超过 $2 \sim 4\text{t}$ 。供热式机组，能否回收一些供热蒸汽凝结水（简称为返回水）、回收量多少等，这主要取决于热用户的性质、用热用汽方式及供热系统等。返回水量一般都较少，所以供热式机组的补给水量是很大的，例如有的供热式机组，补给水量可达锅炉蒸发量的 $40\% \sim 50\%$ 或更大。

送进锅炉的水称为给水。有的锅炉，给水是由汽轮机蒸汽凝结水、补给水和供热用汽返回水等组成；有的锅炉，给水是由汽轮机蒸汽凝结水和补给水组成。在一些工厂企业里，有的锅炉是专用的供热锅炉，其蒸汽只用于各种生产工艺或生活用汽，完全没有（或仅有极少量）蒸汽凝结水，全部用水处理设备制备的补给水作锅炉的给水。另外，在有的发电厂或大型工业企业里，有各种不同压力的“锅炉—汽轮机”机组，多用中压或低压机组的汽轮机蒸汽凝结水作为高压机组的补给水，水处理设备制备的补给水只用于补充中压或低压机组的水汽损失。

第二节 热力设备水汽系统中杂质的来源

热力设备水汽循环中的工质总是含有一些杂质的，这些杂质是热力设备内发生各种水

汽理化过程的物质条件,是引起热力设备结垢、腐蚀和汽质不纯等故障的主要根源。

热力设备水汽系统中杂质的来源,主要有以下几方面:

- 1) 补给水含有的杂质进入系统;
- 2) 凝汽器冷却水渗漏使杂质进入蒸汽凝结水;
- 3) 返回水含有的杂质进入系统;
- 4) 金属腐蚀产物被水流携带。

下面分别予以说明。

一、补给水含有杂质

补给水的水质取决于水处理方法和原水水质。原水经过不同的水净化处理系统之后,虽然不同程度地除去了某些杂质,但处理后的水仍然含有杂质。补给水中杂质的含量随水处理系统不同有很大差别。表0-1是各种水处理系统补给水水质的控制标准。

表 0-1 补 给 水 水 质 控 制 标 准

水 处 理 系 统	补 给 水 水 质 指 标			
	硬 度 ($\mu\text{mol/L}$)	二 氧 化 硅 ($\mu\text{g/L}$)	电 导 率(25°C) ($\mu\text{S/cm}$)	碱 度 (mmol/L)
二级除盐(一级除盐+混床)系统	~ 0	≤ 20	≤ 0.2	—
一级除盐系统	~ 0	≤ 100	≤ 5	—
氢—钠离子交换系统	≤ 2.5	—	—	0.15~0.25
石灰—二级钠离子交换系统	≤ 2.5	—	—	0.4~0.6
二级钠离子交换系统	≤ 2.5	—	—	—

从表 0-1 可以看出,石灰—二级钠离子交换和氢—钠离子交换水处理系统能较彻底地除去硬度、也能大大降低碱度。如果在预处理澄清设备中,混凝沉淀和镁剂除硅过程进行较完善,还能大大降低原水含硅量。但是,这样制备的补给水中仍含有少量钙镁盐(剩余硬度)、碱性物质、硅化合物和较多的钠盐。

原水经除盐系统处理后,水中杂质含量大大减少。除盐水的硬度接近于0($\mu\text{mol/L}$)、含硅量已很少、含盐量(以电导率表征)已降至很低的数值,尤其是二级除盐系统制备的除盐补给水,水质很好,可以作为超高压锅炉和更高压力的锅炉的补给水。

应该看到,即使是二级除盐水,仍然含有各种微量杂质(含量以 $\mu\text{g/L}$ 计),这些微量杂质的种类包括盐类、硅化合物和有机物等许多种。当水处理除盐系统的设备有缺陷或者运行操作管理不当时,除盐水中钠化合物、硅化合物和有机物等杂质的含量还会增加。除盐水中有机物的种类和含量与原水中有机物的种类、成分、含量有关,而且与预处理过程(特别是混凝过程)的完善程度有关。除盐水中还可能带有离子交换树脂的碎片等合成有机物和离子交换床内滋生的细菌、微生物等。

