

化学清洗方法是无法清除干净的。

(3) 形成水流阻力,加大动力消耗。微生物可使水的通道减小。具体表现在冷却塔中布水严重不均匀,管道壁面有过 3 毫米以上厚度的粘泥的报道,水走壳程的换热器粘泥沉积后可使水流短路。

(4) 微生物直接和间接地会对各种冷却水用金属造成腐蚀,除了金属钛和钛合金外,冷却水中的微生物对碳钢、铜、不锈钢、铝和铝合金都有过腐蚀破坏的事故出现。其中最主要的是水中微生物代谢产物对金属的腐蚀和粘泥沉积物下系统出现的局部腐蚀。

(5) 对系统传热的阻碍。冷却塔中的微生物和粘泥的积聚使淋水面积急剧减少,无法正常移走系统的热量,常常出现多开一台水泵也无济于事的情况。金属传热面上的微生物和粘泥会使污垢热阻很快上升,疏松的粘泥比密实的水垢有更大的污垢热阻。污垢热阻上升以后,金属壁面温度升高会烘烤粘泥,接着外表面继续生长粘泥,可在较短的时间内堵塞换热器的管道。

#### 4.4.3 冷却水中微生物控制技术

循环冷却水中微生物危害是由数量到质量的,为此应该对水中微生物数量有个目标控制,根据设计规范和实际运行的经验认为,每毫升循环冷却水中异养菌总数  $< 5 \times 10^5$  个,真菌  $< 10$  个,硫酸盐还原菌  $< 50$  个,铁细菌  $< 100$  个,或者同时测定每立方米的循环冷却水中的粘泥量  $< 4$  毫升。也可以辅助测定水中与微生物活动有关的化学指标,如氨、亚硝酸根、油、余氯等浓度,COD、BOD 数值或进行污垢样分析,还可以对系统的冷却塔等处或监测性热交换器进行物理性状的观测,特别是观测藻类的生长状况。

##### 4.4.3.1 化学控制技术

总结极大多数循环冷却水系统的运行工况,投加杀生剂是控制循环冷却水中微生物生长的最有效手段,也是目前最通用的方法。从早期适应低 pH 值运行的氯气到目前适应碱性处理的配套

药剂。由于水中微生物的生物特性各异,很难有一种药剂能完全长期控制微生物的生长,相反由于微生物的变异特性倒使得一度使用很理想的药剂会逐渐失效。已经成熟使用的氧化性杀生剂有液氯、次氯酸和盐、二氧化氯、溴和溴化合物、碘和碘化合物、臭氧、氯化异氰尿酸等;非氧化性杀生剂有季胺盐及其衍生物、异噻唑啉酮、戊二醛、氯酚、有机硫化化合物、乙基大蒜素、有机锡等;铜、汞等重金属离子。

#### 4.4.3.2 物理场控制技术

南京大学田笠卿等人用高压静电场(2 000 ~ 4 000V/cm)对模拟循环水细菌生长和代谢状况进行了研究,结果表明高压静电场先刺激细菌生长,然后加速其死亡,这种作用与电场强度有关。

南京师范大学李建宏等人使用电子水处理器进行了静态和动态的试验研究,结果显示电子水处理器对真菌、细菌和藻类都有较好的杀灭作用。

赵福麟等人研究了磁场处理对硫酸盐还原菌、腐生菌和铁细菌的影响,发现当磁场强度达到 2 000 高斯时,对硫酸盐还原菌的杀灭率有 53%、腐生菌的杀灭率有 63%、铁细菌的杀灭率有 64%。

东北大学郑少波和杜鹤桂提出了光磁协同处理技术,根据磁场叠加原理,当外加磁场与光磁场方向一致时,磁场强度就提高。外加磁场对在水中传播的光子有相互作用,存在克尔效应、法拉第效应和科董—莫顿效应,它们主要影响水分子的电偶极矩、极化率和水合离子的结构与状态。光磁协同处理后使分子或离子的轨道能级从简平状态分裂出来,为吸收光子创造了更多的能级条件,使水分子或离子的配位场发生变化。在光磁的协同作用下使分子或离子的电子产生跃迁,将分子的某些化学键打断,形成活性基团诱发一系列链式化学反应,降低了 $\zeta$ 电位,这样光化学作用产生了羟基、过氧化氢、臭氧等氧化性很强的物质,它们合起来的杀菌能力很强,其杀菌速度是氯的 600 ~ 3 000 倍。它们与水中的微生物作用时破坏了构成微生物细胞壁的不饱和脂肪酸,使之生成醛和羧

酸,对微生物有后继和辅助的杀灭作用。光磁协同处理还有较好的缓蚀、阻垢效果,其对金属的腐蚀抑制基本达到加药处理的水平。

高频电磁水处理仪是通过向水中施加高频电磁场而使得水得到处理的一种应用技术,它由电子发生器和电子充电器组成,需要垂直安装,水从下端进上端出。循环水通过高频电磁场时,水中的微生物细胞壁被击穿后原生质流出而死亡。这种技术还可以起到一定的防垢、除垢和缓蚀的作用。

另外,使用波长在 200 ~ 300nm 之间的紫外线、电解处理、超声波等技术,在小型的水处理系统中某个用水设备都有较好杀菌功能。

#### 4.4.3.3 水质和环境管理

水质管理包括补充水中减少微生物、悬浮物、有机物、油和微生物养料的带入;循环水中不能有过高的悬浮物和工艺介质的泄漏物;利用微生物渗透压特性,改变水的 pH 值和含盐量在局部的小系统来抑制微生物生长。环境管理主要指冷却塔周围的空气质量,防止微生物源、污染源和泥沙通过空气进入循环水系统,尤其是工业性大气质量对循环水水质的影响。

#### 4.4.3.4 电化学控制技术

在对循环水系统中某些设备进行电化学保护时,水流过电极之间时电流对微生物的杀灭作用。

#### 4.4.3.5 生物控制技术

利用酶、噬菌体和蛭弧菌处理的生物技术正开始在循环水系统得到应用。早在 20 世纪 70 年代,有人提出用酶处理粘泥的全新概念和方法。1990 年,有专利把  $\beta$ -葡聚糖酶、 $\alpha$ -淀粉酶、蛋白酶配制成 2:1:1 的混合酶用于处理粘泥。一般投加剂量为 2 ~ 10 mg/L,就能有效地去除粘泥。其机理过程为:淀粉酶首先破坏葡萄糖分子的键,它使粘泥外部产生裂纹,从而使  $\beta$ -葡聚糖酶进入其中并破坏微生物所含的碳水化合物,蛋白酶则破坏细胞外的蛋白质

分子。

噬菌体是一种能够吃掉细菌的微生物,也可称它为细菌病毒。其作用过程是噬菌体首先吸附于敏感细菌表面,释放酶来水解细胞壁的肽聚糖,把头部的核酸注入到细菌的细胞内,利用细菌的DNA合成自身的DNA,然后在细菌体内装配成噬菌体,借宿主细胞裂解而释放,这个过程叫溶菌过程。有动态试验表明:投加了噬菌体后对循环水中的有害微生物杀灭效率可达83.3%。对于一个确定的循环水系统,选择对循环水中微生物敏感的噬菌体,就能利用一个噬菌体溶菌后能释放出数百个噬菌体的生物特性,做到一次少量加入收到较长时间的好效果。

目前国内外用蛭弧菌控制水体的细菌进行了大量的研究。司雅东教授等用蛭弧菌对模拟自然水条件河水中的细菌进行杀灭试验,结果显示加蛭弧菌365pfu/mL,9天后,水中的细菌总数由 $2.7 \times 10^7$ 个/mL减少到910个/mL,与未投加的试样组存在明显的差异。

## 4.5 循环冷却水管理技术

循环冷却水系统的管理技术涉及系统流程设计管理、配方设计、配套设备设计管理、开车准备管理、加药管理、运行检测与调整管理、检修保养管理和新技术应用管理等。

### 4.5.1 系统流程设计管理技术

循环冷却水的系统流程设计应该满足水质稳定处理的需要。首先是水量的大小,从设计规范的原则,系统的保有水量是循环水量的 $\frac{1}{3}$ 到 $\frac{1}{5}$ 之间,但各个冷却水系统对水量的要求是不一样的。水量的最低要求是在冷却水不能返回系统时,设备停车冷却或其他水源接通补充所需要的最少时间。高温的钢铁行业需要很大设

计余量的系统保有水量,而低温的一般行业保有水量可低于 $\frac{1}{3}$ 的循环水量。对于水质温度变化来说,在满足设备运行安全的情况下,系统的保有水量越少越好,因此现在有的敞开式循环冷却水系统就使用冷却塔的底盘作水池,系统的保有水量低至系统循环水量的 $\frac{1}{10}$ 以下,其优点是水处理药剂能得到充分的利用,系统水质更新容易,清洗和预膜的药剂消耗较少;缺点是系统水质浓缩速度快,对缺水事故的缓冲能力弱。

循环冷却水出水温度的下限是大气环境的湿球温度,在夏季最高气温时应该与工艺设计温度相配套,否则需要配套使用制冷设备。

循环冷却水系统与环境的协调是十分重要的。飞溅的冷却水不能影响周围建筑物、设备装置和居民的正常生活所需要保持安全指标所规定的最小距离。周围的环境也不能影响冷却水的水质,如粉尘、泥沙、植物枝叶、昆虫、废气、废液和微生物孳生源等。

系统的流速对水处理的效果影响极大,虽然“设计规范中”规定了管程循环冷却水流速不宜低于 $0.9\text{m/s}$ ,壳程循环冷却水的流速不宜低于 $0.3\text{m/s}$ ,但在实际应用时整个系统中的流速会有很大差别。水的流动除了传热的需要外,还能冲刷金属表面的污物和向金属表面输送水处理药剂,但水的流速过大会带动水中的固体颗粒冲击金属表面的水处理药剂膜和金属基体。一般要求管程水流速度控制在 $1.0 \sim 2.0\text{m/s}$ 左右,最大不要超过 $3.0\text{m/s}$ 。当水流速度低于 $0.3\text{m/s}$ 时,很难使水处理药剂发挥它应有的作用。水走壳程的换热器中冷却水的流动速度都比较低,因此在设计时要配合其他措施,如使用防腐涂层来控制金属的腐蚀,采用反冲洗措施等。在设计上要避免设备留过大余量,造成水流速的过低而引起的金属的腐蚀和污泥的沉积。

系统补水和排水的能力会给水处理的效果带来很大的影响。

首先是系统化学清洗终点的后移,如一个系统化学清洗设计 12 个小时,但系统的排水需要 10 个小时,实际上个别设备和管道仍浸在清洗液中,造成金属的超量腐蚀;清洗结束后的金属表面具有很强的活性,它遇到氧化性的介质氛围,会以很快速度进行新的氧化,这一新产生的表面氧化层对水处理药剂的作用有很大影响,一个设计性能很优良的水处理药剂配方,往往因为系统补水和排水的时间过长而失去它应有的使用效果。一个补水和排水能力较弱的系统在化学清洗换水等过程中一定要添加在换水过程中的保护药剂。

系统的旁滤设计很重要,但旁滤量要合适。对于系统保有水量较小的情况下,旁滤量不能太大,否则会影响系统运行水量的平衡和水处理药剂浓度的稳定。从管理方便的角度出发,旁滤装置的反冲水一般就用系统内的水,但在有条件的时候最好用补充水进行反冲,尤其是较小的系统更能体现出技术上的可靠性和经济上的合理性。

## **4.5.2 开车准备管理技术**

### **4.5.2.1 开车准备的内容**

循环冷却水的运行是生产装置开车的先导,只有循环冷却水运行稳定以后,才能进行生产装置的热负荷运行。因此需要进行单台设备的调试合格,针对工艺条件的水处理配方能安全可靠地达到设定的缓蚀、阻垢和杀菌的预期目标,过水金属表面已经处于清洁状态,检测和监控的仪器设施能提供稳定可靠的信息,岗位人员经过严格的培训,质量合格的水处理药剂已经落实在指定的位置。总之开车准备管理是生产调度的重要内容。

开车的准备有两种不同的类型:一类是新装置的开车,另一类是系统年度检修以后的开车。根据不同的类型选择专门的管理体系。对于新的系统首先要进行水量、水位和流动状态平衡的调节。对于老的系统要保证水的回路畅通。

#### 4.5.2.2 清洗技术

清洗是开车准备的重要内容之一。循环冷却水系统的清洗主要是清除与冷却水接触的管道及换热设备过水表面的油脂、污垢、泥沙、腐蚀产物、微生物群落和碎屑杂物。所有的用水系统都要进行清洗,即使是使用最好的水处理药剂的系统,在长期运行的过程中,也会逐渐少量地积累污垢沉积物和腐蚀产物,也必须进行定期的清理,才能保证在运转周期内的安全生产,降低操作费用,减少年度检修时间,节约能耗和延长设备使用寿命。清洗的目的是造就一个洁净的金属表面,清洗的实际结果是能让水处理药剂顺利地达到所有的过水金属表面。清洗的原理、技术和方法见有关章节。

#### 4.5.2.3 预膜技术

预膜操作是传统的水处理管理技术内容之一。在一定的温度下,把金属浸在含有预膜药剂的水溶液中,金属的表面上同时发生两类反应,一类是金属的电化学腐蚀过程,另一类是水处理药剂在金属表面的成膜过程。这两个过程是相互排斥的,腐蚀反应先发生并形成腐蚀产物覆盖在金属表面上以后,水处理药剂一般就失去它应有的作用;反过来水处理药剂能在第一时间内在金属表面形成保护膜以后,金属的腐蚀反应也就得到有效的抑制。根据反应过程的动力学,反应的速度与反应物的浓度成正比,从这个意义上说提高预膜剂的浓度对成膜是有利的。所以预膜时药剂投加的浓度都很大,因此也把预膜过程称为基础处理。对于大部分水处理药剂来说,预膜处理与否,效果大不一样,尤其是磷系水处理剂配方,预膜处理的作用是十分明显的,如某厂的循环冷却水未经过预膜以后的碳钢腐蚀速度为  $0.12 \sim 0.17 \text{ mm/a}$ ,而采用预膜处理以后可下降到  $0.006 \sim 0.008 \text{ mm/a}$ ,降低到原来的  $1/20$  左右。另一个例子是使用聚合磷酸盐为主的复合药剂投加  $60 \text{ mg/L}$  进行 4 天的预膜处理后,把药剂浓度下降到  $20 \text{ mg/L}$  运行 10 天,碳钢的腐蚀速度只有  $0.015 \text{ mm/a}$ ,而在相同的时间内不预膜直接用  $20 \text{ mg/L}$  的药

剂浓度进行运行,结果碳钢的腐蚀速度超过 1 毫米/年。预膜效果的好坏取决于预膜药剂的选择和预膜操作的过程控制。

#### 4.5.2.4 预膜剂

预膜处理所使用药剂的整体叫预膜剂。有的预膜剂是专用的,它不但浓度高,而且预膜结束以后要把预膜液全部排放;有的预膜剂的成分和配比与日常所使用的药剂是一样的,只是预膜操作时投加较高的浓度,一般是日常操作时的 4~10 倍,这种预膜液可以排放也可以不排放,预膜处理结束以后停止加药,让水中药剂浓度自然下降到日常运行浓度;有的预膜剂的组成与日常使用的药剂一样,但个别药剂投加较高的浓度,预膜处理结束以后要有配套的转移到日常操作的工艺规范。表 4-26 中列出了一些常用的预膜剂及其使用条件。

表 4-26 常用的预膜剂与使用条件

预膜剂 组 成	投加量 (mg/L)	时 间 (小时)	使 用 条 件		
			pH	水温(℃)	钙离子(mg/L)
六偏磷酸钠: 硫酸锌 = 4:1	200 ~ 800	24 ~ 48	5.5 ~ 6.5	常 温	≥40
硅酸盐—聚磷 酸盐—锌盐	150	≥24	7.0 ~ 7.5	常 温	
三聚磷酸钠	200	≥24	5.5 ~ 6.5	常 温	≥40
钼酸钠	≥800	48	7.5 ~ 9.0	常 温	
钨系复合药剂	≥300	48	不调节	常 温	
HS211GY	220	36 ~ 72	6.5 ~ 7.3	常 温	≥40
SPC-201	100 ~ 225	24 ~ 72	6.5 ~ 7.5	热负荷	
HL 有机配方	140	≥24	不调节	可热负荷	



#### 4.5.2.5 预膜操作条件

预膜处理时,水处理药剂在金属表面的成膜速度和表面膜的质量与药剂组分、配比有关,也与预膜操作时的条件有关。预膜处理时一般要求水温保持在  $30^{\circ}\text{C}$  左右的冷态下运行,温度低时药剂在水中扩散很困难,成膜反应速度很低,膜在金属表面的分布、均匀程度、厚度等质量不好,可以用延长预膜时间来作适当弥补。成膜反应过程一般以化学吸附和物理吸附为主,在一定温度范围内随温度的升高而加快;但当温度较高时,金属表面已经生成的保护膜也会发生解吸,当系统水温较高或热负荷运行时,金属的腐蚀反应对温度的变化非常敏感,较强的热流密度有可能使预膜处理失效。即使可以在热负荷下预膜的药剂也最好在常温下预膜效果更好,有时系统的个别装置在预膜过程中需要进入热负荷状态,那么应该选择这类药剂最理想。

预膜处理时系统要有好的流动状态。一旦预膜药剂加入到系统中以后,循环水泵一定要连续运转,尤其是磷系预膜剂不能在静止情况下存放很多时间。凡是系统中的用水设备一律要进行预膜操作,而且金属表面的水要一直处于流动状态,使金属表面层水溶液不断得到补充和更新。因为成膜过程和表面膜的溶解过程各自以一定的速度同时进行着,表面层水溶液中的药剂只有不断更新,保护膜才能得以长久稳定地存在。预膜处理时,水的流速一般控制在  $1 \sim 2\text{m/s}$  能得到较好的预膜效果。有的预膜剂还要借助于水中溶解氧的氧化作用,也更要依靠水的流动来加速扩散。适合的流动状态使生成的膜均匀、牢固、致密,成膜速度也相对较快。当水流速度大于  $3\text{m/s}$  以后,水流和水中的悬浮物颗粒对表面膜有较强烈的冲击,成膜困难,特别是形成完整和均匀的膜很困难,容易产生局部腐蚀。

现代水处理的预膜药剂中提倡加入分散剂或某些表面活性剂。它能起到两种作用:一是药剂的输送作用,特别有利于在水溶液中稳定和输送金属离子或含金属元素的离子团,如锌离子的稳

定和输送,钨酸盐和钼酸盐的稳定和分散等;二是有着预膜过程的清洗辅助功能,在预膜过程中,金属表面可能残剩着金属氧化物,水中的固体颗粒和胶体状物质也有可能在预膜过程中向金属表面沉积,药剂的水解产物与水中某种成分的反应也有可能成为新的沉积物,只有对这些表面脏物及时地清理和高度地分散才能有效地保证预膜过程的顺利实现。较高温度或热负荷下的预膜过程中出现的点蚀等局部腐蚀,就是预膜剂分散能力不足造成的。

有的预膜配方要依赖水中金属离子的存在,如磷系配方或某些有机聚合物配方等,当水中金属离子缺乏时,不但形不成保护膜,有时还会加速金属的腐蚀,如表 4-27。水中金属离子少时一般向水中投加锌盐或钙盐。这些预膜配方至少需要 40mg/L 的钙离子,钙离子浓度一般在 80mg/L 时为宜,也有报道预膜时水中钙离子浓度高达 200mg/L 时取得了更好的预膜效果。这时要么调节水的 pH 值在 6.5 左右,要么投加适量的分散剂,防止这些金属离子产生的沉积物对膜形成影响。

表 4-27 钙离子浓度对磷系预膜剂效果的影响

$\text{Ca}^{2+}$ (mg/L)	0	20	40	60	80	100
$V^-$ (mm/a)	0.346	0.259	0.151	0.100	0.098	0.102
腐蚀表现	已腐蚀	局部腐蚀	少量腐蚀	不腐蚀	不腐蚀	不腐蚀
表面膜	有锈迹	不明显	可见色晕	色晕明显	色晕明显	色晕明显

有的预膜配方对水的 pH 值有严格的要求。如磷锌预膜剂在某些水质中随 pH 值的变化预膜结果有很大的差异,如表 4-28。从表 4-28 中可以明显看到,在一定 pH 值范围内,随着 pH 值的降低金属的腐蚀加快,特别在 pH 值小于 5.0 时,由于金属的腐蚀速度太大一般不能成膜。但 pH 值较高时,有的药剂要水解,有的药剂溶解性能降低,水呈明显的浑浊状态,金属的表面出现沉积物是

很自然的。有的预膜剂不需要控制水的 pH 值,如钨系药剂、HL 系列药剂在适应的水质范围内,可在自然 pH 值下很好地成膜。

表 4-28 水质 pH 对磷铈预膜配方的影响

水温 (°C)	40	40	40	常 温	常 温	常 温
pH	5.0	6.0	7.0	5.0	6.0	7.0
$V^+$ (mm/a)	0.185	0.122	0.106	0.174	0.119	0.105
保护膜	色晕清晰	色晕清晰	有紫色	色晕淡	色晕清晰	有色晕
表面状态	清 洁	基本清洁	有沉积物	清 洁	清 洁	有沉积物

一般的预膜药剂都只在一定的水质组成范围内有效。如水中浊度高了以后,预膜效果就要明显下降,当水中悬浮物含量大于 10mg/L 时,它们开始影响到药剂在金属表面成膜的均匀性和完整性,水中有活性的悬浮物颗粒还会吸附预膜药剂,使水中预膜药剂的实际浓度降低;有的固体颗粒与金属表面有一定的吸附特性,这些部位往往是点蚀源或局部腐蚀的诱发点。预膜开始后,发现水中浊度过高时投加适量的分散剂或表面活性剂,可极大地提高预膜效果。同样水中的含盐量也对预膜效果产生影响,铝盐水解后在金属表面形成胶体状物,阻碍成膜过程。铜盐水解成的铜离子可在碳钢表面沉积,造成金属表面明显的电位不同区域,对碳钢和不锈钢只允许水中铜离子浓度小于 0.1mg/L,当系统中有铝或铝合金存在时,0.5mg/L 的铜离子也能在短时间内点蚀穿孔。补充水中一般铜离子含量较低,冷却水中发现有较高铜离子时,首先应该查明铜离子的来源,在  $\text{Cu}^{2+}$  浓度小于 0.7mg/L 的情况下,投加可靠剂量的苯骞三氮唑等专用缓蚀剂可维持预膜取得较好的结果。当水中氯离子等阴离子或钠等一价阳离子大量存在时,会破坏预膜过程,所以各种预膜配方对水中的含盐量或氯离子浓度有一个明确的限制范围。

#### 4.5.2.6 预膜过程控制

每次化学清洗结束以后应该立即进行预膜操作,在日常运行过程中因检修而使系统排水后,或水质指标如 pH 值等剧烈变化而使表面膜遭受破坏后都要及时进行新的预膜处理。

磷系等预膜配方一定要在设定的水质 pH 值范围内运行,如控制水质的 pH 值在 6.0 左右运行时,一般通过向水中加酸来进行 pH 值的调节。加酸的总量是中和水中的碱度和调节氢离子浓度,例如补充水的 pH 值为 7.6,碱度  $[M] = 100\text{mg/L}$ ,系统保有水量  $V = 200\text{m}^3$ ,则把水的 pH 值调节到 6.0 时运行需要总的加酸量  $W$  (式 4-48),并且要不断补充投加酸来调整冷却水经过冷却塔以后引起水质 pH 值的变化。

$$W = \left[ \left( \frac{[M]}{50} \times 10^{-3} \right) + (10^{-6} - 10^{-7.6}) \right] \times 49V \quad (\text{kg}) \quad (4-48)$$

预膜过程一般在常温下进行,所以通常不开冷却塔风机,水的浓缩不很明显。在运行过程中系统因泄漏等因素损失水时,在水位不影响水流正常输送时可不予补充新鲜水。当有补充水进入系统时,要考虑补充水的 pH 值和碱度对系统水质 pH 值的影响。酸的投加是逐步进行的,不能造成局部区域酸的过量。一般每 30 分钟测定系统回水 pH 值,及时进行调整。

预膜操作过程中经常会出现水质浊度增加的现象,这是清洗过程不彻底的反映,或者是清洗与预膜操作时间间隔太长的原因。预膜配方中的某些组分有继续清洗的功能,也可能药剂中的某些组分与水中物质反应的结果。这时可以通过部分置换水或加大旁滤的流量来降低浊度。

已经有预膜的操作过程与化学清洗操作过程结合在一起进行的新技术的报道,如含有有机化合物为主的预膜剂,药剂具有清洗和预膜双重作用的官能团,这种药剂磷、锌含量低,而且没有水质中浊度、pH 值和金属离子浓度等限制。当它的投加浓度在 0.5% 时是清洗剂,在 50℃ 条件下,清洗液的 pH 值为 2 左右,经过 2 小

时的流动清洗能使带有 0.3mm 腐蚀产物的碳钢锈片,露出金属的本色。清洗过程中对碳钢的腐蚀率为 9.67mm/a,对铜的腐蚀率为 0.5mm/a。当它在相对低浓度投加时是良好的预膜剂,不但对碳钢(表 4-29)有效,而且在不锈钢和黄铜的预膜后的试片表面,也能有明显的色晕可见。经电镜照相和能谱分析证实,这种药剂也能在带锈的金属表面成膜,使用 X 射线能谱仪分析,膜中含有多种金属元素,其中 Fe 含 64.12%,Na 含 17.13%,Zn 含 9.24%,P 含 7.69%,Ca 含 1.82%。

表 4-29 BC-604 预膜剂试验结果

浓度,mg/l.	pH	腐蚀率,mm/a	膜厚, $\mu\text{m}$	表观现象
200	6.25	0.017	10	色晕不明显,清洁
300	5.80	0.025	55	有色晕,清洁
400	6.30	0.042	64	色晕明显,清洁
500	5.30	0.075	72	色晕明显,清洁
600	4.20	0.084	115	色晕明显,清洁

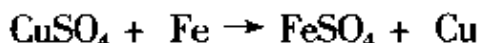
预膜剂中含有较高浓度的锌离子时,把药剂投加到循环冷却水系统中时,往往就马上产生白色沉淀物,不但药剂的作用得不到有效的发挥,而且还大量增加了系统中污泥的数量。这是因为水中的锌离子对水的 pH 值比较敏感,如三聚磷酸钠与锌盐同时作用预膜剂时就会出现这种现象。特定的多元共聚物能较好地稳定水中的锌离子。

预膜处理完成以后,经常遇到系统不能马上进入热负荷运行状态,这时保持药剂的预膜操作浓度是有益的,循环水要处于流动状态。在运行过程中有水损失时,按预膜药剂的组成和浓度同步补充投加;药剂有水解损失也要按比例补充,同时应采取措施避免药剂的水解产物对系统产生的不良影响。

#### 4.5.2.7 预膜效果评定

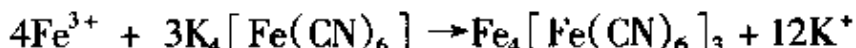
预膜的效果一般通过挂片的观测、仪器的监测和水质的分析相结合来加以评定。在预膜处理的过程中,在水池或旁路中设立挂片进行观测和分析。预膜操作时药剂的浓度很高,因此挂片始终是清洁光亮的,如果挂片出现腐蚀痕迹则认为预膜处理效果不理想,同时应查明原因。对挂片上膜的完整致密可采用化学检验。

(1) 硫酸铜溶液法。称取 15g 的 NaCl 和 5g 的  $\text{CuSO}_4$  溶解于 100mL 的水中,将配置好的硫酸铜溶液滴在预膜后和空白的试片上,同时测定两试片出现红点所需要的时间,两者的时间差愈大则表示预膜的效果愈好。红点是铁置换铜离子的结果:



如果成膜厚、均匀、致密,则硫酸铜不容易与膜下的铁反应,因而出现红点的时间就长。另外也可以把预膜处理后的挂片放在 0.1% 的硫酸铜溶液中,如果 15 分钟不出现铜析出,预膜操作处理合格。

(2) 亚铁氰化钾溶液法。将 15g 的 NaCl 和 5g 的  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  溶解于 100mL 的水中,把配置好的溶蓝滴在预膜后和空白的试片上,同时测定两试片出现蓝点所需要的时间,两者的时间差愈大则表示预膜的效果愈好。蓝点是  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  与铁离子反应生成蓝色沉淀的结果:



预膜效果好,上述反应不容易产生,出现蓝点所需要的时间就长。

对预膜处理中的挂片也可以通过重量的变化进行腐蚀速率的计算。

在预膜操作过程中还可以通过电化学仪器进行在线监测。一般选用微极化的方法跟踪金属在预膜过程中腐蚀的进展情况。因此仪器显示的是金属腐蚀电池的极化电流,只有根据运行经验设定相关参数以后,才能直接显示腐蚀速率的读数。

水质组成分析可间接表明预膜过程金属的腐蚀状态,如定期

分析水中铁离子的浓度等,但水质分析结果一定要与金属表面的实际状况进行比较后才能下结论。

### 4.5.3 配方设计管理

循环冷却水的处理首先要设计一个理想的水处理药剂配方。配方设计要遵循的主要原则是水质条件、运行工况和技术经济的综合比较。循环水中一个成功的水处理配方应具有缓蚀、阻垢分散和杀菌灭藻等整体功能。因此配方中一定有多种药剂组成,甚至同一种功能有时也会选择两种以上的药剂复合使用,以利用其各自的优点,克服各自的局限性,挖掘药剂间的相互协同效应。典型的系列配方有铬系、磷系、硅系、钼系、钨系和全有机系等。

使用铬酸盐或重铬酸盐作水处理缓蚀剂是很有效的,它属于阳极性的缓蚀剂,成膜迅速牢固,缓蚀率高,对不同水质有很好的适应性,也不会产生微生物污泥的运行障碍。只是由于它的毒性对环境造成的极大危害而被淘汰。如果在完全密闭的系统中,而且对排污水有良好的后处理的系统,使用铬系配方有效果上和经济上的意义。

磷系的含义是水处理药剂配方中有聚合磷酸盐,使用最普遍的六偏磷酸钠和三聚磷酸钠。磷系配方在 20 世纪 70 年代随着大化肥厂的建立而在我国的循环冷却水处理中占主导地位,以后在我国的石油天然气化工行业中应用得很多,这些企业自行管理各自的水系统,结合实际情况不断开发研制新概念的水处理剂配方,但是磷系药剂仍在不少装置上使用着。磷系配方在实际使用时有两种技术类型,即所谓高磷酸盐—低 pH 法和低磷酸盐—高 pH 法。日常运行时磷酸盐投加量在 20 ~ 40mg/L 时属高磷酸盐法,它对抑制金属的腐蚀是有利的,但磷酸盐在水解后容易生成磷酸钙垢,当时的阻垢分散剂的种类和技术水平跟不上需要,只有采用降低循环水的 pH 值来防止水垢的沉积析出,即使这样水中的硬度

也不能太高,否则要对补充水进行软化处理。在运行过程中不加酸调节水质 pH 值的操作属高 pH 法,它利用水在高 pH 值时的低腐蚀速率的特性,减少缓蚀剂的投加量。在这过程中,水中的硬度容易在金属表面沉积析出,配方中的分散阻垢剂能使水垢控制在很薄的状态,即把水垢当作金属表面保护膜的一部分,又不让水垢长厚影响传热过程。这时配方中的磷酸盐用量一般在 5 ~ 20mg/L 以下。磷系配方中加入有机膦酸盐以后,聚合磷酸盐的用量可进一步降低。

含磷化合物排放到地表水水中导致水系统富营养化现象正日益受到人们的关注,因此从环境保护角度来看,使用磷系水处理剂也会受到限制,使得低磷和无磷的水处理剂配方研制开发得到长足的进步。一方面配方中磷酸盐的含量减少,另一方面生产低磷含量的水处理药剂,甚至使用像丙烯醇/不饱和羧酸、聚烷撑二醇丙烯醚/不饱和羧酸类有缓蚀作用的共聚物。例如,含膦酰基团的低分子量聚合物中的膦酰基羧酸聚合物(POCA)和烯丙基磷酸聚合物(APA),其磷元素的含量可低至 1% 左右,同一分子中既含膦酰基团,又具有聚合物结构,因此兼具聚合物和有机膦酸的缓蚀阻垢性能,而且在含较高氯离子的水体中能稳定地作用,抑制磷酸钙垢沉积及分散氧化物颗粒性能优良,与多种常用水处理药剂有明显的协同效应。

硅酸盐资源丰富且在正常使用浓度下完全无毒,价格低廉还能抑制细菌生长,它能在其他元素的帮助下转化金属氧化物共同形成保护膜。它在水中呈一种带电荷的胶体微粒,与腐蚀后表面的金属离子结合,形成凝胶状物质覆盖在金属表面起到缓蚀作用,它与水中的镁离子结合容易形成硅垢。但是硅酸盐的组成变化较多,因此使用性能容易不稳定,在我国应用面不广。实际上只要使它在水中很好地分散,在其他药剂的复合使用时,投加量为 50mg/L 时能使碳钢的腐蚀速度低至 0.025mm/a 左右。水温升高,硅系药



剂的缓蚀性能有下降的趋势,但在配方中添加有机膦酸盐后,这种缺点可得到改善。有一水质条件: $[Ca^{2+}] = 220 \sim 250\text{mg/L}$ ,碱度 $[M] = 250 \sim 300\text{mg/L}$ ,悬浮物小于 $20\text{mg/L}$ ,加药后 $\text{pH} = 8.8$ 左右,投加硅酸钠 $50\text{mg/L}$ ,HEDP $= 4\text{mg/L}$ ,BTA $= 2\text{mg/L}$ ,经过生产装置的考核取得较理想的效果。对于小型的循环水系统,把磷和硅制成固体水处理剂,通过烧结呈玻璃态,它在水中可缓慢地释放出药剂,溶解于水中,使水中保持衡定的药剂浓度。这种小球状或圆柱形晶体很适合于热水循环系统。

钼系配方中使用的是 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,由于它与环境有较好的适应性,美国的杜邦公司、埃克森公司和日本的片山公司等相继研制和推广钼系水处理剂配方。钼酸盐在使用时要有匹配的表面活性剂和溶解氧的存在。钼酸盐在分别投加时使用浓度较高,在确定水质条件下有很好的效果(表4-30),碳钢的腐蚀速率下降到 $0.021\text{mm/a}$ ,缓蚀率达94%以上。钼系配方也要有专用的配制工艺和使用方法,复合配制后投加可大幅度降低钼酸盐的使用量,有报道,钼系配方中钼酸根的使用浓度可低至 $5\text{mg/L}$ 。还有把磷酸盐和钼酸盐进行固相反应处理后,该钼系配方使用浓度在 $8 \sim 10\text{mg/L}$ 时,钼在水中的实际含量只有 $1.6 \sim 2.0\text{mg/L}$ 。

表 4-30 分别投加时使用的钼系配方例子

水 质 条 件				
硬度,mg/L as $\text{CaCO}_3$	碱度,mg/L as $\text{CaCO}_3$	氯离子 mg/L	硫酸根 mg/L	pH
307	184	163	44	不 调
药剂名称	钼酸盐	葡萄糖酸盐	聚羧酸盐	锌离子
预 膜	45	45	9	5
日 常	15	15	6	4.5

由钼酸盐、锌盐、磺酸盐、有机膦酸盐和膦羧酸组成的钼系配方很适用于 Hast 合金为材料的换热器。配方中以钼酸盐和锌盐为缓蚀剂,磺酸盐为分散剂,有机膦酸盐和膦羧酸为缓蚀阻垢剂,当复合药剂总量投加 50mg/L 时,阻垢率为 89%,腐蚀率为 0.000 17mm/a 以下,经过两年生产实际的考核,污垢热阻小于  $0.86 \times 10^{-4} \text{m}^2 \cdot \text{K/W}$ ,现场监测挂片的腐蚀速率接近于 0。

钨系配方中使用  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,钨酸盐对环境无公害,在碱性的条件下运行有优良的效果。钨系配方对碳钢、铜和铜合金、不锈钢、铝和铝合金、锌等均有很好的缓蚀作用,甚至能缓解卤素离子对金属的应力腐蚀的影响。单独使用钨酸盐作缓蚀剂投加量太大,费用高,钨系配方中分别加入葡萄糖酸盐、锌盐和酰胺化合物,在电导率为  $300 \sim 500 \mu \text{s/cm}$  的水中,碳钢的腐蚀率为 0.034mm/a (表 4-31),日常使用浓度很低。把钨酸盐、葡萄糖酸盐、有机膦酸盐和锌盐在一定的工艺条件下复合配制成 HW 钨系水处理剂溶液,日常运行总投加量为 60mg/L,在较宽的水质条件下有良好的缓蚀阻垢效果。如果把 HW 钨系水处理剂再与二乙烯三胺五甲叉膦酸盐复配使用,钨酸根的使用浓度只有 5mg/L 左右。

表 4-31 分别投加时钨系配方应用实例

药剂名称	钨酸盐	葡萄糖酸盐	酰胺化合物	锌离子
预 膜	100	50	100	4
日 常	3	10	5	2

全有机系列药剂是指配方中的主剂为有机化合物,它包括的范围很广,可使用的药剂种类也很多。目前主要以有机膦酸盐和聚合物为主体,在大多数情况下,配方中含有锌盐,这样既可以提高成膜速度,又可以降低运行成本。如一热电厂的循环冷却水,原水的水质主要组成有硬度 2.4mmol、碱度 2.2mmol、氯离子 35mg/L,

投加含有羧基、酯基、磺酸基、膦酸基等官能团的全有机复合配方后,在浓缩三倍的条件下运行时,水中钙离子的保有率为95.53%,铜挂片的腐蚀率为0.0047mm/a。与原使用的药剂配方相比降低了磷的含量,减少了环境污染,设备维护良好,减少了维修及停车检修时间,降低了生产成本,保证了生产的正常运行,达到了设计的发电能力,提高了循环冷却水的运行浓缩倍率,节约了用水。

循环水的全有机配方设计过程中,为了使操作的方便和安全,一般摒弃加酸调节水质 pH 值的方法,但对于较高硬度和碱度的补充用水(表4-32),当节约用水作为提高系统运行浓缩倍率作为主要因素时,采用加酸适当降低循环水的 pH 值,可增加系统的极限碳酸盐硬度,在技术上和经济上都是可行的。配方中,膦羧酸:羟基膦酸:磺酸盐 = 25:15:15,用4倍的药剂浓度进行预膜处理,加酸调节水质的 pH 值为7.5,可保持水中钙离子浓度高达1080mg/L(以碳酸钙计),碱度为534mg/L(以碳酸钙计),运行的浓缩倍率可达到3倍,A3碳钢的腐蚀率低于0.02mm/a,平均极限污垢热阻为 $0.2912 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$ ,传热面上的污垢粘附速度为0.7967mcm。

表4-32 全有机配方一补充水组成实例

项 目	单 位	数 值	项 目	单 位	数 值
pH		7.46	K <sup>+</sup>	mg/L	2.40
Cl <sup>-</sup>	mg/L	83.14	电导率	$\mu \text{ s/cm}$	638
碱 度	mg/L, asCaCO <sub>3</sub>	224	固含量	mg/L	476
硬 度	mg/L, asCaCO <sub>3</sub>	359	总溶固	mg/L	470
Ca <sup>2+</sup>	mg/L,	89.23	SiO <sub>2</sub>	mg/L	13.0

配方设计时要考虑到工艺介质的泄漏对水处理药剂的影响。工艺介质的泄漏一般有两种形式,一是换热设备腐蚀穿孔泄漏,二是气相物料向大气泄漏后由冷却塔进入循环水系统。炼油厂主要是漏油污染,油进入循环水以后,粘附在金属表面降低传热效率,吸附水处理药剂造成药剂作用失效,为微生物滋生提供营养源。

一般采用堵塞漏油点,实施油水分离,加大旁滤量和药剂的投加量,有时也采取乳化等方式。在配方设计时要考虑到选用对油品影响较小的水处理药剂。化肥厂以漏氨为主,氨进入水体以后在硝化菌和反硝化菌的作用下,会发生一系列的转化,严重时可使循环水的 pH 值在较短的时间内大幅度下降,造成水处理药剂失效;氨的漏入使氧化性杀菌剂作用效率下降。配方设计时要准备好非氧化性的杀菌剂,同时要有较大旁滤处理能力的余量。

配方设计时要充分考虑到药剂之间的配伍性。配伍性是复配系列药剂生产的关键技术,如钨系药剂、钼系药剂和锌盐的复配使用等。配伍性也体现在氧化性药剂对其他药剂使用寿命的影响,尤其是氧化性杀菌剂对有机物和聚合物的降解和水解都起强烈的促进作用,使 P-C、P-O、C-C、Si-O 等键的断裂等。

有些特殊工艺的冷却水,在配方设计时要充分考虑到生产的实际状况,例如钢铁厂高炉的冷却水有很高的热负荷,要求传热系数为  $4\,000\text{W}/\text{m}^2\cdot\text{K}$ ,是列管式换热器的 5 倍。在生产实际中一般选择使用软水进行密闭循环。在很高热流密度的情况下不允许冷却水中存在气泡,目前冷却水中使用的聚羧酸和共聚物往往在水中有气泡产生,Drew 公司的 CWT-110 和片山公司的 HP-200B 药剂,加入水中不会产生气泡。 $W_{655}$  复合配方达到国际同类产品的性能,投加  $300\text{mg}/\text{L}$  时,  $60^\circ\text{C}$  下静态试验的碳钢腐蚀率为  $0.0236\text{mm}/\text{a}$ ;动态模拟试验时  $60^\circ\text{C}$  下投加  $200\text{mg}/\text{L}$  时,挂片的腐蚀率为  $0.0673\text{mm}/\text{a}$ ,试验管的腐蚀率为  $0.0299\text{mm}/\text{a}$ ;在生产实际应用时投加  $400\text{mg}/\text{L}$ ,现场挂片的腐蚀率小于  $0.003\text{mm}/\text{a}$ ,实物检查时,碳钢管内壁仍保持金属本色。

我国的石油化工有限公司循环水水量约  $150 \times 10^4\text{m}^3/\text{h}$ ,且始终抓好循环水的生产管理和技术进步,切合实际进行配方的设计研究,带动了药剂的开发,使全行业的循环水运行浓缩倍率有了明显的提高,金属的腐蚀和污垢的沉积均有不同程度的改善。乙烯行业的循环水是石油化工系统的重点,大多采用了碱性全有机配方(表

4-33);大化肥行业在引进国外磷系冷却水技术的基础上,经过 20 多年的实践改进,都能在较高的浓缩倍率下运行(表 4-34);炼油厂循环水系统目前大多仍以有机膦酸盐、无机磷酸盐、锌盐为缓蚀剂,聚丙烯酸或多元共聚物为阻垢剂的磷系配方,逐步向碱性处理过渡,有的使用了磷/钼配方,有的使用了磷/钨配方,还有的使用膦羧酸配方(表 4-35)。

表 4-33 乙烯装置循环水配方案例

企业名称	浓缩倍率	pH 值	配方成分
大庆	2.5~3.5	自然值	有机膦酸盐/聚合物(共聚物)//液氯/非氧化性杀生剂
齐鲁	3.0~5.0	8.0~9.2	有机膦酸盐/聚合物(共聚物)//液氯/非氧化性杀生剂
燕化	≥3.0	8.0~9.0	有机膦酸盐/聚合物(共聚物)//液氯/非氧化性杀生剂
扬子	3.0~5.0	8.5~9.0	有机膦酸盐/聚合物(共聚物)//液氯/非氧化性杀生剂
上海	2.0~3.0	7.0~7.7	聚磷酸盐/锌盐/共聚物//液氯/非氧化性杀生剂
兰化	>2.0	6.5~9.0	有机膦酸盐/锌盐//液氯或优氯净/非氧化性杀生剂
抚顺	>2.5	8.0~9.3	有机膦酸盐/共聚物/补钙//液氯或优氯净/非氧化性杀生剂
辽化	1.8~2.0	8.0~9.0	有机膦酸盐/聚合物(共聚物)//次氯酸钠/非氧化性杀生剂

表 4-34 化肥系统循环水配方案例

企业名称	浓缩倍率	配方成分
洞庭氮肥厂	4.3	六偏磷酸钠/HEDP/PAA
镇海化肥厂	2.7	Z851(钼/磷配方)
湖北化肥厂	2.7	六偏磷酸钠/ HEDP/PAA
安庆化肥厂	3.4	HEDP/T325/NJ304
乌石化化肥厂	3.0	TS205
宁夏化肥厂	2.1	缓蚀阻垢剂 II /硫酸锌
金陵化肥厂	3.2	T325/NJ304
齐鲁二化肥	4.8	FN7350/FN7319
广石化化肥厂	4.4	六偏磷酸钠/ HEDP/PAA/硫酸锌
大庆化肥厂	3.8	QX-11

表 4-35 炼油系统循环水配方案例

系统名称	保有水量 $\text{m}^3$	V/R	浓缩倍率	配方成分
沧化炼油二循	3 000	1.0	1.8	HEDP/PAA/硫酸锌
九江炼油厂	5 000	0.57	2.5	SPC-508
高桥炼油一循	1 300	1.3	1.5	ECMS
镇海炼油厂	12 000	0.88	2.2	三聚/硫酸锌/PAA/EDTMP
武汉石化炼厂	8 000	1.0	2.0	HW/WPN <sub>3</sub>
南京炼油三循	4 500	0.48	2.2	HEDP/T325/硫酸锌
安庆炼油三循	6 000	0.86	1.5	HEDP/T325/硫酸锌
天津炼油东循	5 500	0.68	2.1	RP92-T/硫酸锌
兰州炼油厂	10 000	2.0	2.4	FN7350
大连炼油一循	1 500	0.47	1.9	JN-1/JN-2
石家庄炼油厂	5 000	1.9	1.7	HEDP/TS-609/硫酸锌
扬子石化一循	4 100	1.0	1.3	JN-304/T325
茂明炼油南循	5 000	0.48	2.0	六偏磷酸钠/HEDP/硫酸锌
茂明炼油北循	700	0.44	3.9	NTA 复剂/硫酸锌
齐鲁炼油三循	4 000	0.66	3.9	PC-604
齐鲁炼油四循	3 000	0.67	3.3	PC-604
哈炼油一循	2 000	0.91	2.5	RP-92B
哈炼油二循	2 000	0.65	2.5	RP-92B
大庆炼油五循	4 500	0.75	1.8	HEDP/硫酸锌
大庆重整水场	800	0.38	1.9	SX-102/硫酸锌
广炼油一循	6 800	1.4	1.7	HEDP/六偏磷酸钠/PAA
广炼油二循	7 500	1.2	1.5	WP-4/硫酸锌
锦州炼油 701	4 000	0.67	1.9	RP-52

从表中可以看到,很多系统的浓缩倍率仍较低,如果设计成能适应浓缩倍率为 4 的药剂配方,则运行时的补充水水量可降低至

目前的 50%,可极大地促进我国工业的发展,减少向环境排放的总量。

#### 4.5.4 加药管理

加药管理首先要对设计的配方的功能进行验证,实验室筛选的配方在实际的考核过程中存在着一定的偏差,要在实施的过程中不断进行修改和完善;其次要对选用的药剂进行质量的检测和评价。从我国石化行业多年检测、评定的结果表明,同一种药剂由不同厂家生产和不同批次生产存在很大的差异。水处理药剂的使用在效果的反馈上有一定的滞后性,这更说明药剂在使用前的质量检测和评定的重要性。药剂的投加要有一个完备的使用工艺,一个设计优秀的水处理配方,不一定能得到良好的使用效果。药剂的投加药与清洗、预膜、旁滤等配套,要有适合的加药方式和周期,如连续加药时要使药剂在水中与金属表面有充分接触的机会,它更适合  $V/R$  较小的系统。间隙加药时要与水位的平衡控制结合起来,使水中的药剂浓度始终处在较高的状态,即系统排水的时候药剂停止补充,这更适合  $V/R$  相对较大的系统。两种在高浓度时会产生沉淀的药剂要进行稀释后才投加,或在系统的不同地点进行投加。氧化性药剂投加时一般其他药剂暂停使用,锌盐不要与酸性或碱性的药剂同时或在同一地点投加,真正体现出“三分药剂,七分管理”的效益。

#### 4.5.5 水质管理

水质管理范围有补充水、循环水、排污水、旁滤水的组成,通过分析的手段及时掌握各类水的成分、药剂的浓度和微生物的生长情况。各系统根据实际情况从  $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $HCO_3^-$ 、 $OH^-$ 、 $Cl^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $CO_3^{2-}$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $SiO_2$ 、 $PO_4^{3-}$ 、pH 值、色度、悬浮物、溶解氧、游离  $CO_2$ 、石油类、溶解固体、总固体、COD、电导率、余氯、细菌总数、藻类、沉积物组成、粘泥量

和水温等各种因素中选择需要分析的项目和分析频率,有条件时还可以测定污垢热阻、传热系数和金属的腐蚀速率。根据水质分析的结果决定运行的浓缩倍率、补充水量和排污水量及旁滤水量,也决定药剂的适时投加。

#### **4.5.6 检修保养管理**

要建立生产的停车检修和循环水系统的保养有共同的周期,检修保养既是上1个周期的考核和展示,又能修正新一轮水处理的配方和工艺指标。通过工艺参数的分析整理,换热器表观状态,沉积物组成的分析,温度、压力和水质成分的变化,可积累丰富的资料。

#### **4.5.7 不预膜技术**

进行实验室水处理药剂配方筛选评定时,金属试样的表面预处理很彻底,不存在锈等氧化物层。在工业实际应用时,从清洗结束到水处理药剂在水中均匀分散需要一定的时间,在这段时间内金属表面又生成了新的氧化物,药剂首先在金属氧化物上作用。不预膜技术正是针对这一情况提出来的,实现实验室试验研究与工业应用的统一。不预膜技术的配方设计中,要使得金属表面的薄层氧化物成为水处理药剂表面保护膜的一部分,或使用高效的分散剂,在预膜过程中首先分散金属表面的少量氧化物,然后在金属的基体表面成膜,不少多元共聚物具有这类性能。不预膜技术的水处理剂配方可使没有传热面的碳钢试样,在40℃较强腐蚀性的水中,腐蚀速率可低于0.02mm/a。

