

电站锅炉

水化学工况及优化

朱志平 孙本达 李宇春 著



中国电力出版社
www.cepp.com.cn

电站锅炉 水化学工况及优化

朱志平 孙本达 李宇春 著



中国电力出版社
www.cepp.com.cn

内 容 提 要

本书系统地介绍了锅炉水化学工况的原理、控制标准、计算与调节方法,主要包括水垢的形成和防止、锅炉还原性水化学工况、锅炉氧化性水化学工况、锅炉水化学工况优化研究、蒸汽污染及防止措施、盐类在汽轮机中的沉积及腐蚀损坏、空冷机组水化学工况、核电站水化学工况等。

本书对从事电站锅炉水处理、动力锅炉水质优化、工业锅炉水工况调节等方面的科技工作者及相关专业大专院校师生有一定参考意义。

图书在版编目(CIP)数据

电站锅炉水化学工况及优化/朱志平,孙本达,李宇春著. —北京:中国电力出版社,2009

ISBN 978-7-5083-8402-3

I. 电… II. ①朱…②孙…③李… III. 火电厂-锅炉-水化学-研究 IV. TM621.8

中国版本图书馆CIP数据核字(2009)第015826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>)

汇鑫印务有限公司印刷

各地新华书店经售

*

2009年4月第一版 2009年4月北京第一次印刷

787毫米×1092毫米 16开本 10.5印张 255千字

印数 0001—3000册 定价 24.00元

敬告读者

本书封面贴有防伪标签,加热后中心图案消失
本书如有印装质量问题,我社发行部负责退换

版权专有 翻印必究

截至 2007 年底,我国电力装机容量与发电量分别为 713.3GW、32 559 亿 kW·h,皆居世界第二位。其中,火电装机容量为 554GW,占总装机容量的 77.73%;水电装机容量为 145GW,占总装机容量的 20.36%;核电装机容量为 8.85GW,占总装机容量的 1.24%;风电装机容量为 4.03GW,占总装机容量的 0.57%。在今后相当长的一段时间内,火力发电与快速增长的核电将是我国主要的电力生产方式,预计 2020 年我国电力总装机容量为 1200GW,火电的比重仍占 70%,这是我国的一次能源分布特征所决定的。因此,研究与优化火力发电厂锅炉水化学工况,减少锅炉“四管”爆破,延长设备服役年限,是当前化学工作者的主要工作之一。

水是热力设备中能量传递与转换的介质,其品质的高低直接影响设备的安全性与经济性。为降低锅炉炉管的腐蚀速率、减少炉管沉积物与结垢量、提高蒸汽品质,必须对锅炉给水、锅炉水进行调节处理,总的处理原则是在水侧炉管表面形成完整、致密的氧化物保护层,防止金属基体的腐蚀。虽然高参数、大容量机组无一例外地采用二级除盐水作为锅炉补给水,且越来越多的机组设有凝结水精处理装置,但作为锅炉给水,它们并不符合防腐要求,即不是处于炉管腐蚀速率最低的状态。因此,需要采取如给水加氨、锅炉水加磷酸盐与氢氧化钠等碱化剂的一系列防腐处理措施。对于电站锅炉(含汽包锅炉、直流锅炉)而言,目前实际应用的锅炉水(给水)调节方式有两类:一是还原性工况,即通过除氧与提高 pH 值的方法来降低水的氧化还原电位,使铁系合金处于稳定状态,典型水工况如磷酸盐处理(PT)、低磷酸盐处理、协调 pH—磷酸盐处理(CPT)、平衡磷酸盐处理(EPT)、低氢氧化钠—低磷酸盐处理、苛性处理(氢氧化钠处理,CT)、挥发性处理[AVT(R)]等;二是氧化性工况,即不除氧或加氧来提高水的氧化还原电位,使铁系合金处于钝化区,典型水工况如氧化性水工况[中性水处理(NWT)]、联合水处理(CWT)及挥发性处理[AVT(O)]等。通常而言,汽包锅炉与亚临界直流锅炉采用还原性水工况,如汽包锅炉采用的磷酸盐类水工况,直流锅炉采用的 AVT(R)等;而超临界、超超临界锅炉采用氧化性工况,但两者也没有绝对的区分,因为 300、600MW 亚临界汽包锅炉也有采用挥发性处理与氧化性工况的情况。由于直流锅炉没有排污装置,所加入的碱化剂要么沉积于炉管,要么沉积于汽轮机中,因此,直流锅炉只能采用挥发性碱化剂或氧化剂,固体碱化剂则可用于可排污的汽包锅炉。