二、冷却水渗漏使杂质进入凝结水

凝汽器水侧流过的是冷却水。目前,我国热力设备的冷却水系统大都采用直流冷却或者开式循环(用冷却塔或冷却池)冷却系统。直流冷却系统,从水源取天然水作冷却水,

一次流过凝汽器再排入到水源中，这种冷却水中含有与天然水几乎相同的悬浮态、胶态、离子态等各种杂质。开式循环冷却系统，通过凝汽器的冷却水不是排放掉，而是通过冷却塔或冷却池回收后循环再用。这种循环冷却水，虽然也是取自天然水水源，而且一般还经过澄清、过滤处理，但水中的无机物质和有机物质的浓度比原来天然水中还要高许多。这是因为循环冷却水在冷却塔（或冷却池）冷却过程中不断有蒸发作用，冷却水的不断蒸发会使冷却水中各种杂质的含量因浓缩而增加。此外，还有灰尘杂物的飘落、菌藻、微生物的滋生等原因。循环冷却水除了因蒸发而损失外，还有风吹飞溅损失、管道阀门等渗漏损失和人为排放少量浓缩循环水的水量损失。循环冷却水系统需要经常补充一定量的新鲜冷却水补偿这些损失，以维持循环冷却水系统水量的平衡，并使循环冷却水中各种杂质的含量稳定在一定的浓度范围内。总之，无论直流冷却系统还是开式循环冷却系统，凝汽器水侧流过的冷却水均含有大量无机物和有机物杂质。

当冷却水从凝汽器不严密处进入汽侧蒸汽凝结水中时，冷却水中的杂质就会随之进入凝结水，使凝结水中含有各种盐类物质（包括 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 HCO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等）、硅化合物和各种有机物等杂质。

凝汽器的不严密处，通常出现在管子与管板的连接部位。不论何种凝汽器，或多或少总有冷却水渗漏到凝结水中。即使凝汽器的制造和安装质量很好，在机组长期运行的过程中，由于负荷和工况变动的影 响，经常受到热应力和机械应力的作用，往往使管子与管板连接部位的严密性降低，引起冷却水渗漏。凝汽器的结构不同、运行工况不同，渗漏的冷却水量有很大差别。严密性很好的凝汽器，可以做到渗入的冷却水量为汽轮机额定负荷时凝结水量的 0.0035%~0.01%，一般凝汽器在正常运行条件下其渗漏率为 0.01%~0.05%。

当凝汽器内出现管子破裂、穿孔或断损时，或者管子与管板连接处严密性被破坏时，进入凝结水中的冷却水量比通常情况下大得多，这种现象称为凝汽器漏泄。凝汽器漏泄时，凝结水中各种杂质含量增大，凝结水水质显著劣化。

进入凝汽器的蒸汽所含的杂质是非常少的，蒸汽凝结水中杂质的含量主要决定于漏入的冷却水量以及冷却水中杂质含量。例如，当冷却水含盐量为 200~400mg/L 时，若凝汽器漏泄量达到 0.2%，则凝结水的含盐量就增加 400~800 $\mu\text{g/L}$ 。所以，冷却水渗漏污染了凝结水，这是各种杂质进入热力系统的主要途径之一。

三、供热返回水含有杂质

在热用户的用热过程中，蒸汽往往受到污染，致使从热用户返回的供热蒸汽凝结水含有许多杂质。从不同工业企业的热用户返回的凝结水，其中杂质的成分和含量也大不相同。一般来说，供热用汽往往污染较严重，返回水中含油量、硬度和含铁量较大，不经过适当处理不能回收作为锅炉给水的一个组成部分。进入热力系统中的返回水水质应以不至于导致给水水质不合格为基本前提。回收的返回水水质，一般应按表 0-2 所列的指标控制。

如果返回水杂质含量太多，超过表 0-2 中的指标时，应该使返回水再经过相应处理，例如除油或除铁处理等。否则，不能送入热力系统中。

表 0-2

疏水和返回水水质指标

	硬度($\mu\text{mol/L}$)	铁($\mu\text{g/L}$)	油(mg/L)
疏 水	≤ 2.5	≤ 50	—
返 回 水	≤ 2.5	≤ 100	≤ 1

四、金属腐蚀产物被水流携带

无论补给水、返回水或者来自疏水箱的疏水^①，都或多或少含有一些铁、铜的氧化物。水中这些铁、铜杂质是设备和管路金属腐蚀的产物。补给水系统防腐工作不善，会使补给水带铁进入热力系统，这是不应该忽视的。疏水箱疏水和返回凝结水在收集、贮存和返回热力系统的过程中，常会带有大量的金属腐蚀产物。以疏水为例，各种不同的设备和管道，它们的疏水中铁、铜含量有很大差异，而且随运行条件而不同，疏水含铁量可为 $50\sim 5000\mu\text{g/L}$ 、含铜量可达 $50\sim 1500\mu\text{g/L}$ 。返回热力系统的疏水水质应符合表0-2所列指标的要求。