#### **4.5.8 不停车清洗管理**

当生产周期与水处理保养不同步时,需要进行不停车清洗管理。不停车清洗可延长生产周期,可取得明显的经济效益。不停车清洗时要确保传热过程不受影响,金属的腐蚀速率不明显增加。



不停车清洗要根据金属表面沉积物组成的主要影响因素,分别针对生物粘泥、水垢和腐蚀产物来选择合适的清洗药剂和运行工艺。不停车清洗结束后一定要重新进行金属表面的成膜操作处理。

〔实例一〕 某循环水系统有保有水量  $1\ 600\text{m}^3$ , 换热面积  $15\ 400\text{m}^2$ , 垢层厚度  $1.5\text{mm}$ , 以铁锈为主占  $87\%$ , 投加还原剂和缓蚀剂  $300\text{mg/L}$ , 用  $\text{pH} = 2.5 \sim 3.5$  的酸调节水, 共计清洗掉污垢  $6.8$  吨, 监测试片的除垢率达  $99.7\%$ , 清洗过程中碳钢的腐蚀率为  $2.79\text{g/m}^2 \cdot \text{h}$ ,  $304$  不锈钢的腐蚀率为  $0.006\ 7\ \text{g/m}^2 \cdot \text{h}$ 。

〔实例二〕 某氮肥厂的循环水量有  $21\ 000\text{m}^3/\text{h}$ , 冷却水换热器  $40$  多台, 运行一段时间后有些工艺参数出现下降, 抽样检查金属表面有  $1 \sim 2\text{mm}$  的沉积物生成, 其组成主要以  $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CaO}$  为主。选择在微酸性条件下杀菌剥离、渗透活化、分散消垢的技术路线, 经过三阶段  $96$  小时的实际运行, 工艺参数恢复正常, 产量增加。清洗过程中浊度等指标有规律变化, 金属的腐蚀轻微。

〔实例三〕 某炼油厂有循环水量  $2\ 400\text{m}^3/\text{h}$ , 系统保有水量为  $3\ 000\text{m}^3$ , 连续  $5$  年未进行彻底的检修。经垢样分析属生物粘泥型, 同时含有一定量的钙垢和铁锈。使用油污剥离剂  $400\text{mg/L}$ ,  $\text{JN}-961$  清洗剂  $500\text{mg/L}$ , 消泡剂  $80\text{mg/L}$ , 调节  $\text{pH} = 5.0 \sim 5.5$ , 不停车清洗  $48 \sim 54$  小时, 取得了很好的效果。在清洗过程中,  $A_3$  碳钢的挂片腐蚀率为  $0.201\ \text{g/m}^2 \cdot \text{h}$ 。

〔实例四〕 某电石厂有循环水量  $800\text{m}^3/\text{h}$ , 系统保有水量为  $1\ 200\text{m}^3$ , 由于热介质温度高, 所以热流密度大, 回水温度高达  $50^\circ\text{C}$  以上, 系统结垢严重, 冷却水管内径由  $3.5\text{mm}$  变为小于  $2\text{mm}$ 。用  $100\text{mg/L}$  的季铵盐和醛基化合物为杀菌灭藻、粘泥剥离剂, 用  $50\text{mg/L}$  的 HEDP 和 TS-613 为复合分散剂, 用  $100\text{mg/L}$  的多聚合磷酸盐和非离子表面活性剂为清洗助剂, 用  $\text{pH} = 2.5 \sim 3.5$  的硫酸调节水并加  $200\text{mg/L}$  的缓蚀剂进行保护的不停车清洗处理。清洗结束后经过检查, 硬垢和粘泥沉淀已全部除去, 锈垢除去  $80\%$ , 多处露出金属本色。清洗过程中碳钢挂片的腐蚀率为  $0.030 \sim 0.043$

$\text{g/m}^2 \cdot \text{h}$ ,铜挂片的腐蚀率为  $0.005 \sim 0.007 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$ ,不锈钢挂片的腐蚀率为  $0.001 \sim 0.002 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$ 。

〔实例五〕某闪速熔炼炉有循环水  $1400 \text{ m}^3/\text{h}$ ,系统保有水量为  $1520 \text{ m}^3$ ,由于火侧温度为  $900^\circ\text{C} \sim 1600^\circ\text{C}$ ,因此系统结垢严重,平均垢厚有  $2 \sim 3 \text{ mm}$ ,冷却效率急剧下降,经垢样分析其组成以碳酸盐硬垢和生物粘泥为主。使用非氧化性的复合药剂进行杀菌除藻,使用小分子量的聚合物作鞣化剂,用单宁作铁分散剂,用  $\text{pH} = 2.5 \sim 3.5$  的酸调节水并加缓蚀剂保护金属和混凝土水池。经计算,清除垢近  $16000 \text{ kg}$ ,除垢率达  $98\%$ ,系统的水温差由  $1.7^\circ\text{C}$  上升到  $11^\circ\text{C}$ ,生产负荷由  $78\%$  恢复到  $96\%$  的设计值,泵负荷下降  $6.4\%$ 。在不停车清洗过程中碳钢挂片的腐蚀率为  $0.7816 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$ ,不锈钢挂片的腐蚀率为  $0.3517 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$ ,铜挂片的腐蚀率为  $0.5168 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$ ,水泥试样无腐蚀痕迹。

#### 4.5.9 在线检测管理

在线检测能同步反映出冷却水系统出现的腐蚀和结垢运行障碍。在线检测可分成设备内部测试、旁路测试和水质测试三种类型。

监测性换热器能同时进行腐蚀与结垢的监测,NACE曾设计了一种监测换热器,用于研究和监测传热面上的腐蚀和沉积物的情况。监测性换热器安装调试操纵控制比较复杂,只能从某些参数上得到同步监测,还不是真正意义上的在线检测。

利用金属壁面的温度变化可以比较灵敏地反映传热面上的沉积物析出。由华东理工大学和南京化工大学研制的动态沉积物监测仪既能进行实验室研究,也能用于现场监测,改进后的型号还能同时进行腐蚀的监测。但温度变化量与沉积物量之间的定量关系要根据经验来确定,现场监测时热电偶的布线较复杂,选点要有代表性。

快速检测水中与腐蚀、结垢相关组成浓度的变化,可同步反映

系统中金属的腐蚀和沉积物的析出,缺点是腐蚀发生的部位不明确,而且只反映出均匀腐蚀的程度,沉积物析出的地点不确定。杨铸等人开发出工业水中钙镁硬度在线监测方法(图 4-43),可连接计算机实现智能化控制。

近年来采用荧光示踪进行循环水中药剂浓度的在线检测有了一定的发展,它与排污阀、加药装置连动后可实行全自动控制。但荧光强度受水质条件等多种因素的影响,而且目前带荧光基团的水处理药剂价格较贵,在使用上受到了一定的限制。

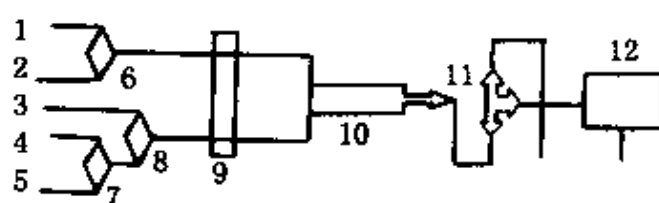


图 4-43 钙镁硬度在线检测流程

- 1-钙指示剂 2-镁指示剂 3-去离子水  
4-标准液 5-水样液 6.7.8-控制阀  
9-蠕动泵 10-混合管 11-脱气三通  
12-可见分光光度计或比色计

现场挂片是冷却水系统中最经济、最简单和使用最广泛的腐蚀监测方法。ASTM 曾推荐了安装挂片的装置和方法,国内也有专门生产标准的现场挂片和配套装置。也可以使用试验管来代替挂片,它在一定程度上模拟了冷却水的运行条件,但它仍不是一个传热的表面。

电化学的现场监测仪器已经使用多年,主要应用线性极化技术的同种材质三电极系统和二电极系统,国内外有多家公司在生产这类仪器,美国 Rohrbach 公司有 Corratel 系列;上海化工研究院研制的 CS-2 腐蚀在线监测系统使用探针电极为感应元件,实现对所处介质部位的瞬时腐蚀速度的测量;曹楚南院士利用弱极化理论设计了 CMB-1510a 智能腐蚀测试仪。

兰州炼油厂蔡德永等人利用电阻腐蚀探针连续测定瞬时腐蚀速率。国外市场上的商品电阻法腐蚀速度测量仪有美国 Magna 公司的 Corrosometer 和英国 Nalfloc 公司的产品等。

恒电量技术测量过程中没有电流通过被测体系,一般不受介

质阻抗的影响,测量时间短,在接近自然状态下进行,因此电极的表面状态变化小,能灵敏地反映出水处理各阶段的金属腐蚀情况。

### ★本章主要参考文献

1. 徐寿昌. 工业冷却水处理技术. 北京: 化学工业出版社, 1984
2. 高庆丰. 新型高效清洗预膜剂 BC-604 的性能研究及评定. 工业水处理, 1997(1):17
3. 鲍其鼎. 我国石化系统冷却水处理的现状与未来. 工业水处理, 1998(3): 18
4. 项成林. 钼酸盐在循环冷却水处理中的应用性试验研究. 净水技术, 1998(2):64
5. 郑程玉等. 工业循环冷却水系统的不停车化学清洗研究及应用. 工业水处理, 1997(4):17
6. 段扬萍等. 大化肥循环冷却水系统的不停车化学清洗. 化学清洗, 1998(2):14
7. 杨春风. 循环冷却水系统不停车清洗技术在我厂的应用. 化学清洗, 1998(2):14
8. 陈爱民等. 电石厂循环冷却水系统的不停车清洗. 化学清洗, 1998(5):14
9. 郑东晟. 闪速熔炼炉循环冷却水系统在线清洗技术. 化学清洗, 1997(5): 13
10. 赵永韬. 冷却水腐蚀监测发展概况. 四川化工与腐蚀控制, 1998(6):1
11. 周本省. 工业水处理技术. 北京: 化学工业出版社, 1998
12. 金 熙. 工业水处理技术问答及常用数据. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 1997
13. 杨铸等. 水质中钙镁和硬度的在线监测. 工业水处理, 1998(2):18
14. 陈 健. CS-2 腐蚀在线监测系统的应用. 大化肥, 1998(2):21
15. Denny a jones Principles and Prevention of Corrosion Prentice Hall International Inc.. 137(4)1997
16. Karel Stopka. Why Ozone is a Viable Alternative to Chemicals for the Treatment of Cooling
17. Tower & Heat Exchanger Water. Industrial Water Engineering, (2):1992

18. Kalapathy U. et al. *Electroanal. chem. Interfacial Electrochem.*, 325, 1992
19. 化学工业部化工机械研究院. 腐蚀与防护手册. 北京: 化学工业出版社, 1990
20. 金熙等. 工业水处理技术问答及常用数据. 北京: 化学工业出版社, 1997
21. 章振玦译. 水处理药剂手册. 北京: 中国石化出版社, 1991
22. 胡家骏等. 环境工程微生物学. 北京: 高等教育出版社, 1988
23. '99 全国水处理, 节水节能, 环保精细化学品学术交流会论文集
24. Pryor A. et al. *Industrial Water Treatment*, Oct., 1990, 26
25. 吴燕等. 全有机配方在汽轮机循环冷却水系统的应用. 工业水处理, 1999(1): 19
26. 秦国治等. 碳钢水冷器防腐涂料及涂装工艺. 化工腐蚀与防护, 1997(3)
27. 唐安中. 环丁砜对循环水水质危害的分析与探讨. 化工给排水设计, 1997(1)
28. 张 欣. 磁场水处理装置对管道除锈防腐的机理研究. 给水排水, 1997(4): 23
29. 赵永韬等. 冷却水腐蚀监测的发展概况. 四川化工与腐蚀控制, 1998(6): 1
30. 田文华等. 凝汽器铜管  $\text{FeSO}_4$  成膜表面预处理方法试验研究. 工业水处理, 1998(4): 18
31. 高廷耀等. 低压静电阴极保护缓蚀机理的研究. 工业水处理, 1998(6): 18
32. 许蔚良. 高炉软水密闭循环冷却水处理技术的研究及在武钢五号高炉的应用. 1997(3): 17
33. 肖 遥. 天然单宁改性水处理剂的制备及应用. 1998(3): 18
34. US 4734216
35. US 4489203
36. US 4479878
37. US 5073339
38. US 4134959
39. 叶群实. Ion Stick 离子静电水处理器在工业冷却水中的应用. 工业水处理, 1998(1): 16
40. 王业耀等. 臭氧处理循环冷却水的研究. 给水排水, 1996(2): 22

41. 赖万东等. 臭氧在冷却水中缓蚀与阻垢机理的研究. 工业水处理, 1999 (3):19
42. 崔凤磊. 高频电场磁化水在防垢、杀菌方面的研究. 工业水处理, 1997 (6):17
43. 齐金生. 诱垢载体沉积式除垢技术的研究. 工业水处理, 1998(1):18
44. 胡春国. 药厂循环冷却水系统的水质稳定处理及水稳技术的发展. 化工给排水设计, 1997(2)
45. 李建宏等. 电子水处理器杀菌灭藻效果的研究. 工业水处理, 1998(1): 18
46. Wellauer R. et al. 8<sup>th</sup>, Ozone World Congress, 1987:G12
47. Wellauer R. Ozone Science & Engineering .12(2)1990
48. G. Wofford, C. Slezak and M. Bukay, Industrial Watter Treatment, 1991
49. Blamo m. et al. Anal. Chem. Acta. 224(1)1989
50. 靳文礼等. 碱性条件下冷却水系统微生物的有效控制. 大化肥, 1998 (6):21
51. 努尔江. 水的电、磁处理. 中国给水排水, 1998(2):14
52. Micheal B. Nickelen et al. Environ. Sci. Technol. 26(1) 1992
53. 曹楚南. 腐蚀电化学原理. 北京:化学工业出版社, 1985
54. 李培元. 锅炉水处理. 武汉:湖北科学技术出版社, 1989
55. 汤鸿霄. 用水废水化学基础. 北京:中国建筑工业出版社, 1979
56. 化学工业部化工机械研究院. 腐蚀与防护手册. 北京:化学工业出版社, 1989
57. 张文奇等. 金属腐蚀手册. 上海:上海科学技术出版社, 1987

## 第5章 锅炉水处理技术

### 5.1 概述

锅炉是产生蒸汽或热水的热交换设备,通过燃烧燃料释放的热量传递给水,使水温度升高或转变成蒸汽,供给工业生产需要的热能,或通过蒸汽动力设备转换为机械能,或通过汽轮发电机转换为电能。随着工业生产的发展与人民生活水平的提高,锅炉设备日益广泛地应用于现代工业的各个部门以及供应生活热水和采暖,成为国民经济发展的重要热工设备之一。但是,锅炉系统在运行过程中会产生腐蚀、结垢和汽水共腾等障碍,锅炉水处理的目的是为了排除这些障碍,保证蒸汽质量以及锅炉的安全与正常运行。

#### 5.1.1 锅炉的类型

锅炉的型式多种多样,而且不断发生变化。锅炉类型按用途可分为生活、采暖、工业供气和发电锅炉;按结构型式可分为热水锅炉、火管蒸汽锅炉和水管蒸汽锅炉,水管锅炉按照水循环方式则又有自然循环、强制循环和直流锅炉之分;按参数则可分为低压、中压、次高压、高压、超高压、亚临界和超临界锅炉。从水处理角度考虑,锅炉操作压力不同,对锅炉给水与锅水水质要求也不相同,一般中、低压锅炉需要补给软化水和软化脱碱水,而高压锅炉则需要用除盐水,相应地也要选择适当的水处理设备和系统。

### 5.1.2 锅炉的基本构造

锅炉的结构包括锅炉本体与辅助设备两个部分。锅炉本体主要保证燃料充分燃烧产生高温烟气,并使烟气有效地与锅水进行热交换产生热水与蒸汽。辅助设备的作用是连续可靠地向锅炉输送燃料、空气和水,并把燃烧产生的灰渣和烟气排出炉外,确保锅炉设备的正常运行。

#### 5.1.2.1 锅炉本体的主要组成

(1) 炉子。炉子是一种常用的锅炉燃烧设备,由炉排、炉膛和燃烧器组成。

(2) 锅筒。锅筒又称汽包,上半部连接过热器管,下半部通过下降管、水冷壁管与联箱相连。锅筒内部设有汽水分离装置,把饱和蒸汽与水分开。

(3) 水冷壁。水冷壁是指分布在炉膛四周直径约为 50 ~ 80mm 的管束,它吸收炉膛中高温烟气的辐射热,使管内的锅水汽化,同时冷却炉墙起保护炉墙的作用。

(4) 蒸汽过热器。蒸汽过热器是由一组蛇形管及进出口集箱组成。它一般布置在烟气温度  $700^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$  的烟道内,依靠对流换热吸收烟气的热量,使锅筒中产生的饱和蒸汽继续受热而成为过热蒸汽。

(5) 省煤器。省煤器是由平行的蛇形管组成,是锅炉中常见的尾部附加受热面。其作用是利用锅炉尾部低温烟气的热量预热给水,从而降低排烟温度,减少排烟带走的热量损失,提高锅炉效率,节约燃料消耗量。

(6) 空气预热器。空气预热器也是利用烟气余热的一种附加受热面,一般在烟道尾部的最后部位。其作用是利用锅炉尾部低温烟气的热量加热燃烧所需的空气,一方面提高燃烧空气的温度,改善燃烧条件;另一方面降低排烟温度,减少排烟热损失,进一步提高锅炉效率。



### 5.1.2.2 锅炉的辅助设备主要组成

(1) 磨煤与煤粉输送装置。磨煤机是锅炉常用的磨煤设备,块状煤经过磨煤机后磨制成具有不同细度的煤粉,然后通过空气把一定细度的煤粉送入炉膛,较大的煤粉因重力下落重新回到磨煤机。

(2) 送风与引风装置。为了保证不断地向炉子供给燃烧所需的空气,并把燃烧产生的烟气不断排出,锅炉设有送风、引风装置。空气由送风机经过空气输送道送入炉内,烟气经过烟道、引风机以及烟囱排出炉外。

(3) 给水装置。给水装置包括水处理设备、水箱、水泵、除氧器以及连接管道及其附件等。其作用是保证向锅炉供给质量合格的给水。

(4) 除灰与除尘装置。除灰装置有机械除灰、水力冲灰和负压气力冲灰系统等,其作用是除去燃烧产生的灰渣。除尘装置的作用是除去锅炉烟气中的飞尘,一般采用机械除尘器、水膜除尘器和电除尘器等。

(5) 自动控制与仪表。监测并自动控制锅炉设备的安全与经济运行,包括热工仪表及自动控制设备等。

### 5.1.3 锅炉的水循环

水循环对锅炉安全运行具有很重要的意义。水循环是指水在锅筒、下降管、下联箱及上升管组成的回路中连续不断地循环流动的过程。下面以自然循环锅炉为例说明锅炉的水循环,如图 5-1 所示。锅炉水自然循环的动力是由下降管与上升管之间工作介质的密度差即压力差提供的,上升管内的水受热变成汽水混合物,密度变小,而下降管内的水是冷的,密度较大,这样两管之间液柱压力不同产生压力差,水就从上升管向下降管不断地流动,形成了锅炉水的自然循环。

(1) 水冷壁管的水循环。锅炉的水冷壁处于炉膛内,吸收高

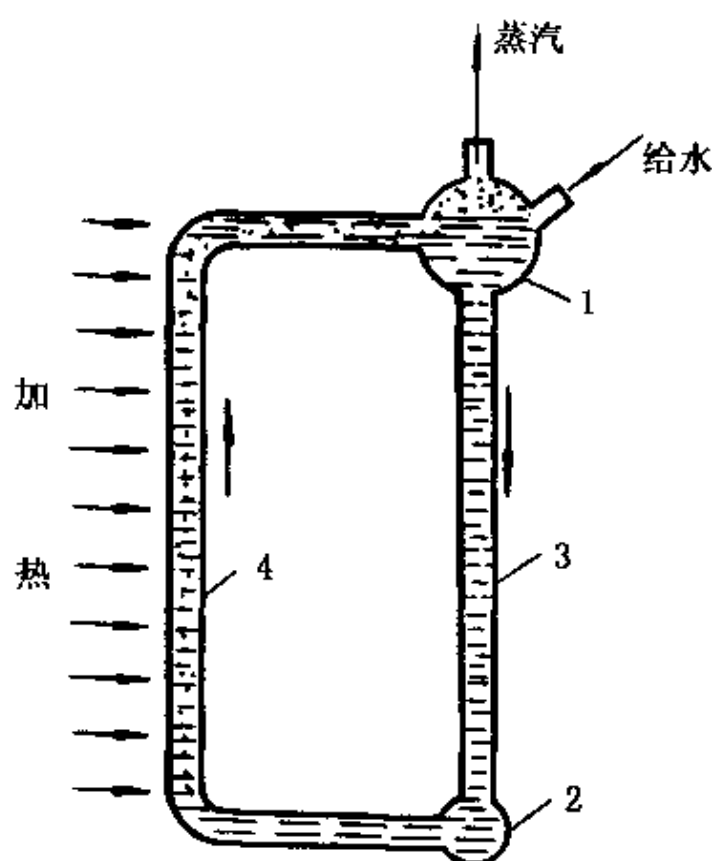


图 5-1 锅炉水自然循环示意图

1-锅筒;2-联箱;3-下降管;4-上升管

温燃烧火焰的辐射热,管内的部分水汽化产生蒸汽,而下降管布置在炉墙外或炉墙中间,基本上不受热。这样就形成了压差,水从上锅筒经下降管流入下联箱,再从下联箱流入水冷壁,最后,水冷壁管中的汽水混合物向上流入上锅筒,经汽水分离后,饱和蒸汽引出锅筒,水留在锅筒内继续参加循环。

(2) 对流管束的水循环。整个对流管束布置在烟道内,都吸收烟气的热量,无上升管和下降管之分,管内水流动的方向取决于每个管子相对吸收热量的多少。根据烟气流动的方向,在前面烟道的管束,烟温高,吸收热量多,管内产生的蒸汽多;在后面的管束,烟温低,吸收热量少,产生的蒸汽少。这样,高温区管束中的汽水混合物密度小,水由下锅筒向上流入上锅筒;低温区管束中的水

或汽水混合物的密度大,水由上锅筒向下流入下锅筒。结果就形成了低温区管束为下降管,高温区管束为上升管,使水循环流动。

#### **5.1.4 锅炉水处理的必要性**

天然水中含有溶解盐类、悬浮物、胶体以及溶解气体等各种杂质,而在锅炉运行中,锅水处于较高的温度与压力条件下,随着水蒸汽的蒸发,锅水不断浓缩,如果不对锅炉用水加以处理,必然会引起锅炉发生腐蚀、结垢、汽水共腾等故障,不仅导致锅炉使用寿命缩短,甚至发生爆炸,威胁锅炉的正常安全运行,而且降低传热效果,增加燃料消耗,导致运行效率下降。

为了防止因水质引起的故障,确保锅炉的安全运行,提高锅炉运行效率,需要采取各种方法对锅炉用水加以处理。锅炉水处理分为锅内加药处理和锅外化学处理。锅内加药处理是根据锅水的水质要求,向锅水中投加防垢剂、除氧剂和消泡剂等化学药剂,以保证锅水的各项指标符合标准。对于没有设置锅外水处理设备的低压小型锅炉,定期进行锅内加药处理尤其重要。锅外化学处理是在水进入锅炉之前用离子交换、除氧等方法除去水中杂质。对于中、高压锅炉,则必须采取离子交换等锅外化学处理方法。

因此,不管是从保证锅炉正常安全运行角度,还是从提高锅炉运行效率与节约能源方面考虑,对锅炉用水进行处理都是十分必要的。

#### **5.1.5 锅炉水水质标准**

锅炉操作压力不同,对水质的要求也有所不同。低压锅炉水质标准在第一章已作过介绍,这里主要介绍与中、高压锅炉有关的水质标准。

(1) 中、高压锅炉给水的硬度、溶解氧、铁、铜、钠和二氧化硅的含量应符合表 5-1 的规定。

表 5-1 给水的硬度、溶解氧、铁、铜、钠和二氧化硅的含量

炉型	锅炉压力 MPa	硬度 <sup>①</sup> $\mu\text{mol/L}$	溶解氧 $\mu\text{g/L}$	铁 $\mu\text{g/L}$	铜 $\mu\text{g/L}$	钠 $\mu\text{g/L}$	二氧化硅 $\mu\text{g/L}$
汽包炉	3.8~5.8	$\leq 3.0$	$\leq 15$	$\leq 50$	$\leq 10$	—	应保证蒸汽 二氧化硅符 合标准
	5.9~12.6	$\leq 2.0$	$\leq 7$	$\leq 30$	$\leq 5$	—	
	12.7~15.6	$\leq 2.0$	$\leq 7$	$\leq 20$	$\leq 5$	—	
	15.7~18.3	$\approx 0$	$\leq 7$	$\leq 20$	$\leq 5$	—	
直流炉	5.9~18.3	$\approx 0$	$\leq 7$	$\leq 10$	$\leq 5$ <sup>②</sup>	$\leq 10$	$\leq 20$ <sup>③</sup>

注：①硬度  $\mu\text{mol/L}$  的基本单元  $M(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+} + \frac{1}{2}\text{Mg}^{2+})$ ，有凝结水处理的机组，给水

硬度应  $\approx 0\mu\text{mol/L}$ 。

② 争取  $\leq 3\mu\text{g/L}$ 。

③ 争取  $\leq 3\mu\text{g/L}$ 。

(2) 中、高压锅炉给水的 pH 值、联氨和油的含量，一般应符合表 5-2 的规定。

表 5-2 给水的 pH 值、联氨和油的含量

炉型	锅炉压力, MPa	pH, (25℃)	联氨, $\mu\text{g/L}$	油, mg/L
汽包炉	3.8~5.8	8.5~9.2	—	<1.0
	5.9~12.6	8.8~9.3	10~50	$\leq 0.3$
	12.7~15.6	或	或	
	15.7~18.3	9.0~9.5	10~30	
直流炉	5.9~18.3	(加热器为钢管) (挥发性处理)		

注：① 压力在 3.8~5.8MPa 的机组，加热管为钢管，其给水 pH 值可控制在 8.5~9.5。

② 用石灰-钠离子交换水为补给水的锅炉，应改为控制汽轮机凝结水的 pH 值，最大不超过 9.0。

③ 对大于 12.7MPa 的锅炉，其给水的总碳酸盐（以二氧化碳计算）一般应  $\leq 1\text{mg/L}$ 。

(3) 中、高压锅炉补给水的质量，以不影响锅炉给水质量为标准，一般可按表 5-3 控制。

表 5-3 锅炉补给水的水质标准

种 类	硬 度 $\mu\text{mol/L}$	二氧化硅 $\mu\text{g/L}$	电导率, (25℃) $\mu\text{S/cm}$	碱度 <sup>①</sup> $\text{mmol/L}$
一级化学除盐系统出水	$\approx 0$	$\leq 100$	$\leq 10^{20}$	—
一级化学除盐—混床系统出水	$\approx 0$	$\leq 20$	$\leq 0.3$	—
石灰、钠离子交换系统出水	$\leq 5.0$	—	—	0.8~1.2
氢—钠离子交换系统出水	$\leq 5.0$	—	—	0.3~0.5
二级钠离子交换系统出水	$\leq 5.0$	—	—	—

注:① 碱度  $\mu\text{mol/L}$  的基本单位为  $\text{M}(\text{H}^+)$ 。

② 对于用一级化学除盐系统出水直接作为压力在 5.9Mpa 及以上锅炉的补给水时,其出水电导率应控制在  $\leq 5\mu\text{S/cm}$ 。

## 5.2 锅炉水的腐蚀及其控制

腐蚀是造成锅炉发生事故,影响安全生产,降低使用寿命而过早报废的严重问题之一。有关水溶液腐蚀一般类型及其腐蚀机理在第 4 章已作过详细论述,本节仅就锅炉水侧腐蚀的特殊情况介绍锅炉水的腐蚀及腐蚀控制的方法。

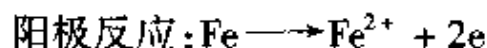
### 5.2.1 锅炉水的腐蚀

锅炉设备的型式、参数、材质、工作条件以及介质条件等不同,锅炉金属产生的腐蚀类型及其程度会有很大差别。由于锅炉运行条件较苛刻,锅炉金属接触的介质是高温的水与蒸汽,与常温相比,其腐蚀反应具有如下特点:① 腐蚀反应速度较快;② 腐蚀过程及其产物较复杂;③ 过热的水或蒸汽能够直接与金属发生化学反应;④ 锅水 pH 值较高,金属表面能够迅速生成稳定的保护膜。

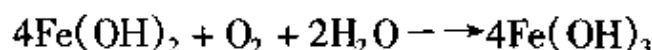
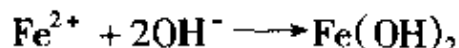
锅炉水常见的腐蚀类型主要有溶解氧腐蚀、二氧化碳腐蚀、沉积物下腐蚀、水蒸气腐蚀与应力腐蚀等,下面分别加以介绍。

### 5.2.1.1 溶解氧腐蚀

(1)溶解氧腐蚀原理。溶解氧腐蚀是水溶液腐蚀的最常见类型之一。在锅炉设备中,金属表面覆盖有一层氧化铁保护膜,由于水质恶化和热应力等原因而局部被破坏,这样露出的铁表面、水、保护膜表面之间形成局部腐蚀电池。在溶解氧的作用下,铁在中性或碱性的锅炉水中发生的腐蚀反应如下:



阳极溶解产生的  $\text{Fe}^{2+}$  与阴极反应产生的  $\text{OH}^-$  反应生成氢氧化亚铁,在溶解氧的作用下进一步氧化生成氢氧化铁,进而生成  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  等次生产物,反应如下:



这些腐蚀反应生成的铁的氧化物和氢氧化物较疏松,不具有保护性,一旦在金属表面某些点发生腐蚀,就会继续下去。由于腐蚀产物阻止了氧的扩散,在腐蚀产物下面形成了缺氧的阳极区,外部便成了富氧的阴极区,从而构成了氧浓差电池继续腐蚀。进一步腐蚀的结果,阳极区越来越深,成为坑;阴极区腐蚀产物越积越厚,形成锈瘤。溶解氧腐蚀原理如图 5-2 所示。

另外,锅炉水中的氯离子和硫酸根等侵蚀性离子,会破坏锅炉金属表面的保护膜,从而加快溶解氧腐蚀。因此,当这些离子浓度较高时,必须严格进行除氧处理。

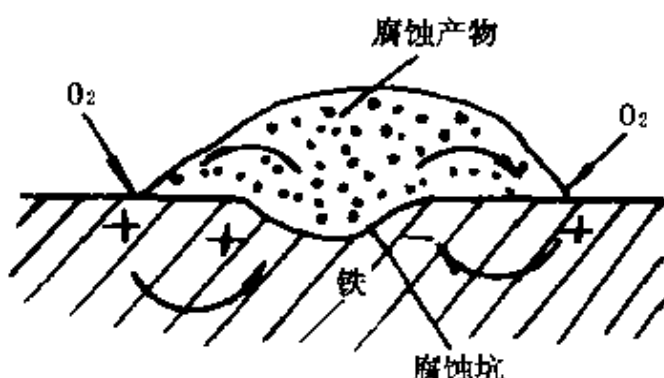


图 5-2 溶解氧腐蚀原理示意图

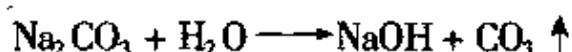
(2) 锅炉水中溶解氧的腐蚀部位及来源。锅炉中最容易发生溶解氧腐蚀的部位是给水管道和省煤器的入口端。给水从给水管道进入省煤器,水温逐渐升高,为溶解氧腐蚀提供了有利条件。而且,省煤器的表面积很大,水中的溶解氧往往在入口端很快就消耗尽。只有当溶解氧含量较高时,才会引起省煤器中、后部以及锅炉本体的腐蚀。

在低压锅炉中,没有除氧设备或除氧设备在运行不良的情况下,给水中含氧量往往很高,甚至处于饱和状态,造成溶解氧进入锅内,引起锅筒水侧及下降管的溶解氧腐蚀,还会被蒸汽带走,造成蒸汽和凝结水管道的溶解氧腐蚀。因此,整个系统溶解氧的腐蚀都相当严重。

在中、高压以上的锅炉中,给水通常由凝结水(疏水)、补给水和生产用汽返回凝结水组成,其中往往含有一定数量的溶解氧:凝汽器的汽侧在负压下运行,难免会有空气漏入;疏水系统和生产用汽返回凝结水系统中,疏水箱是通大气的,而且疏水管道无水时充满空气,因此,疏水系统和生产用汽返回凝结水中含有大量的溶解氧;当补给水进入凝汽器时,虽然大部分氧被抽气器抽走,但仍有少部分氧气留在凝结水中。在中、高压锅炉运行中,由于除氧设备有效工作,锅炉本体一般不发生溶解氧腐蚀。

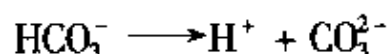
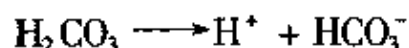
#### 5.2.1.2 二氧化碳腐蚀

锅炉水汽系统中的  $\text{CO}_2$ ,主要来自给水中的碱度成分,如  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{NaHCO}_3$  等,进入锅炉后发生热分解放出  $\text{CO}_2$ 。分解反应如下:

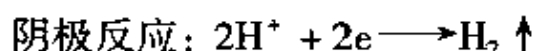
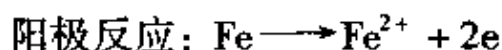


生成的二氧化碳随蒸汽进入凝结水系统中,当蒸汽冷凝时,溶解在凝结水中生成碳酸  $\text{H}_2\text{CO}_3$  并发生电离作用,反应如下:



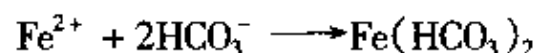


铁在二氧化碳作用下发生的腐蚀实际上是碳酸电离生成的  $\text{H}^+$  的去极化作用引起的,其腐蚀反应如下:



虽然碳酸只是一种弱酸,但是在几乎不含任何溶解盐类的凝结水中,由于缓冲作用小,会显著降低其 pH 值。每升纯水中  $\text{CO}_2$  含量为 1mg 时,就可使水的 pH 值由 7.0 下降至 5.5 左右。随着腐蚀的进行,消耗掉的  $\text{H}^+$  不断地被碳酸的继续电离所补充,直到碳酸全部消耗完毕为止。二氧化碳含量对 pH 值影响如图 5-3 所示。

在腐蚀反应中,阳极溶解产生的  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{HCO}_3^-$  发生如下反应:



二氧化碳对钢铁的腐蚀产物是可溶性的金属碳酸氢盐,不易形成保护膜,因此,其腐蚀特征表现为均匀腐蚀,使金属均匀地减薄。最容易发生二氧化碳腐蚀的部位是凝汽器至除氧器之间的一段凝结水系统,它会造成大量铁的腐蚀产物带入锅内,引起锅内结垢和腐蚀等许多严重后果。

在低压锅炉中,一般不会发生二氧化碳腐蚀,这是因为

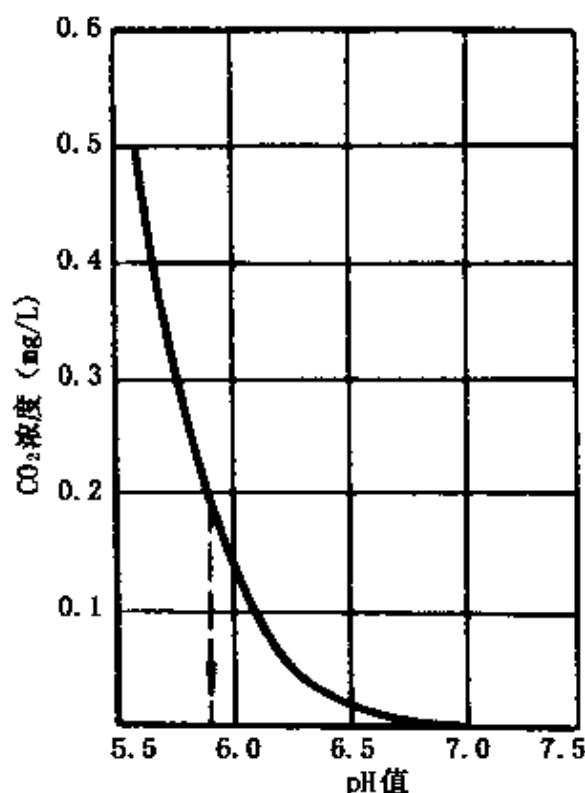


图 5-3 二氧化碳浓度和 pH 值的关系



低压锅炉的水处理是软化和锅内加药处理,给水和锅水中都有足够的碱度,有很强的缓冲能力;而在中、高压锅炉中,一般采用蒸馏水或除盐水作为锅炉补给水,水中残留碱度很小,缓冲能力很低,就有可能发生二氧化碳腐蚀。

当溶解氧和二氧化碳共同存在时,会进一步加速金属的腐蚀,其结果如图 5-4 所示。这种情况下,氧的电极电位高,容易成为阴极,侵蚀性强;二氧化碳使水呈现酸性,破坏保护膜。其腐蚀特征是金属表面没有腐蚀产物,呈溃疡状腐蚀坑,腐蚀速度很快。发生这种腐蚀的部位通常是给水泵、凝汽器、抽气器及低压加热器铜管的汽侧进水端等。

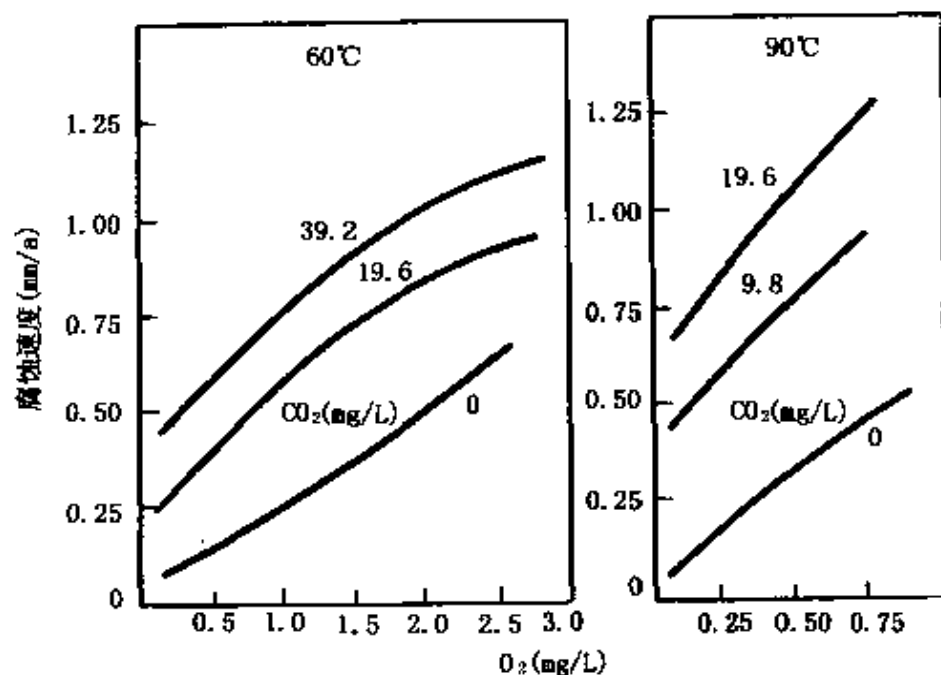


图 5-4 二氧化碳和溶解氧共同存在时的腐蚀速度

### 5.2.1.3 沉积物下腐蚀

当锅炉金属表面附着有水垢、水渣或腐蚀产物等沉积物时,在其下面会发生严重的腐蚀,称为沉积物下腐蚀。在正常运行情况下,锅水的 pH 值控制在 9~11 左右,这时金属表面形成一层致密的  $Fe_3O_4$  保护膜,不会发生腐蚀。若金属表面有沉积物时,由于沉

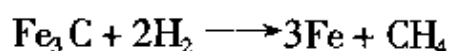
积物传热性很差,使沉积物下锅水高度浓缩,而且沉积物下浓缩锅水受到阻碍,不易与管内其他锅水相混合,从而使浓缩锅水中的各种杂质浓度变得很高,具有很强的侵蚀性,使锅炉金属受到严重腐蚀。

沉积物下浓缩锅水中所含杂质的不同,一般会发生如下两种类型的金属腐蚀。

(1) 脆性腐蚀。当锅水中含有  $\text{MgCl}_2$  和  $\text{CaCl}_2$  时,沉积物下浓缩锅水中发生如下反应:



反应生成的强酸引起氢去极化腐蚀,由于受到沉积物的阻碍,腐蚀反应生成的  $\text{H}_2$  不易扩散出来,在沉积物下大量积累并有一部分渗入到金属内部,使碳钢发生脱碳:

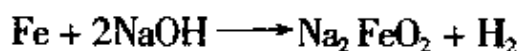


在脱碳的部位,金属的金相组织受到破坏,且反应产物  $\text{CH}_4$  会在金属内部产生压力,使金属产生细小裂纹,金属性能变脆。因此,这种在低 pH 值下发生的沉积物下腐蚀,称为脆性腐蚀。

(2) 延性腐蚀。当锅水碱度较高时,碱度分解生成的  $\text{NaOH}$  在沉积物下产生浓缩,使金属表面的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  保护膜溶解:



而且,铁可与  $\text{NaOH}$  直接发生反应:

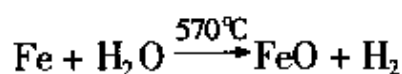
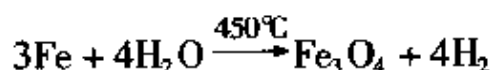


这种在高 pH 值下发生的腐蚀,腐蚀坑下金属的金相组织和机械性能没有变化,金属仍保留原来的延展性,故称为延性腐蚀。

#### 5.2.1.4 水蒸气腐蚀

水蒸气腐蚀是指高度过热的水蒸气与钢铁发生化学反应而引起的一种化学腐蚀。水蒸气温度达到  $450^\circ\text{C}$  时,就会与碳钢发生反应生成  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。若温度超过  $570^\circ\text{C}$  时,反应生成物变为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,反

应如下:



这两种反应都是化学反应,引起的腐蚀都是化学腐蚀,腐蚀产物呈鳞片状,其特征为均匀腐蚀,使管壁均匀地减薄。

锅炉的过热蒸汽温度一般在  $450^\circ\text{C} \sim 570^\circ\text{C}$  范围内,金属表面覆盖着一层  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  保护膜,不会发生水蒸气腐蚀。但是,当过热器中蒸汽温度高于  $570^\circ\text{C}$  时,或者在锅炉内水平管段或倾斜度较小的管段,由于水循环不畅通产生汽塞或汽水分层,致使与蒸汽接触的管壁局部过热,蒸汽温度超过  $570^\circ\text{C}$  而发生水蒸气腐蚀。水蒸气腐蚀时,钢铁的氧化速度较快,管内金属表面氧化层增厚与基体金属之间产生膨胀差异,氧化层不断从金属表面脱落下来。水蒸气腐蚀主要发生在二级过热器管、主蒸汽管和再热器的高温部位。

#### 5.2.1.5 应力腐蚀

锅炉的应力腐蚀是指金属在应力和腐蚀介质共同作用下产生的一种腐蚀破坏形式,通常包括应力腐蚀开裂、腐蚀疲劳和苛性脆化等。

(1) 应力腐蚀开裂。应力腐蚀开裂是指金属材料在残余应力和腐蚀介质共同作用下产生的一种脆性断裂破坏。锅炉中的残余应力有的是在制造、安装与检修过程中产生的,有的是在运行过程中由于温度、压力不断变化产生的。在水压试验或化学清洗时,腐蚀性介质如氯化物、硫化物和氢氧化物等水溶液残留在过热器或再热器内,锅炉启动时得到高度浓缩,于是在这些腐蚀性介质和残余应力的共同作用下,导致奥氏体钢产生腐蚀裂纹。

这种腐蚀一般发生在高参数锅炉的过热器和再热器等奥氏体钢部件上,腐蚀受到锅水温度、杂质成分和浓度以及 pH 值等显著影响,如温度越高越容易产生应力腐蚀开裂,水中的氯离子和氢氧

根都会促进腐蚀的进展。

(2) 腐蚀疲劳。腐蚀疲劳是指金属材料在交变应力和腐蚀介质的共同作用下产生的一种腐蚀破坏形式。腐蚀疲劳的裂纹有晶间的、穿晶的及混合型的,一般发生在锅炉中金属局部受到冷热交变作用的部位,如锅筒与给水管道的接合处、排污管与下联箱的接合处等,当管内有水流过时,由于水温低于锅炉水的沸点,接合处受到冷却,水流停止时,接合处又被锅炉水加热;金属表面时干时湿,管道中汽水混合物的流速时快时慢等。这些情况都会使金属产生交变应力,表面上的保护膜被交变应力所破坏,在腐蚀介质作用下,产生电化学的不均匀性,从而造成腐蚀疲劳破坏。

(3) 苛性脆化。苛性脆化是指金属材料在残余应力和浓碱的共同作用下产生的一种腐蚀破坏形式。苛性脆化是一种特殊的电化学腐蚀。在高应力作用下,晶粒内部与晶粒边界之间产生电位差,构成了腐蚀微电池。此时,晶粒边界电位较低,成为阳极区,在浓碱作用下,金属原子沿晶粒边界发生溶解,腐蚀沿着晶粒间发展。

金属发生苛性脆化必须同时具备 3 个条件:① 金属中存在接近材料屈服点的拉伸应力;② 锅水中含有一定浓度的游离氢氧化钠;③ 锅炉结构上具有使锅水局部高度浓缩的条件。

苛性脆化一般发生在锅炉汽包的铆钉口和胀管口处。发生苛性脆化初期,不会出现腐蚀坑,金属也不会减薄,不容易发现。而一旦察觉到裂纹,金属已经受到严重损伤。因此,这种腐蚀危险性很大,轻者锅炉停用报废,重者发生爆炸,造成严重事故。

### 5.2.2 锅炉水的腐蚀控制

金属的腐蚀控制方法很多,如正确选材、合理设计、镀层、涂层、缓蚀剂以及电化学保护等,本节主要从锅炉水处理的角度介绍锅炉水的腐蚀控制方法,包括除氧、调节给水 pH 值、控制锅水碱度、中性高纯水处理和螯合物处理等,下面分别加以阐述。

### 5.2.2.1 除氧

为防止或减轻锅炉运行中的溶解氧腐蚀,首先必须对锅炉的给水进行除氧处理。目前一般采用的除氧方法分为热力除氧和化学除氧两种方法。对于中、高压以上的大型锅炉,大都以热力除氧为主。在低压锅炉中,有时只采用化学除氧或其他除氧方法。下面介绍这些除氧方法。

1) 热力除氧。热力除氧是将水加热至沸点,氧的溶解度减小而解吸出来,再把水面上产生的氧气排除,使之充满蒸汽,这样使水中的氧气不断逸出,而保证给水的含氧量符合给水质量标准的要求。

(1) 热力除氧的特点。热力除氧的优点:不仅能除氧,而且还能除去水中的二氧化碳、氨和硫化氢等气体;不增加除氧水的含盐量,也不增加其他气体的溶解量,与其他除氧方法相比稳定可靠,而且比较容易控制。

热力除氧的缺点:蒸汽耗量较大,由于给水温度提高了,影响了烟气余热的利用,负荷变动时不易调整。

(2) 热力除氧的设备。热力除氧的设备称为热力除氧器,其结构主要由除氧头和贮水箱两部分组成,如图 5-5 所示。热力除氧器按加热水的方式不同可分为混合式除氧器和过热式除氧器。混合式除氧器是水在除氧器中与蒸汽直接接触,使水加热到除氧器运行压力下的沸点;过热式除氧器是先将水加热到水温超过除氧器运行压力下的沸点,然后将过热的水送入除氧器,这时由于减压作用使一部分水自行汽化,水中气体与此同时解吸出来,其余的水仍处于沸腾状态下。目前,在锅炉给水除氧中通常采用混合式除氧器。

热力除氧器按运行时工作压力的不同,又分为真空式、大气式和高压式。真空式除氧器的工作压力为  $0.013\text{MPa}$ ;大气式除氧器的工作压力为  $0.118\text{MPa}$ ;高压式除氧器的工作压力为  $0.59\text{MPa}$ 。