经过半个多世纪的努力,我国的电站锅炉经历了中压(3.92MPa/450℃)、高压(9.9MPa/540℃)、超高压(13.7MPa/540℃)、亚临界(16.8MPa)、超临界(24.1MPa)、超超临界(27MPa 或 580℃以上)的发展阶段,随着华能玉环电厂(2006 年 11 月)及邹县电厂(2006 年 12 月)1000MW 超超临界机组的顺利投产,我国电力工业进入一个新的发展时期。截至 2006 年底,全国有 47 台超临界及超超临界锅炉投运,目前在建与拟建的超超临

界机组超过 100 台 (其中 1000MW 的超过 60 台)。当前, 锅炉容量的增大和参数的提高, 对给水水质与调节方式提出了更高要求, 需要化学工作者对锅炉补给水、凝结水精处理、给水 pH 值与氧含量进行更精心的调控, 对锅炉给水、主蒸汽、过热蒸汽、再热蒸汽的硅、钠、铁、铜及氢电导进行更严密的监控, 确保机组处于无腐蚀、无结垢和无积盐状态。

本书从水垢的形成和防止、锅炉还原性水化学工况、锅炉氧化性水化学工况、锅炉水化学工况优化研究、蒸汽污染及防止措施、盐类在汽轮机中的沉积及腐蚀损坏、空冷机组水化学工况、核电站水化学工况等方面着手比较全面地描述了锅炉水化学工况的原理、控制标准、计算与调节方法及相关工况的优缺点, 对于盐类物质在热力设备表面的沉积特性与防止方法也进行了详细阐述。本书共分为九章, 第一章、第三章、第五章由朱志平编写, 第六章、第七章、第八章由孙本达编写, 第四章由朱志平和孙本达编写, 第二章、第九章由李宇春编写; 全书由朱志平统稿。在本书编写过程中, 荆玲玲在公式校对、资料核实方面做了大量工作, 在此表示衷心感谢。

本书对于从事电站锅炉水处理、动力锅炉水质优化、工业锅炉水工况调节等方面的科技工作者及大专院校师生有一定参考意义。

本书的出版得到了长沙理工大学学术著作出版资助, 在此表示感谢。

限于作者水平, 书中难免有不足之处, 恳请读者批评指正。

朱志平

2008 年 10 月

目录

前言	
第一章 绪论	1
第一节 火力发电厂概述	1
第二节 锅炉水化学的任务与目的	2
第二章 水垢的形成和防止	6
第一节 水垢和水渣	6
第二节 钙镁水垢的形成及防止	13
第三节 复杂硅酸盐水垢的形成及防止	18
第四节 氧化铁垢的形成及防止	21
第五节 铜垢的形成及防止	27
第六节 磷酸盐铁垢的形成及防止	31
第三章 锅炉还原性水化学工况	35
第一节 锅炉常见水化学工况概述	35
第二节 汽包锅炉磷酸盐处理	37
第三节 平衡磷酸盐处理	43
第四节 全挥发处理	53
第四章 锅炉氧化性水化学工况	60
第一节 氧化性水化学工况概述	60
第二节 氧化性水工况机理	63
第三节 氧化性水工况水质标准	72
第四节 加氧处理的实施及控制说明	77
第五节 给水优化处理	86
第五章 锅炉水化学工况优化研究	95
第一节 锅炉水 pH 值的通用计算模型及其应用	95
第二节 给水中杂质对锅炉水 pH 值的影响	97
第三节 锅炉给水系统腐蚀原因分析	101
第四节 高温状态下水化学工况研究	104
第五节 锅炉水缓冲强度的计算	109