这里着重指出，凝结水系统和给水系统内部，各种设备和管道难免遭到不同程度的腐蚀，致使凝结水和给水中含有结构材料金属腐蚀产物，主要是铁和铜的腐蚀产物。

凝结水、给水中金属腐蚀产物的含量，与机组参数、热力系统的构成、设备材质和运行条件等有关。以汽轮机蒸汽凝结水为例，机组正常运行时，凝结水含铁量一般为 $10\sim 50\mu\text{g/L}$ 、含铜量一般为 $5\sim 15\mu\text{g/L}$ 。在机组启动时，凝结水含铁量可达 $300\sim 500\mu\text{g/L}$ 、含铜量可达 $20\sim 100\mu\text{g/L}$ 。“锅炉—汽轮机”机组的参数愈高、容量愈大，凝结水和给水系统则愈庞大。因热力系统和设备的主要材质是钢铁，水流经庞大的热力系统时，水中金属腐蚀产物特别是含铁量会增加。

凝结水和给水中铁化合物的形态主要是 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 等氧化物，它们在水中呈悬浮态（颗粒 $>0.1\mu\text{m}$ ）和胶态。此外，水中还含有少量离子态铁化合物。水中铁化合物的总含量，简称为全铁。在提到水的含铁量、含铜量时，一般都指全铁和全铜。

① 热力设备各种蒸汽管道和附属设备中的蒸汽冷凝水或排放水，常称为疏水。凡用专用管道汇集于疏水箱中的叫疏水箱疏水。疏水箱疏水一般由专用水泵（称为疏水泵）送入除氧器，进入热力设备水汽系统中。

第一章 水垢的形成和防止

第一节 水垢和水渣

在热力设备内受热面水侧金属表面上生成的固态附着物叫做水垢。水垢是一种牢固附着在金属壁面上的沉积物，它对热力设备的安全经济运行有很大危害，结生水垢的现象是热力设备水质不良所引起的一种故障。

除了水垢之外，在锅炉和热力设备的水中，还可能析出一些固体物质，这些固体物质有的以悬浮状态存在于水中，也有的以沉渣和泥渣状态沉积在热力设备水流流动滞缓的各种部位，例如锅炉汽包底部、水冷壁下联箱底部以及各种热交换器、各种水箱底部等。这些呈悬浮状态和沉渣状态的物质叫做水渣。

一、水垢的特性

热力设备内的水垢，其外观、物性和化学组成等特性因水垢生成部位不同、水质不同以及受热面热负荷不同等原因而有很大差异。例如，有的水垢坚硬，有的水垢较软；有的水垢致密，有的多孔隙；有的紧紧地与金属连在一起，有的与金属表面的联系较疏松。水垢的颜色也各不相同。为了研究水垢产生的原因，找出防垢的方法，除了应该仔细地观察各部位水垢的外观特征之外，最重要的是确定水垢的化学组成。

1. 组成

水垢的化学组成一般比较复杂，它不是一种简单的化合物，而是由许多化合物混合组成的。为确定水垢的化学组成应做以下两方面的工作：

(1) 成分分析

通常用化学分析的方法确定水垢的化学成分。水垢的化学分析结果，一般以高价氧化物的重量百分率表示。表1-1和表1-2是两例锅炉水冷壁管内水垢的化学分析结果。

表 1-1

某高压锅炉内水垢的化学分析结果

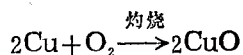
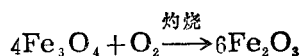
垢 样 部 位	化 学 成 分 (%)							
	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅	灼烧增量
锅炉水冷壁管	82.47	1.04	3.85	0.72	9.08	0.24	0.16	1.41

表 1-2

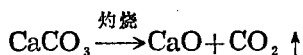
国外某高参数大容量锅炉内水垢的化学分析结果

垢 样 部 位	化 学 成 分 (%)					
	Fe ₂ O ₃	CuO	ZnO	CaO	MgO	SiO ₂
锅炉水冷壁管向火侧	64.1	26.5	2.9	0.2	—	0.7