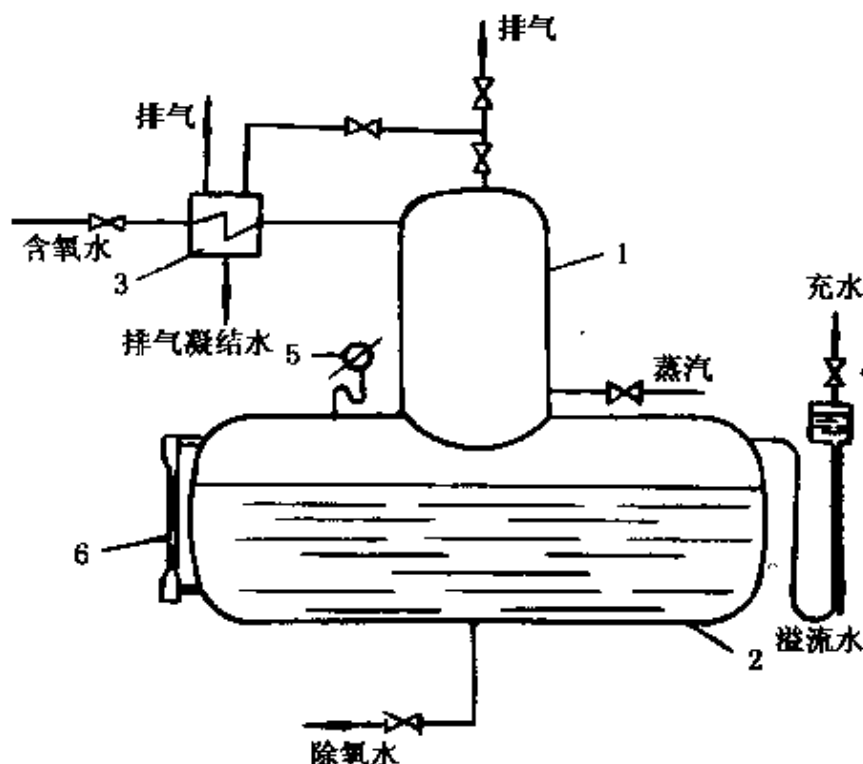


图 5-5 热力除氧器系统示意图

1-除氧头；2-贮水箱；3-排气冷却器；4-安全水封；5-压力表；6-水位表

热力除氧器按结构组成不同又可分为淋水盘式、喷雾式、填料式和旋膜式四种。通常把两种型式相结合可以达到良好的除氧效果，如喷雾填料式和喷雾旋膜式等。

2) 真空除氧。真空除氧也是利用水在沸腾状态时气体的溶解度接近于零的原理，除去水中的溶解气体。水的沸点与压力有关，在常温下可利用抽真空的方法使水沸腾，让水中的溶解气体解吸出来。当水温越低时，压力越低（即真空度越高），水中残留气体的含量就越少。目前，在锅炉给水中，真空除氧分为两种方式：一种是利用凝汽器真空除氧，另一种是以专用的真空除氧器除氧。

(1) 凝汽器真空除氧。由于凝汽器在真空状态下运行，而凝结水的温度一般处于相应于凝汽器压力的沸点，因此它本身相当于一个真空除氧器。凝汽器真空除氧装置如图 5-6 所示，除氧时，凝结水流入淋水盘，通过淋水盘上的小孔分成小股细流，水流下落碰到角铁溅成小水滴，使表面积增大，促进除氧，不凝性气体

从空气抽出口由抽气器抽走。

(2) 真空除氧器。真空除氧器主要由真空除氧头和除氧水箱两部分组成,真空除氧头的结构一般为喷雾填料式。真空除氧器系统示意图如图5-7所示。除氧时,

先将给水加热到与除氧头内相应压力下的饱和温度以上  $3^{\circ}\text{C} \sim 5^{\circ}\text{C}$ , 然后送入真空除氧器中。由于给水有一定过热度, 故一部分汽化, 其余的处于沸腾状态。这样, 水中的溶解气体便解吸出来, 同蒸汽一起被喷射器抽出。

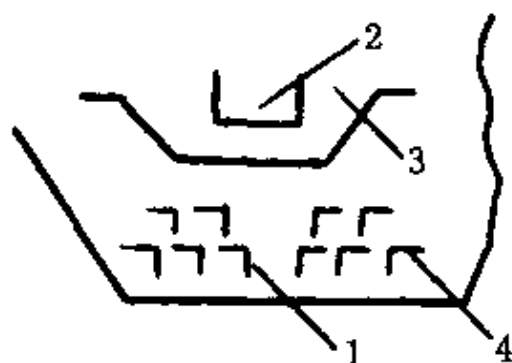


图 5-6 凝汽器真空除氧装置示意图

1-集水箱;2-凝结水入口;3-淋水盘;4-角铁

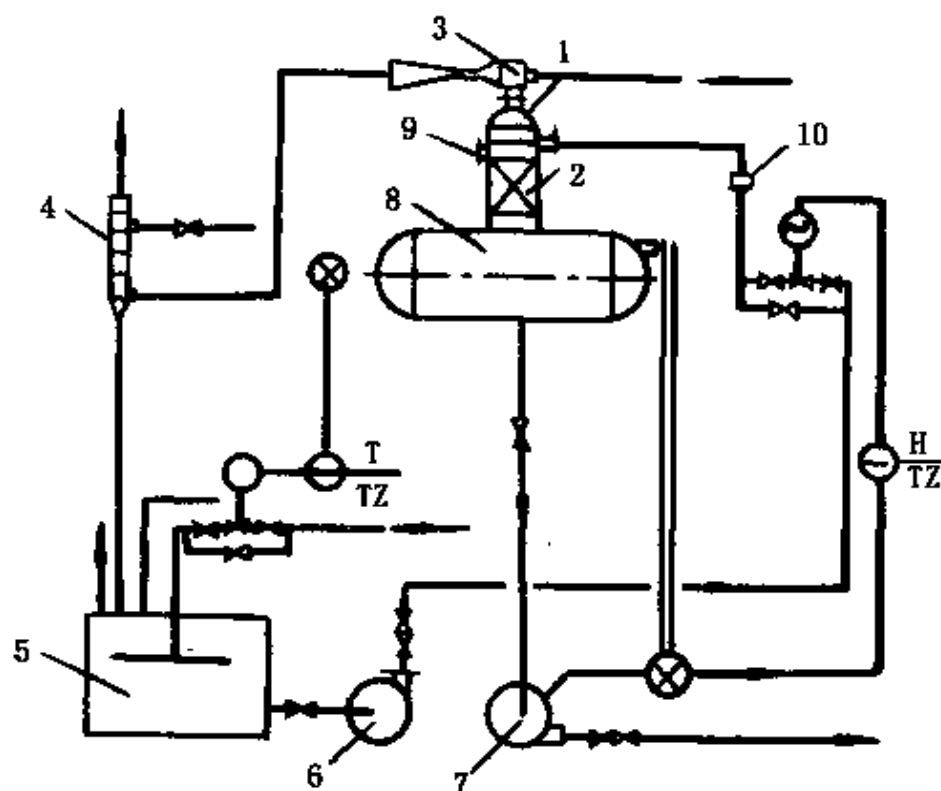
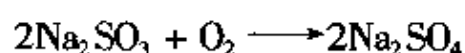


图 5-7 真空除氧器及其热力系统

1-进水喷嘴;2-填料层;3-蒸汽喷射器;4-热交换器;5-中间水箱;  
6-除氧水泵;7-给水泵;8-除氧水箱;9-真空除氧头;10-过滤器

3) 化学除氧。化学除氧是向含有溶解氧的水中投加某种还原性药剂,使之与氧气发生化学反应,以达到除氧的目的。化学除氧剂应具备以下条件:①对氧具有强的还原作用;②除氧剂及其反应产物不引起锅炉和凝结水系统的腐蚀。锅炉水常用的除氧剂有亚硫酸钠和联氨类物质等,下面主要介绍这两种化学除氧剂的特点,并简述新型化学除氧剂的一些情况。

(1) 亚硫酸钠除氧。亚硫酸钠是一种白色粉末状晶体,易溶于水,与水中的溶解氧起化学反应生成无害的硫酸钠。反应如下:



温度和 pH 值对亚硫酸钠除氧效果有较大影响。在较低温度下,当  $\text{pH} < 4$  或  $\text{pH} > 9$  时,亚硫酸钠除氧反应缓慢,除氧效果不理想。在  $50^\circ\text{C}$  以上,除氧效果与 pH 关系不大,反应较快。其除氧效果和温度、pH 值的关系如图 5-8 所示。

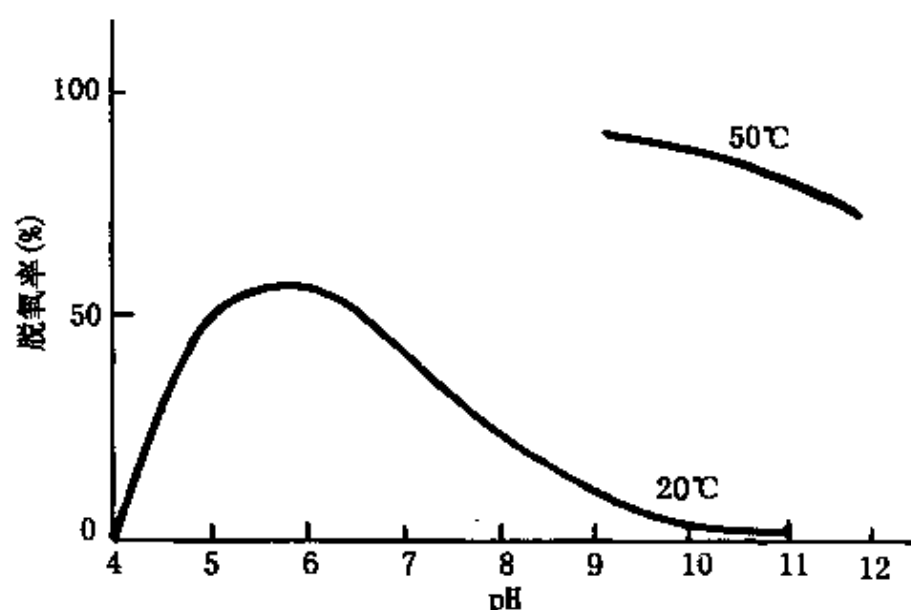


图 5-8 温度与 pH 值对亚硫酸钠除氧效果的影响

常温下,亚硫酸钠除氧速度较慢,加入  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  等催化剂可使反应加快,催化剂对除氧反应速度的影响如图 5-9 所示。



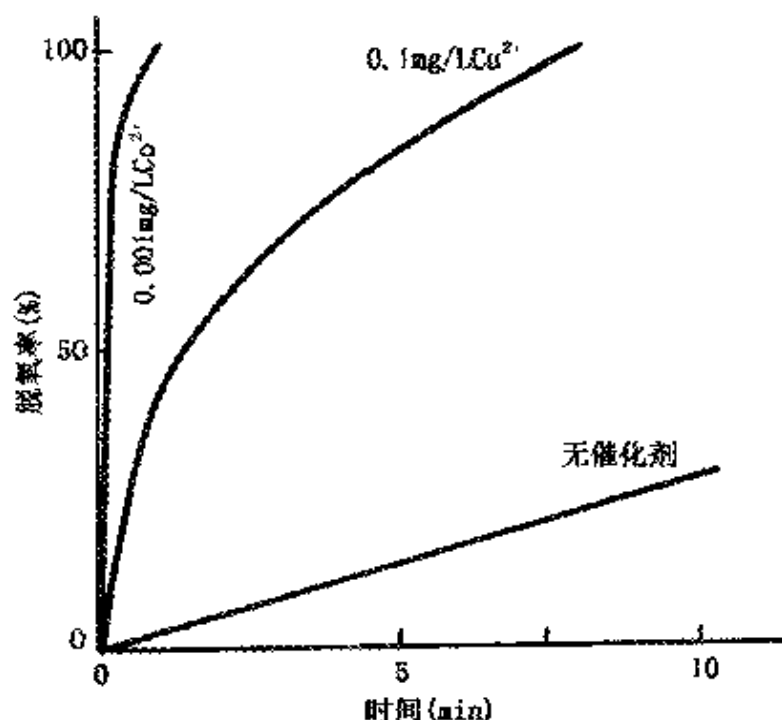
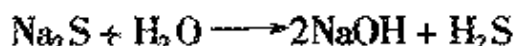
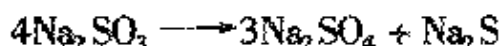
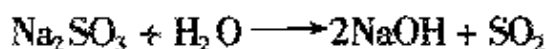


图 5-9 催化剂对亚硫酸钠除氧反应的影响

在亚硫酸钠除氧反应中,还原 1mg/L 氧需消耗 7.9mg/L 亚硫酸钠,可生成 8.9mg/L 硫酸钠,因此增加了锅炉水中溶解固体的含量。而且,为保证除氧效果,需维持一定的亚硫酸钠过剩量,一般在给水中保持过剩  $\text{SO}_3^{2-}$  2~4mg/L,锅水中保持 10~40mg/L。

亚硫酸钠除氧只能适用于中、低压锅炉,不能用于高压锅炉,因为在锅内高温下会发生如下分解反应:



亚硫酸钠热分解受到温度和停留时间等因素的影响,如图 5-10 所示。在 285℃ 以上,分解速度加快,温度越高分解越快。分解生成的硫化钠、硫化氢和二氧化硫等,对锅炉本体、蒸汽管道和凝结水系统造成严重腐蚀。因此,在压力超过 6MPa 以上的锅炉中,不使用亚硫酸钠除氧。

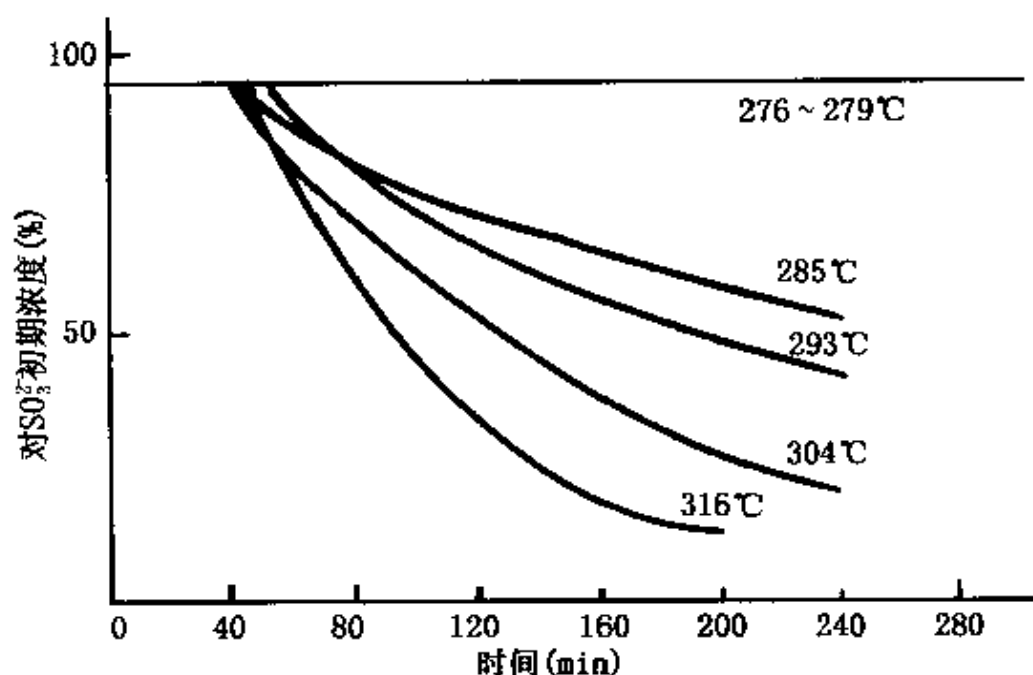
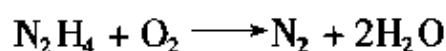


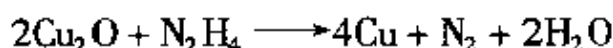
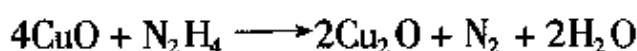
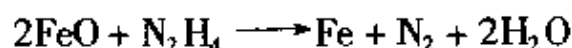
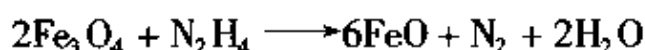
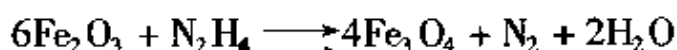
图 5-10 亚硫酸钠热分解曲线

与亚硫酸钠类似的除氧剂还有亚硫酸氢钠( $\text{NaHSO}_3$ )和焦亚硫酸钠( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ),在锅水中碱度的作用下转化为亚硫酸钠,起到与亚硫酸钠相同的除氧作用。

(2) 联氨除氧。联氨又称胼,常温下是一种无色液体,吸水性很强,与水结合生成稳定的水合肼。联氨与氧发生如下反应:



反应产物  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  对锅炉系统没有任何影响。在高温 ( $>200^\circ\text{C}$ ) 水中,  $\text{N}_2\text{H}_4$  还可把  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$  等腐蚀产物还原为低价氧化物乃至金属单质,因此,对防止锅炉内产生的铁垢和铜垢有一定的作用。 $\text{N}_2\text{H}_4$  对铁和铜的氧化物的还原反应如下:



常温下,联氨与溶解氧的反应速度很慢,当温度升高时,反应速度急剧增加,如图 5-11 所示。因此,如果在除氧器出口处加入联氨,此处水温在 150℃以上,联氨同溶解氧的反应速度仅数分钟。

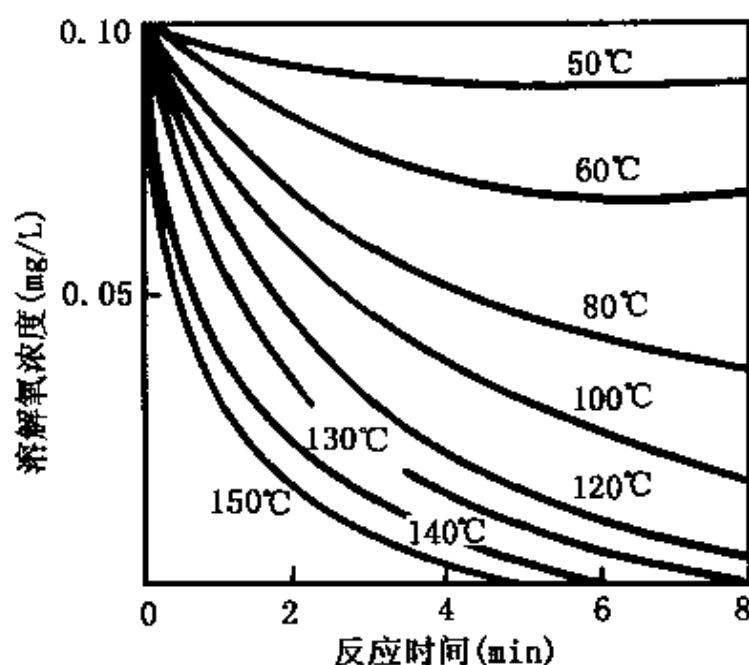


图 5-11 水温对联氨和溶解氧反应速度的影响

联氨只有在 pH 值为碱性的条件下,才有较强的除氧作用,如图 5-12 所示。当 pH 值在 9~11 之间时,反应速度最快。因此,当使用除盐水为补给水时,在给水管加联氨前必须先加氨处理,使给水的 pH 值提高到 8.5 以上。

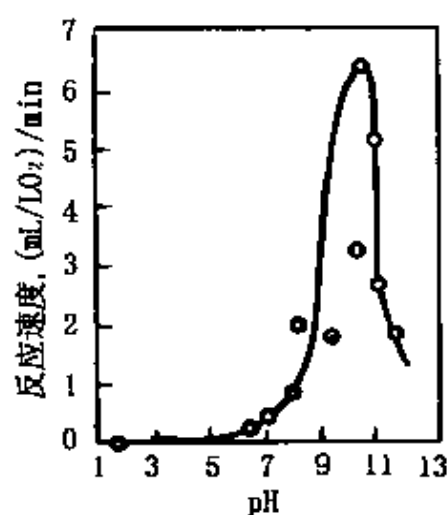


图 5-12 pH 值对联氨和溶解氧反应速度的影响

与亚硫酸钠除氧一样,也可以加入催化剂提高联氨除氧反应的速度。铜、锰、铁等金属盐类可作为催化剂,其中锰盐的效果最好。例如: 20℃

下,反应时间为 5min 时,单纯用联氨除氧效率仅为 11%,若加入 1g 锰就可将除氧效率提高至 72.5%。为避免加入的金属盐类作

催化剂加剧锅炉结垢,目前常采用醌化合物、芳胺和醌化合物的混合物、1-苯基-3-吡唑烷酮、对胺基苯酚等类物质作为有机催化剂,其除氧反应比无机催化剂快,除氧效果更好。催化剂对联氨除氧反应的影响如图 5-13 所示。

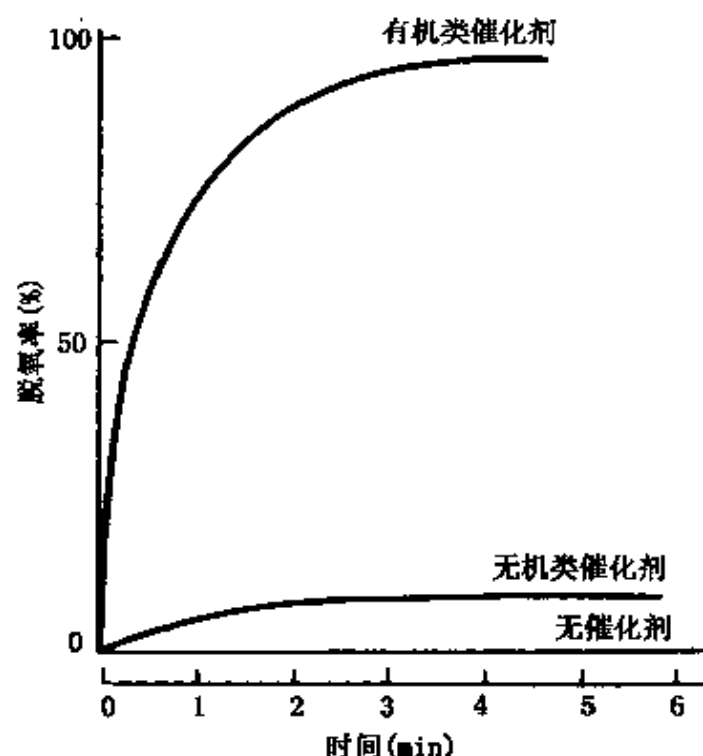
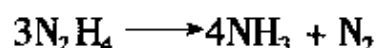


图 5-13 催化剂对联氨除氧反应的影响

联氨在 220℃ 以上发生热分解,热分解曲线如图 5-14 所示。联氨热分解产生氨气,因此当蒸汽、凝结水系统中使用铜材时,应避免投加过量。热分解反应如下:



联氨常用于中、高压以上锅炉给水除氧处理,一般作为热力除氧的辅助除氧剂,而低压锅炉中则很少采用联氨除氧。联氨除氧的优点是不会增加锅水中的溶解固体含量,同时又可防止铁垢和铜垢的生成。缺点是在低温时除氧反应速度慢,而且对人体可能

有致癌作用。

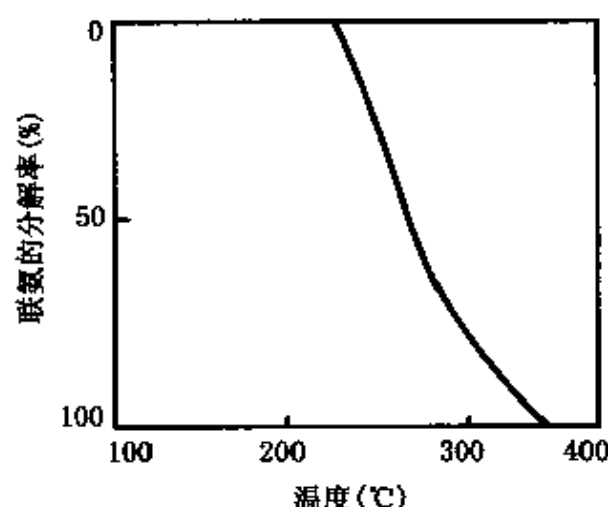


图 5-14 联氨热分解曲线

联氨类除氧剂还包括硫酸联氨、磷酸联氨等物质，与联氨相比，具有降低锅水 pH 值和增加锅水溶解固体等缺点，所以一般不采用。

(3) 新型化学除氧剂。由于联氨等除氧剂存在一定的缺点，近年来，国内外相继开发了甲基乙基酮肟、碳酰肼、胺基乙醇胺和异抗坏血酸等一系列新型化学除氧剂，它们的性能均优于联氨。例如，碳酰肼与氧的反应比联氨快；甲基乙基酮肟除氧性能与联氨相似，但毒性小，且不被怀疑是致癌物质；胺基醇胺热稳定性高，除氧能力强，反应速度也很快；异抗坏血酸无毒性，且除氧速度比联氨快。这些新型化学除氧剂正在不断研究发展中。

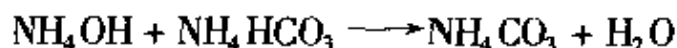
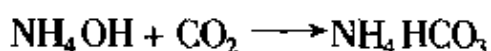
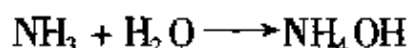
#### 5.2.2.2 调节给水 pH 值

为防止锅炉给水对金属材料的腐蚀，通常要进行给水的 pH 值调节。锅炉给水 pH 值调节一般采用氨或有机胺中和水中的二氧化碳，并使氨或有机胺过量，以提高给水的 pH 值，以符合有关水质标准的要求。

##### 1) 氨处理

为提高给水的 pH 值，常用的方法是往给水中加氨水，以中和

给水中的  $\text{CO}_2$ , 从而提高给水的 pH 值, 其反应如下:



一般进行氨处理时, 把给水的 pH 值调节至 8.8 以上, 这时水中的  $\text{CO}_2$  已转变为  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  和  $\text{NH}_4\text{CO}_3$ 。这些反应产物在锅内又分解为  $\text{CO}_2$  和  $\text{NH}_3$ , 随蒸汽一起流入过热器和汽轮机后进入凝汽器, 其中一部分被抽气器抽走, 其余与排汽一起又溶入凝结水中。

在汽水两相共存时, 某物质在汽相中的浓度与水相中的浓度比值, 称为分配系数。此值的大小与物质的本性和水汽温度有关。在相同温度下,  $\text{CO}_2$  的分配系数比  $\text{NH}_3$  的分配系数大得多, 即在汽相中  $\text{CO}_2$  的浓度较高, 这样当蒸汽冷凝成凝结水时, 水相中  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$  的比值比汽相中大, 而当水蒸发成蒸汽时, 汽相中  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$  的比值比水相中小。因此, 在给水进行氨处理时, 热力系统中有些部位可能出现氨量过剩, 有些部位可能出现氨量不足, 从而影响氨处理效果。而且, 当加氨量控制不当时, 在溶解氧存在的情况下, 可能引起热力系统中铜合金部件的腐蚀, 因为这时  $\text{NH}_3$  与  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  形成可溶性的铜氨络离子和锌氨络离子。

## 2) 胺处理

为了避免  $\text{NH}_3$  对铜锌合金的腐蚀, 可以用有机胺代替氨进行处理。用于锅炉给水处理的胺按作用方式的不同, 分为中和胺和成膜胺两类。

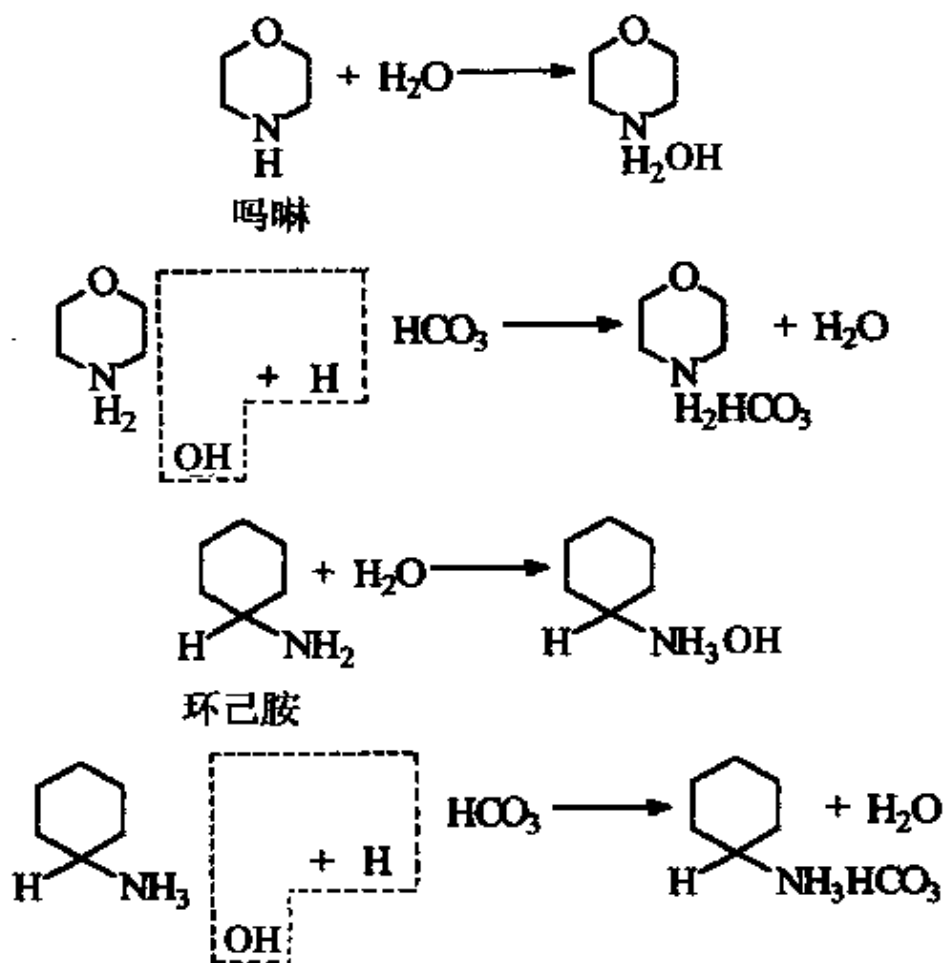
(1) 中和胺。中和胺的作用与氨相似, 能够中和给水中的酸性物质, 但不会与  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  形成络离子, 从而不会导致铜合金的腐蚀。常用的中和胺有: 吗啉、环己胺、二氨基-2-甲基-1-丙醇、二乙基氨基乙醇等, 它们的主要性能如表 5-4 所示。

表 5-4 某些中和胺的主要性能

名 称	分配系数	中和能力*	解离常数	热稳定性
氨	10	14	$18 \times 10^{-6}$	热稳定
吗啉	0.48	84	$2.44 \times 10^{-6}$	340℃开始分解, 1 200℃以下分解很慢
环己胺	2.6	64	$158 \times 10^{-6}$	330℃开始分解, 1 200℃以下分解很慢
二氨基-2-甲基-1-丙醇	0.31	59	$45 \times 10^{-6}$	360℃开始分解
二乙基氨基乙醇	1.45	71	$52 \times 10^{-6}$	425℃开始迅速分解

注\* :在室温下将含 32mg/L CO<sub>2</sub> 水的 pH 值调节至 7.5 所需药剂量,mg/L。

吗啉(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>ONH)和环己胺(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NH<sub>2</sub>)的中和反应如下:



从表 5-4 可见,中和胺的种类不同,中和二氧化碳的需要量和向凝结水中的转移量也不同。其中,氨的中和能力最强,中和一定含量的二氧化碳所需的药剂量最少。但是,氨的分配系数最大,即汽相中的浓度最大,随蒸汽进入凝结水系统时,在开始冷凝部位附近凝结水中浓度较低,会造成比较靠近锅炉系统的部位发生腐蚀,而且随抽气排出的损失量最多。

当蒸汽和凝结水系统中有铜合金材料时,不宜采用加氨处理。这时,可以采用中和胺处理,使用时应该把分配系数不同的胺相结合,投加分配系数较小的吗啉和二氨基-2-甲基-1-丙醇,对于防止开始冷凝部位附近的腐蚀较有效。而对于防止铜合金及远离锅炉末端的凝结水系统腐蚀,投加分配系数大的环己胺和二乙基氨基乙醇则更有效。

中和胺的用量随二氧化碳含量增加而增加,由于其分配系数小,使用时损失量也少,但药剂价格太贵,对于高碱度的给水,处理费用太高。

(2) 成膜胺。成膜性胺的作用是在金属表面形成憎水性保护膜,使氧和二氧化碳之类腐蚀物质不能直接与金属表面接触而抑制腐蚀。锅炉水处理中使用的成膜胺一般是具有 10 ~ 20 个碳原子的直链有机胺化合物,可以用通式  $R-NH_2$  表示,  $R = C_{10} \sim C_{22}$ 。其中较常用的有十八胺、十六胺和癸胺。

成膜胺的作用机理如图 5-15 所示,胺基( $-NH_2$ )吸附于金属表面,长碳链形成稳定的憎水性保护膜,保护膜为单分子或多分子层的致密膜,可以把氧和二氧化碳等腐蚀性物质与金属表面隔离开来。而且,一旦保护膜完全形成,以后只要投加为保持保护膜所需药剂量即可。因此,当给水碱度较高时使用成膜胺处理,比使用中和胺处理要经济。

成膜性胺对钢材的腐蚀抑制作用,随碳原子数增加而提高,当碳原子数大于 16 时,则腐蚀率几乎不变。而且,随投加浓度升高腐蚀率减小,如图 5-16 所示。



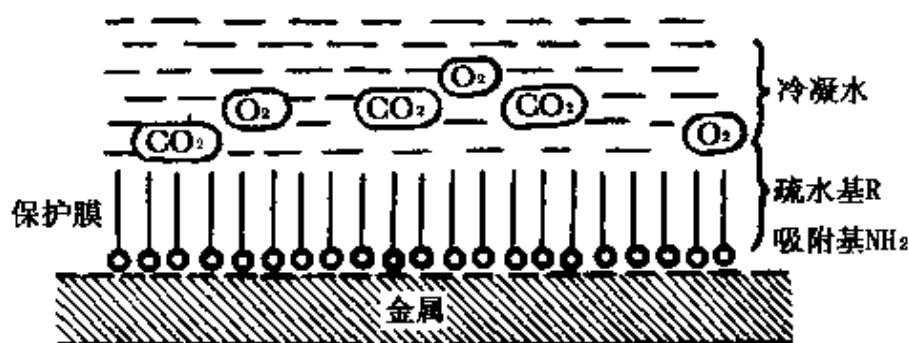


图 5-15 成膜胺在金属表面的吸附状态

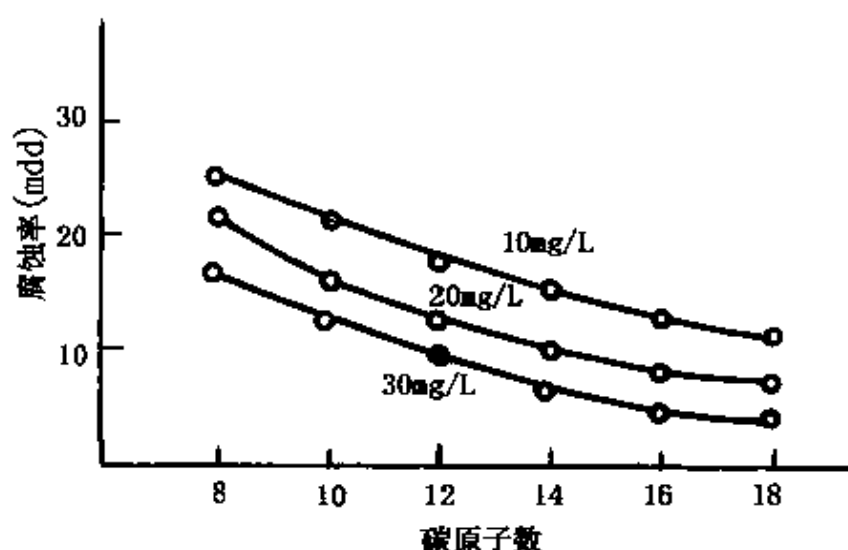


图 5-16 成膜胺碳原子数和投加浓度对钢的腐蚀率的影响

成膜性胺难溶于水,可以采用加温压入蒸汽管线的方法投加,也可以应用乳化方法直接注入给水管线中。投加时,一般采取从低浓度开始逐渐提高浓度的方式,因为成膜胺有较强的渗透性,能够透过金属表面上的铁锈等沉积物,使它们剥落下来而堵塞蒸汽疏水器和过滤器等。但是,这种方式形成保护膜的时间较长,为抑制形成保护膜期间的腐蚀,可以采取与中和胺并用的方法。

#### 5.2.2.3 控制锅水相对碱度

相对碱度是指以氢氧化钠表示的锅水碱度与锅水中溶解固形物或含盐量的比值。控制锅水碱度是针对防止锅炉金属苛性脆化

而采取的方法。

苛性脆化一般发生于锅炉中缝隙和接合处,由于锅水自行蒸发而急剧浓缩,锅水中的碱度物质转变为氢氧化钠而引起的。而当维持锅水相对碱度小于 0.2 时,就可以避免苛性脆化。这是由于锅水含盐量相对增多后,中性盐类在晶间缝隙中将金属晶体边缘遮蔽而起屏蔽作用;或由于锅水自行蒸发后,盐类析出而把晶间缝隙闭塞。

降低锅水相对碱度不外乎有两种方法。一种方法是对给水进行脱碱处理;另一种方法是增加锅水含盐量,这种方法又称锅水安全碱度处理。锅水安全碱度处理常用的药剂有磷酸三钠、硝酸钠和硫酸钠等。

#### 5.2.2.4 中性高纯水处理

中性高纯水处理是指将高纯度锅炉给水的 pH 值保持在中性范围(即 pH 值 = 6.5 ~ 7.5)内,并向水中加入氧或过氧化氢等强氧化剂,使金属表面形成保护膜,而防止金属腐蚀。这种水处理方法既不用除氧,也不加氨或磷酸盐,而防腐效果显著。此法适用于电厂直流锅炉给水系统及其他高纯水锅炉给水系统。

#### 5.2.2.5 螯合物处理

螯合物处理是指在给水中加入乙二胺四乙酸二钠(EDTA)这类螯合剂,使它与给水中的铁离子螯合生成溶于水的铁的螯合物,在温度为 280℃ ~ 300℃ 范围内,这种铁的螯合物发生热分解,在金属表面形成一层致密的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  保护膜,使金属免遭腐蚀。进行螯合物处理时,EDTA 的投加量应使给水中的浓度保持在 70 ~ 80mg/L,同时加入氨和联氨,可以进一步提高处理效果。

### 5.3 锅炉水的结垢及其控制

随锅炉给水带入锅内的一些有害盐类杂质,在锅炉受热面上随着蒸汽的产生而逐渐浓缩,当达到各盐类的饱和溶解度时,在受

热面上结晶出来生成坚硬的固态附着物,这些附着物就称为水垢。如果析出的固形物不是在受热面上结晶出来而是在锅水中呈悬浮状态,或者沉积在汽包和联箱底部的水流缓慢处,这些悬浮物质就称为水渣。当锅炉水处理不当时,水垢和水渣的形成就非常厉害,大大降低了锅炉的热效率,严重威胁着锅炉的安全运行。

### 5.3.1 水垢的形成与危害

#### 5.3.1.1 水垢和水渣的组成

##### 1) 水垢的组成

水垢的组成不是单一的化合物,而是由许多化合物组成的混合物。但水垢的主要成分是钙、镁离子的盐类,能形成水垢的物质通常有钙、镁的碳酸盐,硫酸盐,硅酸盐,磷酸盐,氢氧化物以及铁和铜的氧化物等,一般分为以下 5 种类型:

(1) 碳酸盐水垢。一般是指碳酸钙含量占 50% 以上的水垢。这种水垢通常附着于锅炉中温度较低的部位,如省煤器、加热器、给水管路等,主要以霏石 [ $\lambda\text{-CaCO}_3$ ]、方解石 [ $\beta\text{-CaCO}_3$ ]、水镁石 [ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ] 和碱式碳酸镁 [ $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$ ] 等形式存在。

(2) 硫酸盐水垢。一般是指硫酸钙含量占 50% 以上的水垢。这种水垢坚硬密实,常沉积于锅炉中受热强度较大的部位,如水冷壁、对流管、低压蒸发器和蒸汽发生器等,主要沉淀为硬石膏 [ $\text{CaSO}_4$ ]、半水化物石膏 [ $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ] 和石膏 [ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ] 等形式。

(3) 硅酸盐水垢。一般是指二氧化硅含量占 20% 以上的水垢。硅酸盐水垢成分最复杂,不仅包括钙、镁离子,而且也有铝、铁、钠等离子。这种水垢中含有 40% ~ 50% 以下的硅酸,25% ~ 30% 铁、铜、铝的氧化物,5% ~ 10% 钠的氧化物。它们通常在锅炉受热强度最大的部位生成,如水冷壁管、汽鼓底部等。常见的形式有单硅钙石 [ $2\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ]、硬硅钙石 [ $5\text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ]、硅灰石 [ $\beta\text{-CaSiO}_3$ ]、纤维蛇纹石 [ $\text{H}_4(\text{Mg} \cdot \text{Fe}) \cdot \text{Si}_2\text{O}_6$ ] 和钠辉石

$[\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2]$ 等。

(4) 铁垢。一般是指铁氧化物含量大于 70% 的水垢。这种水垢是由于锅炉腐蚀使给水或锅水含铁量过高而形成的, 主要含有赤铁矿  $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$  和磁铁矿  $[\text{Fe}_3\text{O}_4]$  等。

(5) 铜垢。一般是指金属铜含量超过 20% 的水垢。铜垢中铜的含量分布是不均匀的, 表层铜含量高达 70% ~ 90%; 靠近金属表面的垢层中铜含量在 10% ~ 25% 左右, 甚至更少。这种水垢的主要成分为金属铜及其氧化物  $(\text{Cu}, \text{CuO} \text{ 和 } \text{Cu}_2\text{O})$ 。

## 2) 水渣的组成

水渣的组成与水垢基本一样, 也是由许多化合物组成的混合物, 主要成分一般为碳酸钙  $[\text{CaCO}_3]$ 、氢氧化镁  $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ 、碱式碳酸镁  $[\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCO}_3]$ 、羟基磷灰石  $[\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6]$ 、蛇纹石  $[3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  以及铁和铜的氧化物等。按其性质不同分为两类:

(1) 不易粘附在受热面上的水渣。这类水渣呈疏松状态, 常悬浮于锅炉水中, 或沉积于底部, 易随锅炉的排污而排出锅炉外, 如羟基磷灰石  $[\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6]$  和蛇纹石  $[3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  水渣等。

(2) 易粘附在受热面上形成二次水垢的水渣。这类水渣特别容易粘附在管壁上, 尤其在水流缓慢或停滞的部位, 经高温烘烤后常形成二次水垢, 如磷酸镁  $[\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2]$  和氢氧化镁  $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$  等。

### 5.3.1.2 水垢的形成

水垢的形成主要是由于某些钙、镁盐类在锅水中的浓度超过了相应物质的溶解度, 经过一系列物理化学过程而从锅水中析出。其形成原因主要包括以下 4 个过程:

#### 1) 蒸发浓缩

锅水在受热面上蒸发, 产生大量水蒸气, 使锅水不断浓缩。水

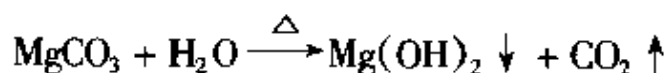
蒸气本身带走的杂质极少,给水中原来含有的少量杂质以及锅内腐蚀产生的杂质,就以数十倍的浓度留在锅水中。由于锅内各处受热面蒸发强度有差别,使某些局部锅水浓缩程度会更高。这样,当成垢离子的浓度超过相应沉积物的溶度积时,就会从锅水中析出沉淀。

## 2) 高温分解

钙和镁的碳酸氢盐在锅水蒸发过程中发生热分解反应,生成沉淀析出。热分解反应如下:



碳酸镁在水中有一定的溶解度,它能进一步水解,生成溶解度更小的氢氧化镁沉淀。水解反应如下:



## 3) 高温沉积

大部分盐类在水中的溶解度随温度升高而增大,而成垢盐类的溶解度却随温度的升高而减小,即具有反常溶解度,如图 5-17 所示。因此,这些成垢盐类极容易在受热强度较大的部位沉积出来。

## 4) 表面结晶

锅水中的难溶盐类,其相应离子的浓度时常超过了其溶度积,处于过饱和状态,却不产生沉淀。但是,一旦锅水中或与锅水接触的金属表面有某种诱导因素,如有结晶核心形成,或局部金属表面条件有差异,或发生某种物理化学作用,就会有大量沉淀析出。

锅炉受热面的金属表面比较粗糙,锅水中的难溶盐类离子就容易聚集在受热面处;金属表面腐蚀产物,往往成为处于过饱和状态的锅水的结晶核心;金属局部受热不均匀,会使各处金属表面电位产生差异,温度高的金属表面电位较低,成为阳极,由于静电作用促使锅水中带负电的胶体向该处聚集。因此,锅炉受热面金属表面状态的差异有利于沉淀结晶析出。

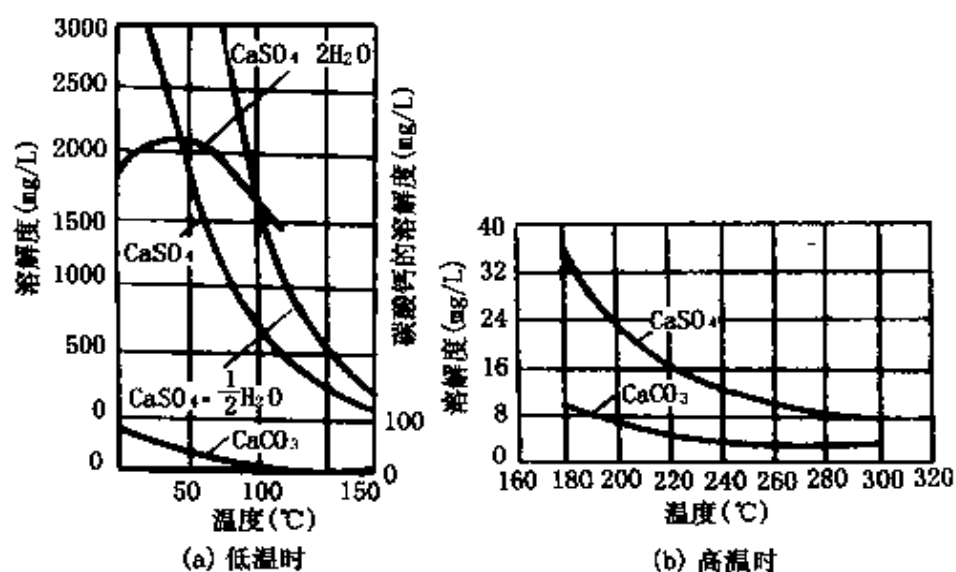


图 5-17 成垢钙盐在水中的溶解度与温度的关系

金属表面一旦有结晶析出,将起到结晶核心作用,破坏了锅水中难溶盐类的过饱和状态,使之在这些区域很快析出,其沉积速度比其他部位快得多。所以,锅炉结垢后如不及时清除,其厚度会在短时间内迅速增加。

### 5.3.1.3 水垢的危害

锅炉是一种热交换设备,其传热能力取决于介质的导热能力,通常用导热系数表示,表 5-5 给出了各类介质的导热系数。从表 5-5 可见,水垢的导热系数很小,其导热系数比钢材要低几十至几百倍,因此,锅炉受热面导热系数因结垢而降低很多。水垢的导热系数越小,锅炉受热面的导热系数就降低得越大,因而水垢产生的危害也就越大。

表 5-5 各类介质的导热系数

介质类别	导热系数(W/m·K)
软 钢	46.4 ~ 69.7
碳酸盐水垢	0.58 ~ 6.97
硫酸盐水垢	0.58 ~ 2.92
硅酸盐水垢	0.06 ~ 0.23
氧化铁垢	0.12 ~ 0.23
含油水垢	0.12 ~ 0.17
水	5.81 ~ 6.97

水垢产生的危害如下：

(1) 浪费燃料。锅炉结有水垢时,使受热面的传热性能下降,燃料燃烧产生的热量不能迅速传递给锅水,大量热量被烟气带走,造成排烟温度升高,排烟热损失增加,使锅炉效率降低。因此,为保持锅炉的额定运行参数,就必须投加更多的燃料,提高炉膛和烟气温度的,从而造成燃料的浪费。锅炉结垢厚度与燃料消耗增加的关系如图 5-18 所示。从图可见,如果结有 1mm 厚的水垢,则浪费燃料约 10%。

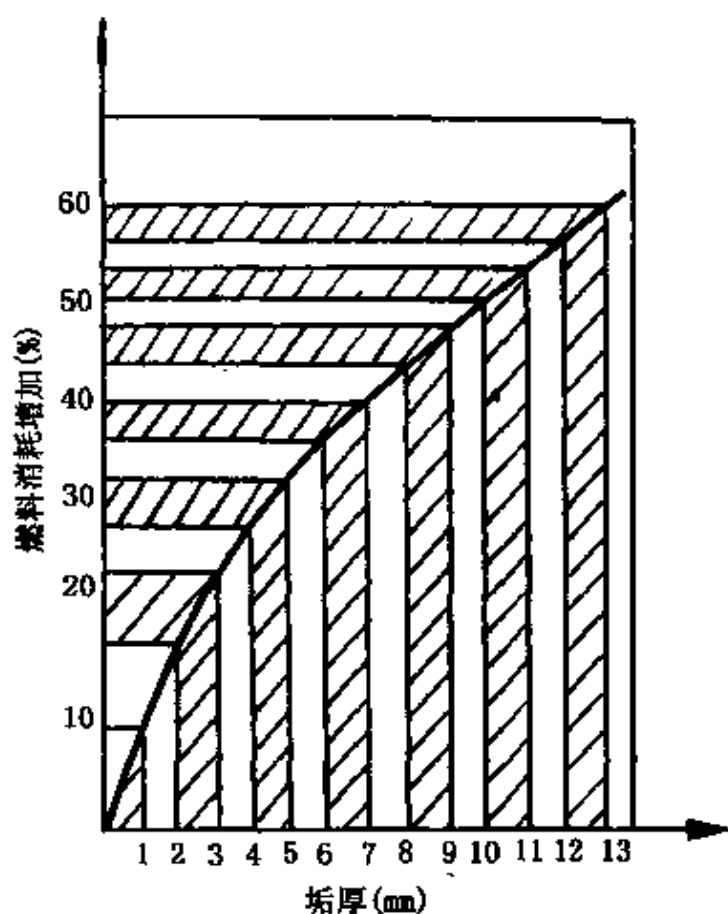


图 5-18 锅炉结垢厚度与燃料消耗增加曲线

(2) 降低出力。锅炉结垢后,受热面的传热性能下降,要达到锅炉的额定蒸发量或产热量,就要多消耗燃料,但是炉膛容积和炉排面积是一定的,结垢厚度达到一定数值后,燃料消耗量将受到限制,因此,锅炉的出力就会降低。