第六章 蒸汽污染及防止措施	115
第一节 污染蒸汽的因素	115
第二节 蒸汽携带盐类的途径	118
第三节 盐类在蒸汽系统的沉积	123
第七章 盐类在汽轮机中的沉积及腐蚀损坏	126
第一节 蒸汽中的杂质在汽轮机中的沉积与分布规律	126
第二节 汽轮机高压缸中垢的沉积与腐蚀	126
第三节 汽轮机中压缸中垢的沉积与腐蚀	128
第四节 汽轮机低压缸中垢的沉积与腐蚀	129
第八章 空冷机组水化学工况	133
第一节 空冷系统及其水化学工况	133
第二节 间接空冷机组的水化学工况	134
第三节 直接空冷机组的水化学工况	136
第九章 核电站水化学工况	140
第一节 核电站简介	140
第二节 压水堆核电站一回路水工况	147
第三节 压水堆核电站二回路水工况	153
参考文献	156

绪 论

第一节 火力发电厂概述

一、火力发电厂热力系统

燃料(煤、石油、天然气)通过燃烧释放热能,将水加热成过热蒸汽,蒸汽冲转汽轮机,汽轮机带动发电机发电,做功后的蒸汽凝结成水重新利用,这就是火力发电厂工作的基本原理(即化学能→热能→机械能→电能)。我国以燃煤电厂为主(全国7亿多千瓦的装机容量中,火电占75%以上,发电量占全国的80%以上),目前以300、600及1000MW机组为主力机型。图1-1给出了典型的热力发电机组水汽系统流程。

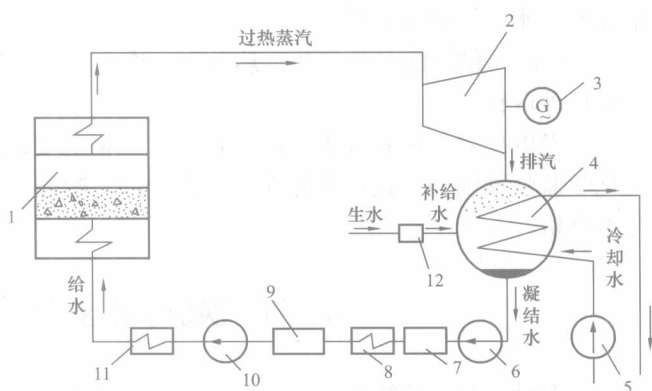


图1-1 典型的热力发电机组水汽系统流程

- 1—锅炉；2—汽轮机；3—发电机；4—凝汽器；5—循环水泵；6—凝结水泵；7—凝结水精处理装置；8—低压加热器；9—除氧器；10—给水泵；11—高压加热器；12—补给水除盐装置

水和水蒸气的临界压力和温度分别是22.12MPa和374.15℃,亚临界参数的压力范围为15.68~18.62MPa。我国较多的亚临界压

力机组为16.7MPa和18.3MPa,相应的饱和蒸汽温度分别为350.7℃和359.6℃,过热蒸汽温度为540~550℃。亚临界压力火力发电机组水汽系统流程:凝汽器→凝结水泵→凝结水精处理装置→轴封加热器→低压加热器(多为四级)→除氧器→给水泵→高压加热器(多为三级)→省煤器→汽包→低温过热器→一级减温→高温过热器→二级减温→集汽母管→汽轮机高压缸→再热器→汽轮机中低压缸→凝汽器。

二、火力发电厂锅炉补给水处理系统

亚临界压力机组锅炉补给水为二级除盐水,其补给水率为1.5%左右。水处理系统的主要流程:水源→循环水泵→机械搅拌澄清池→清水箱→清水泵→高效(纤维)过滤器→活性炭过滤器→阳离子交换器→鼓风除炭器→中间水泵→阴离子交换器→混合离子交换器→除盐水箱→除盐水泵→主厂房补水箱→凝汽器。

为保证锅炉给水品质,亚临界压力机组一般采用了中压凝结水精处理装置,正常情况下,100%凝结水通过精处理装置。

水在热力设备系统中的相变过程与机组的工作过程相对应,如给水进入锅炉被加热后变成蒸汽,流经过热器进一步被加热后变成过热蒸汽,再冲转汽轮机后带动发电机发电,做功后蒸汽进入凝汽器被冷却成凝结水,经过凝结水泵、低压加热器、除氧器、给水泵、