用高价氧化物表示水垢的化学成分，既便于计算，分析结果又比较接近于水垢中各物质存在的真实情况。水垢中各种物质主要是以金属氧化物和各种盐类物质存在的。大多数金属氧化物如 Na_2O 、 CaO 、 MgO 、 CuO 等都是碱性氧化物，大多数非金属氧化物如 SO_3 、 CO_2 、 SiO_2 和 P_2O_5 等都是酸性氧化物。酸性氧化物和碱性氧化物互相化合可以生成盐，例如 $\text{CaO} + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow$ 。当然这种表示方法也会带来偏差，例如，水垢中的铁可能以 Fe_3O_4 或 FeO 存在，水垢中的铜可能以 Cu_2O 或 Cu 存在，而化学分析结果都以它们的高价氧化物 Fe_2O_3 和 CuO 表示，这就会使分析结果偏大。为了校正偏差，要进行水垢灼烧增减量的测定，即在高温（850~900℃）下先灼烧垢样，冷却后再称量，求灼烧后水垢重量的增加或减少（称为灼烧增量或灼烧减量）。灼烧会使水垢中低价的氧化铁、金属铜等氧化成高价氧化物，从而增重：



灼烧还会使水垢中含有的有机物、油脂燃烧，变成 CO_2 气体逸出，还能使水垢中的碳酸盐分解，逸出 CO_2 气体：



所以，含有有机物、油脂和碳酸盐的水垢灼烧后会减重。测定灼烧增减量，对于研究水垢的组成是有益的。一般来说，水垢化学分析的结果，把各种成分的重量百分率相加后，再减去灼烧增量或加上灼烧减量，应该在95%~100%的范围内。否则，表明化学分析的项目未做全或有遗漏，或者表明化学分析时有较大的误差。

（2）物相分析

物相分析可鉴定水垢中各种物质的化学形态，这对于研究水垢生成的原因是有益的。水垢的物相分析通常使用X射线衍射仪。表1-3是用X射线衍射法对某锅炉水垢进行物相分析的结果。

表 1-3

X射线衍射法鉴定某锅炉水垢所得结果

水垢内组成物的名称	化 学 式	水垢内组成物的名称	化 学 式
方沸石Analcite	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	石英Quartz	SiO_2
雄黄石Acmite	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$	水滑石Brucite	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
针钠钙石Pectolite	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	海泡石Sepiolite	$2\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
钙霞石Cancrinite	$4\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2 \cdot 9\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	蛇纹石Serpentine	$3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
文石Aragonite	CaCO_3	纤铁矿Lepidocrocite	$\gamma\text{-FeO} \cdot \text{OH}$
方解石Calcite	CaCO_3	赤铁矿Haematite	Fe_2O_3
硬石膏Anhydrite	CaSO_4	磁赤铁矿Maghemite	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
磷辉石Apatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3$	磁铁矿Magnetite	Fe_3O_4
硅石Wollastonite	CaSiO_3	赤铜Cuprite	Cu_2O
硬硅钙石Xonotlite	$5\text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	铜铁Delafossite	CuFeO_2

以X射线衍射法进行物相分析的基本原理简介如下:

凡是结晶物质,都有其独特的晶体结构类型,它的晶胞大小、晶胞中所含原子、离子或分子的数目以及它们在晶胞中所处的相对位置也各具特征,在X射线的照射下呈现出具有衍射特征的物相图。对于化学元素成分相同而原子之间的结构不同的物质,一般的化学分析法无法区别,但经过X射线衍射所得到的物相图上的衍射数据却是各不相同的,因此可以用它来鉴别。即使几种晶体混在一起,也能在物相图中分别鉴定出来。国际上已经对几十万种晶体编制了一套X射线衍射数据卡片(ASTM卡片)。使用时,只要用X射线衍射仪测得水垢的衍射数据,再去查对ASTM卡片,就可得知水垢或其它被测物质各组分的化学式、习惯用名及有关的结晶学数据。用X射线衍射仪进行物相分析,有快速、可靠、样品用量少等优点。

2. 分类

水垢中的化学组成虽然常有许多种,但往往以某种化学成分为主。例如,直接使用天然水(或自来水)的热力设备和小型低压锅炉,其水垢的主要成分是碳酸钙等钙镁化合物。以一级钠离子交换软化水作补给水的中低压锅炉,还有因凝汽器漏泄冷却水(天然水)进入给水的锅炉,其锅内水垢的主要成分是碳酸钙、硫酸钙、硅酸钙等组分。以二级钠离子交换软化水作补给水的普通高压锅炉,常因补给水除硅不完善或者汽轮机凝汽器泄漏等原因,锅炉水冷壁管内生成以复杂硅酸盐为主要成分的水垢。以除盐水作补给水的高压和超高压锅炉,由于凝汽器的严密性较高,水处理工艺也较完善,天然水中常见的一些杂质已经基本上除掉,给水水质较纯,给水中的杂质主要是热力系统金属结构材料的腐蚀产物,这类锅炉水冷壁管内的水垢,其化学成分往往以Fe、Cu为主,表1-1和表1-2的化学分析结果所表明的,就是这种水垢。鉴于以上情况,为了便于研究水垢形成的原因、防止及消除的方法,通常将水垢按其主要化学成分分为以下几类:钙镁水垢、硅酸盐垢、氧化铁垢和铜垢等。