(3) 威胁安全运行。锅炉结垢后,会因传热不良引起受热面温度升高,当温度超过锅炉金属材料的允许温度时,就会发生金属过热现象,材料强度显著降低,造成锅筒或炉管过热变形、鼓包、裂纹、甚至爆破,威胁锅炉安全运行。例如工作压力为  $1\text{MPa}$  的锅炉,在无垢运行时,管壁温度为  $280^{\circ}\text{C}$ ,而在结有  $1\text{mm}$  硅酸盐水垢的情况下,管壁温度可高达  $680^{\circ}\text{C}$ ,如图 5-19 所示。此时,钢板强度从  $4\text{MPa}$  降至  $1\text{MPa}$ ,在锅炉压力下,就会引起炉管鼓包或爆管。

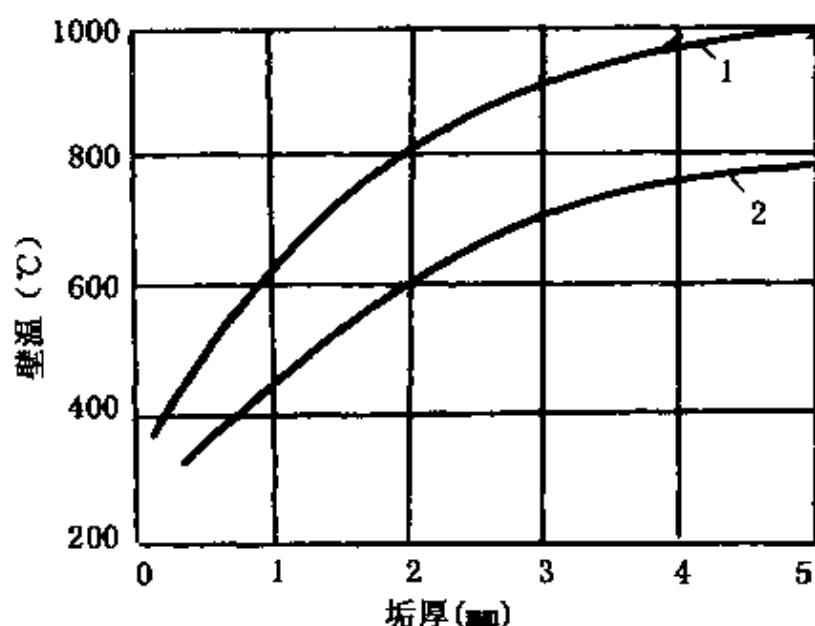


图 5-19 炉管壁温与水垢厚度的关系  
1-硅酸盐水垢； 2-碳酸盐水垢

(4) 缩短使用寿命。锅炉结垢后,必须停运清洗除垢,不但缩短了锅炉的运行时间,而且用机械或化学方法除垢时,还会使金属受热面受到不同程度的损伤,缩短了锅炉使用年限。此外,因结垢产生的垢下腐蚀,也会影响锅炉的使用寿命。

### 5.3.2 锅内加药处理

锅内加药处理是向锅炉给水或锅水中加入适当药剂,使之与锅水中的结垢物质发生反应,生成松软的水渣通过锅炉排污排出,或使其以溶解状态存在于锅水中,不会沉积于锅炉金属表面,从而

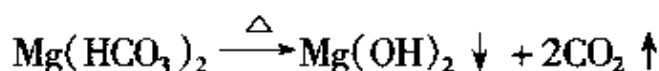


达到防止或减轻锅炉结垢和腐蚀的目的。锅内加药处理主要适用于低压锅炉水处理,对于给水已进行过锅外水处理的中、高压锅炉,可以作为锅外化学处理的辅助方法。但方法上有所不同,下面分别加以介绍。

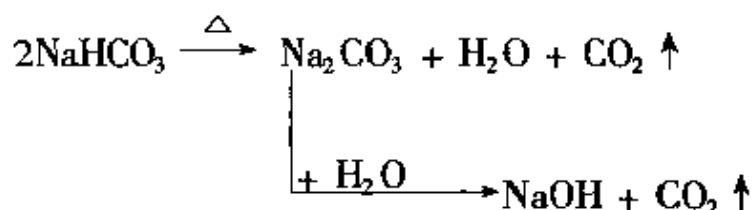
### 5.3.2.1 低压锅炉锅内加药处理

#### 1) 天然碱性水防垢处理

我国有些地区的天然水,尤其是地下水,属于碱性水。如果这种水硬度小于  $3.5\text{mmol/L}$ ,负硬度大于  $1\text{mmol/L}$ ,可以直接作为锅炉给水,不需进行任何处理就可以避免锅炉结垢。其防垢原理是利用碱性水中的碳酸盐硬度高温分解生成碳酸钙和氢氧化镁沉淀。反应如下:



同时,原水中的天然碱(负硬度)也发生分解反应:



上式分解产物  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{NaOH}$ ,起到了保持锅水碱度和 pH 值的作用,使析出的沉淀在沸腾锅水的作用下成为水渣,而不会形成水垢。

为防止锅水碱度过高,通常采用调整排污率的方法,计算锅炉排污率的公式如下:

$$P = \frac{A - H}{A_0} \times 100\%$$

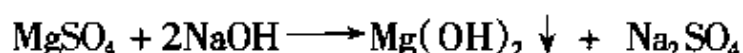
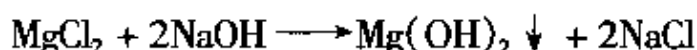
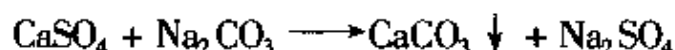
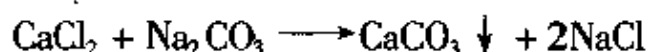
式中  $P$ ——锅炉排污率;

$A$ ——给水碱度,  $\text{mmol/L}$ ;

$H$ ——给水硬度,  $\text{mmol/L}$ ;

$A_0$ ——水质标准规定控制的锅水碱度,  $\text{mmol/L}$ 。

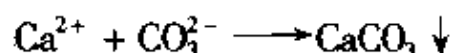
但是,如果原水负硬度过高,例如大于 2mmol/L,会造成锅炉排污率太高,浪费热能较大。在这种情况下,可以把碱性水与非碱性水混合作为给水,利用碱性水产生的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{NaOH}$  与非碱性水中的非碳酸盐硬度发生反应,生成  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  水渣,可以起到软化和脱碱的目的。其反应如下:



其适用条件为两种水混合后总硬度应  $\leq 4\text{mmol/L}$ , 锅水的碱度应控制在水质标准规定的范围内。

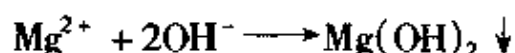
## 2) 纯碱防垢处理

纯碱防垢处理是以纯碱( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )作为防垢剂的一种锅内水处理方法。纯碱水溶液呈强碱性,在锅水中加入一定数量的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  并维持一定浓度的  $\text{CO}_3^{2-}$ ,此时, $\text{CO}_3^{2-}$  首先与  $\text{Ca}^{2+}$  发生反应,生成难溶的  $\text{CaCO}_3$  沉淀,反应如下:



由于上述反应是在沸腾的锅水中很快发生的,而且锅水的 pH 值很高,沉积的离子来不及按照晶格顺序规则排列,生成坚硬的水垢附着在受热面上,而是在锅水中生成悬浮的水渣,因此可以通过锅炉排污排掉以达到防垢的目的。

由于  $\text{CaCO}_3$  析出以后,锅水中的钙离子浓度降低了,就有利于阻止硫酸钙和硅酸钙水垢的形成。此外,部分  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  在高温下发生水解反应,增加了锅水中的  $\text{OH}^-$  浓度,与  $\text{Mg}^{2+}$  发生反应生成氢氧化镁水渣。反应如下:



纯碱防垢处理必须使锅水中  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{OH}^-$  保持在一定浓度范围,一般碱度在 8~20mmol/L 之间,pH 值为 10~12 条件下,防垢效

果普遍良好。

纯碱防垢处理主要是降低锅水中非碳酸盐硬度及补充锅水碱度损失。碳酸盐硬度在锅内自行分解处理,加药时不需要计入这部分硬度。锅炉运行时的加药量可按下列式子计算:

$$G_0 = 53 \times (H - A + A_0) \times V$$

$$G_1 = 53 \times (H - A + A_0 P)$$

$$G_2 = 53 \times (A_0 - A_1) \times V$$

式中  $G_0$ ——锅炉开始运行时的加碱量, g;

$G_1$ ——锅炉正常运行时的加碱量, g/m<sup>3</sup>;

$G_2$ ——锅水碱度低于正常时的加碱量, g;

H——给水硬度, mmol/L;

A——给水碱度, mmol/L;

$A_0$ ——水质标准规定控制的锅水碱度, mmol/L;

V——锅炉的标准水容积, m<sup>3</sup>;

P——锅炉排污率,一般取给水量的 5% ~ 10%;

53——1/2Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 摩尔质量, g/mol。

锅内加药处理一般是每班加药一次,加药前首先化验锅水碱度,然后根据锅水碱度确定加药量。每班加药量可按下列式计算:

$$G_3 = n Q G_1 + G_2$$

式中  $G_3$ ——锅炉运行时每班加碱量, g;

n——锅炉每班运行时间,一般为 8 小时;

Q——锅炉给水量, m<sup>3</sup>;

其他符号同前。

当锅水碱度正常时,  $G_2$  为 0。

碳酸钠在锅水中会发生水解反应,水解的程度与锅水温度有关,而锅水温度的高低取决于锅炉压力。当锅炉压力为 1.5MPa 时,碳酸钠的水解率高达 60%。因此,纯碱防垢处理一般适用于压力在 0.2 ~ 1.5MPa 范围的锅炉,也可用于火管、水管立式锅炉和

卧式三回程锅炉,以及水容量大于  $50\text{L}/\text{m}^2$  加热面的锅炉。适用的给水水质为原水硬度大于碱度的非碱性水质,并且含镁的非碳酸盐硬度较小。对于压力低于  $0.2\text{MPa}$  的锅炉,因碳酸钠水解率低,难以维持锅水 pH 值在  $10 \sim 12$  范围内。尤其是热水锅炉不宜单独采用纯碱处理,应根据锅水水质情况,适当补加一些氢氧化钠。

### 3) 纯碱—腐植酸钠防垢处理

这种防垢处理是利用纯碱再加少量腐植酸钠作为锅内加药处理的方法。一方面,利用纯碱与锅水中的钙、镁离子反应生成水渣;另一方面,碳酸钙晶粒表面会对腐植酸根离子产生吸附作用,部分结合生成的腐植酸钙,凝聚出絮状沉淀,包裹了碳酸钙细小晶粒,阻止碳酸根离子与钙离子接触,从而抑制了碳酸钙在晶格上的规则排列,结果晶粒细小而分散,呈水渣形态。而且,腐植酸盐产生的水渣絮状颗粒带正电荷,具有排斥分散作用,使水渣的分散性好,易于流动,不易粘附在受热面上,可通过锅炉排污排出。

纯碱—腐植酸钠处理方法主要适用于工作压力小于  $1.5\text{MPa}$ ,蒸发量小于  $4\text{t/h}$  的各种火管锅炉、水管锅炉、水火管组合的快装锅炉及蒸汽机车锅炉,不适用于开水炉和直接用水锅炉,因为锅水具有一定的碱性和颜色。

纯碱—腐植酸钠防垢法加药量难以理论计算,一般认为,纯碱加药量可按纯碱法计算;腐植酸钠加入量可根据经验投加,一般每吨水投加  $5 \sim 20\text{g}$  为宜。

这种处理方法用于低压锅炉防垢效率可达  $90\%$  以上。技术比较成熟,处理效果好,原料来源充足,价格便宜,是一种无公害的锅内水处理方法。

### 4) 三钠—胶复合防垢处理

三钠—胶复合防垢剂是由碳酸钠 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )、磷酸钠 ( $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )、氢氧化钠 ( $\text{NaOH}$ ) 和栲胶等 4 种药剂按一定比例配制而成的。这种防垢处理方法,可以根据锅炉水水质情况调整药剂组成与配比,发挥复合防垢剂多种效能的综合作用。各种药

剂在锅炉防垢与防腐中所起的作用简述如下:

(1) 碳酸钠。在沸腾的锅水中,碳酸根与钙、镁离子生成水渣,而不粘附在锅炉的受热面上,从而防止硫酸钙和硅酸钙水垢的形成。

(2) 氢氧化钠。主要与水中的镁离子生成水渣状的氢氧化镁,使细小分散的碳酸钙微粒稳定,不易被金属表面吸附而结垢,使锅水保持一定碱度,防止锅炉金属酸性腐蚀。

(3) 磷酸钠。能与水中的钙离子生成分散状的磷酸钙;当水中的  $\text{PO}_4^{3-}$  和  $\text{OH}^-$  浓度较大时,还可生成水渣状的羟基磷灰石使老垢脱落;在金属表面形成一层比较均匀的磷酸亚铁保护膜,防止锅水对金属的腐蚀。

(4) 栲胶。栲胶的主要成分是丹宁,能使锅水中的悬浮杂质和水渣发生凝聚作用,并在金属表面生成一层丹宁酸铁保护膜,而且丹宁能很好地与溶解氧发生反应,起除氧作用,从而达到防垢防腐的目的。

三钠一胶复合防垢处理适用于蒸发量在  $4\text{t/h}$  以下,工作压力小于  $1.3\text{MPa}$  的锅炉。适用的水质条件为:给水硬度在  $1.5 \sim 3.5\text{ mmol/L}$  范围内,有的可扩大到  $6\text{ mmol/L}$ ;给水硬度大于碱度的非碱性水,且二氧化硅含量较高。

#### 5) 橡碗栲胶防垢处理

橡碗栲胶是从栎树橡壳中提取出来的,其主要成分是丹宁,橡碗栲胶防垢处理一般具有两种作用:一方面,栲胶中的丹宁与锅水中的钙、镁离子反应,生成比较稳定的络合物,并凝聚成水渣随排污水排出锅外,阻止了水垢的生成;另一方面,丹宁在金属表面生成一层丹宁酸铁保护膜,削弱了金属表面与结垢物质之间的静电引力,从而抑制了结垢物质的粘附作用。此方法主要用于火管锅炉和蒸发量小于  $4\text{t/h}$  的小型锅炉,一般按每吨水每  $\text{mmol/L}$  硬度加  $8 \sim 22\text{g}$ ,调节锅水  $\text{pH}$  值在  $8 \sim 10$  范围。

#### 6) 新型有机阻垢剂处理

冷却水处理中使用的有机阻垢剂用于低压锅炉锅内加药处理也有较好的防垢效果,主要包括有机膦酸盐和低分子聚羧酸盐两大类,如氨基三甲叉膦酸(ATMP)、乙二胺四甲叉膦酸(EDTMP)、聚丙烯酸钠(PAAS)和聚马来酸酐等(HPMA)。其防垢原理主要是络合增溶作用、螯合作用、晶格歪曲作用和分散作用等等,详细情况已在冷却水处理有关章节中介绍过。

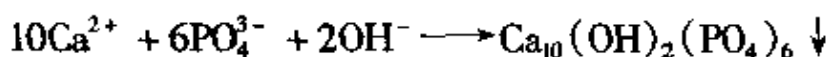
使用有机阻垢剂处理应注意:① 有机阻垢剂往往具有使老垢脱落的能力,因此处理前,宜先对锅炉进行清洗;② 要求锅水具有一定的碱度,最好保持在  $8 \sim 10 \text{ mmol/L}$ , 最小不得低于  $6 \text{ mmol/L}$ , 否则难以取得良好效果;③ 此处理方法常常使锅水混浊,锅水含盐量较高,但锅水表面张力不高,不会产生汽水共腾;④ 要加强锅炉排污。

#### 5.3.2.2 中、高压锅炉锅内加药处理

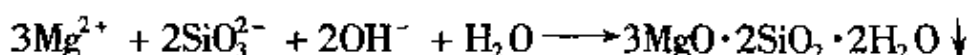
中、高压锅炉给水一般都经过比较完善的锅外水处理,但仍然会带入各种产生腐蚀和结垢的杂质。因此,还需要加入化学药剂进行锅内加药处理。常用的药剂主要有:磷酸三钠、磷酸氢二钠、磷酸二氢钠和六偏磷酸钠等,这种处理称为磷酸盐处理,也称锅内辅助处理。磷酸盐处理分为3种方式:正常(常量)磷酸盐处理、低磷酸盐处理和协调 pH 值—磷酸盐处理。正常磷酸盐处理用于以软化水为补充水的锅炉,或给水硬度经常为  $0.001 \text{ mmol/L}$  左右的锅炉;低磷酸盐处理和协调 pH 值—磷酸盐处理用于以除盐水为补充水的锅炉,或给水硬度低于  $0.001 \text{ mmol/L}$  的锅炉。此外,还有全挥发性处理等方法,下面分别加以介绍。

##### 1) 磷酸盐处理

磷酸盐处理是在锅水呈碱性的条件下,加入磷酸盐溶液,使锅水中磷酸根维持在一定范围内,水中的钙、镁离子发生如下反应:



(碱式磷酸钙)



(蛇纹石)

由于锅水处于沸腾状态,而且 pH 值较高,一般在 10~12 之间,上述反应生成的碱式磷酸钙和蛇纹石,在锅水中呈分散、松软状水渣,易随锅炉排污排出,不会在受热面上形成二次水垢。而且,磷酸盐可在金属表面生成磷酸盐保护膜,防止金属腐蚀。

当锅水中维持一定量的过剩  $\text{PO}_4^{3-}$  时,可以使锅水中的钙、镁离子浓度降得很低,从而避免  $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{CaSiO}_3$  和  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  水垢的生成。锅水中的  $\text{PO}_4^{3-}$  含量一般控制在 5~20mg/L 范围内,不宜过低或过高。过低起不到防垢与防腐作用。过高会增加锅水的含盐量,影响蒸汽品质;还可能生成  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  或  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  水垢;还会发生磷酸盐的“隐藏”现象。

所谓磷酸盐“隐藏”现象是指在锅炉加药的正常情况下,当锅炉运行负荷升高时,锅水中的磷酸盐浓度会明显降低,而当锅炉负荷降低或停炉时,锅水中的磷酸盐浓度又重新升高的现象。这种现象的实质是:锅炉高负荷时,易溶的磷酸盐从锅水中析出,沉积在水冷壁管上,锅水中的磷酸盐浓度便明显降低;锅炉低负荷时,沉积在管面上的磷酸盐又溶解下来,锅水中的磷酸盐浓度又明显升高。产生这种现象的原因是超过一定温度时,磷酸盐溶解度随温度升高而下降,如图 5-20 所示。从图可见,当温度高于 120℃ 时,磷酸三钠的溶解度迅速降低。这种现象的危害,不仅是沉淀析出影响传热,引起超温,加剧管壁结垢和腐蚀,而且会使管壁表面产生游离 NaOH,造成局部碱度过高而引起碱腐蚀。防止的方法是实行低磷酸盐处理方法,或采用全挥发性处理。

## 2) 低磷酸盐处理

有些高参数汽包锅炉,由于采用了良好的锅外水处理方法,补给水水质优良,而且凝结水水质很好,因此随给水加入锅内的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{SiO}_3^{2-}$  等杂质非常少,有可能尽量降低锅水中的  $\text{PO}_4^{3-}$  浓度标准,这种锅内水处理就称为低磷酸盐处理。采用这种处理方法,一般控制锅水中  $\text{PO}_4^{3-}$  浓度在 0.5~5mg/L 范围内,维持

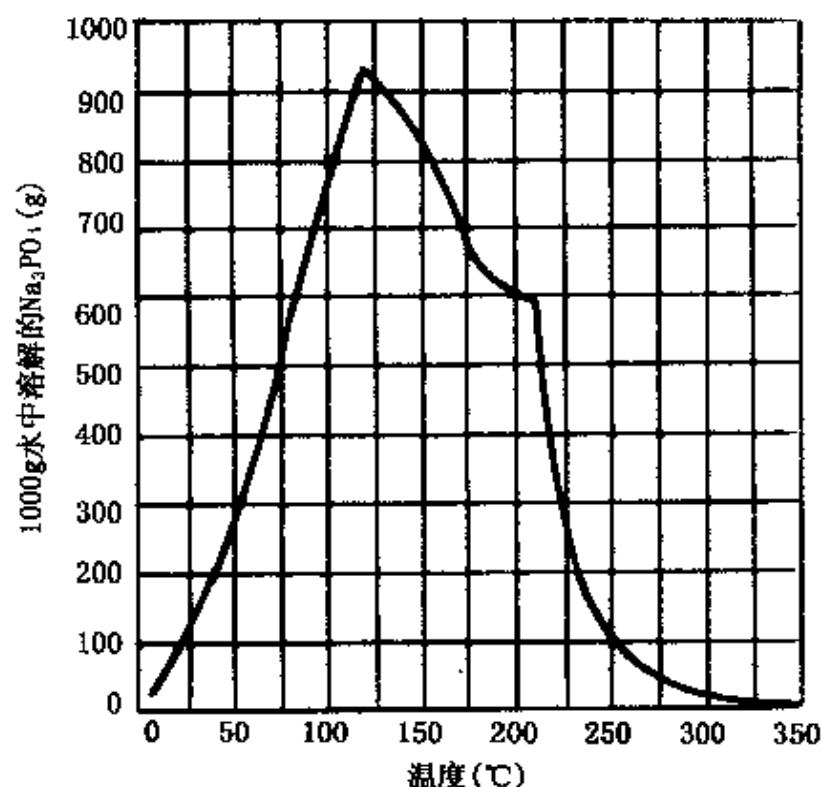


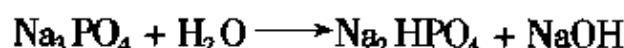
图 5-20 磷酸钠在水中的溶解度与温度的关系

pH 值在 9~10 之间。采用这种方法时,一旦汽轮机凝汽器发生泄漏,应及时增加磷酸盐加药量。凝汽器严密性较差而渗漏量较大或泄漏频繁的机组,不宜采用低磷酸盐处理。

### 3) 协调 pH 值—磷酸盐处理

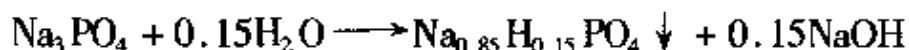
所谓协调 pH 值—磷酸盐处理,就是通过对锅水的磷酸根总含量和 pH 值两个指标进行严格控制,从而达到防腐防垢目的的一种锅内水处理工艺方法。它适用于用除盐水(或蒸馏水)作补给水的高压和超高压汽包锅炉。

普通的磷酸盐处理方法,当锅内发生磷酸盐“隐藏”现象时,会由于磷酸三钠的水解反应,而在炉管管壁上析出磷酸盐沉积物,此沉积物为磷酸三钠和磷酸氢二钠的混合物。水解与析出反应如下:



上式可简写为:





反应的结果使锅水中产生游离的 NaOH, 可在炉管内沉积物下浓缩到 5% 以上的浓度, 从而引起碱性腐蚀, 这是普通磷酸盐处理的主要缺点。

如果在进行  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  处理的同时, 再加入一定量的  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , 它可与游离 NaOH 发生如下反应:



因此, 当锅水有  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  存在时, 发生磷酸盐“隐藏”现象时沉积物的析出反应如下:



以上反应说明, 只要控制锅水中含有一定量的  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , 即使发生磷酸盐“隐藏”现象, 也不会在锅水中产生游离 NaOH, 从而可以避免碱性腐蚀。

为了适当地控制  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  和  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  的加药量, 可控制  $\text{Na}/\text{PO}_4$  的比值, 即磷酸盐中的钠离子和磷酸根离子的摩尔比, 以  $R$  表示。从析出反应可知, 当锅水的  $\text{Na}/\text{PO}_4$  摩尔比  $R$  大于 2.85 时,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  就会水解产生游离的 NaOH; 如果  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  的加入量过多, pH 值就会偏低, 不利于防止锅炉金属的腐蚀,  $R$  值不应低于 2.2。为防止产生游离 NaOH, 并保持一定的 pH 值, 应控制在 2.2 ~ 2.85 范围。为安全起见, 在实际操作中一般控制锅水中  $\text{Na}/\text{PO}_4$  摩尔比  $R$  在 2.5 ~ 2.8 范围。

由于锅水中除磷酸钠以外, 还有其他钠的化合物, 因此锅水的  $\text{Na}/\text{PO}_4$  摩尔比  $R$  不能采用直接测定锅水中钠离子和磷酸盐浓度的办法求出。确定锅水中  $\text{Na}/\text{PO}_4$  摩尔比  $R$ , 必须先精确测定锅水中  $\text{PO}_4^{3-}$  浓度和 pH 值 (25℃), 然后查出相应的  $\text{Na}/\text{PO}_4$  摩尔比  $R$ 。各种不同  $\text{Na}/\text{PO}_4$  摩尔比  $R$  的磷酸盐水溶液的 pH 值 (25℃) 与磷酸盐总含量 (以  $\text{mg/L PO}_4^{3-}$  计) 关系的理论值, 可根据水溶液中酸碱平衡理论算出, 其相关关系如图 5-21 所示。实际应用范围一

般选用  $\text{PO}_4^{3-}$  为  $5 \sim 10\text{mg/L}$ ,  $\text{Na}/\text{PO}_4$  摩尔比  $R$  为  $2.5 \sim 2.8$ , 其控制范围如图 5-22 所示。从图可见,  $\text{pH}$  值和  $\text{PO}_4^{3-}$  浓度交点落在方块内时, 水质控制合格, 若点不在方块之内, 则应及时调整。

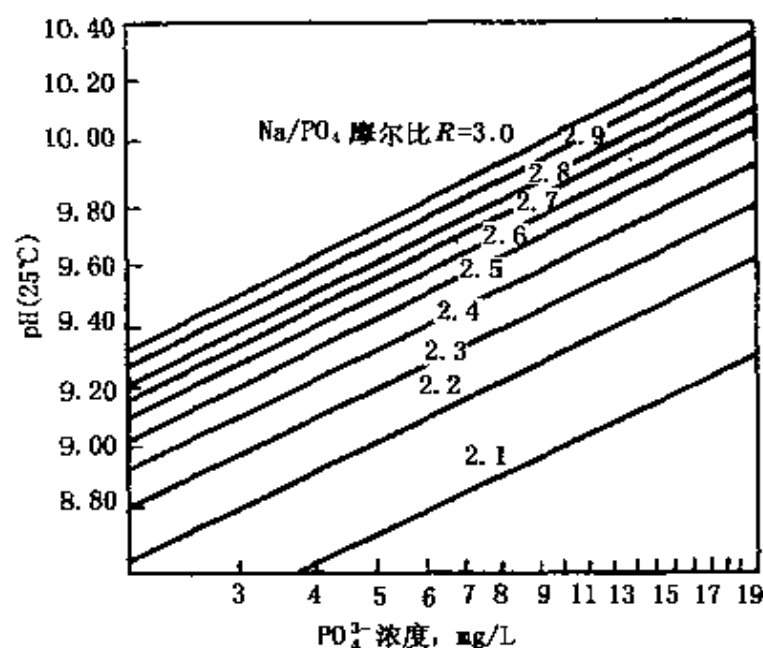


图 5-21 不同  $\text{Na}/\text{PO}_4$  摩尔比  $R$  的磷酸盐水溶液中磷酸盐总含量( $\text{PO}_4^{3-}$ , mg/L)与  $\text{pH}$  值(25°C)的关系

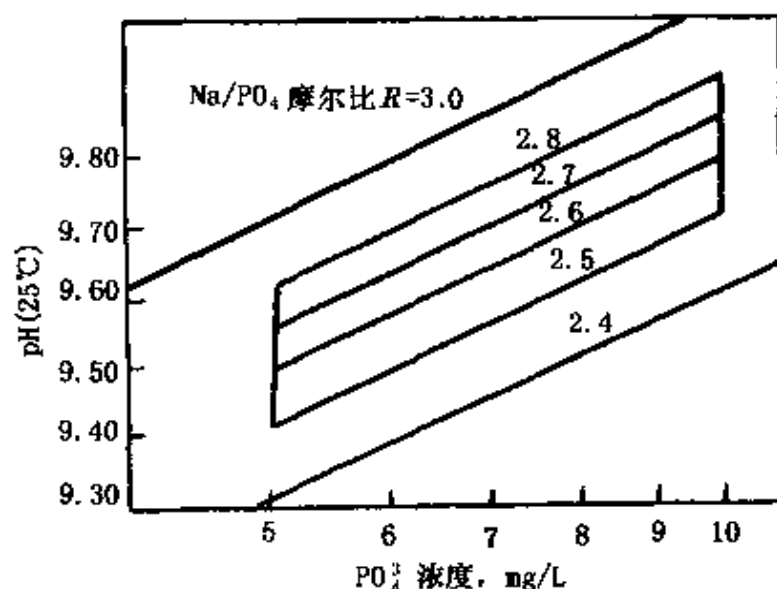


图 5-22 控制  $\text{PO}_4^{3-}$  为  $5 \sim 10\text{mg/L}$ ,  $\text{Na}/\text{PO}_4$  摩尔比  $R$  为  $2.5 \sim 2.8$  的方框图

进行协调 pH 值—磷酸盐处理时,药剂配方的选择应根据锅水 pH 值(25℃)和磷酸盐含量,从图 5-20 中查出锅水  $\text{Na}/\text{PO}_4$  摩尔比  $R$ 。若  $R$  大于 2.8,且锅水磷酸盐含量大于 10mg/L 时,可暂停加药使其自然消耗;若锅水磷酸盐含量小于 10mg/L,可用一定比例的  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  和  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  混合液处理。若  $R$  小于 2.2,则应改为用  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  和  $\text{NaOH}$  混合液处理。总之,应该控制锅水  $\text{pH} > 9$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  在 2 ~ 10mg/L,  $\text{Na}/\text{PO}_4$  摩尔比  $R$  最好在 2.5 ~ 2.8 范围内比较安全。

#### 4) 全挥发性处理

全挥发性处理,是为了避免碱性腐蚀和盐类“隐藏”现象,只采用氨、联氨和挥发性胺等挥发性物质来调节锅水 pH 值的处理方法。采用这种处理方法时,由于锅水的 pH 值几乎与给水相同,锅水对溶解氧和二氧化硅等杂质适应性差,容易发生腐蚀和汽水共腾,因此必须严格控制给水水质,一般要求给水的电导率应小于  $0.2\mu\text{S}/\text{cm}$ 。此方法适用于超高参数汽包锅炉和直流锅炉。

### 5.3.3 离子交换水处理

在锅外化学处理方法中,水的预处理和除氧等方法在前面均已介绍过,故本节重点介绍离子交换水处理方法。离子交换水处理是通过离子交换剂除去水中离子态杂质的一种水处理方法。离子交换剂种类繁多,有天然与合成、有机与无机、阴离子和阳离子之分,而目前普遍应用于水处理的离子交换剂是离子交换树脂。下面主要讨论离子交换树脂及其在锅炉水处理中的应用。

#### 5.3.3.1 离子交换树脂

##### 1) 离子交换树脂的结构

离子交换树脂是一种高分子聚合物,其内部结构如图 5-23 所示,主要由以下 3 个部分组成:

(1) 高分子骨架。离子交换树脂的骨架是具有庞大空间结构的高分子化合物,是由单体聚合交联形成的。根据单体种类的不同,可将树脂分为苯乙烯系、丙烯酸系和酚醛系等。

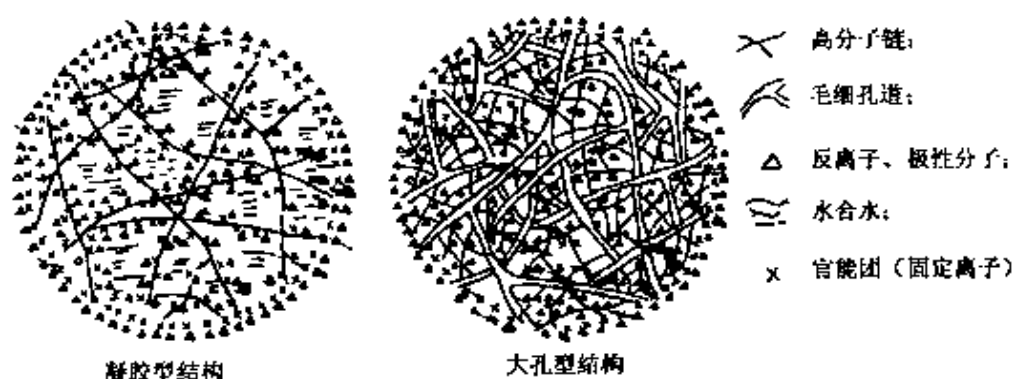
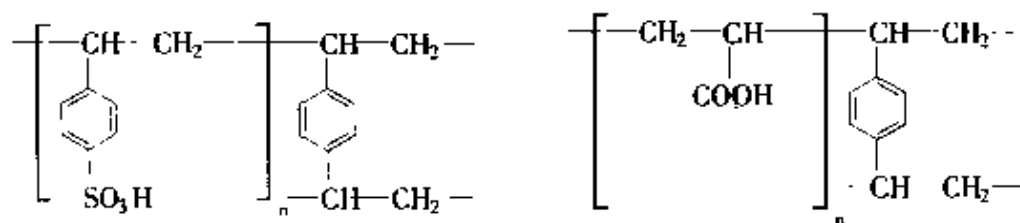


图 5-23 离子交换树脂的内部结构



苯乙烯系强酸性阳离子交换树脂

丙烯酸系弱酸性阴离子交换树脂

(2) 离子交换基团。离子交换基团是连接在分子骨架上,带有可交换离子(也称为反离子)的离子型官能团(如 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ 等),或带有极性的非离子型官能团(如 $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{NH}(\text{CH}_3)$ 等)。离子交换基团的结构如图 5-24 所示,交换基团由两个部分组成:一为固定部分,与高分子骨架牢固结合,不能自由移动,称为固定离子;二是活动部分,在水中能够电离,并能在一定范围内自由移动,可与其周围水中的同性离子进行交换反应,称为可交换离子或反离子。例如,钠型强酸性阳

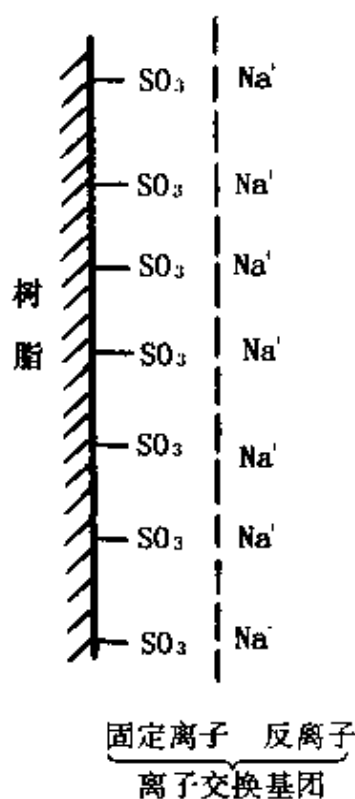


图 5-24 离子交换基团的结构

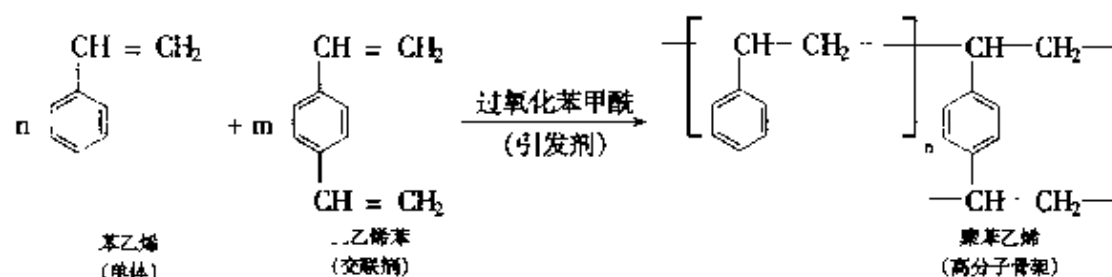
离子交换树脂中反离子为  $\text{Na}^+$  , 固定离子为  $\text{SO}_3^-$  。

(3) 孔。孔是指在高分子结构中的凝胶孔和高分子结构之间的毛细孔,它在干态和湿态的离子交换树脂中都存在。

## 2) 离子交换树脂的合成

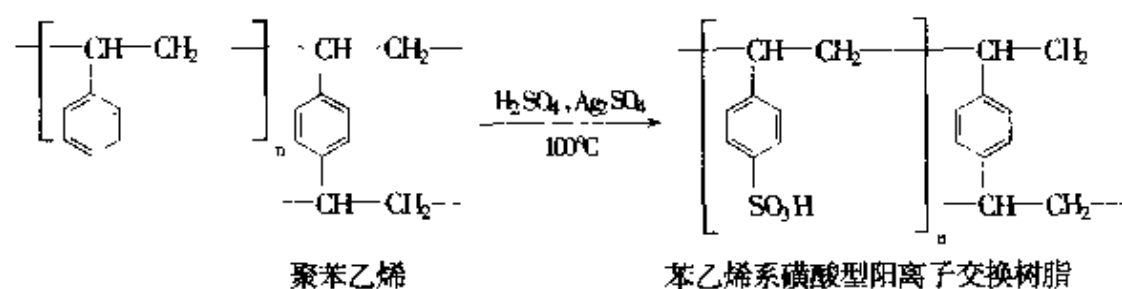
离子交换树脂的合成分两步进行,先把单体与交联剂共聚制成高分子骨架,然后引入交换基团。由于水处理工艺的需要,在制造离子交换树脂时,通常把单体与交联剂放在水溶液中,在悬浮状态下聚合直接制成树脂小球。以此共聚物小球为骨架,引入可交换离子的基团,制得各类阴、阳离子交换树脂。下面以最常见的苯乙烯系磺酸型阳离子交换树脂为例来说明离子交换树脂的合成。

(1) 高分子骨架的合成。以苯乙烯为单体,二乙烯苯作交联剂,合成聚苯乙烯树脂,作为苯乙烯系离子交换树脂的骨架,其反应式如下:



其中,二乙烯苯分子上有两个可以聚合的乙烯基,可以把苯乙烯聚合物链交联起来,故称为交联剂。离子交换树脂的交联度(简称为  $\text{DVB}$ ),就是指聚合时二乙烯苯的质量占苯乙烯与二苯乙烯总质量的百分率。交联度对树脂的性能有很大影响,交联度增加,树脂的机械性能和密度提高。锅炉水处理中应用的离子交换树脂的交联度一般在  $7\% \sim 12\%$  范围内。

(2) 离子交换基团的引入。由苯乙烯与二乙烯苯共聚制得的高分子聚苯乙烯,还没有可进行离子交换的基团,是半成品,称为白球。因此,需要将白球用浓硫酸进行磺化处理,引入活性基团  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,才能制成磺酸型阳离子交换树脂。磺化反应式如下:



如果磺化程度足够,在每个苯乙烯的苯环上将均有一个磺酸基团。

### 3) 离子交换树脂的分类

(1) 离子交换树脂的类型。离子交换树脂根据交换基团性质的不同,可分为两大类:凡与溶液中阳离子进行交换反应的树脂,称为阳离子交换树脂,阳离子交换树脂可电离的反离子是氢离子及金属离子;凡与溶液中阴离子进行交换反应的树脂,称为阴离子交换树脂,阴离子交换树脂可电离的反离子是氢氧根离子和酸根离子。离子交换树脂与低分子酸碱一样,根据电离度的不同,可把阳离子交换树脂分为强酸性树脂和弱酸性树脂;阴离子交换树脂分为强碱性树脂和弱碱性树脂。表 5-6 中列出了离子交换树脂的类型。

表 5-6 离子交换树脂的类型

树脂名称	交换基团		酸碱性
	化学式	名称	
阳离子交换树脂	$-\text{SO}_3^- \text{H}^+$	磺酸基	强酸性
	$-\text{COO}^- \text{H}^+$	羧酸基	弱酸性
阴离子交换树脂	$\equiv \text{N}^+ \text{OH}$	季铵基	强碱性
	$\equiv \text{NH}^+ \text{OH}$	叔胺基	弱碱性
	$= \text{NH}_2^+ \text{OH}$	仲胺基	
	$- \text{NH}_3^+ \text{OH}$	伯胺基	

此外,还可以根据交换基团中反离子的不同,把离子交换树脂冠以相应的名称,例如氢型树脂  $R-SO_3H$ , 钠型树脂  $R-SO_3Na$ , 氢氧型树脂  $R \equiv NOH$ , 氯型树脂  $R \equiv NCl$ 。离子交换树脂反离子发生转换称为树脂转型,如钠型变为氢型,氯型变为氢氧型等。

(2) 离子交换树脂的孔型。离子交换树脂制造工艺不同,使树脂内部具有不同的孔型结构,常见的产品有凝胶型树脂、大孔型树脂和均孔型树脂 3 种。

① 凝胶型树脂。这种树脂具有均相高分子凝胶结构,其孔眼是由高分子链与交联剂相键合而形成的,不是毛细孔,而是化学结构的空隙,故称为化学孔或凝胶孔。孔径的大小与树脂的交联度和膨胀程度有关。交联度越大,孔径就越小。当树脂浸入水中时,活性基团发生水化作用,大分子链舒展开来,链间距离增大,凝胶孔就扩大;当树脂干燥失水时,凝胶孔就缩小。另外,凝胶孔径的大小会随水中反离子的性质、溶液的浓度及 pH 值的变化而改变。

凝胶型树脂的特点是孔径极小,平均孔径一般  $1 \sim 2nm$ ,它只能通过直径很小的离子,对于直径较大的有机分子则容易堵塞孔道而影响树脂的交换能力,特别是阴离子交换树脂更容易受到有机物的污染。而且,交联度不能太大,否则树脂孔眼过小而使离子交换反应大慢,没有实际的使用价值;而交联度太小,则树脂的抗氧化性能和机械强度都很差。

② 大孔型树脂。在大孔型树脂制造过程中,由于加入了致孔剂而在球体内部形成大量的毛细孔道,故称为大孔型树脂。在大孔型树脂的球体中,高分子的凝胶骨架被毛细孔道分割成非均相的凝胶结构。它同时存在着凝胶孔和毛细孔,其中毛细孔的体积一般为  $0.5mL(孔)/g(树脂)$  左右,孔径在  $20 \sim 100nm$ 。大孔型树脂的交联度通常要比凝胶型树脂大,因此其抗氧化性比凝胶型树脂好,机械强度高。而且,大孔型树脂的孔大,使离子交换反应的速

度加快,直径较大的有机物分子也能通过,因此能够防止有机物的污染。

大孔型树脂由于孔隙占据了一定的空间,骨架的实体部分相对减少,一定体积的树脂中离子交换基团的数目也相应减少,所以交换容量比凝胶型树脂低。另外,大孔中有大量的比表面积,大孔型树脂的比表面积从几到几百  $\text{m}^2/\text{g}$ ,因此对离子的直接吸附能力强,与交换离子的结合较牢固,再生时不容易重新恢复交换能力,需要消耗较多的再生剂。

为了克服第一代大孔型树脂的缺点,近年来研究出了第二代大孔型树脂。在这种树脂制造过程中,对孔径的大小与孔隙率的多少进行了控制,使它们更符合实际应用的要求。它的孔径比第一代大孔型树脂小,孔隙率也比较低(为 1% ~ 20%,第一代大孔型树脂孔隙率通常为 39%)。这种新树脂的优点是既有与凝胶型树脂相近的交换容量,又有大孔型树脂较快的反应速度,有比第一代大孔型树脂更好的物理性能、抗有机污染性能和抗渗透冲击性能等。

③ 均孔型树脂。一般的树脂在制造时都是以二乙烯苯为交联剂,由于苯乙烯与二乙烯苯是两种不同的单体,所以聚合引起的不均匀性是不可避免的。而研究发现,树脂产生有机物中毒的原因之一是交联的不均匀性,如果交联均匀,使所有的孔眼大小相近,在树脂内部不存在紧密区,树脂就不会中毒。因此,在制取均孔型树脂时不用二乙烯苯作交联剂,而是在引入氯甲基时,利用副反应使树脂骨架上的氯甲基和邻近的苯环间生成亚甲基桥产生交联的。这种交联不会集拢在一起,网孔较均匀,孔径约几十 nm,故称均孔型树脂。据资料报道,均孔型树脂对有机物的吸附是可逆的,所以不会被污染。而且,均孔型树脂在交换容量和再生性能方面也都有所改善。

图 5-25 所示为凝胶型、大孔型和均孔型 3 种树脂的结构比较。



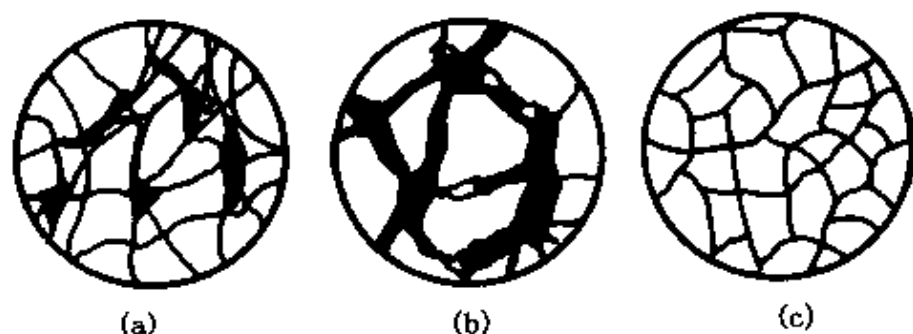


图 5-25 凝胶型、大孔型和均孔型 3 种树脂的结构

(a)凝胶型树脂；(b)大孔型树脂；(c)均孔型树脂

#### 4) 离子交换树脂的性能

##### (1) 离子交换树脂的物理性能

① 外形。离子交换树脂的外形大多是球形。树脂呈球形的百分率,一般用圆球率表示,可达 90% 以上。球形树脂容易制造,聚合时直接成形。实际使用中,球形树脂填充状态好,水通过树脂层的流量容易均匀,压力损失较小,耐磨性也比其他形状好,单位体积的容器,球形树脂的装载量最大。

② 粒度。粒度是指树脂在水中充分膨胀后的颗粒直径。水处理中,常用树脂的粒度一般为 16~50 目(1.2~0.3mm)。粒度用水中分级筛分法测定,树脂颗粒大小及其均匀程度对水处理工艺影响很大:颗粒大,交换速度慢;颗粒小,水流通过树脂层的压力损失大;颗粒大小不均时,水流分布也不均,导致反洗流速难以控制。流速过大会冲走小颗粒,过小又不能松动大颗粒。

③ 颜色。树脂的颜色从乳白、浅黄、深黄至深褐色等多种。即使同一型号的树脂,不同批次的产品颜色也有差别,所以从树脂的颜色不可能分辨树脂的型号。树脂的颜色并不影响树脂的使用,但树脂在使用中如果颜色改变,则可能是树脂受到污染。例如,钠型阳离子交换树脂,当被铁污染后,树脂的颜色就会变深、变暗,以至破裂。因此,对于使用中的树脂,一定要注意其颜色的变化。

凝胶型树脂一般呈透明或半透明状态;大孔型树脂由于毛细孔道对光的折射,呈不透明状态。

④ 密度。树脂密度是指单位体积树脂的质量。树脂密度可分为干态密度和湿态密度两种。水处理中树脂都是在湿态下使用,故采用湿态密度。具有实际意义的指标是树脂的湿真密度和湿视密度。

a. 湿真密度指树脂溶胀后的质量与其本身所占的真实体积(不包括树脂之间的空隙)之比,单位是 g/mL。

$$\text{湿真密度} = \frac{\text{湿树脂质量}}{\text{湿树脂的真实体积}}$$

树脂的湿真密度对树脂层的反洗强度、膨胀率以及混床和双层床树脂的分层是一项重要的参考指标。湿真密度一般在 1.04 ~ 1.30g/mL 之间,且阳树脂的湿真密度大于阴树脂的湿真密度。

b. 湿视密度指树脂溶胀后的质量与其堆积体积(包括树脂之间的空隙)之比,单位是 g/mL。

$$\text{湿视密度} = \frac{\text{湿树脂质量}}{\text{湿树脂的堆积体积}}$$

湿视密度是计算树脂装载量的重要数据,一般在 0.60 ~ 0.85g/mL之间。

显然,树脂的湿真密度要大于湿视密度,而且湿真密度要大于 1。

⑤ 含水率。树脂的含水率是指树脂在水中充分膨胀后所含水分占湿树脂质量的百分数。

$$\text{含水率} = \frac{(\text{湿树脂质量} - \text{干树脂质量})}{\text{湿树脂质量}} \times 100\%$$

树脂中所含的水分是由交换基团的水合水分和交联网孔中的游离水分组成。树脂的含水率主要取决于树脂的交联度、交换基团的类型和数量等。树脂的交联度低,则树脂的孔隙率大,其含水率就高;交换基团中可交换离子的水合力小,其含水率低。试验表明,当交联度为 1% ~ 2% 时,含水率可达 80% 以上;而水处理中应用的树脂交联度在 7% 左右,含水率为 45% ~ 55%。

树脂在使用过程中,如果含水率发生变化,说明树脂的结构可能遭到破坏。

⑥ 溶胀性。干树脂浸入水中体积变大的现象称为溶胀。这是由于交换基团在水中电离出来的离子发生水合作用,使树脂骨架中的碳链结构松弛而造成的。树脂的溶胀程度用溶胀率表示。溶胀率与下列因素有关:

- a. 交联度。交联度越小,溶胀率越大。
- b. 交换基团。交换基团越容易电离,溶胀率越大。
- c. 溶液浓度。溶液中电解质浓度越大,由于渗透压加大,双电层被压缩,溶胀率就越小。
- d. 可交换离子的水合度。可交换离子的水合度或水合离子半径越大,溶胀率就越大。对于强酸性和强碱性离子交换树脂,溶胀率大小顺序为:



一般,强酸性阳离子交换树脂由 Na 型变为 H 型,其体积大约增加 5%;强碱性阴离子交换树脂由 Cl 型变为 OH 型,其体积大约增加 10%。

值得注意的是,当树脂接近老化时,会发生不可逆膨胀的现象:这时,树脂的再生度突然提高,交换流速可以增至很大,但是很快就会降下来,此时树脂的质量交换容量并不降低,而体积交换容量却显著下降。这种现象是由于树脂交联度降低引起的,树脂很快就会因老化而报废。