高压加热器又回到锅炉中，完成一个完整的循环。在此循环过程中，水的质量决定着与之密切接触的锅炉炉管工作状况（如结垢、积盐、腐蚀等）及服役寿命。因此，锅炉补给水处理与水工况调节是事关机组经济、安全运行的大事。水在热力系统可分为下列几种：

（1）给水。送进锅炉的水称为给水，它是由汽轮机凝结水、补给水和疏水组成的。给水一般在除氧器出口和锅炉省煤器入口处取样。

（2）锅炉水。通常简称炉水，它是在汽包锅炉中流动的水。锅炉水一般在汽包的连续排污管上取样。

（3）疏水。各种蒸汽管道和用汽设备中的凝结水称为疏水。它是经疏水器汇集到疏水箱的。疏水一般在疏水箱或低位水箱取样。

（4）凝结水。在汽轮机做功后的蒸汽，到凝汽器中冷却而凝结的水称为凝结水。凝结水通常在凝结水泵出口处取样。

（5）蒸汽。包括饱和蒸汽和过热蒸汽。饱和蒸汽在汽包蒸汽出口处取样，过热蒸汽在主汽管出口处取样。

火力发电厂对上述各种水、汽质量都有严格的要求（见 DL/T 561—1995《火力发电厂水汽化学监督导则》），运行中除在线仪表连续监测外，实验室也要定期经常分析、监督其质量是否合格。

第二节 锅炉水化学的任务与目的

在热力设备及其系统中，往往由于水质不良使某些部位沉积着水垢、水渣（水中带入的各种杂质形成的，如钙、镁盐类等）、盐类附着物（蒸汽品质不合格产生的）及腐蚀产物（热力设备的腐蚀产生的）等沉积物。在机组检修时要对水冷壁管、过热器管、再热器管及省煤器管检查取样，分析垢样成分，作为调整水化学工况的依据；也要对汽轮机叶片及机组压力容器如汽包、除氧器水箱、高压加热器、低压加热器、疏水箱等表面状态检查分析，评估机组的腐蚀、结垢状态，研究其产生原因，为今后采取预防措施提供理论依据。

一、水在火力发电厂中的作用

水在火力发电厂的生产工艺中，既是热力系统的工作介质，也是某些热力设备的冷却介质。当火力发电厂运行时，几乎所有的热力设备中都有水或水蒸气在流动，所以水质的优劣，是影响发电厂安全经济运行的重要因素。水处理工作的主要任务，便是改善水质或采取其他措施，以消除由于水质不良而引起的危害。

二、现代高参数火力发电厂中的水质问题

火力发电厂中锅炉机组的参数越高，其热能利用率也就越高，发电的经济性也越好，这是经过理论与实践检验的事实，也是锅炉向超临界、超超临界发展的依据所在。但机组参数越高，对水处理技术要求也越严。因为锅炉参数高，局部热负荷也高，局部浓缩倍率更高，对水中残余杂质更敏感；其次，与之配套的汽轮机中采用的合金材质，在经热处理提高强度后，对蒸汽纯度更敏感，更易引起腐蚀问题；另外，随着蒸汽参数的提高，盐类与腐蚀产物在蒸汽中溶解度大幅升高，汽轮机的积盐与腐蚀问题会更突出。

水处理工作的主要任务，便是改善水质或采取其他措施，以消除由于水质不良而引起的

危害,确保机组正常运行。

三、汽水品质不合格的危害性

在火力发电厂中,若汽水品质不符合规定,则可能引起以下危害。

1. 热力设备的结垢

如果进入锅炉的水中有易于沉积的杂质,则在其运行过程中会发生结垢现象。由于垢的导热性仅为金属的 $1/10 \sim 1/100$,且它又极易生成在热负荷很高的部位,所以垢对锅炉的危害性很大。它可使金属壁温过高,引起金属强度下降,以致使锅炉的管道发生局部变形、鼓包,甚至爆管。而且,垢还会降低锅炉的传热效率,从而影响火力发电厂的经济效益。

对于高参数的大型锅炉,给水中的硬度已被全部去除,故形成的主要是氧化铁垢。在汽轮机凝汽器换热管内,因冷却水水质问题而结垢会导致凝汽器真空度下降,并使汽轮机的热效率和出力降低。