3. 危害

水垢的导热性一般都很差。不同的水垢因其化学组成不同,内部孔隙、缝隙不同,水垢内各层次结构不同等原因,导热性也各不相同。各种水垢的导热系数如表1-4所示。水垢的导热系数大约仅为钢材导热系数的1/10~1/100。这就是说,假若有0.1mm厚的水垢附着在金属管壁上,其热阻相当于钢管管壁加厚了几毫米到几十毫米。水垢导热系数很低是水垢危害性大的主要原因。

水垢的危害可归纳如下:

1) 水垢会降低锅炉和热交换设备的传热效率,增加热损失。这是因水垢的导热性很小,严重阻碍传热所致。例如有人估算,近代火电厂锅炉省煤器中假若结生1mm厚的水垢,燃煤消耗量将增加1.5%~2%。还有人估算,锅炉水冷壁管内结垢厚1mm,燃煤消

表 1-4 钢和各种水垢的平均导热系数

名 称	导热系数 λ [W/(m·°C)]
钢 材	46.40~69.60
碳 黑	0.069~0.116
氧化铁垢	0.116~0.232
油 脂 膜	0.116
硅酸盐水垢	0.058~0.232
硫酸钙水垢	0.58~2.90
碳酸钙水垢	0.58~6.96

耗量约增加10%。

2) 水垢能引起锅炉水冷壁管的过热, 导致管子鼓包和爆管事故。锅炉的水垢常常生成在热负荷很高的水冷壁管上, 因水垢导热性很差, 导致金属管壁局部温度大大升高。当温度超过了金属所能承受的允许温度时, 金属因过热而蠕变, 强度降低。在管内工质压力作用下, 金属管会发生鼓包、穿孔、破裂, 引起锅炉的爆管事故。高参数锅炉水冷壁管即使结生很薄的水垢 (0.1~0.5mm), 也有可能引起爆管事故, 导致事故停炉。

设水垢的存在使水冷壁管内壁金属温度与管内工质温度之差为 Δt , 它可按下述公式计算:

$$\Delta t = \left(\frac{L}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2} \right) q \quad (1-1)$$

公式 (1-1) 可近似写为:

$$\Delta t = \frac{L}{\lambda} q \quad (1-2)$$

上两式中 Δt ——因水垢而产生的温差, $^{\circ}\text{C}$;

α_2 ——金属管壁对管内工质的放热系数, $\text{W}/(\text{m}^2 \cdot ^{\circ}\text{C})$;

q ——受热面金属的热负荷, W/m^2 ;

L ——水垢的厚度, m ;

λ ——水垢的导热系数, $\text{W}/(\text{m} \cdot ^{\circ}\text{C})$ 。

今以超高压锅炉常见的氧化铁垢为例说明之。假定锅炉高热负荷区域水冷壁管管内沉积有0.1mm厚的氧化铁垢, 锅炉内该区域受热面的热负荷为 $q = 232 \times 10^3 \text{W}/\text{m}^2$, 氧化铁垢的导热系数为 $0.116 \text{W}/(\text{m} \cdot ^{\circ}\text{C})$, 将这些数据代入公式 (1-2), 可计算出 $\Delta t = 200^{\circ}\text{C}$ 。这就是说, 由于氧化铁垢使管壁温度提高约 200°C 。我国制造的汽包压力为 15.19MPa 的超高压锅炉, 相应的饱和水温度为 343°C 。制造超高压锅炉水冷壁管用的是优质20号钢, 该钢管金属的温度不应超过 500°C 。按上述计算结果, 因为氧化铁垢将使水冷壁管温度达到 543°C , 显然若长时间在这样高的温度下工作, 水冷壁管超温爆管事故是很难避免的。

3) 水垢能导致金属发生沉积物下腐蚀。锅炉水冷壁管内有水垢附着的条件下, 从水垢的孔隙、缝隙渗入的炉水, 在沉积的水垢层与管壁之间急剧蒸发。在水垢层下, 炉水中的杂质可被浓缩到很高的浓度, 其中有些物质如 NaOH 等在高温高浓度的条件下会对管壁金属产生严重的腐蚀。结垢、腐蚀过程互相促进, 会很快导致水冷壁管的损坏, 以致锅炉发生爆管事故。