另外,树脂在使用过程中,由于自身的胀缩,也能导致树脂的破裂。因此掌握树脂的膨胀性能,对延长树脂的使用寿命是有重要意义的。

⑦ 机械强度。机械强度是一项重要的经济指标,关系到树脂的使用寿命。树脂在运行过程中,由于受到冲击、碰撞、摩擦等机械作用和胀缩的影响,会发生磨损和碎裂现象。树脂颗粒应具有

一定的机械强度,以保证每年树脂的耗损量不超过 3% ~ 7%。

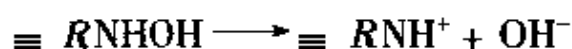
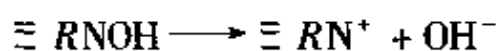
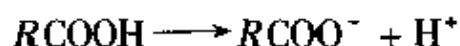
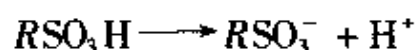
树脂的机械强度决定于交联度,交联度大,机械强度就高。它一般是以磨后圆球率作为评价指标。树脂的磨后圆球率是指用专用球磨机对树脂研磨后再筛选出粒度合格的树脂百分率。一般大孔型树脂的机械强度不如凝胶型,但其使用寿命比凝胶型长,这主要是由于大孔型树脂在交换和再生过程中体积变化不大所致。

⑧ 耐热性。各种树脂所能承受的温度都有一定的最高限度。温度过高或过低,对树脂的强度及交换容量都有很大的影响。一般阳离子交换树脂较阴离子交换树脂耐热性能好,盐型树脂较游离酸或碱型树脂耐热性能好。例如:阳离子交换树脂钠型在 120℃ 以下,氢型在 100℃ 以下;阴离子交换树脂强碱性在 60℃ 以下,弱碱性在 80℃ 以下使用都是安全的。生产中如有条件,适当地提高系统的温度,对树脂的交换、再生等过程都是有利的。

⑨ 溶解性。合成的离子交换树脂,大都是具有庞大骨架的高分子聚合物,是理想的不溶物,除个别的有机溶剂,如醛类有溶解作用外,几乎耐一切有机与无机试剂。树脂在使用中,有时会转变成胶体,渐渐溶于水中,称为胶溶现象。树脂的交联度越小,膨胀性能越大,胶溶现象也就越容易。新投入运行的树脂,有时发现出水带有颜色,就是发生胶溶现象的缘故。

## (2) 离子交换树脂的化学性能

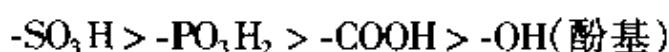
① 酸碱性。离子交换树脂是一种具有不溶性固态本体的酸或碱,具有一般酸碱的反应性能,在水溶液中能够电离出  $H^+$  和  $OH^-$ , 电离反应如下:



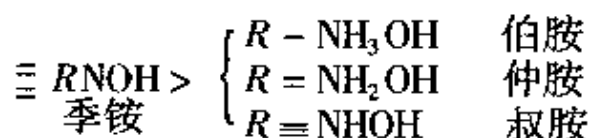
离子交换树脂酸碱性的强弱,主要取决于树脂所带交换基团

的性质。

阳离子交换树脂的酸性强弱的顺序是：



阴离子交换树脂的碱性强弱的顺序是：

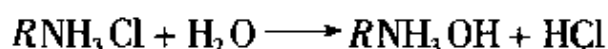
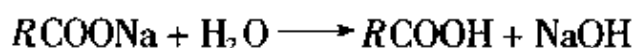


强酸或强碱性离子交换树脂在水中离解度大,交换能力受溶液 pH 值的影响小;弱酸或弱碱性离子交换树脂在水中的离解度小,交换能力受溶液 pH 值影响大。表 5-7 列出了不同类型离子交换树脂使用的有效 pH 值范围。

表 5-7 各类树脂有效 pH 值范围

树脂类型	强酸性阳离子型	弱酸性阳离子型	强碱性阴离子型	弱碱性阴离子型
有效 pH 值范围	0~14	4~14	0~14	0~7

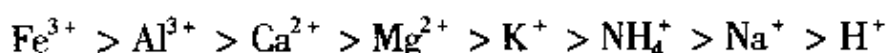
离子交换树脂也能进行水解反应,若水解后树脂的交换基团为弱酸或弱碱时,则树脂的水解度就较大。因此,具有弱酸或弱碱性基团的离子交换树脂的盐型,容易发生水解。水解反应如下:



② 选择性。离子交换树脂对水中各种离子的交换能力是不相同的,即有些离子易被离子交换树脂吸着,但吸着后难以解吸下来;而有些离子难以被离子交换树脂吸着,但易被解吸,这种性能称为离子交换树脂的选择性。离子交换树脂的选择性与离子的价数和原子序数有关。一般情况下,离子的价数越高,被交换吸着的能力越大;价数相同的离子,原子序数越大,离子水合半径越小,被交换吸着的能力也越大。

不同类型的离子交换树脂对各种离子的选择性并不相同,而且离子交换树脂的选择性还与水中离子的浓度和温度有很大关系。在常温下离子浓度很稀的溶液中,各种离子交换树脂对一些常见离子的选择性顺序如下:

强酸性阳离子交换树脂:



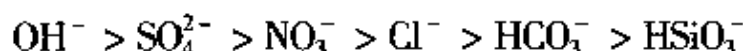
弱酸性阳离子交换树脂:



强碱性阴离子交换树脂:



弱碱性阴离子交换树脂:



选择性会影响树脂的交换与再生过程,在实际应用中是一项重要的化学性能指标。

(3) 交换容量:交换容量表示离子交换树脂的交换能力,即可交换离子量的多少,通常用单位质量或单位体积的树脂所能交换离子的摩尔数表示。交换容量是离子交换树脂的一个重要技术指标,常用的有全交换容量和工作交换容量两种表示方法。

① 全交换容量。全交换容量又称总交换容量,表示离子交换树脂的交换基团全部起交换反应时的交换能力。全交换容量一般用化学分析的方法测定,商品树脂上所标的交换容量就是全交换容量。

② 工作交换容量。工作交换容量表示离子交换树脂在工作条件下达到一定失效程度时所表现的交换能力。工作交换容量随树脂工作条件而变化,一般只能达到全交换容量的 60% ~ 70%。影响工作交换容量的主要因素有:树脂类型、粒度,原水水质、出水水质的终点控制,以及交换运行流速、树脂层高度、再生方式和再生条件等。

树脂交换容量可用质量单位和体积单位表示。

质量单位是指单位质量干树脂的交换容量,常以 mmol/g(干树脂)或 mol/kg(干树脂)表示。

体积单位是指单位体积湿树脂的交换容量,常以 mmol/mL(湿树脂)或 mol/m<sup>3</sup>(湿树脂)表示。

两种表示单位之间的换算关系如下:

$$E_v = E_m \times (1 - \text{含水率}) \times \text{湿视密度}$$

式中  $E_v$ ——单位体积湿树脂的交换容量,mmol/g(湿树脂);

$E_m$ ——单位质量干树脂的交换容量,mmol/mL(干树脂)。

由于离子交换树脂型态不同,其质量和体积也不相同,所以在表示交换容量时,为统一起见,阳离子交换树脂以 H 型为准,阴离子交换树脂以 Cl 型为准,必要时应标明树脂的型态。

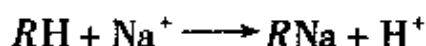
### 5.3.3.2 离子交换基本原理

离子交换基本原理主要说明两个方面问题:一是离子交换反应在一定条件下的反应方向和反应限度,即离子交换平衡的问题;二是离子交换过程和达到平衡的时间,即离子交换速度问题。研究离子交换平衡和离子交换速度,不仅是要弄清离子交换反应的机理,而且对离子交换设备的设计和运行具有重要的指导意义。

#### 1) 离子交换平衡

(1) 平衡常数。离子交换平衡是在一定温度下,经过一定时间,离子交换体系中固态的树脂相和溶液相之间的离子交换反应达到的极限状态。与一般化学反应一样,遵守质量作用定律和热力学规律,但是由于离子交换树脂具有溶胀性和吸附溶质等特点,因此离子交换平衡与一般的化学反应平衡不完全相同。

对于价数相同的离子交换反应,以 H 型阳离子交换树脂交换水中的 Na<sup>+</sup> 为例,离子交换反应如下:



如果此反应不伴随反应物质的吸附和解吸等过程,平衡常数可表示如下:

$$K = \frac{f_{RNa} [RNa] f_{H^+} [H^+]}{f_{RH} [RH] f_{Na^+} [Na^+]}$$

式中  $[RNa], [RH], [Na^+], [H^+]$ ——各为相应物质的物质质量浓度；

$f_{RNa}, f_{H^+}, f_{RH}, f_{Na^+}$ ——各为相应物质的活度系数。

平衡常数反映了交换体系的平衡行为,是与实验条件无关的常数。此常数只与交换体系的温度有关,并决定于所取的标准态。

(2) 选择性系数。由于平衡常数要受吸附和解吸过程的影响,而且离子交换树脂的活度系数无法测定,平衡常数不能在实际中应用。上述的平衡常数表达式可以改写为:

$$\frac{[RNa][H^+]}{[RH][Na^+]} = K \frac{f_{RH} f_{Na^+}}{f_{RNa} f_{H^+}} = K_H^{Na}$$

这里,用  $K_H^{Na}$  代表  $K \frac{f_{RH} f_{Na^+}}{f_{RNa} f_{H^+}}$ ,称为选择性系数,它表示离子交换平衡时各种离子之间量的关系。

选择性系数大致体现了某种离子的交换倾向,但以上公式不能直观表示树脂相中离子组成和溶液中离子组成的关系。如果把选择性系数表达式中各种离子浓度用各相中离子的物质的量分率表示,此系数就能够更好地和选择性联系起来。将树脂相中各离子的物质的量分率表示为:

$$\bar{x}_{Na} = \frac{[RNa]}{[RNa] + [RH]}$$

$$\bar{x}_H = \frac{[RH]}{[RNa] + [RH]}$$

式中  $\bar{x}_{Na}, \bar{x}_H$  分别为树脂相中  $Na^+$  和  $H^+$  的物质的量分率。

溶液中各离子的物质的量分率表示为:

$$x_{Na} = \frac{[Na^+]}{[Na^+] + [H^+]}$$

$$x_H = \frac{[H^+]}{[Na^+] + [H^+]}$$



式中  $x_{Na}$ ,  $x_H$  分别为溶液中  $Na^+$  和  $H^+$  的物质的量分率。

则选择性系数可以表示为:

$$K_H^{Na} = \frac{\bar{x}_{Na}}{1 - \bar{x}_{Na}} \frac{1 - x_{Na}}{x_{Na}}$$

或

$$\frac{\bar{x}_{Na}}{1 - \bar{x}_{Na}} = K_H^{Na} \frac{x_{Na}}{1 - x_{Na}}$$

对于价数相同的 A、B 离子交换表示成通式:

$$\frac{x_B}{1 - \bar{x}_B} = K_A^B \frac{x_B}{1 - x_B}$$

如果以树脂相中 B 离子的物质的量分率为纵坐标, 溶液相中 B 离子的物质的量分率为横坐标, 根据不同的  $K_A^B$  值作图, 可以得到等价离子交换的平衡曲线, 如图 5-26 所示。从平衡曲线可见, 当树脂相中 B 离子的物质的量分率  $\bar{x}_B$  相同时,  $K_A^B$  值越大, 则溶液相中 B 离子的物质的量分率  $x_B$  越小, 即溶液中残留的 B 离子的浓度越低, 说明交换效果越好。当  $K_A^B > 1$  时, 表明离子交换树脂对 B 离子的选择性比对 A 离子的选择性大, 有利于交换反应进行; 当  $K_A^B < 1$  时, 表明离子交换树脂对 B 离子的选择性小于对 A 离子的选择性, 不利于交换反应进行; 当  $K_A^B = 1$  时, 树脂对 A、B 两种离子的选择性相同, 即无选择性。

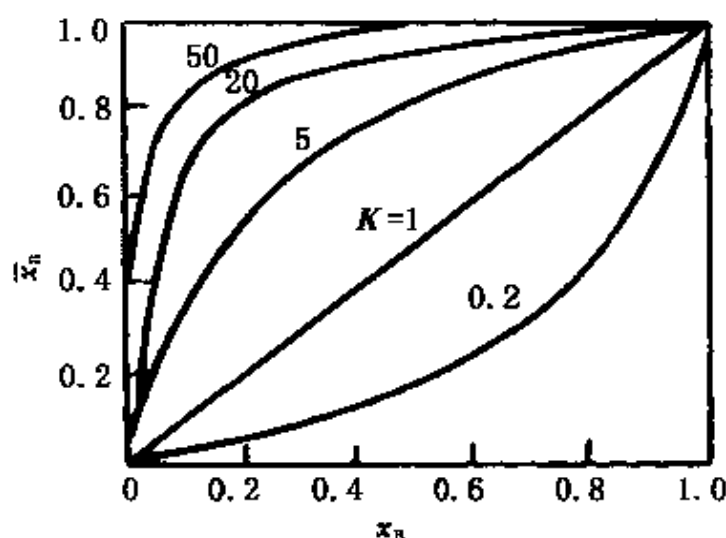
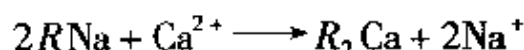


图 5-26 价数相同的离子交换的平衡曲线

对于价数不同的离子交换反应,例如一价离子对两价离子进行交换,以强酸性 Na 型阳离子交换树脂对水中  $\text{Ca}^{2+}$  进行交换为例,则交换反应和选择性系数可表示如下:



$$\frac{[\text{R}_2\text{Ca}][\text{Na}^+]^2}{[\text{RNa}]^2[\text{Ca}^{2+}]} = K_{\text{Na}}^{\text{Ca}}$$

同样,用各相中离子的物质的量分率表示,选择性系数可以表示为:

$$K_{\text{Na}}^{\text{Ca}} = \frac{c_0}{E} \frac{\bar{x}_{\text{Ca}}}{(1 - \bar{x}_{\text{Ca}})^2} \frac{(1 - x_{\text{Ca}})^2}{x_{\text{Ca}}}$$

或 
$$\frac{\bar{x}_{\text{Ca}}}{(1 - \bar{x}_{\text{Ca}})^2} = K_{\text{Na}}^{\text{Ca}} \frac{E}{c_0} \frac{x_{\text{Ca}}}{(1 - x_{\text{Ca}})^2}$$

对于一价、两价 C、D 离子交换表示成通式:

$$\frac{\bar{x}_D}{(1 - \bar{x}_D)^2} = K_C^D \frac{E}{c_0} \frac{x_D}{(1 - x_D)^2}$$

式中  $E$ ——离子交换树脂的全交换容量, mol/L;

$c_0$ ——溶液中两种交换离子的总浓度(均按一价离子计), mol/L。

在价数不同的离子交换反应中,选择性不仅与选择性系数  $K_C^D$  有关,还与树脂的全交换容量  $E$  和溶液中两种交换离子的总浓度  $c_0$  有关。对于一定的离子交换树脂,  $E$  值是确定的,而  $c_0$  在不同的体系中会有较大的不同,也就是说,价数不同的离子的选择性与溶液的浓度有关。与价数相同的离子交换反应一样,也可以作出类似的平衡曲线。

## 2) 离子交换速度

在离子交换水处理中,通常离子交换设备是在高流速下运行,因此反应时间是有限的,不可能达到离子交换的极限平衡状态。为此,研究离子交换速度及其影响因素,将具有重要的实践意义。

(1) 离子交换过程。离子交换是一种特殊的固体吸附过程。

离子交换树脂可以看作具有胶体型结构的物质,在其高分子结构的表面上存在着许多与胶体表面相似的双电层结构。以 H 型强酸性阳离子交换树脂交换水中的  $\text{Na}^+$  为例,如图 5-27 所示。离子交换过程分为如下 5 个步骤:

① 边界水膜内的扩散。水溶液中的  $\text{Na}^+$  向树脂颗粒表面扩散,通过树脂颗粒表面的边界水膜层,到达树脂颗粒表面,如图 5-27 中的①;

② 交联网孔内的扩散。 $\text{Na}^+$  进入树脂内部的交联网孔,并进行扩散,到达交换点,如图 5-27 中的②;

③ 离子交换。 $\text{Na}^+$  与树脂内的交换基团接触,并与交换基团上可交换的  $\text{H}^+$  进行交换,如图 5-27 中的③;

④ 交联网孔内的扩散。被交换下来的  $\text{H}^+$  在树脂内部交联网孔中向树脂表面扩散,如图 5-27 中的④;

⑤ 边界水膜内的扩散。被交换下来的  $\text{H}^+$  扩散通过树脂颗粒表面的边界水膜,进入水溶液中,如图 5-27 中的⑤。

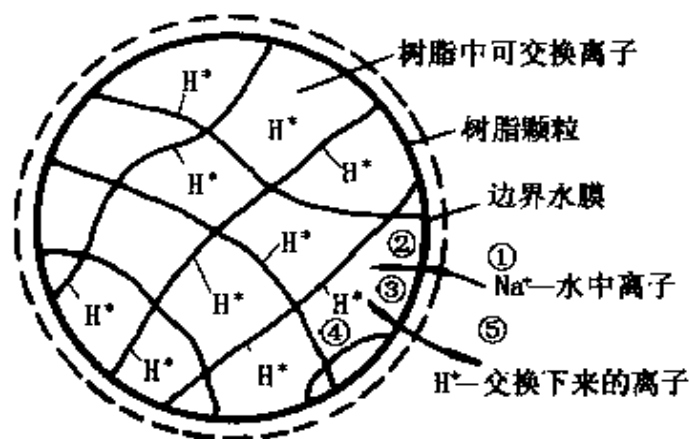


图 5-27 离子交换过程示意图

上述中第③步属于离子间的化学反应,速度很快。因此,整个离子交换过程决定于扩散过程。第①和第⑤步是离子在水溶液中的扩散,主要是在水膜中的扩散,称为膜扩散。第②和第④步是离子在树脂颗粒内部交联网孔中的扩散,称为颗粒内扩散或简称内

扩散。如果膜扩散速度比内扩散速度快,则离子交换速度受内扩散控制。反之,如果内扩散速度比膜扩散速度快,则离子交换速度受膜扩散控制。

(2) 离子交换速度。离子交换速度是指水溶液中离子浓度改变的速度,不是单指离子交换化学反应本身的速度。整个离子交换过程的速度可用下式表示:

$$\frac{dE}{dt} = D^0 \cdot B \cdot (c_1 - c_2)(1 - \rho) / (\Phi \cdot \delta)$$

式中  $\frac{dE}{dt}$ ——单位时间内单位体积树脂的离子交换量;

$D^0$ ——总扩散系数;

$B$ ——与粒度均匀程度有关的系数;

$c_1, c_2$ ——分别表示同一种离子在溶液相和树脂相中的浓度;

$\rho$ ——树脂的孔隙率;

$\Phi$ ——树脂颗粒的粒径;

$\delta$ ——扩散距离。

(3) 离子交换速度影响因素。离子交换速度主要受到树脂颗粒特性和外界运行条件的影响。其影响因素如下:

① 树脂交换基团。离子间的化学反应速度是很快的,因此,一般来说树脂交换基团的不同并不影响到反应速度。例如磺酸型阳离子交换树脂,不论其呈 H、Na 或其他型态,对各种阳离子的交换速度都很快,彼此间差别非常小。但对于羧酸型阳离子交换树脂, H 型和盐型的交换速度就会有很大区别。H 型羧酸型离子交换树脂反应速度特别慢,这是由于其颗粒内孔眼直径较小,离子在孔眼内进行内扩散速度很慢的缘故。

② 树脂交联度。树脂交联度越大,网孔越小,则其颗粒内扩散速度越慢,交换速度就越慢。当水中有粒径较大的离子存在时,对交换速度的影响就更为显著。

③ 树脂的粒度。树脂颗粒越小,交换速度越快。这是由于树

脂的颗粒越小,内扩散的距离越短;同时颗粒越小,也等于扩大了膜扩散的表面积,从而加快交换速度,但颗粒也不宜大小,否则会增大水流通过树脂层的阻力,且在反洗运行时容易流失。

④ 溶液中的离子浓度。溶液中离子浓度是影响扩散速度的重要因素,浓度越大,扩散速度越快。离子浓度对内扩散和膜扩散有不同程度的影响。当水溶液中离子浓度较大(例如  $0.1\text{mol/L}$  以上)时,膜扩散的速度已较快,此时交换速度主要受内扩散控制,这相当于水处理中树脂再生时的情况。当水溶液中离子浓度较小(例如  $0.003\text{mol/L}$  以下)时,膜扩散的速度就变得非常慢,故交换速度受膜扩散控制,这相当于阳离子交换树脂进行水软化时的情况。当然,溶液中离子浓度变化时,树脂因膨胀或收缩也会影响内扩散。

⑤ 溶液温度。溶液温度提高,内扩散和膜扩散速度同时加快,因此离子交换设备运行时,一般将水温保持在  $20^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$ 。但温度不能过高,因为水温过高会影响离子交换树脂的热稳定性,特别是强碱性阴离子交换树脂,不耐高温。

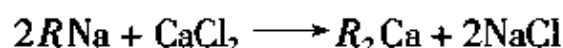
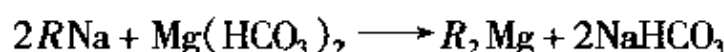
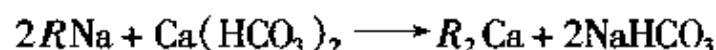
⑥ 流速。交换过程中搅拌或提高水的流速,只能加快膜扩散,但不能影响内扩散。

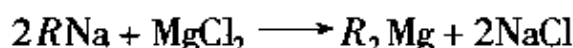
⑦ 离子本性。离子本性对内扩散的速度影响较大。离子水合半径越大,内扩散越慢;离子电荷数越多,内扩散越慢。根据实验结果,阳离子增加一个电荷,其内扩散速度减慢为原来的  $1/10$ 。

### 5.3.3.3 离子交换水处理方法

#### 1) 软化

除去水中硬度离子的过程称为软化。水的软化一般采用钠型强酸性阳离子交换树脂,常用的软化设备为钠离子交换器,水中的硬度成分与树脂中的钠离子进行交换。交换反应如下:





从反应式可以看到,经过软化处理后,水中的钙、镁离子被钠离子取代,出水的残余硬度可低于 0.03 mmol/L,从而达到了软化的目的。而阴离子成分并没有发生变化,只是水中的碱度从暂硬变为负硬,而且总含盐量略有升高。

常用的钠离子交换软化系统有单级钠离子系统和双级串联钠离子系统,分别如图 5-28 和图 5-29 所示。

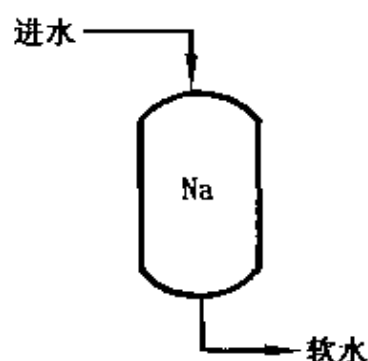


图 5-28 单级钠离子系统

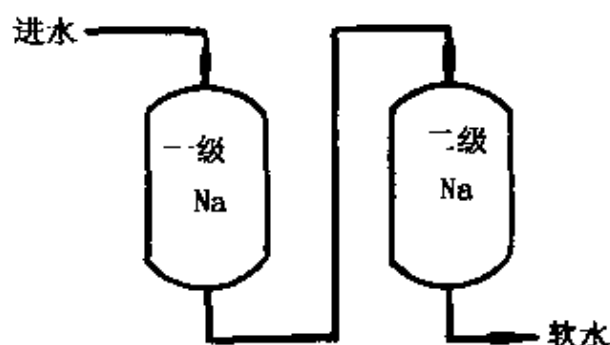


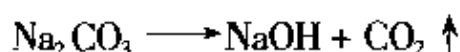
图 5-29 双级串联钠离子系统

单级钠离子系统的特点:一般适用于总硬度小于 5 mmol/L 的原水,出水残余硬度小于 0.03 mmol/L,可达到低压锅炉水质标准的要求;设备简单,运行操作管理方便,投资少。

双级串联钠离子系统的特点:适用于总硬度小于 5 mmol/L 和进水碱度较低(一般小于 1 mmol/L)的原水,出水残余硬度小于 5.0  $\mu$ mol/L,可用于中压锅炉补给水;交换器工作能力提高和保证出水水质稳定可靠;第二级交换器再生废液可供第一级交换器再生使用,节省了再生剂用量。

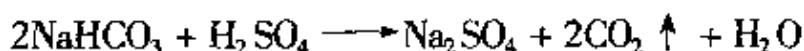
## 2) 软化及脱碱

单纯的软化处理只能除去水中的钙、镁离子,而无法去除重碳酸盐碱度,经过钠离子交换后,进水中的重碳酸盐全部转化为碳酸氢钠。这样,如果原水碱度含量较大,软化水中就含有大量的碳酸氢钠,进入锅炉后碳酸氢钠产生如下分解反应:



其结果造成锅水中相对碱度增加。这种情况一方面影响锅炉的安全运行,引起锅水系统碱腐蚀,降低蒸汽质量,加大排污率;另一方面,蒸汽中二氧化碳含量增加,蒸汽冷凝后溶于凝结水中,使凝结水 pH 值降低,造成凝结水系统的酸腐蚀。通常当原水中碱度大于 2 mmol/L 时,就必须进行软化与除碱联合水处理。

(1) 钠离子软化——加酸系统。经过钠离子软化后,在出水中加入酸中和水中的碱度,一般使用硫酸,反应式如下:



中和后的水进入除碳器中脱去生成的二氧化碳。此系统很简单,运行时只要控制加酸量,就可以保证出水不呈酸性,一般可控制软水残留碱度在 0.5 mmol/L。

硫酸加入量按下式计算:

$$G = \frac{49 \cdot (A - A_c)}{C}$$

式中  $G$ ——每立方米出水加入硫酸量, g/m<sup>3</sup>;

$A$ ——进水碱度, mmol/L;

$A_c$ ——软水残留碱度, mmol/L;

49——1/2H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 摩尔质量, g/mol;

$C$ ——硫酸的浓度, %。

(2) 强酸性氢-钠串联离子交换系统。把进水分成两个部分,一部分进入氢离子交换器,其出水直接与另一部分原水混合,经氢离子交换器后出水的酸度和原水中的碱度发生中和反应,然后进入除碳器除去中和反应生成的 CO<sub>2</sub>,再经钠离子交换器去除未经氢离子交换器的另一部分原水的硬度,其出水即为脱碱的软化水。系统示意图如图 5-30 所示。

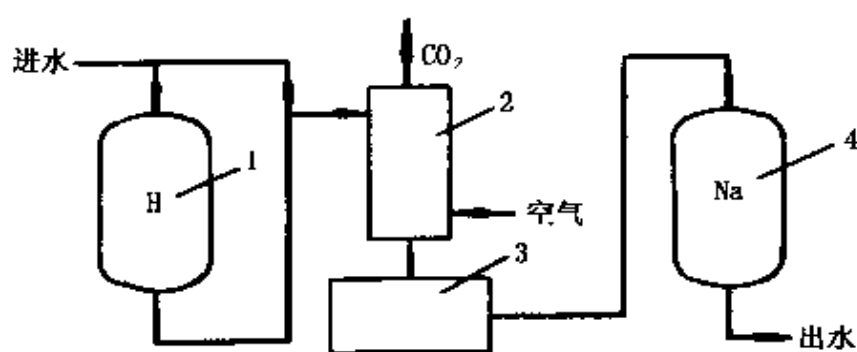
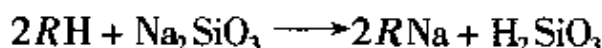
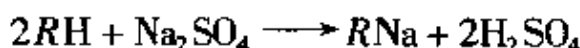
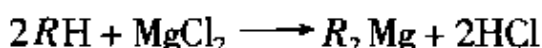
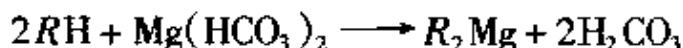
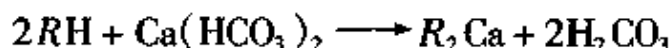


图 5-30 强酸性氢-钠串联离子交换系统

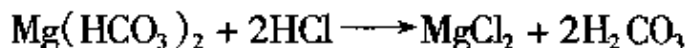
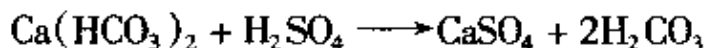
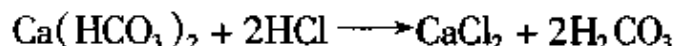
1-氢离子交换器;2-除碳器;3-水箱;4-钠离子交换器

氢型强酸性阳离子交换树脂的交换反应如下:

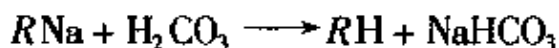


从以上式子可以看到,经过氢离子交换器后,出水中含有与进水中强酸性阴离子相当量的强酸酸度,因此出水呈酸性。

氢离子交换器出水中的强酸与原水中的碱度发生中和反应,反应如下:



在氢-钠串联离子交换系统中,中和后的水一定要先通过除碳器再进入钠离子交换器,否则含大量碳酸的水通过钠离子交换器又会重新产生碱度,其反应为:





为保证出水不呈酸性,且有一定的残留碱度,未经氢离子交换器的水量比例可按下式计算:

$$X = \frac{C + A_c}{C + A} \times 100$$

式中  $X$ ——未经氢离子交换器的水量占总水量的百分数, %;

$A$ ——进水碱度, mmol/L;

$A_c$ ——混合后出水残留碱度, mmol/L;

$C$ ——进水中强酸阴离子总含量, mmol/L。

串联系统的特点在于:系统最后出水不会出现酸性,这是因为氢离子交换软化水和一定比例的原水混合后,再经钠离子交换处理,可保证不出酸性水,运行容易控制,氢型离子交换树脂的交换能力可以得到充分利用,甚至可以运行到氢离子交换器出水硬度达到一定值(如 1 mmol/L)或出现碱度,提高了氢离子交换器的处理能力。

串联系统缺点:该系统相当于二级软化水处理,全部水都需经过钠离子交换器处理,故设备容量大,投资费用较高;处理后出水碱度要高于并联系统。

(3) 强酸性氢-钠并联离子交换系统。进水也是分成两个部分,一部分通过氢离子交换器,另一部分通过钠离子交换器,然后把两部分交换后的水混合,可以达到软化与除碱目的,系统示意图如图 5-31 所示。

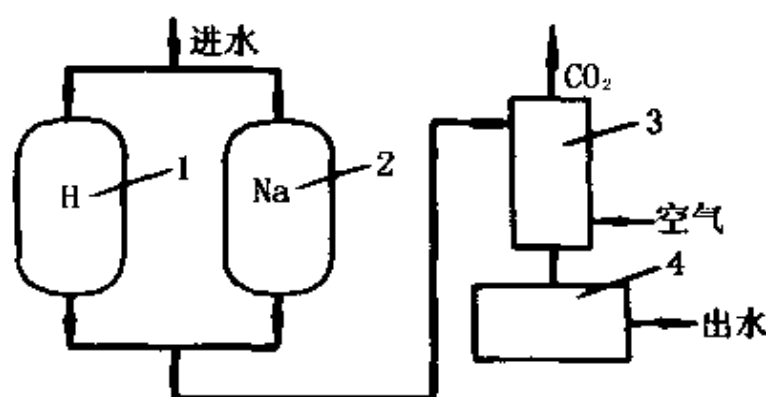
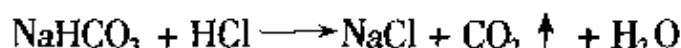
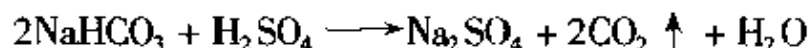


图 5-31 强酸性氢-钠并联离子交换系统  
1-氢离子交换器;2-钠离子交换器;3-除碳器;4-水箱

从强酸性氢-钠串联离子交换系统可知,氢离子交换器出水中含有  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{HCl}$ , 钠离子交换器的出水中含有  $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{NaCl}$  和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 两个交换器的出水混合后发生中和反应:



氢离子交换生成的  $\text{CO}_2$  和中和反应生成的  $\text{CO}_2$  在除碳器中除去。在氢-钠并联离子交换系统中, 必须使两个交换器的处理水量保持一定的比例关系, 才能保证出水中含有一定的残留碱度。处理水量的比例按下式计算:

$$X = \frac{C + A_c}{C + A} \times 100$$

式中  $X$ ——钠离子交换器水量占总水量的百分数, %;

$A$ ——进水碱度, mmol/L;

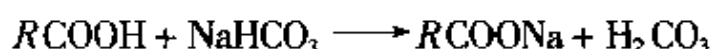
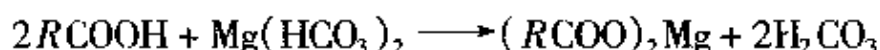
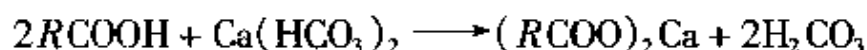
$A_c$ ——混合后出水残留碱度, mmol/L;

$C$ ——进水中强酸阴离子总含量, mmol/L。

并联系统的特点是: 一般控制氢离子交换器运行到漏钠为失效, 这样整个运行周期出水呈酸性, 其酸度与进水中强酸性阴离子的总和等量。出水碱度低, 使出水残留碱度降低至 0.5 mmol/L 左右, 且可随进水水质变化而随时调整; 相同处理水量所需的设备容量小, 故设备费用低, 投资少。

并联系统缺点: 再生剂消耗量大, 因为系统相当于一级软化处理; 运行控制要求高, 否则会出现酸性水, 致使供水系统腐蚀, 乃至用水设备腐蚀; 氢离子交换器及再生设备均需采用耐酸材料衬里防止设备腐蚀。

(4) 弱酸性氢-钠串联离子交换系统。氢型弱酸性阳离子交换树脂只能与水中的碳酸盐类进行交换反应, 交换后不产生强酸, 交换反应如下:



从以上反应式可知,通过弱酸性阳离子交换树脂后,水中的碱度生成  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,可经过除碳器脱去,碳酸盐硬度也被除去。水中的非碳酸盐硬度 ( $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{MgSO}_4$  等)可在钠离子交换器中除去,系统示意图如图 5-32 所示。

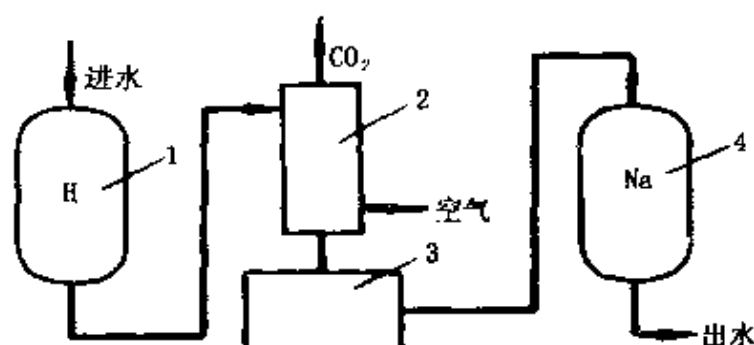


图 5-32 弱酸性氢-钠串联离子交换系统

1-弱酸性氢离子交换器;2-除碳器;3-水箱;4-钠离子交换器

**系统特点:**氢型弱酸性阳离子交换树脂交换容量大,容易再生,较适用于碳酸盐硬度较高的原水处理;与强酸性氢-钠串联系统相比,不需要配水及混合水装置,故设备简单;氢型弱酸性阳离子交换树脂交换后出水不呈酸性水,故系统运行安全可靠。

**系统缺点:**氢型弱酸性阳离子交换树脂价格较贵,故初始投资较大;系统相当于二级软化水处理,相同处理水量需要设备容量大,故投资费用较高。

### 3) 除盐

除盐水处理有离子交换、膜分离以及蒸馏法等水处理方法。离子交换除盐水处理是指水中各种离子与离子交换树脂进行交换反应而被除去的过程。与其他方法相比,离子交换方法除盐较彻底,可使水的含盐量几乎接近于零,但是当原水含盐量过高时,再生剂用量很大,单纯采用离子交换制水成本过高,因此常与其他除盐方法联用。

离子交换除盐时,水中的阴、阳离子分别与离子交换树脂上的阴、阳离子发生交换反应,为了达到除盐的目的,所用的阴离子交换树脂必须是氢氧型的,阳离子交换树脂必须是氢型的。离子交换除盐系统有复床、混床、双层床以及三层混床等系统。

(1) 复床除盐。复床除盐系统是指水依次通过氢型强酸性阳离子交换器(阳床)和氢氧型强碱性阴离子交换器(阴床)的系统。典型的一级复床除盐系统如图 5-33 所示,它由氢型强酸性阳离子交换器、除碳器和氢氧型强碱性阴离子交换器组成串联系统。

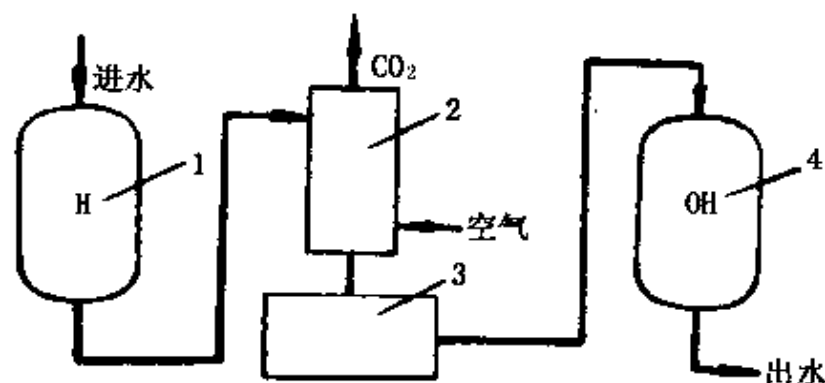
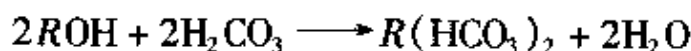
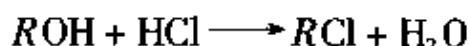
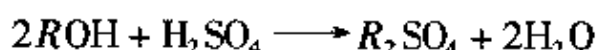


图 5-33 复床除盐系统

1-阳床;2-除碳器;3-水箱;4-阴床

水流过氢型强酸性阳离子交换器的交换反应前面已介绍过,水流过氢氧型强碱性阴离子交换器的交换反应如下:



复床运行流速为 20m/h 左右,通过复床除盐,出水水质可达到初级纯水的水平,电导率在  $10\mu S/cm$  以下,硅酸化合物含量(以  $SiO_2$  计)小于  $100\mu g/L$ 。整个运行周期中出水水质变化与阳床、阴床的工作状态有关。

① 阳床未失效,阴床先失效时,出水水质如图 5-34 所示。

当阴树脂先失效时,根据阴树脂的选择性顺序,依次泄漏  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{CO}_3$  和强酸。由于  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  酸性很弱,因此失效初期水质 pH 值变化不大,但很快就明显下降。电导率先略有下降而后上升,这是由于在正常运行时,出水中含有微量  $\text{OH}^-$ ,呈弱碱性,失效初期 pH 值下降, $\text{OH}^-$  被其他阴离子取代,电导率下降。当 pH 值达到中性时,电导率降至最低点,当 pH 值继续下降, $\text{H}^+$  浓度增加,电导率迅速上升。

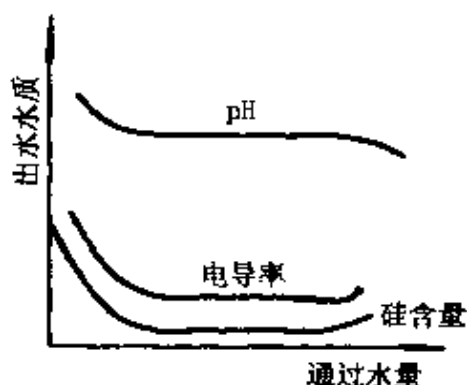


图 5-34 阴床先失效时出水水质

② 阳床先失效,阴床未失效时,出水水质如图 5-35 所示。

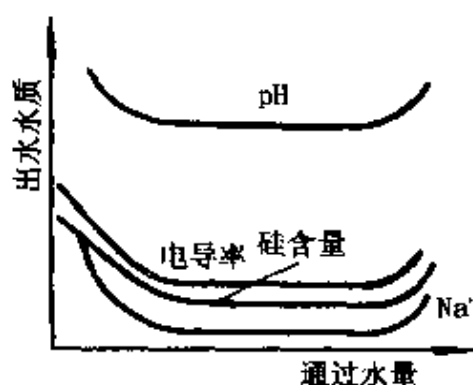


图 5-35 阳床先失效时出水水质

当阳树脂先失效时,阳床出水中  $\text{Na}^+$  首先升高,于是阴床出水中就会含有相应数量的  $\text{NaOH}$ ,pH 值和电导率也同步升高。出水中硅含量上升,这是由于阴床进水中含  $\text{Na}^+$  时,阴树脂对  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  的交换过程发生变化。当阴床进水中只有  $\text{H}^+$  时,交换反应为:



此反应生成电离度很小的水,因此除硅很完全。当阴床进水中含  $\text{Na}^+$  时,交换反应为:



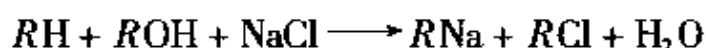
此反应生成强电解质  $\text{NaOH}$ ,使交换反应向左移动,从而降低了阴树脂的除硅能力,使出水硅含量升高。

(2) 混床除盐。混床除盐是指把阴、阳离子交换树脂按一定比例装填于同一交换器中混合均匀后运行的离子交换除盐系统。混床相当于是由许多阴、阳离子交换树脂交错排列组成的多级式

复床,由于阴、阳离子交换树脂是相互混合均匀的,所以阴、阳离子交换反应几乎是同时进行的,阳离子交换产生的  $H^+$  和阴离子交换产生的  $OH^-$  立即生成离解度很低的水,这样基本上消除了反离子的影响,其交换反应可以进行得很彻底,所以出水质量很高。为什么混床出水的纯度较复床高呢?以除去  $NaCl$  为例,复床除盐系统中,水先进入氢型阳离子交换器,发生如下交换反应:



由于反应生成产物为强酸,因此具有明显的逆反应倾向,出水必然有一定数量的  $Na^+$  泄漏,这是复床不能制取高纯度水的原因。而混床中氢型阳离子交换树脂与氢氧型阴离子交换树脂均匀混合,阴、阳离子交换反应几乎是同时进行的,以  $NaCl$  为例的混床交换反应如下:



经阳离子交换生成的  $H^+$  与阴离子交换生成的  $OH^-$  立即结合成难电离的  $H_2O$ ,消除了逆反应的影响,使交换反应比复床更为彻底。

混床出水电导率为  $0.2\mu S/cm$  以下,  $SiO_2$  含量低于  $20\mu g/L$ 。混床运行时流速在  $40 \sim 60m/h$ ,阳、阴树脂的体积比一般采用  $1:2$ ,混床再生时应首先利用阳、阴树脂的密度差将其分开,然后分别用酸再生阳树脂,用碱再生阴树脂。为了使阳、阴树脂能较好地分层,要求它们的湿真密度差为  $0.15 \sim 0.2g/L$ 。

混床的主要缺点是:树脂工作交换容量的利用率低,再生剂利用率低;再生时阳、阴树脂很难彻底分层,特别是当有部分阳树脂混杂在阴树脂层时,这部分阳树脂在碱液再生阴树脂时转为钠型,造成运行后的  $Na^+$  泄漏,即所谓的交叉污染;混床对有机物污染很敏感,污染后出水质量迅速降低,正洗时间延长,工作交换容量减少。

(3) 双层床除盐。按一定比例把弱、强两种同性离子交换树脂装填于交换器中所构成的除盐系统称为双层床。装填弱酸性和

强酸性阳离子交换树脂的称为阳双层床,装填弱碱性和强碱性阴离子交换树脂的称为阴双层床。

双层床装填树脂时一般弱型树脂在上层,强型树脂在下层。树脂的选用有一定要求,弱型树脂湿真密度小,颗粒细,使树脂在反洗后与强型树脂形成明显的双层。双层床运行时,水自上而下,先经过弱型树脂,后经过强型树脂;再生时采用逆流再生,再生液从下而上,先经过强型树脂再经过弱型树脂。

双层床作为弱、强型树脂组合除盐系统具有显著的优点:弱型树脂具有再生容易,工作交换容量大的优点,但不能完全除去水中的杂质离子;强型树脂虽有比较完全的离子交换功能,但再生比较困难,再生剂耗量较大,工作交换容量较低,当原水含盐量较高时制水周期很短。双层床系统充分利用了强、弱树脂的优点,运行时水依次流过弱型树脂和强型树脂,在保证出水水质的情况下可以获得较高的平均工作交换容量。再生时再生液依次流过强型树脂和弱型树脂,使强型树脂得到充分再生,强型树脂的再生排出液虽然浓度降低,反离子浓度较高,但仍能有效地再生弱型树脂,使再生效率进一步提高,对弱型树脂的再生效率可达 80% ~ 100%,再生剂消耗大为降低。排出的再生废酸、碱浓度降低。

阳双层床适用于进水中硬度和碱度的比值为 1 ~ 2,碳酸盐硬度占总阳离子含量 48% ~ 85% 的原水,两种树脂的最佳体积比一般为弱:强 = 1:2。阴双层床适用于强酸阴离子与弱酸阴离子比值较高,含盐量中等的进水。两种树脂的体积比一般为弱:强 = 2:1。强碱型树脂对硅的交换能力较强,而弱碱型树脂对水中的有机物有很好的吸附和洗脱能力,因而能够保护强碱型树脂不受有机物污染。

双层床的缺点是:强型树脂和弱型树脂交界处相互混杂,特别是运行一定时间后,因树脂破碎和密度变化等原因使混层范围扩大,混入强型树脂层中的弱型树脂不能发挥交换作用,混入弱型树脂中的强型树脂得不到再生,使运行效果大大下降;弱型树脂容易

粘结,影响交换能力;双层床阻力大,反洗操作比较麻烦。

(4) 三层混床除盐。普通的混床具有阴、阳离子交换树脂分层不清,再生剂对树脂有交叉污染等缺点,近年来提出了一种新颖的混床工艺,在混床中除装载有强酸性阳离子交换树脂与强碱性阴离子交换树脂外,还装有密度与粒度介于两者之间的惰性树脂,因此称为三层混床。

三层混床中由于加入惰性树脂,当混床反洗分层时,在阳离子交换树脂与阴离子交换树脂之间形成厚度约为 150 ~ 200mm 的惰性树脂层,夹在两种树脂之间起隔离作用,可以避免再生过程中再生液对树脂产生交叉污染,从而提高了再生效率,降低清洗所消耗的水量,使周期产水量增加,出水水质提高。

三层混床中阴、阳离子交换树脂大多采用大孔型树脂,阴、阳离子交换树脂沉降速度相差很大,一般在 50m/h 左右,而惰性树脂的沉降速度介于两者之间,从而在反洗时明显地分为三层,而且三种树脂有明显的色泽差别,操作人员可以直接观察判断分层及混合效果,操作方便可靠。

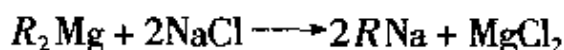
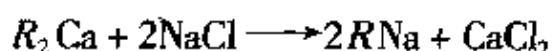
三层混床的特点是:出水质量好,制水周期长,而且由于树脂颗粒均匀,水流阻力较小。

#### 5.3.3.4 离子交换树脂的再生

离子交换树脂的最大特点是失效后可以再生。再生是交换的逆过程,树脂再生的目的是使失效的树脂尽可能地恢复或接近原来树脂的工作状态。由于再生过程直接影响出水水质和运行费用,因此再生过程是离子交换水处理工艺的重要环节。

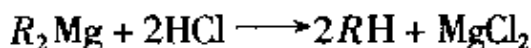
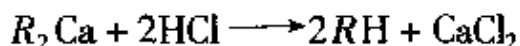
##### 1) 再生反应

(1) 钠型阳离子交换树脂再生反应。钠型阳离子交换树脂一般用于水的软化处理,交换后转变为钙型和镁型树脂,失效后通常用 NaCl 溶液再生,再生反应如下:

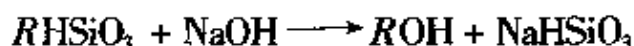
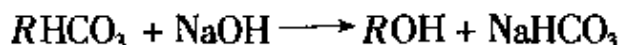
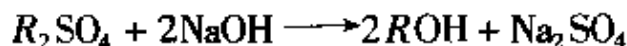




(2) 氢型阳离子交换树脂再生反应。氢型阳离子交换树脂用于除去水中的阳离子,失效后一般用 HCl 溶液再生,再生反应如下:



(3) 氢氧型阴离子交换树脂再生反应。氢氧型阴离子交换树脂用于除去水中的阴离子,失效后一般用 NaOH 溶液再生,再生反应如下:



## 2) 再生方式

根据再生操作时再生液流动方向的不同,把再生方式分为顺流再生和逆流再生两种。

(1) 顺流再生。顺流再生是指再生液和运行时水的流动方向一致的再生方式。顺流再生过程通常分为反洗、再生、置换、正洗 4 个步骤。顺流再生操作过程如图 5-36 所示。