热力设备中结垢时需要清洗或清除,这不但增加了检修工作量和费用,而且使热力设备的年运行时间减少。

2. 热力设备的腐蚀

火力发电厂的热力设备,如给水管道、低压与高压加热器、省煤器、水冷壁、过热器和汽轮机凝汽器等,都会因水质不良而引起不同程度的腐蚀问题。

高参数热力设备的腐蚀,是由下列一种或几种因素的存在而造成的:碱性或酸性介质的形成、将杂质含量从 $\mu\text{g/L}$ 级或 mg/L 级浓缩至百分数级的进程、对腐蚀敏感的材料、拉应力等。

腐蚀不仅会缩短设备本身的服役期,而且由于金属腐蚀产物转入水中,成为炉管上新的腐蚀源;同时使给水中杂质增多,促进了炉管内的结垢过程,结成的垢转而又加剧炉管的腐蚀,形成恶性循环。如果金属的腐蚀产物被蒸汽带到汽轮机中,则会因它们沉积下来而严重地影响汽轮机的安全和运行的经济性。

3. 过热器和汽轮机内积盐

水质问题还会导致锅炉产生的蒸汽不纯,蒸汽带出的杂质将沉积在蒸汽的通流部位(如过热器和汽轮机),产生积盐现象。

过热器管内积盐会引起金属管壁温度过高,以致爆管;汽轮机内积盐则会大大降低汽轮机的出力和效率。当汽轮机内积盐严重时,还会使推力轴承负荷增大,隔板弯曲,降低汽轮机的工作效率或造成事故停机。

四、水、汽中微量杂质的来源

亚临界参数机组基本上都是纯凝汽式机组,补充水率按规定应小于 2% ,正常运行时可能降到 1% 以下,补给水处理后除盐水电导率(DD, 25°C)应小于 $0.2\mu\text{S/cm}$,或者要求再高一些,现定其氢电导率(DD_H , 25°C)小于 $0.2\mu\text{S/cm}$,因此,其杂质含量甚微。

直流锅炉或以海水或苦咸水冷却而未用钛管作凝汽器管材的汽包锅炉机组,设有全部或部分凝结水精处理装置。这样,可以进一步降低水中杂质含量和在一定程度上排除凝结水系统及进入该系统所有组分带来的污染影响。即使如此,仍有微量杂质进入给水系统,对于高参数大容量机组来说,仍然是一个不可忽视的问题。

水汽系统微量杂质的来源,大体上有以下几方面。

1. 补给水带入的杂质

锅炉补给水虽经多级处理,仍有微量杂质残留,这是经常性来源之一,只要符合标准,也是允许的。主要的杂质是微量或极微量的 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 SiO_2^{2-} 等。有些杂质用常规的微量分析方法也检测不到,而实际上在垢样成分中都能检测到。还有一些是不正常的,如来源中有机物含量高而处理手段不足时,仍有少量漏过,严重时会影响补给水的氢电导率。还有胶体硅漏过的问题,这主要是预处理设备不完备(如以自来水作补给水源的机组无预处理或仅有机械过滤设备)或运行不良造成的,也会影响机组水、汽品质。

2. 凝汽器泄漏带入的杂质

凝汽器泄漏是一种比较常见的现象,随着冷却水污染日益严重,凝汽器管的腐蚀与穿孔问题更加突出。凝汽器泄漏也是影响机组水汽质量、导致锅炉结垢、汽轮机结盐的重要因素。任何参数的机组,都经不起凝汽器的经常泄漏,尤其是高参数,即使有凝结水精处理装置,也只能延缓机组停机时间,而不能根本消除凝汽器泄漏带来的问题;因为凝结水精处理装置不能除胶体硅,交换容量也有限。即使频繁再生,出水质量也很难保证全面合格。凝汽器漏入的水中杂质和冷却水相同,不仅有各种盐类,还有非活性硅(包括胶体硅在内)、有机物、微生物和气态杂质如 O_2 、 CO_2 等。凝结水精处理手段远不如补给水处理,因此漏过的杂质更多。对于汽包锅炉则增加排污,热损失大,直流锅炉则无法补救,带来更严重后果。