4) 水垢结生得太快太多, 迫使热力设备不得不提前检修。因为锅炉和热力设备结垢后, 安全运行的时间缩短, 为了保证生产的安全, 避免生产过程突然发生事故, 不得不把锅炉和热力设备停下来, 进行检修检查, 并用化学清洗的方法清除水垢。这样就减少了锅炉和热力设备的利用时数。检查和除垢工作还会增加设备检修工作量和检修费用, 延长停运检修时间, 造成巨大经济损失。

综上所述可知, 水垢对锅炉和热力设备的安全、经济运行有很大影响, 必须重视结垢问题, 实现锅炉和热力设备的长期无垢运行。为此, 应该研究热力设备内水垢形成的物理

—化学过程，找出防止各种水垢的方法。

二、水渣

1. 组成

水渣的组成一般也较复杂。水渣的化学分析和物相分析(X射线衍射)结果表明,水渣是由多种物质混合组成的,而且随水质不同组成也各异。以除盐水、蒸馏水或两级钠离子交换软化水作补给水的锅炉等产生蒸汽的设备中,水渣的主要组成物质是金属的腐蚀产物,如铁的氧化物 $\{\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4\}$ 和铜的氧化物 $\{\text{CuO}, \text{Cu}_2\text{O}\}$,碱式磷酸钙(羟基磷灰石) $\{\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6\}$ 和蛇纹石 $\{3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$ 等,有时水渣中还可能含有某些随给水带入锅炉水中的悬浮物。水渣的化学分析结果的表示法与水垢基本上相同。表1-5是某锅炉水渣的化学分析结果,按这些数据可以推断此水渣的主要组成物质是碱式磷酸钙。

表 1-5 某 锅 炉 水 渣 化 学 分 析 结 果

水渣取样 部 位	化 学 成 分 (%)							
	$\text{R}_2\text{O}_3(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3)$	CaO	MgO	CuO	P_2O_5	SiO_2	有 机 物	其 它
汽 包	25.56	40.62	0.20	0.50	30.99	0.10	0.81	1.31
下联箱	5.37	51.75	0.00	0.74	39.82	0.11	0.55	1.66

低压锅炉常以锅内碳酸钠(Na_2CO_3)处理为主要防垢手段,这种热力设备中组成水渣的主要物质是碳酸钙(CaCO_3)、碱式碳酸镁 $\{\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCO}_3\}$ 和氢氧化镁 $\{\text{Mg}(\text{OH})_2\}$ 等。此外,炉水磷酸盐处理不当的锅炉内,水渣中还可能含有磷酸镁 $\{\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2\}$ 等。

2. 分类

水渣按其性质的不同,可分为以下两类:

1) 不会粘附在受热面上的水渣。这类水渣较松软,常悬浮在锅炉水中,易随锅炉水的排污从锅内排掉,如碱式磷酸钙 $\{\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6\}$ 和蛇纹石水渣 $\{3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$ 等。

2) 易粘附在受热面上转化成水垢的水渣。这类水渣容易粘附在受热面管壁上,经高温烘焙后,常常转变成水垢(这种水垢松软、有粘性,又俗称为软垢),如磷酸镁 $\{\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2\}$ 和氢氧化镁 $\{\text{Mg}(\text{OH})_2\}$ 等。

3. 危害

锅炉水中水渣太多,会影响锅炉的蒸汽品质,而且还有可能堵塞炉管,威胁锅炉的安全运行。所以应采用锅炉排污的办法及时将锅炉水中的水渣排除掉。此外,为了防止水渣变成水垢,应尽可能避免生成磷酸镁和氢氧化镁水渣。

第二节 钙镁水垢的形成及其防止

一、成分、特征及生成部位

在钙、镁水垢中,钙、镁盐的含量常常很大,甚至可达90%左右。这类水垢又可按其

表 1-6

各种钙、镁水垢化学分析结果示例

水垢种类	化 学 成 分 (%)						
	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	SO ₃	CO ₂	灼烧减量
硫酸钙水垢	6.6	35.7	0.9	10.3	43.7	0.3	2.8
碳酸钙水垢	9.8	36.4	2.5	12.3	2.7	24.7	31.2
硅酸钙水垢	4.9	43.0	1.1	41.9	微量	5.4	8.8
混合水垢(含硫酸钙、碳酸钙、硅酸钙)	2.8	35.2	3.7	19.6	12.5	16.7	21.0