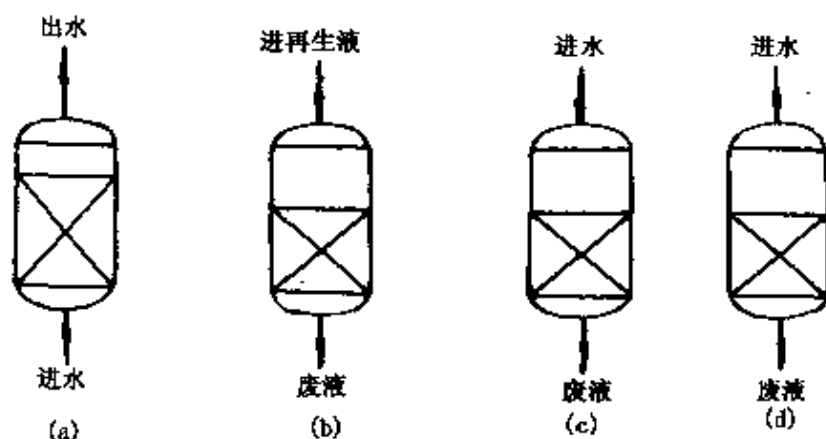


图 5-36 顺流再生操作过程示意图

(a) 反洗;(b) 进再生液;(c) 置换;(d) 正洗

① 反洗。树脂失效后,在再生之前先用水自下而上进行短时间的冲洗称为反洗。反洗的目的—是使树脂层松动,以便再生时有利于树脂颗粒与再生液充分接触;二是清除运行时树脂层中积累的悬浮物,同时排出破碎的树脂颗粒,降低运行时的水流阻力。通常,阳床一般用清水反洗,阴床用阳床出水反洗。反洗时应该在保证完整颗粒树脂不流失的前提下尽量加大反洗流速,一般以树脂层高膨胀 40% 为宜。反洗应进行到出水不混浊为止。

② 再生。再生液从离子交换器顶部进入,经进再生液装置均匀分配,自上而下流过离子交换树脂层,由底部排水装置排出。阳床再生用  $\text{HCl}$  或  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,阴床再生用  $\text{NaOH}$ 。再生效果的好坏与再生剂的用量、浓度以及再生的流速和温度等因素有关。

③ 置换。再生操作结束后,在与再生液流速相同的条件下,输入清水或软化水,把存留在树脂层上部空间以及树脂层中间的再生液排挤出去。一般置换时间约为 15 ~ 25 分钟。

④ 正洗。置换结束后,改由进水装置进水,从底部的排水装置排水,进行正洗操作。正洗的目的是清除树脂层内的再生产物和残留的再生液。一般常用的正洗水流速为 10 ~ 20m/h,清洗至出水水质合格为止。

顺流再生工艺的优点:

- a. 设备简单,造价较低;
- b. 操作方便,容易掌握;
- c. 由于每周期都进行反洗操作,所以适应于悬浮物较高的原水;
- d. 在原水含盐量不高,运行流速不大的情况下,其出水质量和运行周期可以达到要求。

顺流再生工艺的缺点:

- a. 再生后树脂层的底部仍存在一部分失效树脂,因而使运行初期出水质量差。在原水含盐量或硬度高的情况下,尽管降低通水流速,出水质量也很难达到要求。

b. 为了保证出水质量,必须使树脂层底层有足够的再生度,因而需消耗再生剂较多,造成运行费用高。

c. 由于流速受到限制,设备出力较小。

(2) 逆流再生。再生液与运行时水的流动方向相反的再生过程称为逆流再生。逆流再生过程一般分为小反洗、放水、顶压、再生、置换、小反洗、正洗等步骤。逆流再生操作过程如图 5-37 所示。

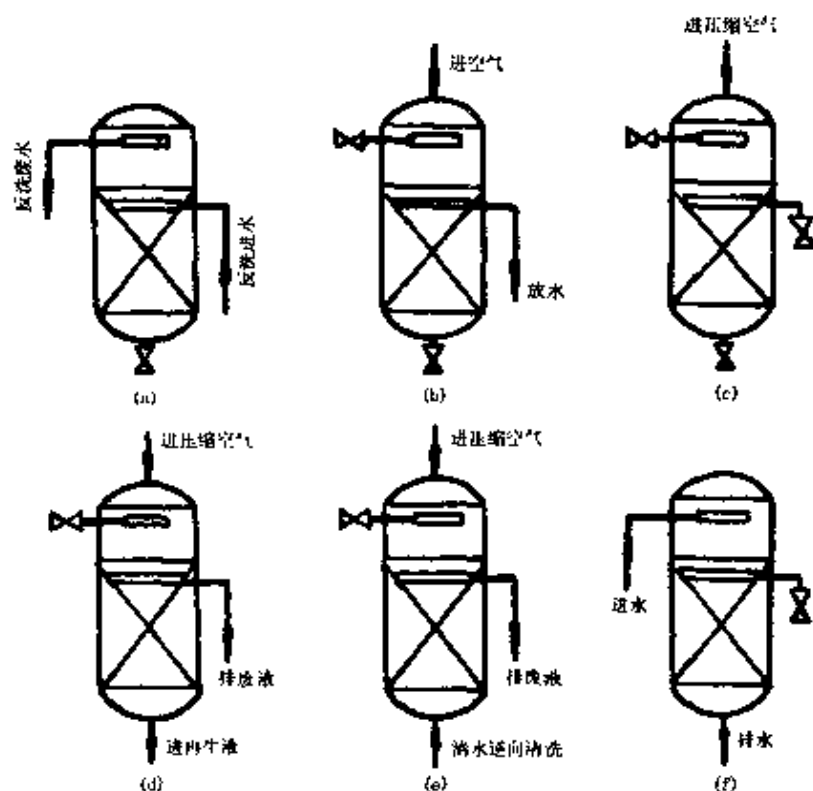


图 5-37 逆流再生操作过程示意图

(a)小反洗(表面反洗);(b)放水;(c)气顶压;(d)进再生液;(e)置换;(f)正洗

① 小反洗。每次再生前对中间排液装置以上的压脂层进行的反洗操作称为小反洗。目的是清洗压脂层中的悬浮杂质,反洗水从中间排液装置进入交换器,由顶部排出。小反洗流速为 $10\text{m/h}$ 左右,反洗至出水澄清,一般需 15 分钟时间。

② 放水。小反洗结束后,待压脂层的树脂自由沉降下来,打开进气阀,从中间排液装置把压脂层内及上部空间的水完全排出,

保证压脂层的压实效果。

③ 顶压。为了防止再生时树脂乱层,必须采取顶压措施。顶压分为气顶压法和水顶压法。采用气顶压操作时,从交换器顶部压入经过净化的压缩空气,维持气压在  $0.03 \sim 0.05\text{MPa}$ ,顶压一直保持到置换结束为止。

④ 再生。逆流再生时,再生液从交换器底部排水装置进入,自下而上流过树脂层,从中间排液装置排出。由于逆流再生时再生剂用量比顺流再生少,为了获得最佳的再生效果,必须严格控制再生液的浓度和流速。一般再生液的流速为  $5\text{m/h}$ ,再生时间控制在 30 分钟左右。

⑤ 置换。置换时水的流速和流向与再生时相同,一般置换时间为  $30 \sim 40$  分钟。置换完毕后应先关闭进水阀停止进水,再关顶压空气的阀门,以防止树脂乱层。

⑥ 小正洗。再生时不可避免地有少量再生废液进入压脂层,小正洗的目的就是洗去压脂层内残留的再生液。操作时先从中间排液装置缓慢进水,排出压脂层内的空气,并充满交换器的上部空间,然后从上部进水,由中间排液装置排水,进行小正洗。操作时间一般为 10 分钟左右。

⑦ 正洗。关闭中间排液装置阀门,正洗水从交换器上部进入,流过树脂床层,由底部排水装置排出。流速可与运行时相同,直至出水质量合格为止。

逆流再生工艺的优点:

a. 再生剂比耗低。逆流再生时,再生之前不需将全部树脂进行反洗,这样失效树脂层的离子分布状态并不发生改变,有利于再生过程的进行。另外,再生液自下而上地流过树脂层,使底层中没有失效的树脂仍然保留原有型态,而不消耗再生剂。所以,逆流再生时再生剂消耗降低。

b. 出水质量提高。在离子交换器失效时,底层树脂的失效度是很低的,再生过程中,这部分树脂与大量新鲜的再生液接触,使

之再生得更加彻底,因此使出水质量比顺流再生大为提高。

c. 工作交换容量增加。树脂的工作交换容量取决于树脂的再生度和失效度。逆流再生工艺,在同样再生水平下,可以取得较高的再生度,通常树脂的工作交换容量可比顺流再生工艺高出10%~30%。

逆流再生工艺的缺点:

- a. 设备复杂,增加了设备制造费用;
- b. 操作步骤多,运行麻烦;
- c. 结构设计和操作条件要求严格,稍有疏忽就会给运行带来不良后果,影响其优越性的发挥;
- d. 对装置用水要求高,否则将使出水水质变坏。

3) 再生过程的影响因素。再生过程的影响因素主要有再生剂用量、浓度、温度和流速等,这些因素都将影响再生效果的好坏。

(1) 再生剂用量。从理论上讲,再生剂的有效用量应该与树脂的工作交换容量相当,但是实际操作中再生剂用量必须是理论用量的3~4倍,这时树脂的工作交换容量可以恢复至原来的70%~85%。再生度与再生剂用量的关系如图5-38所示,当再生度达到一定值后,继续增加再生剂用量,再生度也不会有显著提高。

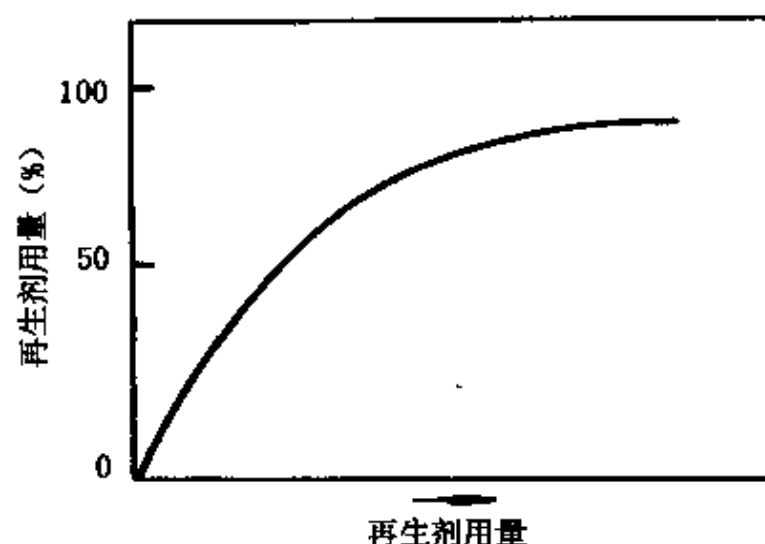


图 5-38 再生度与再生剂用量关系

(2) 再生剂浓度。树脂的再生度随再生剂浓度的升高而增加,但是在再生剂用量一定的条件下,再生剂浓度太高会缩短再生剂与树脂的接触时间,反而降低再生效果。而且,高浓度的再生剂会造成树脂破碎,影响出水水质。一般顺流再生时 HCl 浓度以 3% ~ 4%, NaOH 浓度以 2% ~ 3% 为宜。

(3) 再生温度。再生剂温度升高能够提高树脂的再生度,而且能有效去除树脂上的  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  以及其他氧化物和硅等杂质,但是考虑到树脂本身的热稳定性,温度不宜太高。再生剂温度一般在 25℃ ~ 40℃ 为宜。

(4) 再生流速。树脂再生反应的速度取决于离子的扩散速度,而且与离子的价态有关。一般,一价离子反应时间约需 2 分钟,二价离子需 7 分钟,三价以上要求大于 10 分钟。因此,再生时应该控制适当的流速以保证再生反应的充分进行。适当加快流速有利于离子扩散,但流速太大树脂与再生剂接触时间太短,再生效率反而降低;若流速太小,离子扩散速度减慢,也会影响树脂再生度的提高。通常再生时间应该在 30 分钟以上,再生剂流速以 4 ~ 8m/h 为宜。

## 5.4 锅炉水的汽水共腾及其控制

### 5.4.1 汽水共腾

汽水共腾是指蒸汽锅炉锅筒内的水滴被蒸汽大量带走的现象。发生汽水共腾时,蒸汽中所含水分可达 30% ~ 60% 以上。由于饱和蒸汽大量带水,蒸汽品质非常差,且往往因带水太多而造成过热蒸汽汽温下降。

锅炉发生汽水共腾,是一个复杂的物理化学过程,一般必须具备以下两个条件:一是锅炉水中含有高浓度的溶解盐类、有机物、油类物质、碱性物质以及高度分散的悬浮物和水渣;二是锅炉在运

行中瞬间减压。减少上述任何一个条件,都不易发生汽水共腾。其中前一个条件,使锅水蒸发时形成微小的气泡,引起很多细小的泡沫在蒸发面上集聚,形成一层泡沫层,这种现象称为发泡。而锅炉在运行中瞬间减压时,会使锅筒内液面突然下降,锅水因减压也顿时呈过热状态,从而引起大量蒸汽的急剧沸腾,使泡沫来不及破裂就被带入蒸汽管路,这种现象称为飞沫,而汽水共腾正是发泡和飞沫两种现象的结合。

引起汽水共腾的原因,一方面是由于锅炉结构或锅炉运行操作不当的问题,如汽水分离器失常,锅筒水位过高,锅炉压力突然下降,锅炉超负荷运行,蒸发速度过快等问题;另一方面是由于锅炉水中的杂质引起的。当锅水中含有较多的溶解盐类、硅化合物和油脂时,锅水沸腾蒸发过程中就会产生泡沫,泡沫破裂生成很多小水滴,这些小水滴不断被蒸汽带走,而发生汽水共腾现象。

#### 5.4.2 汽水共腾的危害

锅炉运行中发生汽水共腾时,使蒸汽质量显著恶化,会产生各种不良后果。其主要危害如下:

(1) 过热温度降低而使锅炉效率下降。当蒸汽中含有大量水分时,会使过热蒸汽的温度显著降低,造成水和燃料的浪费。通常,蒸汽每含1%水分,过热温度降低 $7^{\circ}\text{C} \sim 8^{\circ}\text{C}$ ,浪费燃料1%,浪费水1.5%。同时由于过热温度的降低,会使锅炉的效率也相应地降低。

(2) 蒸汽系统沉积盐类。蒸汽携带的小水滴中含有大量盐类物质,进入蒸汽过热器后,在饱和蒸汽加热至过热蒸汽过程中,由于蒸发和浓缩作用,小水滴中的盐类物质就会结晶析出,沉积在过热器内。另外,由于过热蒸汽对各种盐类的溶解能力比饱和蒸汽大,小水滴中的某些盐类物质会溶解在过热蒸汽中,随过热蒸汽带入汽轮机中,由于温度和压力下降,超过其饱和溶解度,而在汽轮机中沉积出来,造成汽轮机积盐。

(3) 过热器管堵塞烧损。盐类物质沉积在过热器管的内壁,使蒸汽的流通面积减小,压力损失增大。由于沉积盐类的导热系数很小,降低了过热效率,使过热器管壁温度升高,甚至造成过热器管烧损。

(4) 汽轮机损坏且效率降低。过热蒸汽在汽轮机中凝结时,盐类物质会溶于水滴中,引起汽轮机腐蚀破坏。过热蒸汽中的盐类物质沉积会引起控制阀卡住,导致汽轮机超速而严重损坏。蒸汽中的固体颗粒会使汽轮机部件受到磨损,蒸汽中携带的水滴会产生热冲击和机械冲击而使汽轮机部件迅速损坏。盐类沉积在汽轮机叶片上会降低汽轮机效率,一般会降低效率 5%。

(5) 造成锅炉事故。锅炉发生汽水共腾时,液面分辨不清,使水表水位显示不正确,轻者会造成锅板烧坏,严重的可能引起锅炉爆炸。

(6) 检修工作增加。锅炉发生汽水共腾后,使蒸汽系统的检修工作量增加很多,这样不但延长了检修时间,也提高了检修费用。

### 5.4.3 汽水共腾控制方法

为了防止锅炉发生汽水共腾,可以针对产生汽水共腾的原因,采取如下措施:

(1) 控制给水水质。锅水中的杂质来自给水,给水中杂质少,锅水质量就好。如果给水水质不好,就会使锅水含盐量增加,特别是碱性物质、二氧化硅、有机物及油脂等物质增多,会使锅水的粘度变大,表面张力减小,使气泡直径也随之减小。同时,因相邻气泡间的液体粘度增大,沿气泡表面水膜流动的摩擦阻力也增大,使小气泡难以长大。结果造成锅筒水容积中的含汽量增多,水位膨胀加剧,汽空间高度大为减小,在汽水界面上形成泡沫层,使蒸汽带水量增多,产生汽水共腾现象。

(2) 安装汽水分离装置。汽水分离装置能够消除汽水混合物



的动能,尽可能不打散水滴,并首先把大量水从蒸汽中分离出来,能使蒸汽沿锅筒蒸汽空间水平截面均匀分配,以降低蒸汽的上升流速,从而减少蒸汽卷起水滴。而且,充分利用水和汽的密度差以及离心分离作用,把少量细微水滴从蒸汽中分离出来。因此,提高了汽水分离效果,使饱和蒸汽的带水量减少。

(3) 调整锅炉运行工况。锅炉运行工况如锅炉负荷、压力、锅筒水位及其变化等控制不好会影响饱和蒸汽的带水量。锅炉负荷过高,锅筒内部的蒸汽流速太大,旋风分离器的分离效果变差,就会造成饱和蒸汽大量带水。压力升高使蒸汽密度增大,对水滴的携带能力提高,增加了饱和蒸汽的带水量;压力突然降低,会使锅水产生闪蒸沸腾,蒸汽流量增大,可使水滴大量带出。锅筒水位过高,蒸汽空间相应变小,使汽水混合物来不及分离,而引起汽水共腾,也会造成饱和蒸汽大量带水。

(4) 加强锅炉排污。在锅炉运行时,含有杂质的给水不断地进入锅炉,锅水也不断地在蒸发和浓缩,致使锅水中的杂质逐渐增加。这些杂质除少量被饱和蒸汽带走外,大部分留在锅水中,当它们在锅水中的含量超过一定限度时,就会产生汽水共腾,造成蒸汽品质恶化,危及锅炉的安全经济运行。为了使锅水中的杂质保持在一定限度以下,就需要从锅炉中不断地排出含盐量或碱度较大的锅水和沉积的水渣,同时补入含盐量或碱度较低的给水,这种过程称为锅炉排污。锅炉排污可分为连续排污和定期排污。

(5) 投加消泡剂。为了破坏锅水上部的胶体薄膜,以降低锅水的表面张力,并使气泡易于破裂不致于形成泡沫层,可以在锅炉内投加消泡剂,以防止由于水质不良而引起的汽水共腾,常用的消泡剂有聚乙二醇和聚酰胺类。在锅炉内按量投加消泡剂,可以使锅水中溶解固体保持在较高浓度的情况下,仍能保证蒸汽质量,防止汽水共腾,从而为降低排污率,节约燃料和安全运行创造条件。

## ★本章主要参考文献

1. 李培元等. 锅炉水处理. 武汉: 湖北科学技术出版社, 1989
2. 周本省. 工业水处理技术. 北京: 化学工业出版社, 1997
3. 姚继贤等. 工业锅炉水处理及水质分析. 北京: 劳动人事出版社, 1987
4. 窦照英. 中低压锅炉水处理. 北京: 水利电力出版社, 1987
5. 施燮钧等. 热力发电厂水处理(上、下册), 第三版. 北京: 中国电力出版社, 1996
6. 张辉. 低压锅炉用水处理. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1984
7. 解鲁生. 锅炉水处理及分析. 第三版. 北京: 科学出版社, 1988
8. 肖友琴等. 锅炉及锅炉房设备, 第二版. 北京: 中国建筑工程出版社, 1986
9. 解鲁生. 锅炉水处理原理与实践. 北京: 中国建筑工程出版社, 1997
10. 姜志新等. 离子交换分离工程. 天津: 天津大学出版社, 1992
11. 邵林. 水处理用离子交换树脂. 北京: 水利电力出版社, 1989
12. [日]栗田工业水处理药剂手册编委会编, 章振玦译. 水处理药剂手册. 北京: 中国石化出版社, 1991
13. 叶婴齐等. 工业用水处理技术. 上海: 上海科学普及出版社, 1995
14. 闻瑞梅等. 高纯水的制备及检测技术. 北京: 科学出版社, 1999
15. 徐寿昌等. 工业冷却水处理技术. 北京: 化学工业出版社, 1984
16. [美]德鲁化学公司著, 崔更生译. 北京: 工业水处理原理. 北京: 冶金工业出版社, 1984

## 第 6 章 水处理中的清洗技术

### 6.1 概述

#### 6.1.1 清洗的目的与效果

设备和管道的腐蚀与结垢将产生腐蚀产物与水垢,而且将降低生产效率,影响产品质量,甚至引起设备和管道的过热和损坏。因而及时对设备和管道进行清洗以清除腐蚀产物和水垢、粘泥,是设备和管道正常维修的一项技术和方法。例如,锅炉由于沉积物的生成会降低传热效率或引起过热和损坏,清洗技术能除去沉积物,提高热效率,避免炉管过热和损坏,达到节能与安全运行的效果。又如,热交换器及管道,在水一侧也易产生腐蚀或结垢,清洗可以保持金属表面清洁,维持和提高传热效率。再如,核电站和核反应堆,除上述腐蚀与结垢因素外还增加一个辐射因素,通过清洗可去除放射性物质的污染,降低对操作人员的辐照影响等。

至于清洗的效果对锅炉热效率的提高等有时较难计算,但清洗过程所花费的费用与一旦发生事故造成的经济损失相比是微不足道的,而且如不及时清洗引起的后果,有时甚至会造成停止生产或增加昂贵的维修费用。如对核电站和反应堆设备和管路的清洗则起到去污染、降低辐照的作用,对操作工人健康有利,对反应堆的安全运行起很大作用。因此,清洗技术不仅有显著的经济效益,而且有显著的社会效益。近年来,清洗技术在国内外发展很快,纷纷建立了一些从事清洗的专业公司,为用户服务,清洗领域也逐步扩大至以下几个方面:① 零件清洗,如齿轮、轴承等零部件和工具

的清洗;② 设备和管道的清洗,如锅炉、热交换器等;③ 整个生产装置的清洗,发展了一种不停车的在线清洗技术;④ 建筑物的清洗,包括建筑物内墙和外墙的清洗等。

### 6.1.2 清洗对象

在水系统和水处理中清洗的对象主要有三类:① 水垢;② 腐蚀产物;③ 微生物粘泥。而这三类清洗对象又可以概括成沉积物。由于沉积物的形成对设备的正常运行会产生诸多不利影响,因此必须及时采取清洗措施加以清除。现以水垢为代表的沉积物为例。

(1) 由于金属材料温度升高引起管材的破坏。有关金属材料和水垢的导热系数如表 6-1 所示。

表 6-1 有关金属材料和水垢的导热系数

金属材料	导热系数 $\lambda$ (W/m·K)
碳钢	34.9 ~ 52.3
铜	302.4 ~ 395.4
水	0.6
腐蚀产物	0.58
粘泥	0.58
软垢	1.163 ~ 3.49
硬垢	0.8 ~ 2.33

由表 6-1 可见,一旦生成各种水垢,它们的导热系数和金属材料相比要低得多,因此形成沉积物后,由于导热效率急剧下降致使金属管材的温度急剧升高,甚至引起管材的破坏。

(2) 热效率降低。由于沉积物的生成,管材温度将升高,如供应热量保持恒定,将增加能源的消耗而使热效率降低;反之,如及时清除水垢,则可以明显节能,一般消除 1mm 水垢可以节约能源 8% ~ 10%。

(3) 腐蚀的加剧。局部水垢和沉积物的存在,往往在金属表

面容易引起局部腐蚀,即所谓垢下腐蚀或沉积物下腐蚀。

### 6.1.3 清洗方法

清洗方法总的可分为两大类即:① 化学清洗;② 物理清洗或机械清洗。由于化学清洗主要依靠化学清洗药剂,我们将在6.1.4中详细介绍和讨论。本节将重点介绍和讨论物理清洗和机械清洗。物理清洗一般在化学清洗去除沉积物有困难或效果差时采用。例如,化学药剂不能与清洗对象——沉积物充分接触等。此外,化学清洗由于必须投加化学清洗药剂,增加了清洗废液的处理困难,在这种情况下,常采用物理清洗或机械清洗,并显示出它在技术、经济和环保方面的优点。物理清洗(机械清洗)的主要方法和应用场合如表6-2所示:

表 6-2 物理清洗(机械清洗)的主要方法和应用场合

机械清洗方法	应用场合
高压水枪清洗	热交换器、管道、储槽、锅炉炉管等
Polly - pig 清洗	管道、炉管等
湿法鼓风清洗	塔器、储槽、小型工具等
管道清洗器	热交换器炉管等
超声波清洗	机械零件、小型工具等

表6-2中,高压水枪清洗国外在20世纪50年代开始发展,它依靠高压水泵和各种类型的喷嘴,可装置在可移动的小车上便于现场清洗。目前主要应用于炼油厂、石油加工厂、热电厂的清洗。所用高压水枪的压力可高达几百公斤/厘米<sup>2</sup>。国内也已有试制和生产供应。

Polly - pig 清洗是采用一种高分子聚合物,如聚氨基甲酸乙酯制成一定尺寸的小球或块状物,适用于粘附在管道内壁沉淀物的清洗。

湿法鼓风清洗则选用一些耐磨材料,如铝粉、氧化铁粉或玻璃小球等视情况而定,并采用高速的水和压缩空气驱动的鼓风的混

合物来清洗。由于采用湿法鼓风,一般不引起很多灰尘。

管道清洗器则采用旋转的类似钻头的清洗器,以电压或压缩空气驱动,转速一般为 3 000rpm。适用于去除锅炉或热交换器直管或弯管部分硬垢的清除。

超声波清洗则采用超声波发生器,利用空泡作用和振动作用,产生超声波,振荡传递给水等液体介质以去除沉积物和粘附物。

## 6.2 清洗药剂

各类清洗药剂见表 6-3 所示:

表 6-3 各类清洗剂

主 剂	无机酸	HCl、H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 、HF、HNO <sub>3</sub> 、H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 、氨基乙酸等
	有机酸	柠檬酸、葡萄糖酸、马来酸、草酸、羟基乙酸等
	螯合剂	EDTA
	碱洗剂	NH <sub>3</sub> 、NaOH、Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 、Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 、N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 等
助 剂	酸洗缓蚀剂、还原剂、铜溶解剂、溶解加速剂、湿润剂	

现对清洗剂分别叙述如下:

### 1) 无机酸

盐酸——是一种被广泛应用的化学清洗剂。具有如下特点:① 价格低廉;② 对垢有强溶解能力(除硅垢外);③ 可用于低温清洗,室温至 60℃ 范围;④ 酸洗后产生较好的涂饰表面。其缺点是有挥发性、刺激性,不宜用于不锈钢清洗。

硫酸——当稀释加热时有很高的反应力,在一般温度范围内无挥发性,但储存时有一定的危险,与沉积物和水垢反应生成的盐的溶解度一般比盐酸低。可用于清洗金属腐蚀产物,不宜用于清洗冷却水设备中碳酸钙和硫酸钙垢,因为其钙盐溶解度很小。

氨基磺酸——是白色粉末,便于储存与运输。适用于清洗钙、镁等金属的碳酸盐或氢氧化物等物质组成的硬垢。缺点是价格较高,消除氧化铁的能力差,温度 > 60℃ 时分解生成硫酸。如图 6-1

所示。

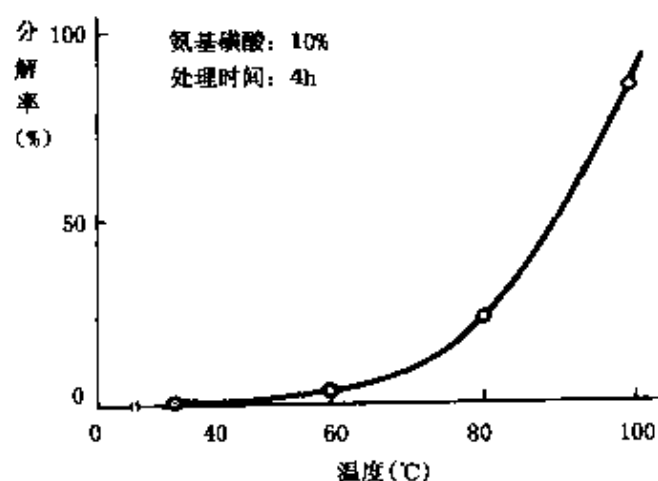


图 6-1 氨基磺酸分解率与温度的关系

磷酸——与强酸相比有较低的腐蚀性,因为磷酸盐可在铁的表面形成磷酸盐保护膜,可用于电镀、涂装前金属构件的清洗,但磷酸并未大量使用,因为与沉积物生成的盐溶解度低,而且价格较高。

硝酸——硝酸与盐类有高的反应性和溶解性,它能钝化不锈钢或铝,因为硝酸是氧化性酸。另一方面,它与软钢有强的腐蚀性,因此它通常不用于软钢的酸洗,而用于不锈钢的钝化或清洗不锈钢设备以及燃气脱硫等。

氢氟酸——氢氟酸液具有强的反应性,如同盐酸,对垢尤其是硅垢和玻璃能大量溶解。其缺点是较难储存运输,因为它具有挥发性和较强的毒性。在德国和美国,1970 年将氢氟酸用于锅炉的清洗。

## 2) 有机酸和螯合剂

当清洗对象结构复杂,清洗剂排放有困难,或由于  $\text{Cl}^-$  存在,结构材料易产生应力腐蚀开裂,无机酸一般不采用。有机酸通常用于清洗高压锅炉,包括直流锅炉或大型工厂。

柠檬酸——与垢的反应产物和其他有机酸相比具有较大的溶解度,和氢氧化铁不产生沉淀(甚至在碱性溶液中),因其与铁离子

形成络合物,这对清洗大型锅炉是很有利的。柠檬酸的铁盐趋向沉淀的浓度是 4 900ppm,为防止沉淀,可用  $\text{NH}_3$  中和生成柠檬酸铵。由于有机酸溶解力比无机酸弱,因此一般用柠檬酸等有机酸清洗时可加热至  $80^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ ,以增加溶解度。柠檬酸可制成固体,无毒性,无危险性,也可用于食品饮料。但由于对钙盐的溶解能力差,因此使用时也有局限性。柠檬酸大量用于锅炉清洗始于 1960 年。在日本 Kurita 水处理公司,用柠檬酸清洗锅炉始于 1963 年。

羟基乙酸——对铁氧化物的反应能力相当或优于柠檬酸,因为它具有高的分解温度,而且也是无害的。一般用于  $80^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$  高温清洗,因为它与柠檬酸相似,是弱酸,它在碱性溶液中不生成络合物。其分解产物无害,常与甲酸、柠檬酸用于混酸清洗。羟基乙酸清洗始于 1967 年美国 Dupon 公司。在日本,以柠檬酸和羟基乙酸混合清洗首先由 Kurita 公司于 1967 年开始,并广泛应用于锅炉清洗。

马来酸——对铁氧化物的溶解能力优于柠檬酸。在碱性溶液中可与铁离子生成络合盐。

草酸——草酸与其他有机酸相比对铁的氧化物有很强的溶解能力,而且可用于低温清洗( $60^\circ\text{C}$ 左右)。生成草酸铁、草酸钙具有低的溶解度。草酸与柠檬酸自 1960 年用于原子能设备去污染清洗(放射性)。

葡萄糖酸——葡萄糖酸也是弱有机酸,无毒性。由于葡萄糖酸可在碱性溶液中溶解铁锈,因此通常作为金属电镀的预处理液。

EDTA(乙二胺四乙酸)螯合剂——EDTA 能在很宽的 pH 范围与多种金属离子生成稳定的络合物,具有溶垢效率高,对基体金属侵蚀性小、无氢脆和晶间腐蚀等优点。但其价格高于以上的有机酸,由于它的分解温度为  $155^\circ\text{C}$ ,因此 EDTA 清洗可在  $155^\circ\text{C}$  下进行。实际使用 EDTA 这类螯合剂的首先是 D. M. Blake 于 1962 年开始的,使用 EDTA 钠盐用于碱性溶液中清洗锅炉。1964 年报导



称采用 EDTA 钠盐清理法为 ACR 方法。

### 3) 碱清洗剂

常用的碱清洗剂有氢氧化钠、碳酸钠、磷酸二氢钠和硅酸钠。碱清洗时要同时加入表面活性剂起润湿作用,以提高清洗效果。

碱清洗常用于:① 去除系统或设备中的油污和安装时遗留的碎屑;② 与酸洗交替使用以去除酸洗难以去除的硅酸盐等沉积物;③ 用于酸洗之后,中和水中或设备中残留的酸,降低其腐蚀性。

如果系统中有铝或镀锌钢件,碱清洗时要慎重,因为两性金属既能溶于酸又能溶于碱。

### 4) 清洗助剂

清洗助剂用以弥补主剂的缺点,强化主剂的优点,以改进和提高清洗效果。因此在清洗中选择助剂亦很重要。

(1) 酸洗缓蚀剂。有多种缓蚀剂可以使用,常用的有苯胺、乌洛托品、硫脲、季铵盐和咪唑啉等。在酸洗溶液中加入少量就能降低对清洗材料的腐蚀。

① 作用机理:有机缓蚀剂多数为吸附型缓蚀剂,它的分子含有极性基团和非极性基团。极性基团可吸附在金属表面上,非极性基团具有疏水性,在金属表面形成吸附膜,把金属基体与溶液隔离开来从而起到保护作用。吸附模型如图 6-2。

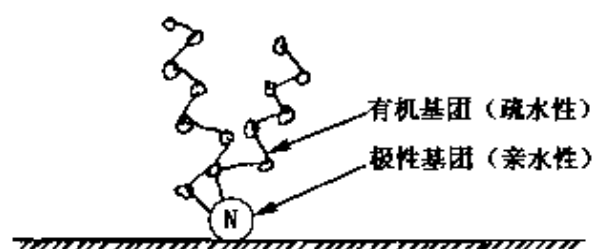


图 6-2 有机胺缓蚀剂吸附膜示意图

② 清洗中缓蚀剂的选择:缓蚀剂存在选择性,选择原则如下。

a. 缓蚀剂的剂量:一般缓蚀效果随缓蚀剂剂量的增加而增加,超过一定范围进一步增加剂量,效率增加不多。

b. 酸浓度的影响:盐酸浓度一般采用 5% ~ 10%,这时缓蚀剂一般影响大,当酸浓度增加时,则要提高缓蚀剂效率。

c. 温度的影响:缓蚀剂也存在使用的最高温度。

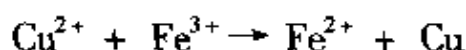
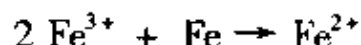
d. 清洗时间的影响:清洗时间长,要求缓蚀剂必须在整个清洗操作中保持有效。

e. 氧化性离子的影响:如  $\text{Fe}^{3+}$  会降低缓蚀剂的效率。

f. 流速的影响:通常高流速清洗,垢容易去除。

g. 垢溶解时伴随产生的气体的影响:在清洗水垢,包裹硫化物时会产生  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CO}_2$  等气体,导致某些缓蚀剂的缓蚀作用下降。

(2) 还原剂。在水垢中,各种金属离子会溶解进入清洗溶液。如氧化性离子  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  与铁反应如下:



所以,这些氧化性离子的存在会加速基体金属的腐蚀。还原剂则用来降低氧化性离子,使它变得无害。图 6-3 为还原剂的效用。

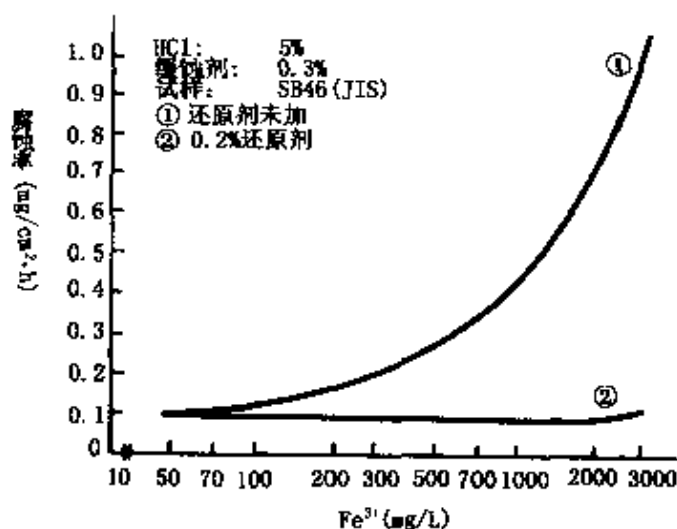


图 6-3 还原剂的作用与影响

(3) 铜溶解加速剂。铜合金常用于系统冷凝管或锅炉加热器,当铜合金腐蚀时,铜离子作为金属铜回沉在锅炉的钢表面,这

时金属铜用通常的酸洗是不容易去掉的。因此要增加铜溶解加速剂,如图 6-4 所示。

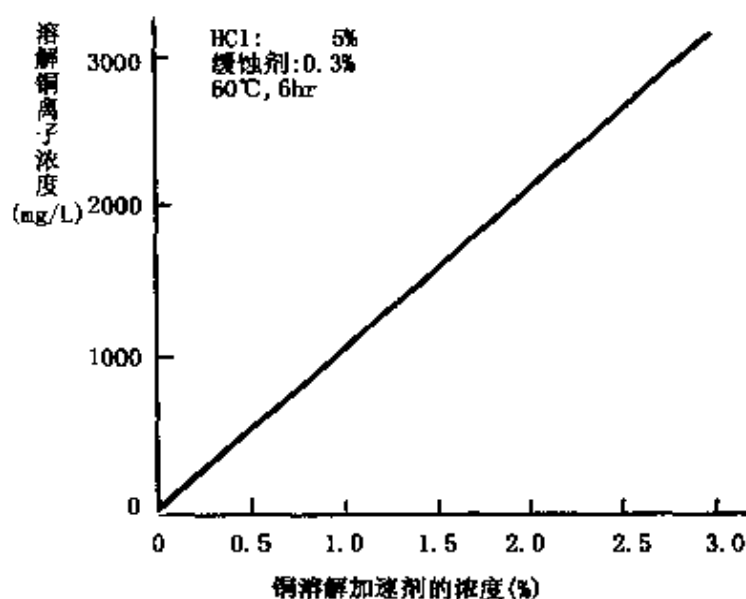


图 6-4 铜溶解加速剂的影响

有时溶液多加在氨清洗剂中,因为氨溶解铜的时间长,如图 6-5 所示。

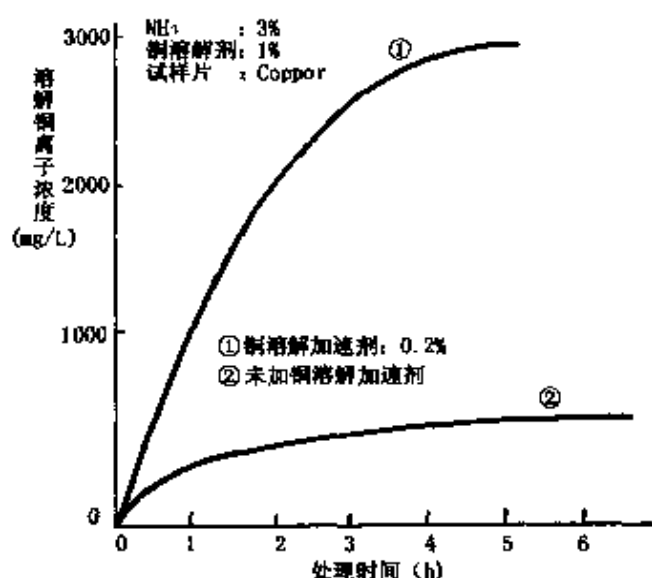


图 6-5 氨对溶解铜的影响

(4) 硅溶解加速剂。硅不易溶解在任何酸中,除氢氟酸外,硅溶解加速剂效果如图 6-6 所示。

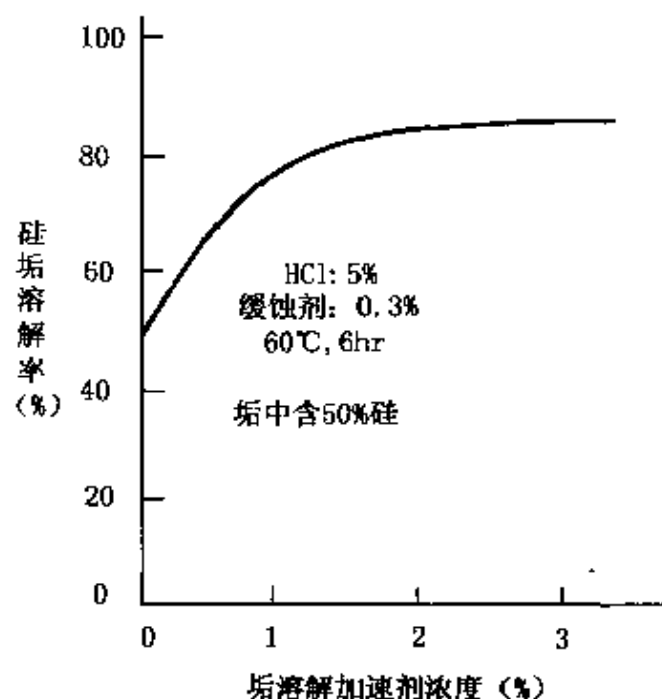


图 6-6 硅溶解加速剂的影响

(5) 脱脂剂与润湿剂。油和脂在酸清洗中,试剂与水是不相溶的,而在碱溶液中则溶解。表面活性剂通常用作润湿来加速在酸或碱中的乳化,也加快清洗剂渗透到硬垢中。

(6) 中和剂和钝化剂。金属表面经过化学清洗后通常没有保护面处于活化状态,尤其是碳钢此时容易生锈,需要进行稳定金属表面的处理,这种稳定作用的化学药剂称为中和剂和钝化剂。中和钝化剂可分为 3 种:

① 预处理剂。任何预处理剂应有以下性质:a. 能溶解  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  等化合物;b. 在低浓度时对基体材料不腐蚀;c. 对金属离子的螯合能力足够强,在中碱性范围不再沉积在金属表面。

② 中和剂。在钝化前,水必须中和至  $\text{pH}9 \sim \text{pH}10$ ,  $\text{NaOH}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{NH}_3$  等可用作中和剂,用  $\text{NH}_3$  易于控制  $\text{pH}$ ,但有铜材时不宜采用。

③ 钝化剂。在中和后的金属表面形成薄薄的钝化膜,一般使用的钝化剂有:

磷酸钠——钝化处理有时又称为磷化处理,可生成磷酸盐涂层,主要成分可能是磷酸铁。最近按照废水处理规定,其他钝化剂也时常使用。

胂类——可促进金属表面结晶膜的生成,一般用水合胂,生成  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  膜。

亚硝酸盐——亚硝酸盐处理通常在短时间内低温  $60^\circ\text{C}$  生成保护膜,据报道为  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,厚度很薄,在干燥条件下具有良好的稳定性。

## 6.3 影响清洗效果的各种因素

### 1) 清洗温度

一般情况下清洗温度较高,化学反应加快,清洗效果好,但也将受到一些限制。因清洗温度升高,腐蚀将加剧,如图 6-7 所示。

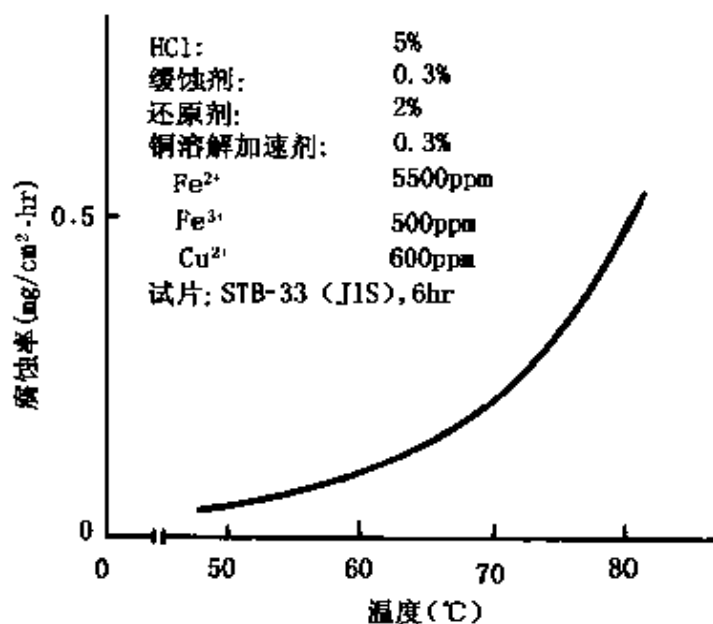


图 6-7 清洗温度对腐蚀率的影响

此外,清洗温度升高可能引起清洗药剂的分解以及挥发组分的蒸发,尤其是采用  $\text{NH}_3$  清洗或  $\text{HCl}$  清洗时将产生气相。因此采

用这类清洗剂时,清洗温度应适当低一些。

## 2) 清洗剂浓度

清洗剂浓度的选择与反应速率和溶解度有关,由于随着沉积物的溶解,残留的清洗剂浓度将降低,这时溶解速度和清洗效率将降低。因此,一般情况下清洗药剂应过量投加。另一因素是要考虑腐蚀因素,清洗剂浓度对腐蚀的影响如图 6-8 所示。

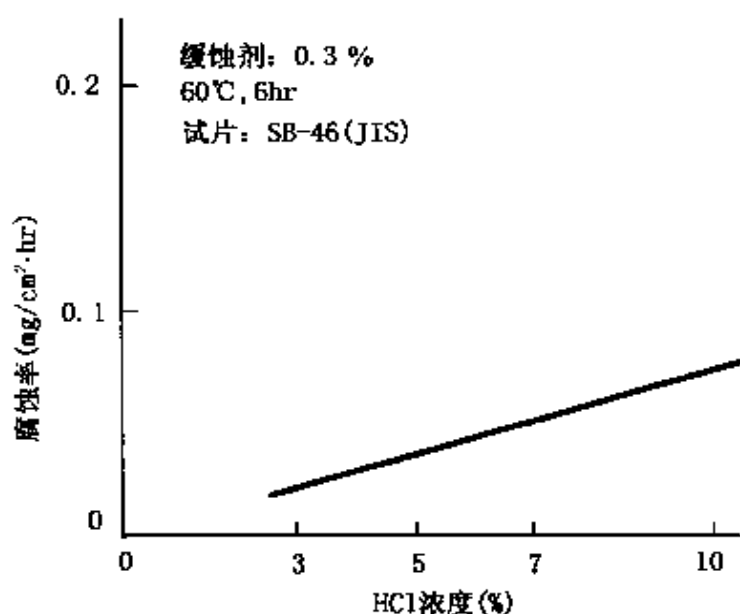


图 6-8 清洗剂浓度对腐蚀率的影响

由于随着清洗剂浓度的增加,腐蚀也相应加剧,因此在清洗过程中分析检测和控制清洗剂的浓度是很重要的。

## 3) 清洗剂的流速

清洗剂的流速与几个因素有关。首先是清洗剂和反应产物的扩散。清洗液流速较大,可以有效地提供和输送清洗剂到达形成沉积物的金属表面,这样清洗的反应速度加快。其次是流速较大对形成的沉积物如水垢有一种剥离作用,可帮助沉积物从金属基体上剥离下来。另外,流速对腐蚀液有一定影响。如图 6-9 所示。

由图 6-9 可见,随着清洗剂流速的增加,一般腐蚀速度也增加。因此在清洗过程中也应检测和控制清洗液的流速。

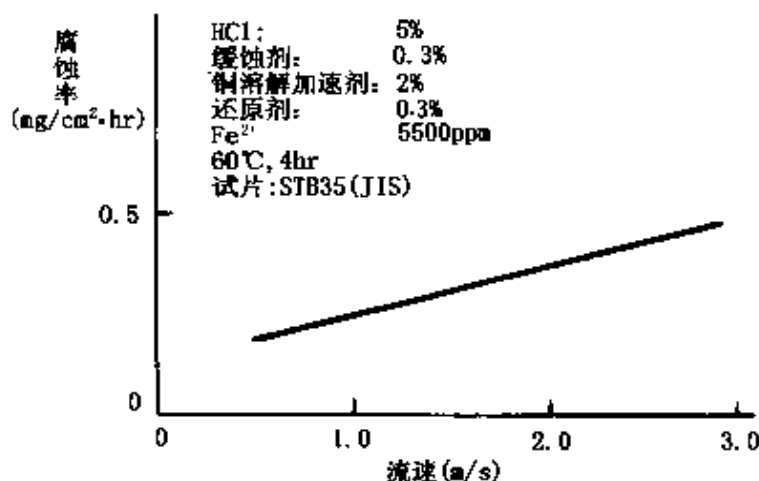


图 6-9 流速对腐蚀率的影响

## 6.4 实施清洗的方法

### 1) 循环清洗法

循环清洗法通常用一个泵将清洗液在系统中循环来实现清洗,这是一种最常用的清洗方法之一。因为它可以维持和控制清洗液均匀的浓度和温度,随着清洗流速的增加,清洗效果也提高。循环清洗装置示意图如图 6-10 所示。

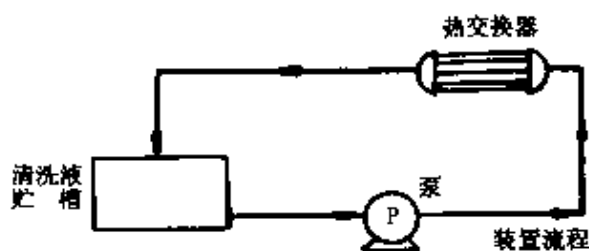


图 6-10 循环清洗装置流程示意图

### 2) 浸渍清洗法

对于清洗尺寸较小的零部件,可将被清洗物浸放到清洗液中进行清洗。

### 3) 冲击清洗法(又称震动清洗法)

这种清洗方法介于上述循环清洗和浸渍清洗两者之间。适用于沉积量较大而设备结构又比较复杂,清洗液不容易达到所有清

洗表面。

#### 4) 喷雾清洗法

当清洗储槽或塔器等内表面大于表面积的大型设备时,可依靠喷嘴实现清洗液的喷雾清洗。

#### 5) 胶糊清洗法

当清洗的对象只需局部清洗而不需要清洗整个表面时,可以事先采用清洗剂和粘附剂配好的混合物进行胶糊清洗。

#### 6) 泡沫清洗法

在清洗液中同时加入少量发泡剂,使清洗药剂在表面活性剂作用下呈泡沫状态,这样可以和被清洗的金属表面接触较好,从而得到良好的清洗效果。

## 6.5 清洗终点的判断与清洗安全要求

### 1) 终点的判断

当一个清洗作业开始后,进行到什么时间,什么阶段才是清洗终点而可以结束呢? 我们可以根据清洗剂的浓度和清洗液中被溶解离子的浓度为基准加以判断,如图 6-11 所示。