3. 水汽系统自身的腐蚀产物

氧化铁、氧化铜是机组水、汽系统常见的腐蚀产物,也是常规监测的项目。这些杂质主要来自机组停备用期间的腐蚀,在机组启动初期尤其严重;而运行中腐蚀程度低且稳定。除此之外,水中腐蚀产物还有 Ni 、 Co 、 Zn 、 Al 、 Sn 等,这些微量杂质一直被忽视。研究表明:亚临界参数锅炉受热面上的难溶性水垢中就含有 Ni 、 Al 、 Zn 等金属元素。因此,除 Fe 、 Cu 外,对其他杂质也应引起注意。

4. 水处理装置带入的微量杂质

首先是离子交换树脂粉末进入锅炉给水系统,还有树脂的基团降解脱落后被带入锅炉水中;此外,在凝结水处理方面,除了树脂方面的问题外,还有覆盖材料(如纸粉及粉末树脂等)的水溶物污染以及备用设备投运初期带入的 O_2 、 CO_2 等气态杂质;这些杂质在高温水中分解后,会产生低分子有机酸,对炉管与汽轮机带来酸腐蚀问题。

5. 锅内处理和给水处理药品带入的杂质

水质调节过程一般要加入碱化剂,如挥发性处理时加入 NH_3 、 N_2H_4 ,汽包锅炉加入磷酸盐、氢氧化钠等。这些物质有时也会成为有害物质。如磷酸盐较高时产生的暂时消失现象、 Na/PO_4 摩尔比不合适会出现游离碱或 pH 过低,如 NH_3 的浓缩对凝汽器空抽区铜管的腐蚀等。此外,这些药品的纯度和杂质含量也要注意,尤其要防止加错药品。

6. 其他因素

凝结水箱、除盐水箱密封不严而带入的 O_2 、 CO_2 等气态杂质;凝结水泵、疏水泵等不严密带入的气态杂质;疏水回收带入的杂质(腐蚀产物、硬度盐类、油等);特种转动设备密封水的回水有时因设备故障而受到润滑油的污染;设备局部检修带来的污染(如加热器检修泵压水未放尽、化学清洗后未冲洗干净即投入运行系统)等都会对水汽系统带来不利影

响,平常就应该密切关注。

五、火力发电厂中电厂化学的任务与目的

火力发电厂水处理工作者的任务,不仅是为了制取水质合格的给水,而且还应在下列各方面采取有效的措施:

- (1) 防止或减缓热力设备和系统的腐蚀。
- (2) 防止或减缓受热面上垢或沉积物的形成。
- (3) 保证合格的蒸汽品质。

水垢的形成和防止

锅炉是一种被广泛使用的特种设备，是生产蒸汽或热水的主要热工设备，其传热介质原料是水。锅炉用水水质的好坏，直接关系到锅炉的安全运行、能源消耗和使用寿命。当锅炉水质不符合要求时，锅炉受热面就会结生水垢，这不仅浪费大量的燃料，还会危及锅炉安全运行。据有关资料介绍，目前全国有 50 余万台锅炉，在每年的事故统计中，因水质不良、水垢严重所引起事故超过事故总数的 20%；另外，由于生成水垢，每年要浪费燃料数千万吨，并造成几亿元的经济损失。因此，必须对水垢予以高度的重视，并采取一定的有力措施防止水垢的结生。

第一节 水垢和水渣

锅炉用水水质不良时，锅炉在经过一段时间的运行之后，与水接触的受热面上会形成一层固态附着物，这就是水垢。但从锅炉水中析出的固体物质，有时还会呈悬浮状态存在，或者是以沉渣和泥渣的状态沉积在汽包和下联箱底部等流速缓慢处，这些呈悬浮状态和沉渣状态的物质称为水渣。

一、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。

锅炉运行既能生成一次水垢，又可能生成二次水垢。一次水垢是指在锅炉正常运行的条件下，随给水进入锅炉的结垢物质，在锅炉水不断的蒸发、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炉水中形成过饱和状态时，它们就直接附着沉积在受热面上，这时就形成了一次水垢，这种水垢十分坚硬。二次水垢是指锅炉水中结垢物质先在锅炉水的深处析出，当锅炉水的碱度较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。