主要化合物的形态分成：碳酸钙水垢 (CaCO_3)、硫酸钙水垢 (CaSO_4 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、硅酸钙水垢 (CaSiO_3 、 $5\text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、镁垢 ($\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$)等。表1-6列举了各种典型的钙、镁水垢的化学分析结果。

碳酸盐水垢，容易在锅炉省煤器、加热器、给水管道以及凝汽器冷却水通道和冷水塔中生成。硫酸钙和硅酸钙水垢，主要在热负荷较高的受热面上，如锅炉炉管、蒸发器和蒸汽发生器内等处生成。

二、钙镁水垢的形成

1. 热交换器内钙镁水垢形成的一般原因

形成钙、镁水垢的原因是：水中钙、镁盐类的离子浓度乘积超过了溶度积，这些盐类从溶液中结晶析出并附着在受热面上。水中析出物之所以能附着在受热面上，是因为受热面金属表面粗糙不平，有许多微小的凸起的小丘。这些小丘，能成为从溶液中析出固体时的结晶核心。此外，因金属受热面上常常覆盖着一层氧化物（即所谓氧化膜），这种氧化

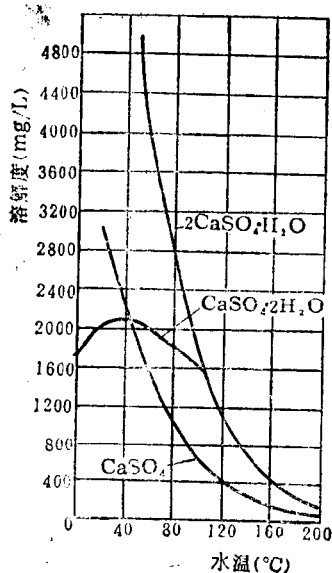


图 1-1 硫酸钙在水中的溶解度

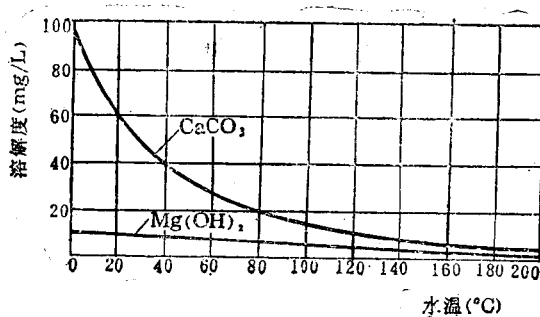


图 1-2 碳酸钙和氢氧化镁在水中的溶解度

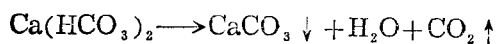
物有相当大的吸附能力，能成为金属壁和由溶液中析出物的粘结层。

在各种热交换器中，水中钙、镁盐类的浓度超过溶解度的原因，有以下几方面：

1) 随着温度的升高，某些钙、镁化合物在水中的溶解度下降。图1-1和图1-2为几种钙、镁化合物在水中的溶解度与温度的关系。

2) 在水不断受热蒸发时，水中盐类逐渐浓缩。

3) 在水被加热的过程中，水中某些钙、镁盐类因发生化学反应，从易溶于水的物质变成难溶的物质而析出。例如在水中发生碳酸氢钙和碳酸氢镁的热分解反应：



水中析出的盐类物质，可能成为水垢，也可能成为水渣，这不仅决定于它的化学成分和结晶形态，而且还与析出时的条件有关。如在省煤器、给水管、加热器、凝汽器冷却水通道和冷水塔中，水中析出的碳酸钙常结成坚硬的水垢，但是在锅炉、蒸发器和蒸汽发生器中，水的碱性较强而且水处于剧烈地沸腾状态，此时，析出的碳酸钙常常形成海绵状的松软水渣。

2. 锅炉炉管内的钙镁水垢的形成

锅炉若采用一级钠离子交换水作补给水，则软化水中的残余硬度是给水含有钙镁化合物的主要来源。若采用两级钠离子交换水或除盐水作补给水时，给水硬度很小，给水中含有的钙镁化合物主要是来自凝汽器漏泄或者由供热蒸汽返回水带入。如果凝汽器很严密、供热蒸汽返回水也经过软化处理，给水中钙镁化合物含量一般是很小的。尽管如此，由于炉管内发生剧烈的水的沸腾过程，水的汽化结果使炉水中钙镁化合物的浓度剧增，还会引起钙镁水垢的产生。

考虑到给水中可能含有的各种盐类物质的离子成分，可认为，炉水中和 Ca^{2+} 共存的阴离子有 SiO_3^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 等。这些阴离子中有的与钙离子形成的化合物在炉水中