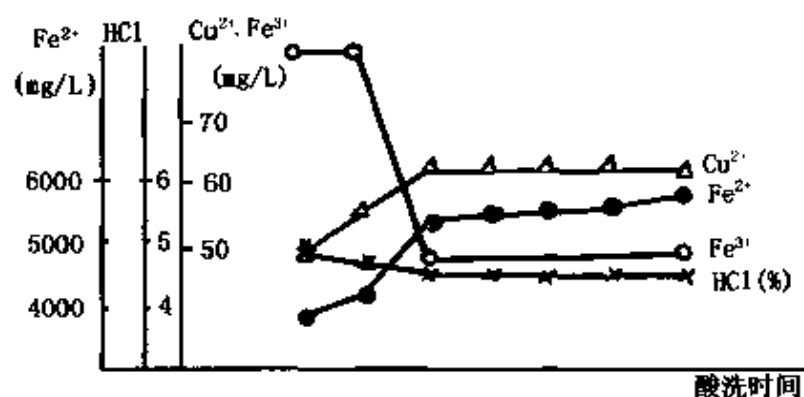


图 6-11 盐酸酸洗终点判断示意图

由图 6-11 可见,当被溶解的离子浓度如  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  离子随着清洗过程的进行,开始一般呈上升趋势,但清洗到一定程度即清洗基本完成时,  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的浓度不再急剧升高而趋于一个恒定



的数值。

此外,清洗剂如 HCl 的浓度开始清洗时有所降低而达到一定程度后,其浓度不再下降,即不再消耗。根据这两方面可作为清洗的终点。与此同时,在清洗过程中也可以进行浊度的测定,作出浊度与时间的曲线。因为开始沉积物洗下来,浊度呈升高趋势,至完成时浊度也不再改变,根据这一曲线作为清洗终点的参考。

## 2) 清洗的安全要求

首先是防火要求,即确认清洗现场周围没有可燃物质,避免清洗过程中酸与碱、氧化剂与还原剂的混合,尤其是在酸洗时对可能产生的氢气要特别加以防范。其次是防毒要求,因清洗过程中常采用  $\text{NH}_3$ 、HCl 等,这些清洗剂均应储存在密闭的储槽中,如有气体放出应考虑吸收,防止中毒。此外,电气安全和个人防护也应注意,因清洗时常要接触酸碱等,故必须戴防护面罩和穿戴橡皮手套等。

# 6.6 清洗废液的处理

化学清洗产生的废液往往含有许多重金属离子,此外废液的化学耗氧量 COD 值可以很高,因此从环保角度考虑必须处理以后排放。

## 1) 重金属的去除

清洗中可能遇到的某些金属氢氧化物的溶解度曲线如图 6-12 所示。

由图 6-12 可知,因各种金属离子浓度随 pH 值变化的趋势和范围是不同的,因此我们可以通过调节 pH 值来去除或降低有关重金属离子浓度。例如,对 Fe 离子可将 pH 值调节至 10~12,这时  $\text{Fe}^{3+}$  浓度可达到最低。

## 2) COD 的去除

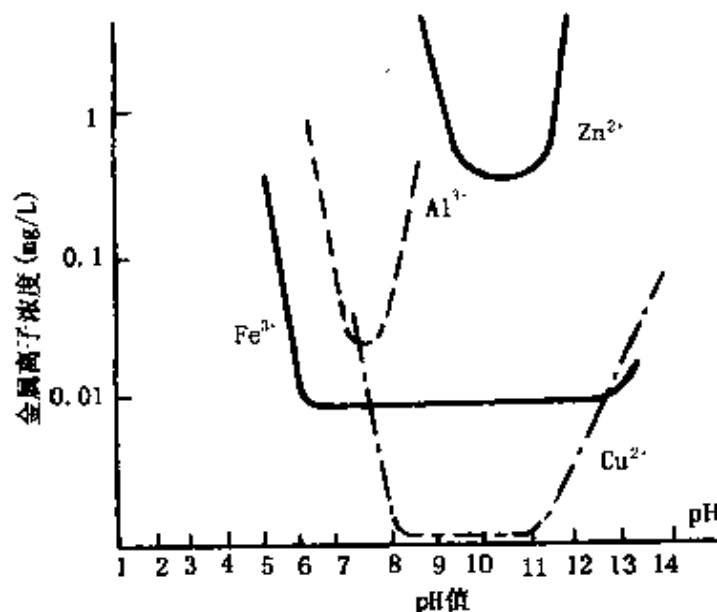


图 6-12 某些金属溶解度随 pH 值的变化

在清洗过程中,由于使用各种化学药品包括一些有机化合物,因此清洗废液的 COD 值可以很高。我们可通过氧化分解或化学混凝等方法加以去除或降低 COD 值。

以 HCl 清洗废液处理为例,典型的废液处理流程示意如图 6-13 所示。

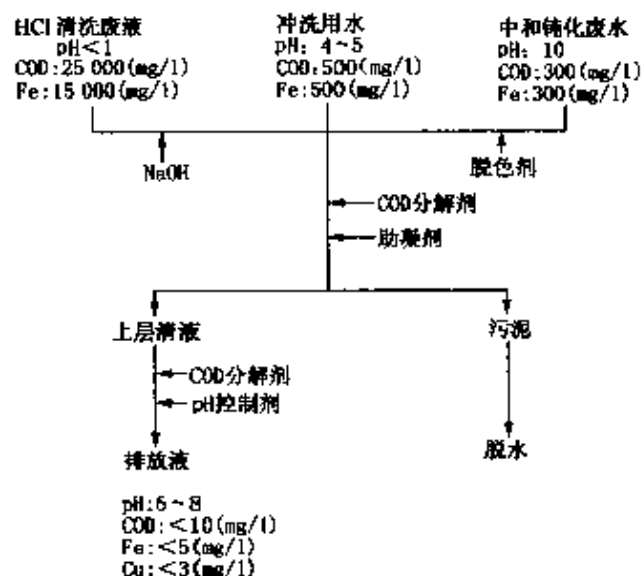
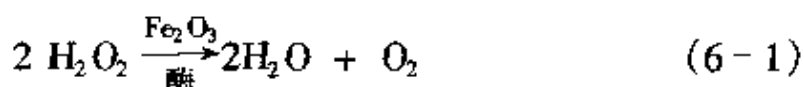


图 6-13 酸洗废液处理示意流程

## 6.7 清洗技术的应用

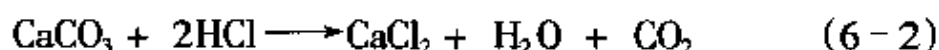
### 1) 冷却水系统的化学清洗

根据冷却水系统运行的实际情况和沉积物的不同类型,应采取不同的清洗剂和清洗方案。如,沉积物组成主要是泥沙类型,可采用  $\text{H}_2\text{O}_2$  清洗,因为它可以分解为  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{O}_2$ ,如式 6-1 所示。



这时许多泥沙类沉积物可以被释放出来的氧气的气泡加以剥离而去除。

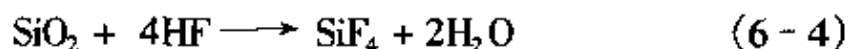
如沉积物主要是硬垢,对  $\text{CaCO}_3$  硬垢可采用  $\text{HCl}$  等酸性清洁剂,即



对于硅垢则采用碱性清洗剂更有效,如式 6-3:



当然也可以采用  $\text{HF}$ ,如式 6-4:



但  $\text{HF}$  采用较少,因氟有一个毒性问题和排污问题。

### 2) 水处理膜的清洗

近几年来,RO、MF 和 UF 等膜技术在水处理中应用日益广泛,但这些分离膜使用一段时间后容易产生一个膜污染问题,它可能是由于水中的硬度组分,如  $\text{Ca}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Fe}$  等引起,也可能是有机物质如细菌、油、粘泥等引起,但一旦膜污染后,将引起以下问题,如出水能量降低,进出口压差增大膜的负荷增加,出水水质变坏,膜的寿命降低等,因此必须对膜进行清洗。

现举一个反渗透(RO)膜污垢物的组成经分析如表 6-4。

表 6-4 反渗透膜污垢组成(%)

	外观	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MnO	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	灼烧失重
A	棕色	1.4	痕迹量	7.9	3.4	14.6	—	痕迹量	4.1	71.3
B	棕色	0.9	0.3	34.8	1.5	17.1	4.1	—	—	25.6

对上述两种膜的污垢采用特种清洗剂,清洗前后流量的比较如表 6-5 所示。

表 6-5 清洗前后流量的变化

专用化学清洗剂浓度(%)	流量( $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ )25℃	
	清洗前	清洗后
5	0.731	0.875
5	0.553	0.713

由表 6-5 可见,对已经产生污染的 RO 膜,采取专用清洗剂清洗后,膜的流量均有明显增加,说明清洗的效果是良好的。

### 3) 清洗工艺常用配方

清洗实例和配方如表 6-6 所示。

表 6-6 常用清洗配方及工艺

工艺过程	清洗剂 浓度(%)	处理 温度(℃)	处理 时间(h)	处理目的
清洗除油	NaOH 0.1~0.3 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0.1~0.3 表面活性剂 0.05~0.2	60~80	6~8	除油和脱脂
盐酸清洗	盐酸 5~10 缓蚀剂 0.3~0.5 还原剂 0.2~0.5 铜溶解剂 0.5~3 溶解加速剂 0.5~2	50~60	4~8	除去铁的氧化物或硬度成分
有机酸清洗	有机酸 2~5 缓蚀剂 0.3~0.5 还原剂 0.1~0.3 铜溶解剂 0.5~2 溶解加速剂 0.5~2	85±5	4~8	除去氧化铁
螯合剂清洗	EDTA 盐 2~10 缓蚀剂 0.1~0.5 还原剂 0.1~0.3	120~150	4~8	除去铁的氧化物或硬度成分

## 6.8 清洗的计划与操作

化学清洗的实例——大型锅炉的化学清洗。

计划如图 6-14 所示：

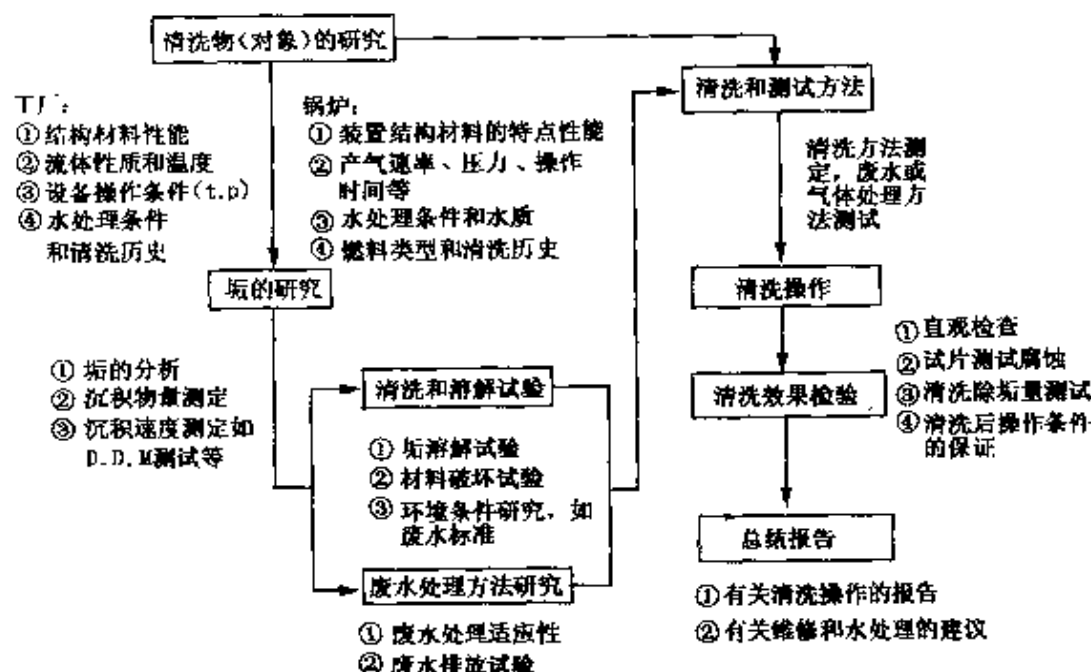


图 6-14 清洗计划与操作

### 1) 初期研究

包括: 锅炉或设备概况、类型、工作压力、蒸汽发生量、操作时间等。

清洗范围和炉水水质。

管道和阀门系统。

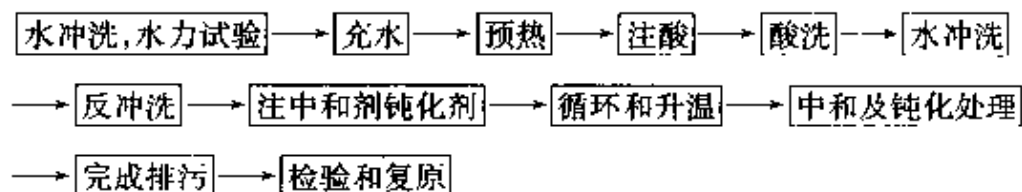
### 2) 取样研究

在高热负荷管道部分取垢样以了解垢的组成。

包括: ① 沉积物量的测试; ② 垢的厚度测试; ③ 水垢分析, 垢的组成对选择清洗剂的类型极其重要; ④ 垢的溶解试验, 包括改变化学药剂——清洗剂的浓度、清洗温度、清洗周期等。

### 3) 清洗时间表的制定

#### 4) 清洗操作



#### ★本章主要参考文献

1. 汤鸿霄. 用水与废水化学基础. 北京: 中国建筑工业出版社, 1979.
2. 徐寿昌等. 工业冷却水处理技术. 北京: 化学工业出版社, 1984.
3. 陆柱, 郑士忠, 钱滇子等. 油田水处理技术. 北京: 石油工业出版社, 1990.
4. Kurita. Hand book of water treatment, 1985.
5. Drew. Principles of industrial water treatment, 1979.
6. Bete. Hand book of industrial water conditioning, 1988.
7. Nalco. The Nalco water handbook, 1979.

## 第 7 章 水处理剂

### 7.1 概述

水资源的保护与可持续利用是一个涉及多种水体、多部门和多学科领域的复杂问题,合理用水、节约用水、提高工业用水的重复利用率,实现水污染控制与污水资源化,保障城市生活和工业可持续用水,是实施“中国 21 世纪议程”中的资源合理利用与环境保护的重要内容,其核心是水处理技术水平的不断提高。近 20 年来,随着国家对水资源保护重视程度的提高,工业水处理技术在各行各业受到普遍关注,由于水处理剂在其中占有非常重要的地位,因而也得到了迅速的发展,并在我国初步形成了一定规模的水处理剂的产业。在 20 多年的研究开发过程中,我国水处理剂经过“引进—剖析—仿制”到开始创新,在药剂的品种和质量上有了大幅度的提高,并拥有一定数量的专利产品,开始向国外出口水处理剂,在药剂的作用原理、应用技术等方面形成有特色的研究开发体系。

#### 7.1.1 水处理剂分类

在水处理过程中,为达到净水等目的而添加的化学药剂称为水处理药剂,简称水处理剂。20 世纪 90 年代后,我国开始将水处理剂归类为新领域精细化学品。根据使用目的、使用范围、功能化用途以及处理工艺方法的不同,可将水处理剂分成许多类。例如,按使用目的将水处理剂分为净化水质药剂和保护水设备药剂两大类,按适用的不同范围将其分为生活用水处理剂(锅炉水处理剂)、

循环冷却水处理剂(水质稳定剂)、供热用水处理剂、石油加工工艺用水处理剂、造纸及钢铁工业用水处理剂、废水处理剂等多种类型。

功能化分类是水处理剂的主要分类方法,按照药剂的性能和作用,目前水处理剂主要分为:絮凝(混凝)剂、缓蚀剂、阻垢剂、杀菌剂、除氧剂、淤渣分散剂、污泥脱水剂、破乳剂、粘泥处理剂等,配套的水处理助剂有预膜剂、消泡剂、清洗剂等,以及多功能的复合药剂,如阻垢缓蚀剂、阻垢分散剂、杀菌灭藻剂等类别。这些药剂的应用范围包括生活用水,各种行业的工业用水,如工艺用水、锅炉用水、冷却用水、工业废水等。

本章主要介绍缓蚀剂、阻垢分散剂、阻垢缓蚀剂、杀菌灭藻剂等类型的水处理剂。

### 7.1.2 水处理剂的环保要求

水处理剂因使用场合不同或目的不同而采用不同的类别。但不管在何种场合,应使被处理水达到确保人体健康或保护生态平衡的环保标准。为此,世界各国都按本国具体情况制定了统一的排水标准。

例如,在冷却水处理药剂中,过去常用的缓蚀剂是铬酸盐,为了不因其所排放出含六价铬的水对环境造成污染,已采用从排出污水中回收铬的清洁生产技术,或采用铬系替代品如钼系、钨系水处理剂等。又如,在水处理过程中使用磷酸盐缓蚀剂或阻垢剂,存在着水体富营养化等超过水体自净能力的污染问题,为防止这类问题的发生,目前多研究低磷或非磷系水处理剂。

### 7.1.3 水处理剂的安全性要求

由于采用水处理剂,处理后的水或排放、或循环、或作为给水都有其安全性的要求。使用目的不同,对其安全性的要求不同,评价安全性的项目也不同。表7-1所示为有关给水和排水使用的水处理剂安全性的评价项目。



表 7-1 水处理剂安全性的评价项目<sup>[\*]</sup>

评价方法		表示方法	内 容
① 口服毒性	急性中毒试验	LD <sub>50</sub>	一次服用较大剂量的化学物质,在一周内观察中毒量、致死量、中毒现象等
	慢性中毒试验		长期服用(一般为一年)化学物质,观察生理学、病理组织学的病变
	三代繁殖试验		对于总计三代的近亲动物,进行肉眼和病理组织的观察
② 局部刺激性	刺激皮肤试验		选用家兔,在其皮肤上涂上药剂,以 Draize 等人的评价法为标准,观察 1、3、6、24、72h 后的刺激反应
	点眼试验		选用家兔,点药在眼睛上,在 1、24、48、72h 和 7d 后观察生理变化
③ 吸入中毒			观察当吸入药物后的生理机能
④ 对环境的 安全性	有害物质含量	$\times 10^{-6}$	调查药物中的总汞量、镉、铬、砷、氰、铅等含量,制定一个安全性指标
	引起水产生物的 急性中毒试验	TL <sub>m</sub>	一般选用红鲮鱼,测出 24、48h 后半数致死的水中药物浓度(JISK-0102)
	引起水产生物的 次急性中毒试验		一般选用鲤鱼,观察在 TL <sub>m</sub> 浓度以下,长时间的药物诱饵量、体重变化和体内积蓄
	陆地上植物发芽 试验		一般观察小松菜的生长变化和体内积蓄等

注[\*] 陈开勋,新领域精细化学品,北京:中国石化出版社,1999,104

#### 7.1.4 水处理剂的其他性能要求

高效、环境友好、“一剂多效”、苛刻工况条件下水处理剂的有效性、专用性、普适性等等一直是水处理工作者们孜孜以求的开发目标,但水处理剂的使用也应考虑到节能和其他技术经济方面对其的要求,除规定评价标准和评价方法外,应注意到不同环境和介质对所采用水处理剂的要求不完全相同。

工业用水的再循环或污水回用是提高工业用水的重复利用率,实现水污染控制与污水资源化的重要途径,要求采用适宜的水处理剂及相应的处理技术。

## 7.2 缓蚀剂

工业水的主要用途是作为热传导介质和溶剂,几乎所有的工业部门都使用冷却水,各种蒸汽发生装置是其能源和动力供给的关键设施。一般情况下,无任何杂质的纯水不会引起常用结构金属材料的显著腐蚀,如果水中有溶解氧的存在,则氧起阴极极化作用而促进腐蚀。在天然水的循环过程和工业水的使用过程中,不可避免地会与各种物质接触,水中会存在呈溶解或分散状态的各种杂质,如氯化物、硫酸盐、重碳酸盐、硫化物、二氧化碳等无机盐以及胶体颗粒和微生物,它们对腐蚀亦存在不同程度的影响。

为控制工业水介质中金属材料与设备的腐蚀,常用的方法有表面涂装、电化学保护和缓蚀剂的应用等。与其他防腐技术相比,使用缓蚀剂有如下明显的优点:①基本上不改变腐蚀环境,就可以获得良好的防腐效果;②基本上不增加设备投资;③缓蚀剂作用效果不受被保护设备形状的影响;④对不同的材料/介质条件,可以通过改变缓蚀剂的种类和浓度以保证防腐效果;⑤复合缓蚀剂的配伍技术可以保证多种金属同时免于腐蚀破坏等。因此,应用缓蚀剂是工业水系统首选的腐蚀控制的有效途径。

### 7.2.1 缓蚀剂的定义、分类与评价方法

#### 1) 缓蚀剂的定义

按照 ASTM - G15 的定义,缓蚀剂又称腐蚀抑制剂或阻蚀剂,是一种当它以适当的浓度和形式存在于环境(介质)时,可以防止或减缓腐蚀的化学物质或复合物质。

#### 2) 缓蚀剂的分类

按缓蚀剂的化学组成分类,有无机缓蚀剂和有机缓蚀剂。

按缓蚀剂对电极过程的影响分类,有阳极型缓蚀剂、阴极型缓蚀剂和混合型缓蚀剂。

按在金属表面形成保护膜的特征分类,有氧化膜型缓蚀剂、沉淀膜型缓蚀剂和吸附膜型缓蚀剂。

按缓蚀剂使用介质,有酸性介质缓蚀剂、中性介质缓蚀剂和碱性介质缓蚀剂。

按应用领域分类,有酸洗缓蚀剂、冷冻水用缓蚀剂、油气井酸化缓蚀剂、石油化工工艺用缓蚀剂、油田注水用缓蚀剂、锅炉水用缓蚀剂、循环冷却水用缓蚀剂等等。

### 3) 工业水处理中缓蚀剂的评价方法

工业水处理过程中,缓蚀剂通常是作为水处理剂的一种组分与其他药剂复配使用的,因此,缓蚀剂的应用研究和作用效果的评价与工业水系统的各种参数,包括材料、水质等密切相关。常用的评价方法有失重法、旋转挂片失重法、电化学极化曲线法(Tafel 线外推法)、极化电阻法、交流阻抗谱法等,许多现代物理方法如扫描电子显微镜(SEM)、俄歇电子能谱法(AES)、X-光电子能谱法(XPS)、各种光电化学方法等常被用来研究工业水介质中缓蚀剂的作用机理。动态模拟试验和现场挂片是评价缓蚀剂等水处理剂工业应用效果的主要方法。

## 7.2.2 无机缓蚀剂的结构、性能及影响因素

无机缓蚀剂主要应用在中性介质,如工业水处理、金属加工的工序间防锈、有机溶剂-水多元体系等,主要的成膜类型是钝化膜和沉淀膜两种。

按在金属表面形成保护膜的类型,我们分别讨论在水处理中应用的无机缓蚀剂的结构、性能及影响因素。

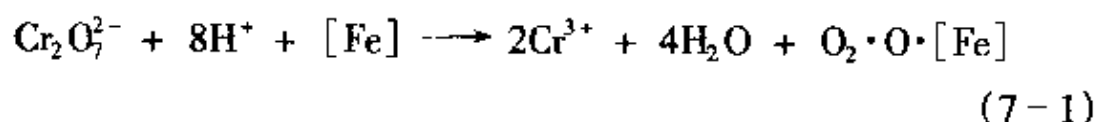
### 1) 氧化膜型缓蚀剂

(1) 铬酸盐和重铬酸盐。如  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  铬酸钠、 $\text{K}_2\text{CrO}_4$  铬酸钾、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  重铬酸钾、 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  重铬酸钠等一般认为属于钝化膜型缓蚀剂。铬酸盐这类缓蚀剂由于环保限制,目前应用很少,但对其作用历程的研究是比较深入的,故本节主要阐述其作为氧化膜型缓

蚀剂的缓蚀机理。

铬酸盐的作用是它能直接或间接氧化金属,在金属表面形成金属氧化物的保护膜(或称钝化膜)而抑制腐蚀反应,所形成的钝化膜能使金属的腐蚀电位向正方向移动,即出现了钝化现象。铬酸盐氧化铁以后可形成厚度为 10nm 以下的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  组成的氧化膜。根据这层膜的成分分析,膜的主要成分为  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,而  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的含量约在 5% ~ 20 % 之间。例如,在 pH 值为 7 的水中,铁的腐蚀电位是  $-600 \sim -300\text{mV}$ ,而投加铬酸盐等钝化膜型缓蚀剂后,腐蚀电位可上升至  $0 \sim 900\text{mV}$ 。

铬酸盐的缓蚀机理除以上这种氧化膜学说外,还有一种吸附学说,即认为投加铬酸盐后,能在金属表面形成一种氧的吸附层,如式 7-1 所示:



式 7-1 中,  $\text{O}_2 \cdot \text{O} \cdot [\text{Fe}]$  中的氧在铁表面上进行化学吸附,只有几 nm 的厚度,牢固地吸附在金属表面上成为稳定的、氧的化学吸附膜。

如果把氧化膜学说和吸附学说两者综合起来,可归纳成以下几点:

①  $\text{CrO}_4^{2-}$  首先吸附在铁表面上局部电池的阳极处,并形成吸附层,从阳极处溶解下来的  $\text{Fe}^{2+}$  被  $\text{CrO}_4^{2-}$  和溶解氧氧化成为  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  则被还原成为  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,然后在铁的表面上形成了  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的氧化物混合层,在这上面也可以进一步形成几个分子层厚度的  $\text{CrO}_4^{2-}$  吸附层,这时铁的开路电位上升到钝化范围,可使腐蚀速度大大降低。由于阴极反应主要是溶解氧的还原反应,只有一部分是  $\text{CrO}_4^{2-}$  的还原反应,故在近年来的文献报道中,铬酸盐主要是起阳极钝化作用;但由于它在阴极表面也有吸附作用,因而也有防止溶解氧扩散的作用。

② 重铬酸盐可以在铁的表面形成厚度较薄的氧的化学吸附膜,它牢固地吸附在铁的表面。

③ 在铁的表面,一部分  $\text{CrO}_4^{2-}$  还原为  $\text{Cr}^{3+}$ ,这一点对铬酸盐的缓蚀起到重要的作用。在研究铬酸盐这类钝化膜型缓蚀剂时还应指出,钝化膜型缓蚀剂大多数是氧化剂,但并不是所有的氧化剂都具有缓蚀作用。氧化剂是否具有缓蚀作用,与它们的还原反应产物的物理和化学性质有关,可以用电位 - pH 图叠加法,通过热力学钝化区的变化,预测或判断氧化剂的缓蚀效应。

例如,过硫酸盐和过氧化物能氧化金属,它们是氧化剂,但它们的还原产物硫酸盐和氯化物多数是水溶性的,就不易在金属表面吸附而起到缓蚀作用。又如高锰酸盐的还原反应生成物二氧化锰  $\text{MnO}_2$ ,虽然不是水溶性的,但由于  $\text{MnO}_2$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的结晶构造不同,它与铁的氧化物的亲和力不如  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,因此高锰酸盐所起的缓蚀作用不如铬酸盐,只有大量高锰酸盐的保护作用才是长期性的。

使用铬酸盐作为冷却水缓蚀剂效果是很好的,但是当冷却水中氯离子和硫酸根离子浓度过高或铬酸盐用量不足时,则容易引起局部腐蚀,尤其在缝隙或有沉积物的部位。图 7-1 说明了铁腐蚀与重铬酸盐投加浓度的关系。由图 7-1 可知,当重铬酸钾投加量不足时,虽然腐蚀面积可能缩小,但腐蚀深度会出现极大值,只有当重铬酸钾投加量大于  $100\text{mg/L}$  后,

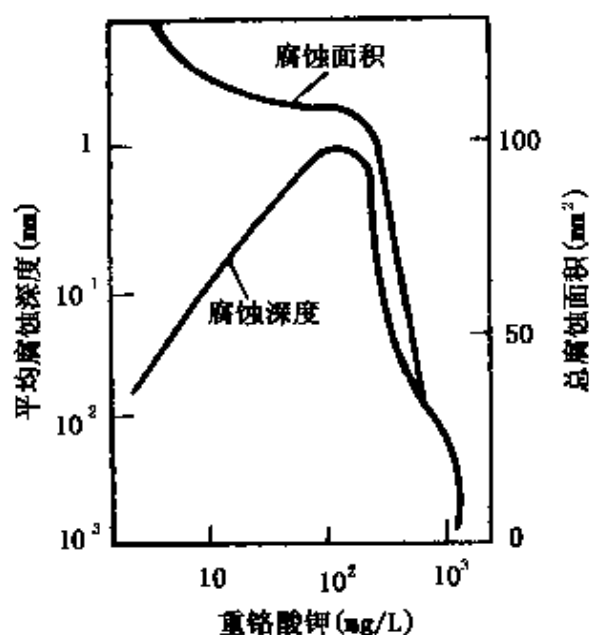


图 7-1 铁的腐蚀面积和深度与重铬酸钾浓度的关系

才能有效地抑制腐蚀,否则可能会引起腐蚀穿孔。这类缓蚀剂又称为“危险型缓蚀剂”,这是应用铬酸盐类钝化膜型缓蚀剂时应注意的问题。

铬酸盐类缓蚀剂虽然已有多年的应用历史,但近年来已受到严格限制,主要问题是铬酸盐对许多水生物有毒,对环境易造成严重污染。我国 GB-8978-88 污水综合排放标准规定,第一类污染物六价铬最高允许排放浓度不得超过  $0.5\text{mg/L}$ , GB11607-89 渔业水质标准要求铬  $\leq 0.1\text{mg/L}$ , GB5084-92 农田灌溉水质标准对铬(六价)的限制浓度为  $\leq 0.1\text{mg/L}$ 。有的国家对铬的排放标准规定更严,要求六价铬小于  $0.05\text{mg/L}$ 。

尽管铬酸盐或重铬酸盐对水生生物、哺乳动物、人类都有较大的毒性,对环境会产生严重的污染,但它们对铁金属的极好保护效果,常使人们不愿舍弃它们,因此可采用既用它们作缓蚀剂又不产生污染的清洁生产的方法—零排污技术,或者将排污水中的铬回收。

总之,铬酸盐用作水介质的缓蚀剂具有以下特点:① 成膜迅速、牢固、缓蚀率高;② 对水中离子宽容度大,即对不同水质的适应性强;③ 没有细菌繁殖的问题;④ 价格便宜,其主要缺点是有相当大的毒性,可能对环境会产生严重污染。

(2) 亚硝酸和硼酸盐。亚硝酸盐  $\text{NaNO}_2$  一般认为是阳极型缓蚀剂,它可以使碳钢以及铜、锌等合金钝化,形成钝化膜,从而抑制多种金属的腐蚀。亚硝酸盐在碳钢表面形成的钝化膜对  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  较为敏感,在  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  浓度较高时,容易产生局部腐蚀,必须投加高浓度的缓蚀剂,故用作金属防锈时,亚硝酸盐浓度高达  $0.1\% \sim 1\%$  以上。

亚硝酸盐对哺乳动物和人类有较大的毒性,是可疑致癌物质,它易被硝化细菌氧化成硝酸盐,成为异养菌和藻类营养源,使有效浓度下降。所以在敞开式水处理体系,几乎没有采用亚硝酸盐作为缓蚀剂的报道,但在密闭系统中应用较多,一般 pH 值在  $9 \sim 10$

有最佳的缓蚀效果。在防锈工艺研究中,有关亚硝酸盐的替代技术的报道越来越多。

硼酸盐( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )和亚硝酸盐一样常在密闭体系中作为缓蚀剂使用,硼酸盐对铸铁的缓蚀作用特别好,对硬水有较好的软化作用。硼酸盐一般与亚硝酸盐、苯甲酸盐、磷酸盐、各种有机缓蚀剂复配,在内燃机、汽车密闭冷却系统,如防冻液等中被广泛使用。

(3) 钼酸盐与钨酸盐。由于环境保护的要求,开发绿色水处理剂成为工业水处理研究的热点之一,钼酸盐和钨酸盐的研究和应用就是这方面较有成效的努力。试验证明,钼酸盐为低毒无公害物质,它对虹鳉鱼 96 小时的  $\text{TL}_{50}$  为 7340mg/L,对水蚤 48 小时的  $\text{TL}_{50}$  为 3220mg/L,毒性比铬酸盐低 1000 多倍,美国 EPA 1975 年起就已经将钼酸盐从可疑毒性物质目录中删除。

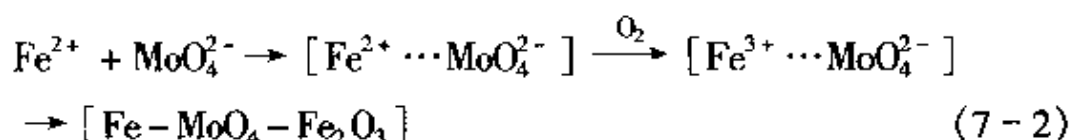
20 世纪 50 年代,国外就将钼酸盐用作碳钢的缓蚀剂,各种钼酸盐的缓蚀效果见表 7-2。1981 年,有研究指出在冷却水系统中钼酸盐对碳钢和有色金属都有缓蚀作用。许多文献综述了钼酸盐作为缓蚀剂的机理、性能和应用,并有对冷却水条件下钼酸盐在金属表面形成的钝化膜进行了全面研究、钼酸盐与磷酸盐及锌盐等复配的缓蚀效果等的报导。80 年代,我国华东理工大学开发成功了钼系、钨系水处理剂,申请了钨酸盐作冷却水系统缓蚀剂的专利。

表 7-2 各种钼酸盐的缓蚀效果

钼酸盐	0.01%(重量)*		0.05%(重量)		0.01%(重量)		0.05%(重量)		1%(重量)	
	mdd	抑制效率 %	mdd	抑制效率 %	mdd	抑制效率 %	mdd	抑制效率 %	mdd	抑制效率 %
钼酸锂	12.1	23.01	1.8	88.35	1.5	90.86	1.0	93.32	0.7	95.48
钼酸钠	15.4	1.91	15.0	4.14	15.2	2.87	0.6	95.86	0.6	95.86
钼酸钾	14.6	6.79	3.1	79.94	1.9	87.61	1.3	91.45	1.4	90.85
钼酸钙	12.5	20.06	12.5	20.65	12.5	20.65	13.1	16.81	13.1	16.81
钼酸铵	5.2	66.67	15.7	0	21.6	37.46	31.2	98.82	28.6	82.30

注:本试验用材料为碳钢,试验条件为:水溶液的  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  浓度均为 100mg/L;温度  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ;浸渍试验时间为 192h。

钼酸盐的氧化性低于铬酸盐,它的作用机制可能是:在铁阳极上生成铁-氧化铁-钼氧化物的络合型钝化膜,这种钝化作用要求有溶解氧存在的情况下才能完成,如式 7-2 所示:



最终得到的 $[\text{Fe}-\text{MoO}_4-\text{Fe}_2\text{O}_3]$ 就是一种有缓蚀作用的钝化膜。

由于钼酸盐价格尚高,目前将钼酸盐作缓蚀剂主要有两种复配形式,一种是以较高量的钼酸盐为基础,同时含有较低浓度的有机膦酸盐;第二种也是较新的处理类型,即利用低浓度钼酸盐,同时使用有机膦酸盐或锌盐。以上两种处理配方中均可加入各种聚羧酸或有机酸盐(如葡萄糖酸盐等),以增加分散和抑制结垢的能力。经过实验室试验和具有冷却塔的现场试验,一般均能获得小于 $10\text{mg}/(\text{dm}^2 \cdot \text{d})$ 的腐蚀率,见表 7-3。

表 7-3 钼酸盐复合配方对铁的腐蚀试验

HEDP mg/L	BTA mg/L	MBT mg/L	$\text{Zn}^{2+}$ mg/L	$\text{Na}_2\text{MoO}_4$ mg/L	腐蚀速率 $\text{mg}/(\text{dm}^2 \cdot \text{d})$
0	0	0	0	0	301.4
3	0	11.4	0.72	0	27.1
3	0	11.4	0.72	5	8.7
3	0	11.4	0.72	10	9.2
3	1	0	0.72	5	4.9

注: HEDP 为 1-羟基乙叉-1,1-二膦酸, BTA 为苯并三氮唑, MBT 为巯基苯并噻唑。试验系旋转挂片法在高硬水中测试结果。

美国 CLIMAX 铝业公司冷却塔现场试验报道数据如下:

试验时间: 155 d

缓蚀剂预处理: 1000 mg/L

缓蚀剂维持剂量: 200 mg/L

试片腐蚀率:

碳钢 8.85  $\text{mg}/(\text{dm}^2 \cdot \text{d})$



黄铜  $1.19 \text{ mg}/(\text{dm}^2 \cdot \text{d})$

铜  $0.92 \text{ mg}/(\text{dm}^2 \cdot \text{d})$

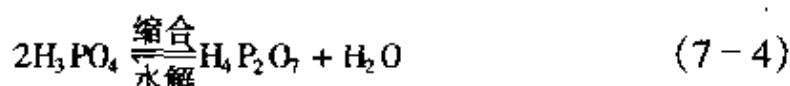
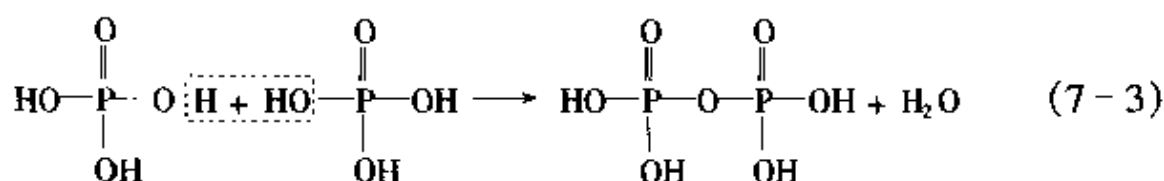
美国 Nalco 公司开发的由钼酸盐、正磷酸盐、PBICA、水溶性聚合物、甲基苯并三氮唑和二元酸组成的钼系配方,实验表明具有良好的缓蚀效果。这些复合钼系配方,通过钼酸盐和其他药剂的协同增效作用,在达到同样缓蚀效果条件下,使钼酸盐的投加浓度从  $200\text{mg/L}$  以上降为几个  $\text{mg/L}$ ,为钼酸盐系缓蚀剂的推广应用创造了有利条件。

国内的一些研究单位对钨酸盐进行了开发与应用。钨系配方由钨酸钠、葡萄糖酸钠、有机膦酸盐 HEDP、聚羧酸、苯并三氮唑等组成,用于循环冷却水系统可使缓蚀率达 95% 以上。钨酸盐的缓蚀作用机理与钼酸盐极其相似,它们可以应用于含高氯离子的水质条件。典型的钼系和钨系水处理剂工业装置的应用是镇海炼油厂、茂名石化公司和武汉钢铁公司等几套循环冷却水系统,由于钼系和钨系水处理剂低毒、无环境污染,随着配伍技术的不断进步,它们在水处理领域中的应用将会越来越多。

## 2) 沉淀膜型缓蚀剂

(1) 聚合磷酸盐。沉淀膜型缓蚀剂中,目前在水处理技术中应用较多的是聚合磷酸盐。例如,六偏磷酸钠、三聚磷酸钠等。

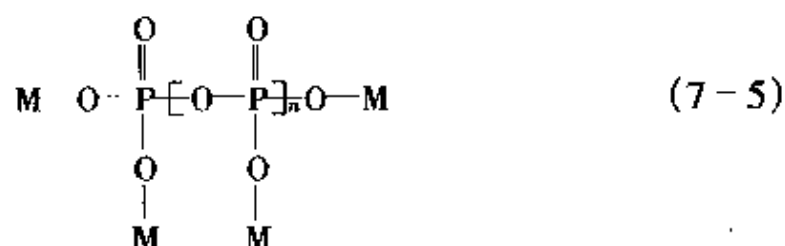
聚合磷酸盐是磷酸缩合聚合得到的各种聚磷酸盐的总称。例如,正磷酸经长时间的加热脱水,所生成的焦磷酸就是正磷酸两分子缩合聚合的过程。其反应如下:



在不同条件下,参加缩合聚合的分子数可以有很大的变化,因而得到不同形式和品种的聚合磷酸盐,一般常以  $\text{P}_2\text{O}_5$  的百分含量

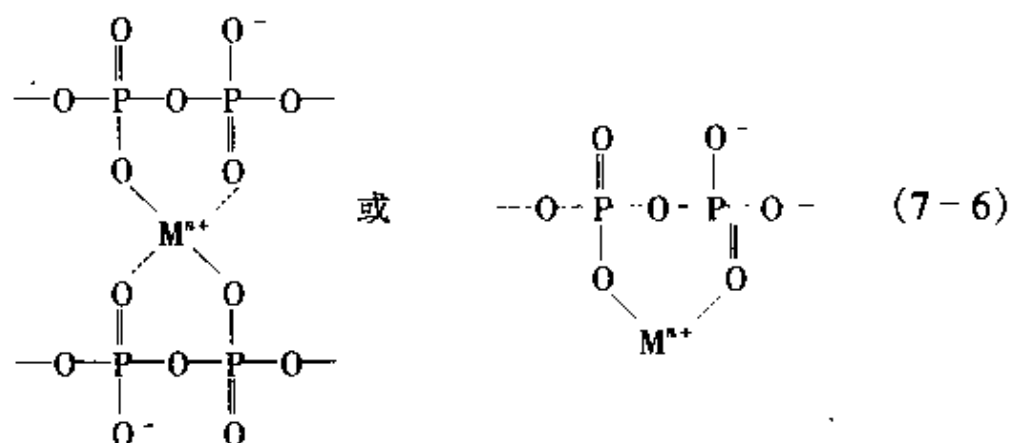
来表示它们的实际含磷量。

聚合磷酸盐按照化学结构的特点可以分为三大类,即偏磷酸盐、直链聚磷酸盐和超聚磷酸盐(指分子量特别高的聚磷酸盐)。目前在水处理技术中广泛应用的是直链聚磷酸盐又称聚磷酸盐。聚合磷酸盐中具有磷-氧键的基本结构,可以用通式 7-5 表示:



式 7-5 中 M 代表金属离子,如  $\text{Na}^+$  等等。当  $n=0$  时,为正磷酸盐,即为非聚合的单体状态; $n=1$  时,系以焦磷酸盐形式存在,它是链最短的聚磷酸盐,通常是结晶形的; $n=3$  时,系以三聚磷酸钠形式存在; $n>3$  时,通常是以玻璃态的各种聚合磷酸盐形式存在。

具有以上结构的聚合磷酸盐,在水溶液中,可以和金属离子螯合,形成式 7-6 的结构:

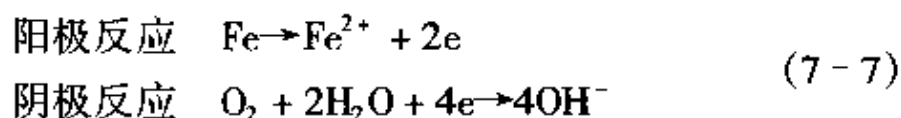


式 7-6 中,  $\text{M}^{n+}$  表示可能与聚合磷酸盐形成螯合物的金属离子,如  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  等,这些螯合物可以构成沉淀型保护膜。

#### A. 聚合磷酸盐的缓蚀作用机理

钢铁在水中的腐蚀主要是电化学腐蚀。如不考虑局部腐蚀,碳钢在水中的均匀腐蚀是由自发微电池腐蚀所造成的,它的电化

学反应式如式 7-7 所示:



在这类腐蚀电池中控制反应速度的主要是阴极反应,即腐蚀电流密度受阴极反应的氧扩散速度所控制。在水中加入聚磷酸盐后,可以使腐蚀电流密度明显下降因而有缓蚀作用。聚磷酸盐的缓蚀机理比较复杂,有几种理论解释。本章节着重介绍其中之一,即“电沉积机理”,以说明一些应用聚磷酸盐过程中的工艺要求。

聚磷酸盐中含有的聚磷酸根是带负电荷的离子。当水中有一定浓度的  $\text{Ca}^{2+}$  离子(或其他两价金属离子)时,直链的聚磷酸根离子通过与  $\text{Ca}^{2+}$  络合,变成一个带正电荷的络合离子,这种络合的离子以胶溶状态存在于水溶液中。钢铁在水中腐蚀时,阳极反应的产物  $\text{Fe}^{2+}$  将向阴极方向扩散移动,产生一定的腐蚀电流。当胶溶状态的带正电荷的聚磷酸钙络合离子到达表面区域时,可再与  $\text{Fe}^{2+}$  离子相络合,生成以不溶于水的聚磷酸钙铁为主要成分的络合离子,依靠腐蚀电流沉积于阴极表面形成沉淀膜。这种膜具有一定的致密性,能阻挡溶解氧扩散到阴极,即抑制了腐蚀电池的阴极反应,从而抑制整个腐蚀反应。从这个意义上可以更确切地认为,聚磷酸钙铁的络合离子或颗粒构成了能阻止溶解氧扩散的——“氧扩散势垒”,因而起到缓蚀作用。这种机理称为“电沉积机理”。

按照这种“电沉积机理”,不难理解聚磷酸盐的缓蚀作用要有几个必要的条件,即要有  $\text{Ca}^{2+}$  离子(或其他能与 Fe 离子、聚磷酸根离子产生络合沉淀的金属离子)、溶解氧和活化的金属表面。

(a) 一定浓度的  $\text{Ca}^{2+}$  离子可以保证很好地形成带正电的聚磷酸( $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  等)胶状粒子,金属离子的浓度视其与聚合磷酸根络合常数或稳定性的大小而异。聚合磷酸盐的缓蚀效果与  $\text{Ca}^{2+}$  离子浓度的关系见图 7-2。不含  $\text{Ca}^{2+}$  离子或  $\text{Ca}^{2+}$  离子浓度低于 20mg/L 的水,一般不推荐用聚磷酸盐作为缓蚀剂。如果要采用的话,则须在水中加入一定的  $\text{Ca}^{2+}$  离子或投加锌盐。

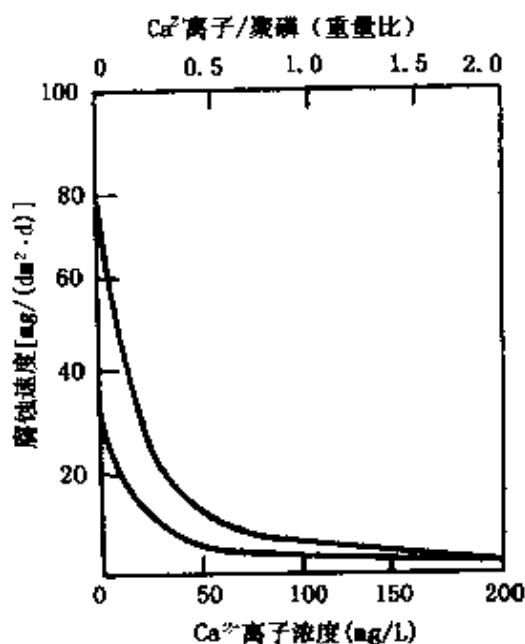


图 7-2 聚合磷酸盐缓蚀效果  
与 $[Ca^{2+}]$ 的关系

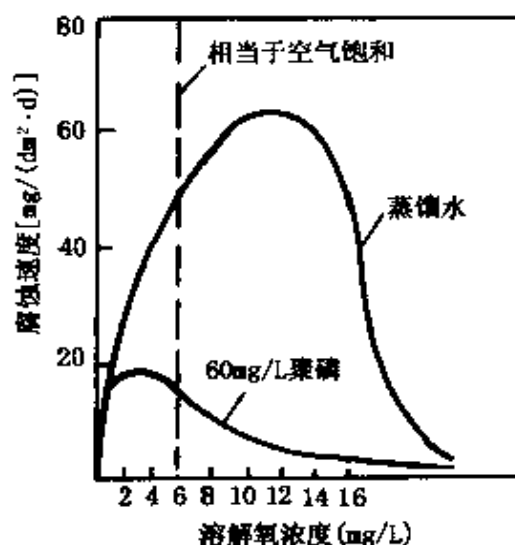


图 7-3 在慢流动水中溶解氧  
对碳钢腐蚀率的影响

(b) 电沉积过程要依靠腐蚀电池产生的腐蚀电流的作用。如果水中的溶解氧浓度太低时,产生的腐蚀电流太小,电沉积过程就太慢,以致即使在水中形成了聚磷酸钙铁的颗粒也不能很好成膜。图 7-3 表示溶解氧浓度对含聚磷酸的水中碳钢腐蚀率的影响。在低氧浓度时,聚磷酸盐非但不起缓蚀作用而且会加速腐蚀,只有当溶解氧浓度足够时,才能保证一定的缓蚀效果。

(c) 如果铁的表面不是活化状态或只是部分活化状态,则腐蚀电池产生的腐蚀电流将显著减小,以至不能很好地发生电沉积过程,这就使成膜速度缓慢或成膜不完整。如果金属表面的污垢等杂质较多,不仅阻碍聚磷酸盐到达金属表面,而且还会消耗聚磷酸盐的有效成分。此外,污垢、油污、砂土等杂质的存在不能保证有活化的和清洁的金属表面,也影响了电沉积过程而使成膜不完整。因此使用聚磷酸盐作缓蚀剂前的清洗过程是极为重要的。