（一）水垢形成的原因和机理

锅炉水垢的形成机理虽然有化学方面的原因，但也包括许多物理方面的因素。因此，水垢的形成是一个复杂的物理化学过程，其原因有内因和外因两个方面。水中有钙、镁离子及其他重金属离子存在，这是水垢形成的内因；固态物质从过于饱和的锅炉水中沉淀析出并黏附在金属受热面上，这是水垢形成的外因。在蒸汽锅炉和热交换器中生成水垢沉淀的原因有以下四个方面：

- （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过程。

以上四个原因，不管有哪一个因素的存在，都会导致锅炉发生结垢。

图 2-1 形象地描述了水垢形成的过程。它按水垢形成的机理把水垢形成全过程分为四个阶段：①首先有一个微小的蒸汽胚核在一些优势点处形成；②当气泡在生长时，在气泡与金属连接的环周围产生蒸发，锅炉水中含有的溶解物随着蒸发过程的进行，将使有些成分达到饱和，这时就会导致沉淀的发生；③这个过程的持续会在每个气泡下留下一层薄薄的高浓度盐水或沉淀盐表皮，或者说形成一个浓缩的薄膜（悬浮的和沉积的固体可能与浓缩的薄膜结合在一起）；④在气泡与金属分离后，新鲜的锅炉水冲刷表面，可导致浓缩和漂洗两种相反趋向的结果：如果漂洗得当，沉积盐就会分解掉，浓缩薄膜在气泡形成期间可以尽快地地稀释掉，另一方面，如果浓缩薄膜形成的速度比它们被漂洗去除的速度更快的话，那么气泡形成的过程不断地循环就会导致水垢的堆积。

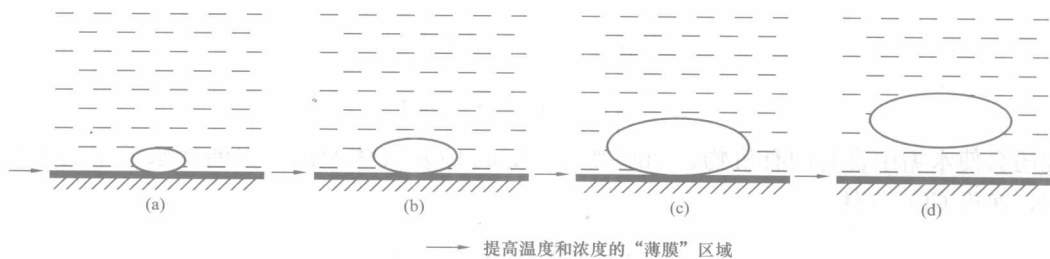


图 2-1 水垢形成机理

(a) 蒸汽胚核形成阶段；(b) 某些成分随着蒸发的进行达到饱和而沉淀的阶段；
(c) 持续蒸发形成浓缩薄膜的阶段；(d) 气泡与金属分离，水垢形成阶段

(二) 水垢的组成

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。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。

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。

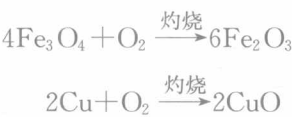
1. 成分分析

通常是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 2-1 和表 2-2 是两例锅炉水冷壁管内水垢的化学分析结果。

表 2-1 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 2-2 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 CuO 存在，而化学分析结果都以它们的高价氧化物 Fe_2O_3 或 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（ $850 \sim 900^\circ\text{C}$ ）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量（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，也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很有帮助的。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，加上灼烧减量，应该在 $95\% \sim 100\%$ 的范围内。否则，就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存在较大的误差。

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 射线衍射法。表 2-3 是用 X 射线衍射法对某锅炉水垢进行物相分析的结果。

表 2-3 X 射线衍射法鉴定某锅炉水垢所得结果

水垢内组成物名称	化 学 式	水垢内组成物名称	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
锥辉石 (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)	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	海泡石 (Sepiolite)	$2\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
钙霞石 (Cancrinite)	$4\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2$ $9\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	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 (Lepidocrocite)	$\gamma\text{-FeO} \cdot \text{OH}$
方解石 (Calcite)	CaCO_3	赤铁 (Haematite)	Fe_2O_3
硬石膏 (Anhydrite)	CaCO_4	磁赤铁 (Maghemite)	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
磷辉石 (Apatite)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	磁铁 (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都各具特征，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，就可得知水垢或其他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。