表 1-7 钙盐的溶解度与炉水温度的关系

体 系	t (°C)	100.0	179.0	211.0	249.2	274.3	293.6
	S (mg/L)	670.0	134.0	62.0	33.0	28.0	24.0
$\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	t (°C)	309.5	323.0	335.0	345.7	355.3	364.1
	S (mg/L)	17.0	10.0	8.5	7.2	6.8	6.0
体 系	t (°C)	100.0	179.0	211.4	232.8	249.2	262.7
	S (mg/L)	24.0	19.5	17.2	16.0	15.2	14.5
$\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	t (°C)	274.5	284.5	293.6	301.9	309.5	—
	S (mg/L)	13.9	13.4	12.7	11.8	10.9	—
体 系	t (°C)	100.0	120	140	160	170	178
	S (%)	61.4	63.4	65.6	69.0	74.8	75.0
$\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	t (°C)	180	200	235	260	—	—
	S (%)	75.2	75.7	76.8	77.6	—	—

的溶解度较大,例如 CaCl_2 (参见表1-7和图1-3); 另外一些化合物,例如 CaCO_3 、 CaSiO_3 、 CaSO_4 的溶解度是较小的,对于它们的饱和溶液可以写出下列溶度积计算式:

$$K_{s, \text{CaSO}_4} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] \quad (1-3)$$

$$K_{s, \text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \quad (1-4)$$

$$K_{s, \text{CaSiO}_3} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SiO}_3^{2-}] \quad (1-5)$$

这些化合物的溶度积随温度而变。而当某物质的溶液中还有含量很少的其它盐类物质时,仍可以认为溶度积近似地保存为不变的数值。溶度积可以写为一般形式:

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{A}_n^-] \quad (1-6)$$

式中 K_s ——物质(化合物)的溶度积的数值;

$[\text{A}_n^-]$ ——溶液中阴离子的浓度(CO_3^{2-} 或 SO_4^{2-} 或 SiO_3^{2-} 离子浓度)。

相应地防止钙垢生成的条件应该是:

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{A}_n^-] < K_s \quad (1-7)$$

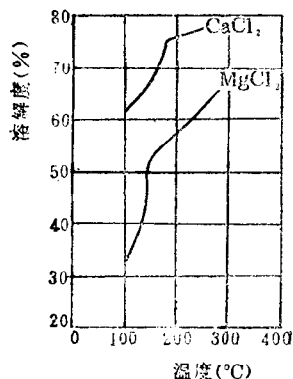


图 1-3 易溶钙、镁盐在炉水中的溶解度

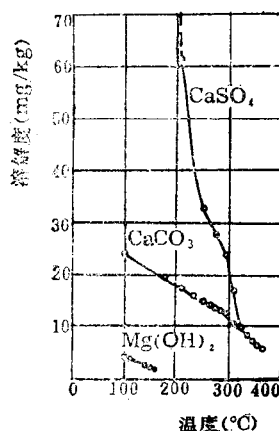


图 1-4 难溶钙、镁盐在炉水中的溶解度

为了确定给水、炉水中钙与结垢物质的阴离子所组成的化合物的容许含量,以保证这些化合物不在炉管上析出,必须知道这些结垢化合物在炉水温度下的溶解度的数值。

目前,关于各种物质在高温水中的溶解度的资料是很有限的。对于钙盐在不同温度的水中的溶解度的数值,可以参见表1-7和图1-3及图1-4。

对于镁化合物而言,主要结垢物质是氢氧化镁,它在水中的溶解度很小(参见图1-4和表1-8)。氢氧化钙不同于氢氧化镁,前者具有较大的溶解度,在水中不是结垢物质。

硅酸钙与硅酸镁也不相同,硅酸钙是结垢物质,但硅酸镁在炉水中主要以水渣析出。

各种钙、镁水垢(硅酸钙、硫酸钙和氢氧化镁)的形成速度,取决于炉水中结垢物质的浓度和炉管的局部热负荷。在水的pH为7~11范围内,当结垢物质的离子浓度超过溶度积时,钙镁水垢的形成速度可用下述(经验)公式表示:

$$A_{(\text{Ca}, \text{Mg})} = 1.3 \times 10^{-13} S_G^{(\text{Ca}, \text{Mg})} q^2 \quad (1-8)$$

式中 $A_{(\text{Ca}, \text{Mg})}$ ——钙垢或镁垢的形成速度, $\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$;

q ——炉管上的热负荷, W/m^2 ;