（三）水垢的分类

水垢中的化学组成虽然常常有许多种，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；以软化水作补给水的中低压锅炉，还有因凝汽器泄漏冷却水（天然水）造成给水污染的锅炉，其锅炉内水垢的主要成分是碳酸钙、硫酸钙、硅酸钙等组分；以一级除盐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；以二级除盐水作补给水的高压以上锅炉，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 2-1 和表 2-2 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、防止及消除水垢的方法，通常将水垢按其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。关于这几种水垢各自的特征、形成及防止方法，将会在以下几节中作详细介绍。

（四）水垢的性质、危害及预防

1. 水垢的性质

水垢的性质随种类不同而异。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。通常表示水垢物理性质的指标有：孔隙率、导热性和坚硬程度等。

水垢的空隙率，即水垢中的空隙占水垢体积的百分数，可按下列式计算

$$\text{孔隙率} = \frac{r - r'}{r} \times 100\% \quad (2-1)$$

式中 r ——水垢的真密度（不包括水垢中空隙体积的密度）；

r' ——水垢的视密度（包括水垢中空隙体积的密度）。

孔隙率对水垢的导热性影响很大，孔隙率越大，水垢的导热性越差。水垢的坚硬程度可以用来判断它是否容易用机械方法（如刮刀、铣刀、金属刷等）消除。水垢的导热性可用导热系数 $\lambda [W/(m \cdot K)]$ 来表示。

2. 水垢的危害

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。表 2-4 列出了钢和各种水垢的导热系数。从表 2-4 中可以看出，水垢的导热系数仅为钢材导热系数的 $1/10 \sim 1/100$ 。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。

表 2-4 钢和各种水垢的平均导热系数

名 称	钢铁	碳酸盐水垢	硫酸盐水垢	硅酸盐水垢	被油污染的水垢	氧化铁垢
性 质	—	坚硬程度和孔隙度大小不一	坚硬密实	坚硬	坚硬	坚硬
$\lambda[W/(m \cdot K)]$	46~70	0.6~6	0.6~2	0.06~0.2	0.1	0.1~0.2

水垢的危害可归纳如下：

(1) 降低锅炉热效率，浪费大量燃料。锅炉或其热交换设备中结垢时，因水垢的导热性很小，受热面的传热性能变差，燃料燃烧时所放出的热量不能迅速传递给锅炉水，因而大量热量被烟气带走，造成排烟温度升高，增加排烟热损失，使锅炉热效率降低。在这种情况下，要想保住锅炉额定参数，就必须更多地向炉膛投加燃料，并加大鼓风和引风来强化燃烧。其结果是使大量未完全燃烧的物质排出烟囱，无形中增加了燃料消耗。众所周知，锅炉炉膛容积和水冷壁面积是一定的，无论投加多少燃料，燃料燃烧是受到限制的，因而锅炉的热效率也就不可能提高。锅炉中水垢结得越厚，热效率就越低，燃料消耗就越大。例如有人估算，火力发电厂锅炉省煤器中假若结 1mm 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，燃煤消耗量约增加 10%。

(2) 引起金属过热，强度降低，危及安全。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。

锅炉受热面使用的钢材一般均为碳素钢和 Cr-Mo 低合金钢，在使用过程中，允许金属壁温在 450℃ 以下。锅炉在正常运行时，金属壁温一般不超过 380℃。当锅炉受热面无垢时，金属受热后能很快将热量传递给水，此时两者的温差约为 30℃。但是，如果受热面结生水垢，情况就大不一样。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 ，即

$$\Delta t = \left(\frac{L}{\lambda} + \frac{1}{\alpha^2} \right) q \tag{2-2}$$

式（2-2）也可近似写为

$$\Delta t = \frac{L}{\lambda} q \tag{2-3}$$

- 上两式中 Δt ——因水垢而产生的温度，℃；
 α ——金属管壁对管内工质的放热系数， $W/(m^2 \cdot ^\circ C)$ ；
 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， $W/(m \cdot K)$ 。

现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