#### B. 影响聚磷酸盐缓蚀效果的因素

缓蚀反应是水溶液中的缓蚀剂分子与金属表面的一种异相的

界面反应,它的反应速度在某种程度上决定于缓蚀剂的扩散速度,即受缓蚀剂分子扩散到金属表面的速度所限制。对于因电沉积过程形成沉淀型保护膜的聚磷酸盐缓蚀剂,这一因素尤为突出。由于聚磷酸盐络合物胶状粒子的扩散速度较慢,所以,要达到较好的成膜速度和缓蚀效果,必须全面考虑影响因素,选择最佳的成膜条件。影响因素中除了上述讨论的  $\text{Ca}^{2+}$  离子、溶解氧和金属表面状况以外,尚有下列几项:

(a) 流速或指流动状态。聚磷酸盐缓蚀剂对水的流速有一定的要求,如图 7-4 所示。当流速较大时,水处于湍流状态,加快了聚磷酸盐的扩散速度,有利于成膜;同时流速增加使氧的传递也随着加快,促使初始的腐蚀电流加大,有利于电沉积过程,因而成膜良好,提高了缓蚀效果。此外,流速加大,流动状态好,由于湍流的冲刷作用可以防止污垢的沉积。因此,操作规程要求预膜时流速不低于  $1\text{m/s}$ 。

(b) 聚磷酸盐的浓度成膜速度和水中聚磷酸盐的浓度有关,为了加快成膜速度,预膜时一般采用高剂量。图 7-5 表示钢表面上聚磷酸盐消耗的情况。

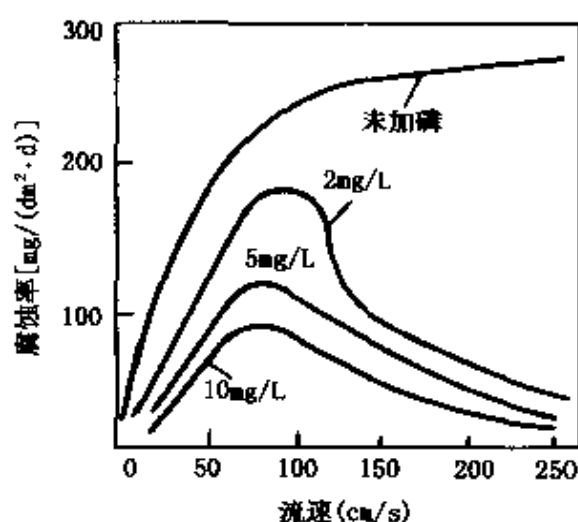


图 7-4 聚合磷酸盐作缓蚀剂时流速对铁管腐蚀的影响

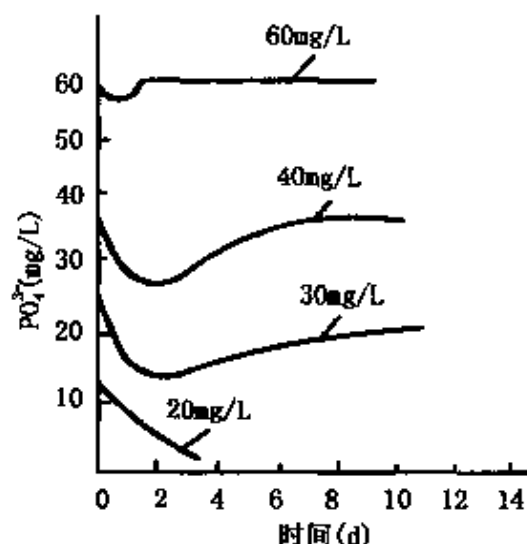


图 7-5 钢表面聚合磷酸盐消耗情况  
( $60^{\circ}\text{C}$  流动水,  $\text{pH} 6.5 \sim 7.0$ )

由图 7-5 看出,当聚磷酸盐浓度为 60mg/L 时,由于能很快成膜,故聚磷酸盐不再消耗,随着时间推移,其浓度并不降低;当浓度为 40mg/L 时要 6 天后才恢复原来数值;当浓度为 30mg/L 时,即使 14 天以后也不能完全成膜,仍有聚磷酸盐在消耗,说明膜是不完整的;当浓度为 20mg/L 时,很快下降为 4mg/L,说明沉积物在增加,而消耗聚磷酸盐的有效浓度。采用高浓度聚磷酸盐可以加快成膜,腐蚀率和污垢沉积都是很低的,但聚磷酸盐又不能过高,如超过 1000mg/L,则保护膜由于全部被络合增溶而稳定于水溶液中,膜就不存在了,缓蚀作用就会消失。聚磷酸盐浓度也不能太低,因为浓度太低,成膜速度太慢,膜也不完整。一般推荐聚磷酸盐浓度在 60mg/L,预膜 4 天左右;或聚磷酸盐浓度 200mg/L,预膜 1~2 天。

(c) 一般而言,水温升高将有利于成膜,这是因为化学反应的速度通常随着温度升高而增加。温度升高有利于聚磷酸盐分子扩散到金属表面,所以有利于成膜。此外,温度升高也有利于氧的扩散,使腐蚀电流加大而加速电沉积作用,因而成膜良好。当现场高温预膜有困难时,在常温下用延长预膜时间的方法补偿也是可行的。然而当水温或壁温过高时,聚磷酸盐易水解,产生羟基磷灰石污泥,这将导致腐蚀加剧。

(d) 聚磷酸盐缓蚀的最佳 pH 值为 5~7,虽然碱性溶液中也能成膜,但当 pH 值大于 7.4 时,保护效果有所下降;当 pH 值超过 8 时,由于污垢的积累,局部腐蚀趋势加大。当 pH 值小于 6 时,聚磷酸盐络合物所形成的膜将因增溶而被破坏,因此最佳成膜条件 pH 值通常要控制在 5.6~6.6 范围内。

(e) 聚磷酸盐通常与  $Zn^{2+}$  离子复合使用,产生协同效应。即在投加浓度相同时,用两种以上缓蚀剂比单独使用缓蚀效率明显提高。 $Zn^{2+}$  离子本身也是一种阴极型缓蚀剂,当它单独使用时,可以在腐蚀电池的阴极高 pH 值区域很快形成  $Zn(OH)_2$  的覆盖膜而抑制腐蚀反应,但其保护膜是不牢固的,只是成膜迅速而已。复合

使用的目的是利用  $\text{Zn}^{2+}$  离子提供的快速特性,以及利用聚磷酸盐成膜的耐久特性。

必须说明, $\text{Zn}^{2+}$  离子并不能完全代替  $\text{Ca}^{2+}$  离子,而且当  $\text{pH} > 8.6$  时,在溶液中能形成  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  沉淀。因此,即使总体  $\text{pH}$  值控制在 8 以下,但局部区域的  $\text{pH}$  值仍有可能大于 8.6,这时会形成含锌污泥,使水的浊度增加。另外,高浓度的  $\text{Zn}^{2+}$  离子存在环境污染和排放限制的问题。

(f) 聚磷酸盐对  $\text{Cl}^-$  离子的宽容度较大,适应范围较宽。据报道,聚磷酸盐也可以用于海水的缓蚀,当  $\text{Cl}^-$  离子含量高时,其危害往往通过污垢起作用,因此要求采取阻垢措施,且配合一定的分散剂,以防止沉积物的累积,同时可以适当提高聚磷酸盐的投加浓度,以抵抗  $\text{Cl}^-$  离子的侵蚀。

(g) 无论是预膜或正常运行时,对聚磷酸盐而言,由于存在水解或降解的问题,使聚磷酸盐成分下降,正磷(即正磷酸盐)成分增加,因而都需要控制停留时间。随着停留时间的增长,系统中垢的析出可能性增加,这对成膜是有害的,即使在冷负荷阶段,虽然没有浓缩倍数,但以控制聚磷酸盐在系统中的停留时间来防止水解,仍需要适当地排污和补充。

### C. 聚磷酸盐的水解或降解

聚磷酸盐在有水存在的情况下,重新加水分解生成正磷酸盐的现象称为聚磷酸盐的水解。对于聚合度较大的玻璃态聚磷酸盐,则还有降解存在。所谓降解是指较长链的聚磷酸盐分子加水降解而成较短链的聚磷酸盐,以及一部分正磷酸盐。

聚磷酸盐的水解是应用聚磷酸盐作为水处理剂中一个关键的问题,它涉及到水质中正磷酸根的含量、磷酸钙垢的析出、缓蚀阻垢效果、系统停留时间和排污等一系列问题。水解或降解后生成的正磷酸盐虽然也有一定的缓蚀作用,但它通常是一种阳极性缓蚀剂,当用量不足时易产生一定的局部腐蚀,而且与水中的  $\text{Ca}^{2+}$  离子会生成磷酸钙沉淀,造成热交换器结垢。

据报道,当温度在  $50^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ 、pH 值在  $6.5 \sim 8.6$  时,系统中最初形成的垢是无定形的磷酸钙垢,但它最后将转化为致密的白色晶体,称为羟基磷灰石,其分子式为  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 。钙盐的溶度积的量级大致是硫酸钙为  $10^{-5}$ , 碳酸钙为  $10^{-8}$ , 磷酸钙为  $10^{-25}$ , 而羟基磷灰石为  $10^{-116}$ , 由此可见,磷酸钙类型的垢远较硫酸钙、碳酸钙容易析出。因此一旦发生聚磷酸盐水解,产生正磷酸盐后将引起危害更大的磷酸钙垢。

影响水解的主要因素有下列几点:

① 随着水温升高,聚磷酸盐中的磷氧键就容易断裂而导致水解加剧。

② 在水解反应中,氢离子存在能起催化作用而使反应加速。因此聚磷酸盐在酸性溶液中的水解速度比在中性溶液中为快。关于温度和 pH 对水解率的影响见图 7-6。图中的半衰期是指水解一半所需的时间,半衰期越短即容易水解。

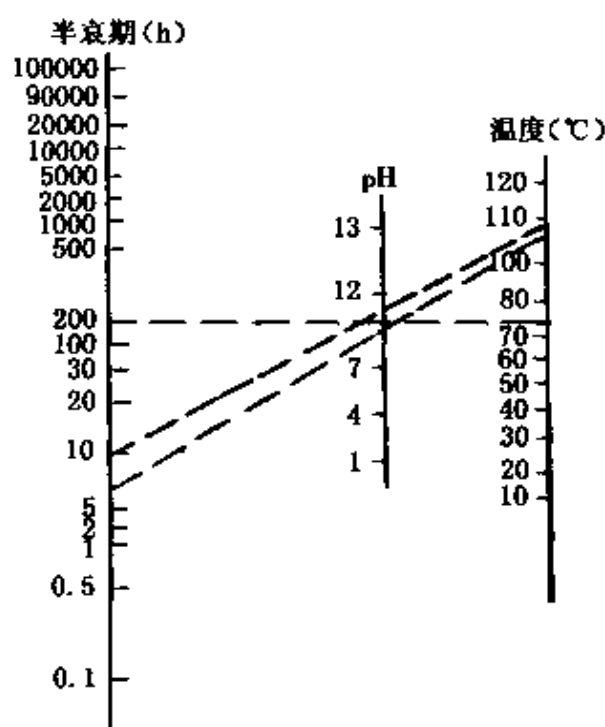


图 7-6 温度、pH 值对三聚磷酸钠水解  
(半衰期)的影响



③ 当水中有微生物细菌存在时,由于微生物的活性会使水解速度加快,其影响程度如图 7-7 所示。当水中没有细菌时,随着时间的增长,磷酸盐总组分中的三聚磷酸盐含量基本保持不变。但当水中有各种菌藻微生物存在时,由于通过细菌中酶的作用,聚磷酸盐水解加剧,水中药剂有效浓度急剧降低。

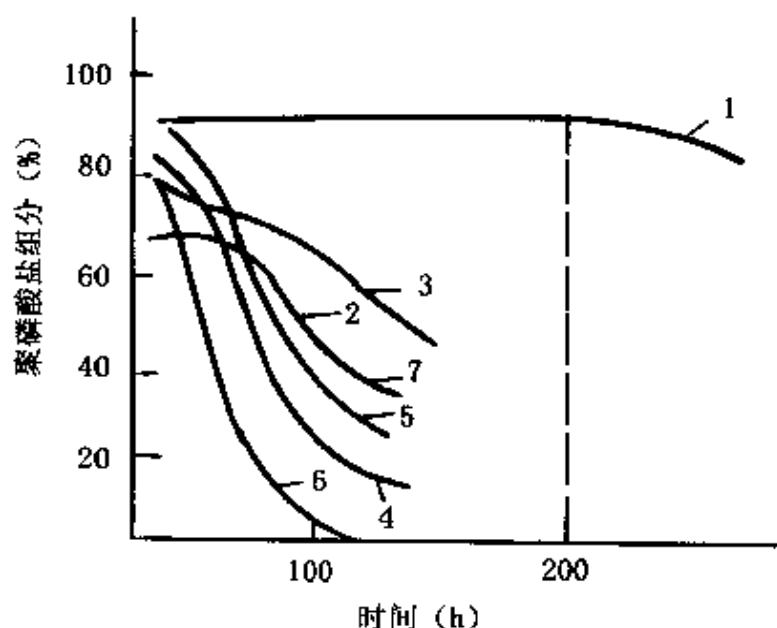


图 7-7 不同微生物对聚合磷酸盐水解的影响

1 - 无菌水; 2 - 绿色高级植物; 3 - 简单绿藻;  
4、5 - 高级绿藻; 6 - 细菌海绵; 7 - 细菌

### 3) 硅酸盐缓蚀剂

硅酸盐缓蚀剂是用组成为  $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$  的聚合物,在工业水介质中通常采用  $n = 2.8 \sim 3.5$  模数的硅酸钠。硅酸盐是一种较老的冷却水缓蚀剂,早在 20 世纪 30 年代就有应用,近年来由于铬系和磷系在环境污染问题上受到限制,而硅酸盐具有无毒、价格低廉等优点,尽管其缓蚀效果有潜在的硅垢倾向,但硅酸盐仍是一类有应用前景的环境友好缓蚀剂。硅酸盐缓蚀剂一般需和水溶性聚合物复配使用,且主要用于自来水和民用水(如高层建筑的空调用水)

等方面,目前在大型工业冷却水系统中成功的应用还较少。

关于硅酸盐的缓蚀机理尚未完全阐明,基本上有几种假说。一种假说认为是金属离子如  $\text{Fe}^{2+}$  离子或金属的腐蚀产物与带负电荷的硅酸根离子或与  $\text{SiO}_2$  胶粒进行界面反应生成保护膜。另一种假说认为是由于带相反电荷的中和作用引起了凝聚和吸附,即冷却水中原有的腐蚀生成物与硅酸盐形成一种吸附性保护膜,这种保护膜分两层,底层由腐蚀产物构成,上层是金属氢氧化物和硅胶凝集成的吸附性混合物。甚至还有一些研究者认为硅酸盐本身没有抑制腐蚀的作用,它的腐蚀作用是由于提供碱度而提高了水的 pH 值的缘故。

影响硅酸盐缓蚀效果的因素主要有硅酸盐浓度(通常以  $\text{SiO}_2$  计)、pH 值和 Mg 硬度等。硅酸盐的使用过程中,许多研究者采用含极性基团的有机硅烷提高硅酸盐在水中的稳定性,以降低形成硅垢的可能性。硅酸盐与锌盐、多元共聚物等复配应用于低硬度水系统,对碳钢的缓蚀效果可达 95% 以上。

#### 4) 金属盐类:硫酸亚铁、锌盐

金属盐类在水处理中作为缓蚀剂使用的有  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  等,它们很少单独作为缓蚀剂使用,几乎都需要与其他水处理剂复合使用,金属盐类化合物在水处理剂配方中有非常明显的协同增效作用。这里主要介绍硫酸亚铁造膜处理和锌盐。

(1) 硫酸亚铁造膜处理。硫酸亚铁造膜处理是目前发电厂铜合金管凝汽器冷却水系统中广泛采用的一种缓蚀保护措施。它是借助于硫酸亚铁水溶液通过凝汽器铜合金管时在铜管内壁上形成一层含有铁化合物的保护膜,以防止冷却水对铜管的腐蚀。在大多数的应用场合,硫酸亚铁造膜处理对于凝汽器铜合金管的冲刷腐蚀、黄铜选择性脱锌和应力腐蚀都有明显的效果。

硫酸亚铁造膜处理的方法如下:新的铜合金凝汽器投入运行前,先通入流速为  $1 \sim 2\text{m/s}$  的冷却水,用胶球进行清洗,使铜合金

换热管表面保持清洁,然后加入  $\text{FeSO}_4$ ,使水中  $\text{Fe}^{2+}$  浓度维持在  $2 \sim 3\text{mg/L}$ ,连续处理  $96 \sim 150$  小时。在此过程中,每隔  $6 \sim 8$  小时进行一次胶球清洗,每次  $0.5$  小时左右。经硫酸亚铁一次造膜处理的凝汽器正常运行后,每隔  $1 \sim 2$  天向冷却水中投加一次浓度为  $1 \sim 2\text{mg/L}$ (以  $\text{Fe}^{2+}$  计)的  $\text{FeSO}_4$ ,维持  $0.5 \sim 1.0$  小时。

用硫酸亚铁造成的膜呈绿色或黑色,经较长时间硫酸亚铁处理后,凝汽器铜管表面的金相断面是双层膜结构。以  $\text{Fe}$  氧化物为主的保护膜致密地结合在红色  $\text{Cu}_2\text{O}$  基底上,从而防止冷却水中铜管的各种腐蚀。硫酸亚铁造膜保护对含硫化氢或浓度较高还原性物质的水质缓蚀保护效果较差。

(2) 锌盐。在工业冷却水处理中,常用的锌盐缓蚀剂是  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,一般认为  $\text{Zn}^{2+}$  离子是一种阴极型缓蚀剂,常用来与其他缓蚀剂复配,如:聚合磷酸盐、有机多元膦酸盐、羧酸膦酸盐、多元醇磷酸酯,甚至木质素磺酸盐等等, $\text{Zn}^{2+}$  离子在配方中的缓蚀增效作用特别明显。

当介质的  $\text{pH}$  值等于或高于  $8$  时,锌盐单独使用时的缓蚀能力大大下降,因为此时,锌大多形成  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  沉淀,或与冷却塔底或和水中带有部分负电荷的一些物质结合产生一种絮凝沉淀,但如果在水中存在着其他一些具有络合性能的缓蚀阻垢剂,即使在  $\text{pH}$  值较高的水中,复配的锌仍然有很好的缓蚀能力。对锌盐在常用共聚物分散剂中稳定性的研究表明,含磺酸基团、膦酸基团的多元共聚物对锌离子有较好的稳定作用,这就保证了碱性水处理方案中锌盐缓蚀作用的有效性。

锌在各种水处理配方中,几乎都被应用。锌盐虽然毒性较低,但仍然有排放的限制,例如,我国规定锌的排放不得大于  $5\text{mg/L}$ 。但在循环冷却水处理系统,锌离子浓度控制指标往往低于  $5\text{mg/L}$ ,在排放的限制量之内。

### 7.2.3 有机缓蚀剂

在水处理过程中应用的有机缓蚀剂主要有有机胺类、有机取代羧酸类、含磷有机化合物类、含硫有机化合物类、杂环化合物类和天然高分子及其改性化合物等。大多数有机缓蚀剂均有多种作用性能,本节介绍作为水处理剂配方中缓蚀主剂的有机胺、有机取代羧酸和杂环化合物类缓蚀剂,其他类有机缓蚀剂在后续章节中介绍。

#### 7.2.3.1 有机胺类化合物

有机胺类化合物作为缓蚀剂主要应用于锅炉水处理、油田注水或污水回用以及酸性介质中材料与设备的缓蚀保护。常用的有机胺类缓蚀剂按结构可分为胺类、环胺类、酰胺类和酰胺羧酸类等,见表7-4所列。

##### 1) 有机胺缓蚀剂结构的特点和一般性质

除少数外,有机胺类缓蚀剂一般总含有一个亲油的  $C_8 - C_{20}$  长碳链的烷基和亲水的氨基。在水溶液中,胺类和环胺类呈弱碱性,酰胺和酰胺羧酸类化合物接近中性,而酰胺二羧酸则呈弱酸性。

有机胺化合物在水中的溶解度一般较小,并随着烷基的增大进一步减小,但缓蚀效果随着烷基的增大而增加。改进有机胺缓蚀剂水中溶解度的方法有成盐和通入环氧乙烷聚氧乙烯基化等。

工业用有机胺缓蚀剂一般毒性较低,适用于含油和含硫化氢水介质以及酸性介质的缓蚀保护。具有还原性的环己胺和吗啉类化合物还可用于去除作为阴极去极化剂的氧,防止腐蚀发生。林业的副产物——去氢松香胺,已被用作冷却水系统的缓蚀剂,尤其是聚氧乙烯基去氢松香胺的缓蚀效果很好,而且还有一定的杀菌作用。咪唑啉类缓蚀剂在油田水处理中应用效果较好,目前的应用日趋广泛,文献和专利报道占相当大的比例。

表 7-4 常用的有机胺缓蚀剂的分类

类型	类 别	代 表 物
胺 类	1. 伯胺	$C_{12}H_{25}-NH_2$ $C_{14}H_{27}-NH_2$
	2. 仲胺	$(C_{12}H_{25})_2NH$ $(C_{14}H_{27})_2NH$
	3. 叔胺	$(C_{12}H_{25})_3N$ $(C_{15}H_{37})_3N$
	4. 季胺	$\left[ (C_{12}H_{25})^+ \cdot N(CH_3)_2 CH_2 - \langle \bigcirc \rangle \right] Cl^-$
环 胺 类	1. 烯胺类	$  \begin{array}{c}  CH_2-CH_2 \\  \diagup \quad \diagdown \\  N-CH_2-CH_2-N \\  \diagdown \quad \diagup \\  CH_2 \quad CH_2  \end{array}  $
	2. 吗啉类	$  \begin{array}{c}  CH_2-CH_2 \\  \diagup \quad \diagdown \\  O \quad \quad N \\  \diagdown \quad \diagup \\  CH_2-CH_2  \end{array}  $
	3. 哌嗪类	$  \begin{array}{c}  CH_2-CH_2 \\  \diagup \quad \diagdown \\  HN \quad \quad N-C_2H_5 \\  \diagdown \quad \diagup \\  CH_2-CH_2  \end{array}  $
	4. 咪唑啉类	$  \begin{array}{c}  CH_2-N \\  \diagup \quad \diagdown \\  \quad \quad C-C_{17}H_{35} \\  \diagdown \quad \diagup \\  CH_2-N \\  \quad \quad CH_2-CH_2OH  \end{array}  $
酰 胺 类	1. 烷基取代酰胺	$C_{17}H_{35}-CO-NH-C_{14}H_{29}$ $C_{18}H_{37}NH-CH_2-CH_2-CH_2-NH-COC_{17}H_{35}$
	2. 吗啉酰胺	$  C_{17}H_{35}-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} O_3 \quad \text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} O  $
酰胺羧酸类	1. 单羧酸类	$C_{12}H_{25}-CONH-CH_2COOH$ $C_{12}H_{25}CON(CH_3)-CH_2COOH$
	2. 二羧酸类	$C_{12}H_{25}CON(CH_2COOH)_2$

## (2) 有机胺类化合物工业水介质中的缓蚀作用机理

有机胺类化合物以十八胺为例,分子中有一个长碳链的烷基和极性氨基,氨基的氮原子上有未共用的电子对,能和金属生成配位键,使有机胺分子能吸附在金属表面上。这样疏水的长碳链  $R$  就背向金属而朝向介质,如向水或油方向伸展,形成了单分子层选择性的定向吸附膜,因而起着抑制腐蚀的作用,见图 7-8。疏水基的大小对缓蚀效果有一定影响,疏水基团越大,形成的吸附膜对金属覆盖遮蔽的效果就越大,防蚀效果也就越好。

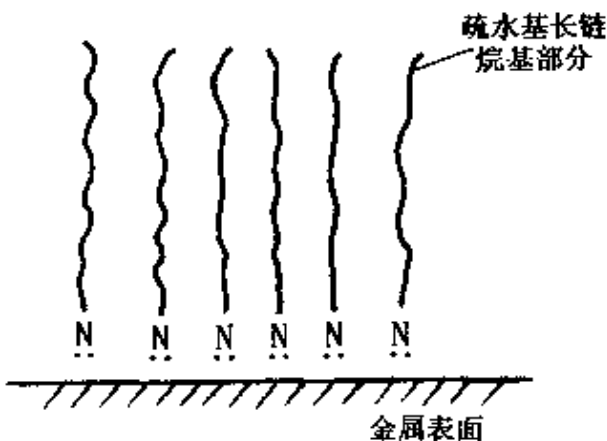


图 7-8 十八胺吸附膜示意图

如果水中还有少量的油,如在炼油企业的循环冷却水系统中泄漏往往是难免的,那么十八胺分子中的烷基还能吸附溶解一部分油分子,使得这部分油也成为分子层的疏水部分,这就更好地阻止了水中的氧向金属表面扩散,腐蚀产物  $\text{Fe}^{2+}$  离子向外扩散。一般来说,若要达到较好的缓蚀效果,则必须对金属设备作彻底的清洗。作为吸附类型的缓蚀剂,其最主要的缺点是耐温程度较低,水温高于  $50^\circ\text{C}$ ,脱附的倾向就成为主要的,吸附膜层会有被破坏的危险。

酰胺羧酸类化合物是一类能和金属形成螯合物的表面活性剂,如十二酰基甲基甘氨酸能够和金属表面形成稳定的五元环的螯合物。它的非极性基团  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$  基作为疏水基团,排列在极性基团的相反方向,从而提供了与水相间隔的屏障,阻止了水中的氧和腐蚀产物  $\text{Fe}^{2+}$  离子的扩散,达到了保护金属的目的,螯合膜的示意图见图 7-9。这层致密的螯合膜与十八胺吸附膜相比,螯合膜的强度较大,比较牢固,耐温性能较好,对金属表面的清洁程度要

求不高,在已经腐蚀的系统中使用仍然十分有效。

在锅炉水系统中使用的胺类缓蚀剂,主要是挥发性胺和成膜性胺。挥发性胺可以调整冷凝水的pH值而抑制腐蚀;成膜性胺在金属表面形成憎水性保护膜,使氧和二氧化碳之类的腐蚀物质不直接与金属表面接触,从而抑制腐蚀。

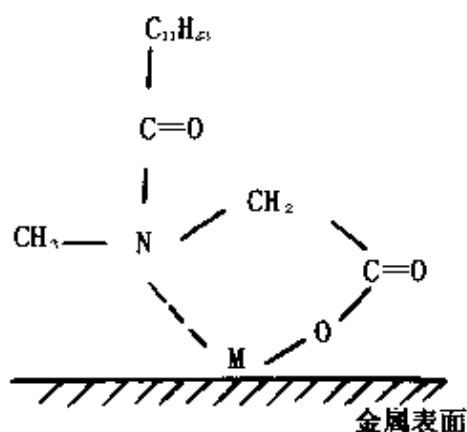


图 7-9 酰胺羧酸螯合膜示意图

挥发性胺包括氨、环己胺和吗啉等。这些挥发性胺可注入给水管线、锅炉或蒸汽管线中。注入给水中的挥发性胺与锅炉内的蒸汽一起挥发,在蒸汽冷凝的同时,中和二氧化碳,使冷凝水 pH 值升高,抑制设备腐蚀。

成膜性胺一般为烷基胺,其作用机理与十八胺类似,主要是  $-NH_2$  吸附于金属表面,形成稳定的单分子疏水性吸附膜,膜完全形成后只需添加维持剂量。因成膜性胺难溶于水,过去采用加温压入蒸汽管线的办法。近年来采用乳化技术向给水管中注入成膜性胺。

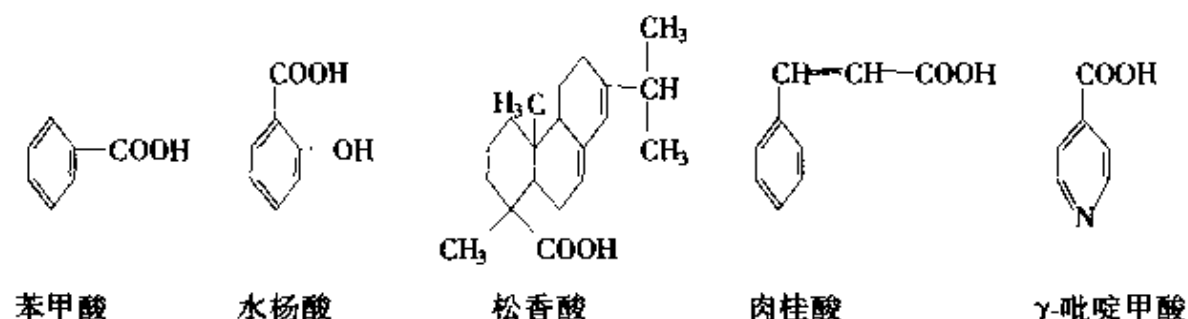
#### 7.2.3.2 有机取代羧酸(含芳香族羧酸)

低级的有机羧酸如甲酸、乙酸、丙酸等,高级的有机羧酸如月桂酸、硬脂酸等都不是水介质中的缓蚀剂,有的甚至是金属的腐蚀剂。在水处理中用作缓蚀剂的有机羧酸是取代羧酸,如正十二酰基丙二胺三乙酸  $[C_{11}H_{23}CO-N(CH_2COOH)-C_6H_5-N(CH_2COOH)_2]$ ,  $\alpha$ -巯基月桂酸  $[C_{10}H_{21}-CH(SH)-COOH]$ , 十二烷基硫醇乙酸  $(C_{12}H_{25}SCH_2COOH)$  等。

正十二酰基丙二胺三乙酸是一个在水溶液中对碳钢有极好缓蚀作用的缓蚀剂,也是一个极好的螯合剂和表面活性剂,它在单独使用时有 96% 的缓蚀率,如加入  $Zn^{2+}$  离子,则缓蚀率可以达到

98%。 $\alpha$ -巯基月桂酸也有很好的缓蚀作用,浓度在 250mg/L 时,对碳钢有 96% 的缓蚀作用。十二烷基硫醇乙酸浓度为 100mg/L 并加入一定量锌离子时,对碳钢的缓蚀率也可达 91%。动电位极化曲线研究表明,十二烷基硫醇乙酸主要是阳极抑制剂,总阳极抑制率可以达到 88% ~ 92%,它们和酰胺羧酸类似,主要是与金属表面带部分正电荷的原子或离子形成一种 2 个双五元环螯合膜而保护金属。

尽管有机取代羧酸类化合物有很好的缓蚀作用,但是目前价格仍然比较高,只有在特殊的场合下才有可能作缓蚀剂使用。



芳香族羧酸如苯甲酸和水杨酸,许多年前就被应用于钢铁的表面处理,目前主要在密闭水处理系统中与其他药剂复配使用,苯甲酸和水杨酸有一定的杀菌作用,对真菌也有较好的抑制效果。在许多特殊场合,近年来亦有关于松香酸、肉桂酸、 $\gamma$ -吡啶甲酸等芳香族羧酸作缓蚀剂的研究和应用报道,但很少单独使用。

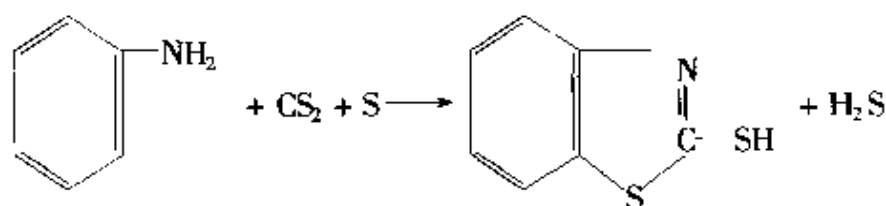
#### 7.2.3.3 有机杂环化合物

有机杂环化合物类缓蚀剂的品种较多,尤其在酸性介质中应用相当广泛,但由于其可能存在负面的环境影响,在水处理中的应用品种主要就只有噻唑和三氮唑类化合物,其中以铜及其合金特效缓蚀剂巯基苯并噻唑(MBT)和苯并三氮唑(BTA)及其衍生物最为典型。

(1) 巯基苯并噻唑(MBT)。纯的巯基苯并噻唑为淡黄色粉末,微臭,有苦味,密度为  $1.42 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ,熔点为  $178^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$ 。MBT 在水中的溶解度较小,投加时常用它的钠盐。工业上可用由



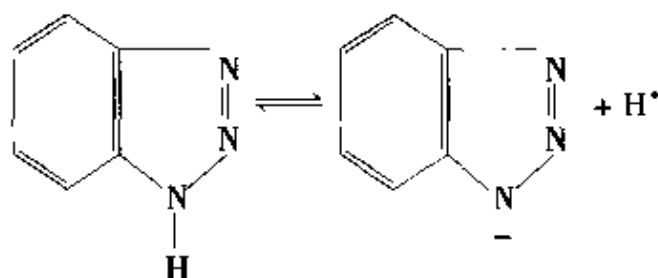
苯胺、二硫化碳和硫磺来制备：



巯基苯并噻唑可以看作是一个苯分子和一个噻唑环并合而成的，并且噻唑环上的 2 位碳原子上的氢，被巯基 -SH 所取代，所以它是一个杂环化合物。

巯基上的氢原子能在水溶液中游离出  $\text{H}^+$  离子，它的负离子能与  $\text{Cu}^{2+}$  离子配位成十分稳定、在水中几乎不溶解的络合物。当 MBT 和金属铜表面上的活性铜原子或  $\text{Cu}^{2+}$  离子产生螯合作用，形成的螯合物也可能与金属表面的氧化亚铜再发生化学吸附作用，在金属表面形成一层保护膜。这层保护膜十分致密和牢固，虽然仅几个分子层厚，约几个  $\mu\text{m}$ ，但可以使铜设备具有很好的缓蚀效果，相应地可抑制由于  $\text{Cu}^{2+}$  离子造成的碳钢设备的缝隙腐蚀和点腐蚀。MBT 的投加浓度一般为  $1 \sim 2\text{mg/L}$ ，而比较保证的浓度是  $2\text{mg/L}$ ，使用的 pH 值范围为  $8 \sim 11$ ，已生成的保护膜较耐水中氧化剂。

(2) 苯并三氮唑(BTA)及其衍生物。巯基苯并噻唑具有异味，且使用时需用强碱溶解，现水处理中基本都为苯并三氮唑及其衍生物所取代。苯并三氮唑的结构式亦可视作是由一个苯分子和一个三氮唑分子并合而成的。在水溶液中它也能解离：

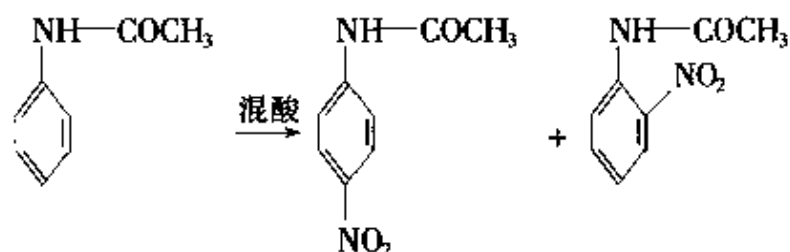


BTA 的熔点为  $98^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ ，BTA 为低毒性化合物，对照鼠口服 BTA 时， $\text{LD}_{50}$  为  $965\text{mg/kg}$ 。在  $20^\circ\text{C}$  时， $100\text{g}$  丙酮可溶  $50\text{g}$  BTA，煤油中仅能溶解  $0.1\text{g}$ ，水中则接近溶解  $2\text{g}$ 。

一般认为苯并三氮唑对铜及铜合金的缓蚀作用,是由于它的负离子和亚铜离子形成了一种稳定的网状不溶性的络合物,这种络合物吸附在金属表面上,形成了一层稳定的和惰性的保护膜。这层保护膜很薄,其厚度虽仅  $6\mu\text{m}$ ,但在各种介质中仍然很稳定。苯并三氮唑在 pH 值为 5.5 ~ 10 的范围内缓蚀作用都很好,但在低 pH 值的介质中缓蚀作用降低,这可能是在酸性溶液中,抑制了苯并三氮唑在水中的解离,使苯并三氮唑负离子减少的缘故。

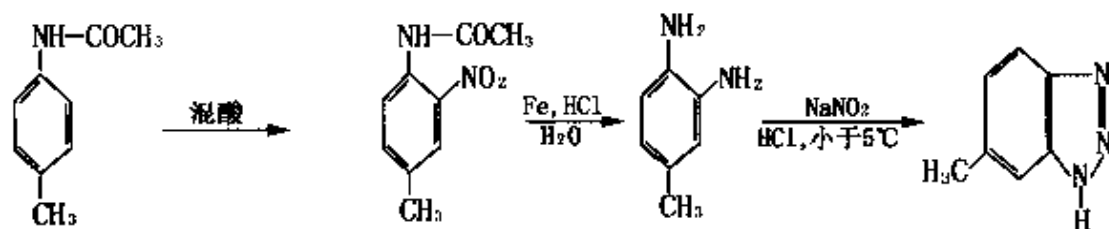
在室温的水溶液中,BTA 对金属铜的保护膜完全形成所需的时间大约为 34 小时,但如果提高温度,则所需时间将大大缩短。苯并三氮唑的使用浓度一般为  $1\text{mg/L}$ ,BTA 的耐氧化能力虽然比 MBT 要好,但氯同样会使它的缓蚀率下降。

苯并三氮唑的合成制备方法如下:



由于乙酰苯胺的硝化反应,对位产物占 79%,邻位产物仅占 19%,而制备苯并三氮唑使用的为邻位产物,对位产物是副产品,用途有限,所以 BTA 产品成本较高。

寻找价廉高效的铜及其合金缓蚀剂,一直是水处理药剂研究的热点之一,其中 BTA 化合物的甲基、羟基、羧基等衍生物是较为成功的例子。如带有甲基的苯并三氮唑的缓蚀能力比苯并三氮唑更好,而价格反比苯并三氮唑更低廉,其合成制备路线如下:



反应原料对甲基乙酰苯胺分子中,对位已被甲基占去,因此继续硝化反应的主要产物是邻位的,因此甲基苯并三氮唑(MBTA)生产的成本相对较低。

甲基苯并三氮唑的缓蚀能力比苯并三氮唑更好,这是因为它对铜和铜合金的缓蚀机理和苯并三氮唑相似,苯环上多了一个甲基相当于多增加了一个疏水基中的碳链长度,因而疏水能力增加,也使溶解氧向金属表面扩散的能垒增加,另外甲基可能使 N 原子上的电子云增加,从而使 MBTA 与铜原子的配位能力增强。

BTA 的羟基、羧基衍生物增加了该类缓蚀剂的溶解性能。

## 7.3 缓蚀阻垢剂与阻垢分散剂

在工业用水系统中,结垢是除材料和设备的腐蚀之外的主要障碍。能够防止水垢和污垢产生或抑制其沉积生长的化学药剂,统称为阻垢剂。阻垢剂分子结构中一般都含有多种官能团,在水体系中表现为螯合、吸附和分散的作用,能发挥水处理剂的“一剂多效”功能,即一种化合物同时具备阻垢、缓蚀、絮凝、杀菌、分散等两种或两种以上的作用效果。

目前,阻垢剂在工业上常用的形式主要有缓蚀阻垢剂和阻垢分散剂。缓蚀阻垢剂有:无机聚合磷酸盐、有机多元膦酸、葡萄糖酸和丹宁酸等。阻垢分散剂主要是低分子量的水溶性聚合物类,其中均聚物如聚丙烯酸及其钠盐、水解聚马来酸酐等;共聚物的品种较多,以丙烯酸系和马来酸系的两元或三元共聚物为主。

### 7.3.1 含磷有机缓蚀阻垢剂

60 年代开始,人们开发了含磷的有机缓蚀阻垢剂。70 年代初,它们在工业上获得了大规模的推广和使用。和无机聚磷酸盐相比,它们的化学稳定性好,不易水解和降解,缓蚀、阻垢效果也比无机聚磷酸盐好,使用的剂量也比聚磷酸盐为低。当它们和低分

子量的聚电解质——聚丙烯酸以及聚磷酸盐等复合使用时,会产生协同效应,从而提高了药剂的缓蚀、阻垢效果。

循环冷却水系统中经常使用的含磷有机缓蚀阻垢剂,一般有两类:一类是有机磷酸酯,碳原子不与磷原子直接相连,官能团为 $-C-O-PO_3H_2$ ,可以看作是磷酸分子的一个羟基的氢原子被烷基取代的产物,烷基中的碳原子是通过氧原子和磷原子相连的;另一类是有机磷酸盐,碳原子与磷原子直接相连,官能团为 $-C-PO_3H_2$ ,也可以看作是磷酸分子中的一个羟基被烷基取代的产物。

#### 7.3.1.1 有机磷酸酯

用于水处理的有机磷酸酯,典型的工业产品是多元醇磷酸酯、焦磷酸酯以及聚氧乙烯基化磷酸酯和聚氧乙烯基化焦磷酸酯等,除了在密闭循环冷却水中外,主要应用于炼油厂的冷却水系统。

##### 1) 有机磷酸酯的性能和合成

大多数有机磷酸酯在水中都有一定的溶解度,特别是磷酸单酯溶解度较大。但有机磷酸酯的溶解度随烷基的增大而降低,如果在烷基和氧原子间插入多个氧乙烯基( $-CH_2CH_2O-$ ),则磷酸酯的溶解度也增加了,所以聚氧乙烯基化的磷酸酯或焦磷酸酯,它们的烷基可以比较大,甚至可带有苯环,这样也提高了磷酸酯的缓蚀效果。

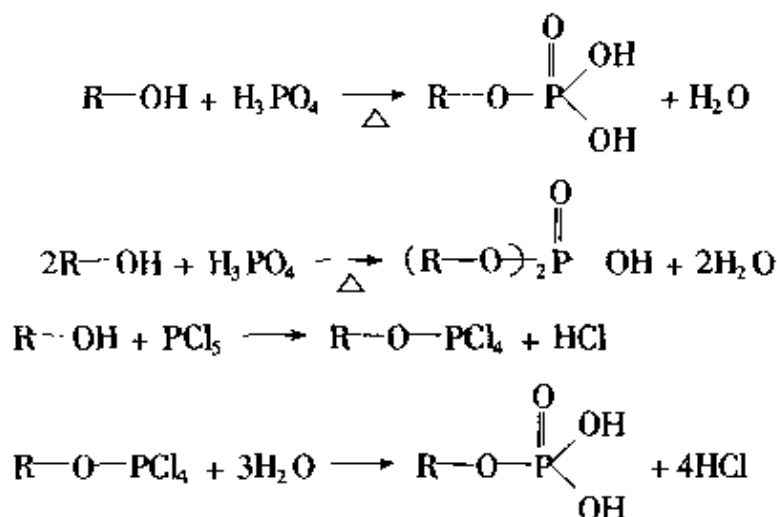
有机磷酸酯比聚磷酸盐不易水解,但都能发生水解,特别在温度比较高和较强的碱性介质更容易发生水解。水解结果产生正磷酸和相应的醇。焦磷酸酯或聚氧乙烯基化焦磷酸酯,不仅能发生水解,同时还有降解过程。水解过程一旦发生,磷酸酯或焦磷酸酯即被破坏,生成的磷酸可以和水中的钙离子结合生成溶解度极小的磷酸钙沉淀,也会在换热器表面转变成羟基磷灰石,造成结垢。但磷酸酯的用量比聚磷酸盐一般要小,水解的程度也远比聚磷酸盐为小,因此这种由于水解造成的问题不是太大。

一般认为,有机磷酸酯对哺乳动物和鱼类的毒性是很低的,它

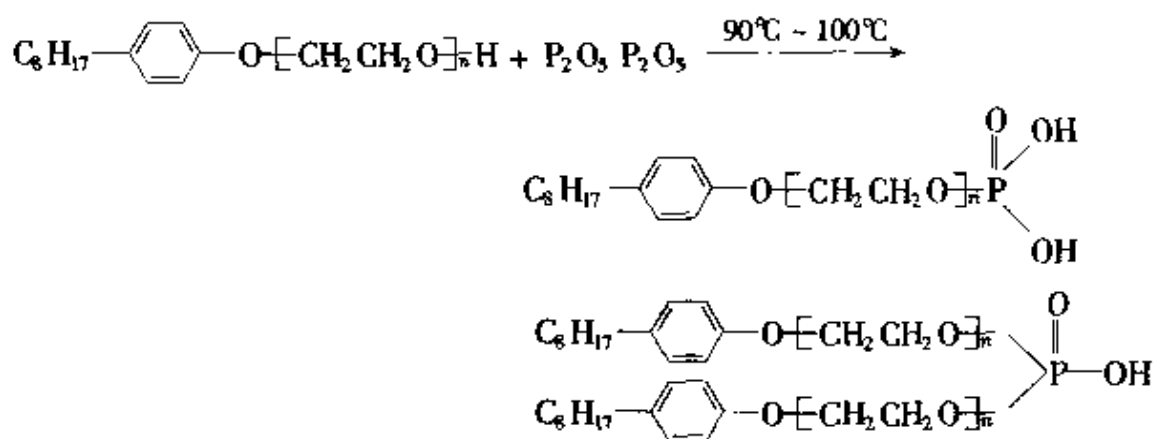
可以在一定时间内被水分解掉,它的水解产物也可以被生物降解。

有机磷酸酯的合成工艺还是比较简单的。用相应的醇和磷酸或五氧化二磷或五氯化磷作用,即可制得。采用不同的配比即可制备磷酸一酯或磷酸二酯。

当多元醇和磷酸或五氯化磷作用后,就可以得到多元醇磷酸酯(产品执行标准原化工部 HG2228-91)。



聚氧乙烯基化磷酸酯和聚氧乙烯基化焦磷酸酯的合成比磷酸酯和焦磷酸酯较为复杂一些。例如,具有良好缓蚀性能的辛基苯烷氧基聚氧乙烯磷酸酯可以通过以下反应来合成:



反应过程中也有二酯形成。但无论单酯或二酯都有良好的缓蚀性能,因此生产过程中不必进行分离而可直接使用。使用的 pH 值为 6.6~9.0,得到的产品为棕色粘稠性液体。 $n$  值可视不同情况而有所不同,一般  $n$  接近 4,缓蚀效果较好。常用的有机磷酸酯

总是和其他药剂(如 BTA、MBT 等)复合使用。

多元醇磷酸酯在阻垢方面是很有效的,甚至在循环冷却水系统中已有钙垢沉积的情况下,可以使之逐渐疏松消解,生成易于流动的絮状物而被水带走。

## 2) 有机磷酸酯的缓蚀阻垢机理

有机磷酸酯主要是一种对金属铁的缓蚀剂,它对硫酸钙垢有较好的阻垢作用,而对碳酸钙垢的阻垢作用较差。但聚氧乙烯基磷酸酯和聚氧乙烯基焦磷酸酯由于在分子中引进了多个氧乙烯基,不仅提高了缓蚀性能,也提高了对钙垢的阻垢性能。

有机磷酸酯的缓蚀、阻垢机理目前还不十分清楚,有人认为对金属铁起缓蚀作用的有机磷酸酯属于混合型缓蚀剂。它们能在金属铁的表面进行化学吸附,其所带的烷基覆盖在金属表面上组成了一种化学吸附膜,阻止了水中的溶解氧向金属表面扩散而使金属材料得到了保护。至于有机磷酸酯的阻垢机理,主要是破坏了钙垢晶体的正常生长,引起晶格畸变而阻垢,它们对炼油厂的含油冷却水的水质稳定有着独特的效果。另外,也有报道磷酸酯可以在较高的浓缩倍数下运行,冷却水的总溶固含量可允许提高到 30 000mg/L。有机磷酸酯能在含油污泥的水质条件下保持缓蚀阻垢作用,这是一个突出的优点。

### 7.3.1.2 有机多元磷酸

有机多元磷酸是 20 世纪 60 年代后期被开发,70 年代前后被确认的一类水处理剂。它们的出现使水处理技术向前迈进了一大步,使水处理工艺有了较大的发展。在水处理应用上,有机多元磷酸和无机聚磷酸盐相比,具有良好的化学稳定性,不易水解,能耐较高温度,药剂用量小且阻垢性能优异等特点。

有机多元磷酸是一类阴极型缓蚀剂,它们又是一类非化学当量阻垢剂,具有明显的溶限效应(Threshold Effect)。当它们和其他水处理剂复合使用时,又表现出理想的协同效应。它们对许多金属离子(如钙、镁、铜、锌等)具有优异的螯合能力,甚至对这些金属

的无机盐类如硫酸钙、磷酸钙、硅酸镁等也有较好的去活化作用,因此被大量应用于水处理技术中。目前,它的品种还在不断地发展,所以是一类比较先进且有发展前途的药剂。我国自 1974 年底研究以来,凡是在水处理方面应用的有机膦酸重要品种目前均已具有工业规模的生产。

### 1) 定义与分类

有机多元膦酸缓蚀阻垢剂系指分子中有两个或两个以上的磷酸基团中磷原子直接与碳原子相连的有机化合物。

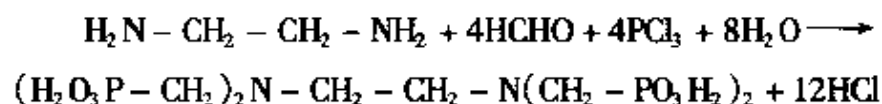
有机多元膦酸按分子中膦酸数目可分为二膦酸、三膦酸、四膦酸、五膦酸等。但目前通常按结构来分类,则可分成四大类:甲叉膦酸型、同碳二膦酸型、羧酸膦酸型和含其他原子膦酸型。有机多元膦酸的分类见表 7-5。

### 2) 有机多元膦酸的制备

目前,很多种用于水处理的多元膦酸的工业制法,已从多步合成简化为一步合成。一步合成法操作简便,工艺简单,产品不必经过分离和提纯即可直接用于水处理,因此产品价格低廉。但为了某些目的而需要较纯产品时,也可采用便于提纯的多步合成法。一步合成法的成功为这些多元膦酸的工业化和在水处理上的广泛应用提供了良好的条件。

#### (1) 甲叉膦酸型的一步合成法

例如,EDTMP 可采用乙二胺、甲醛和三氯化磷为原料一步合成:



此反应与曼里期(Mannich)反应属同一类型,可以把亚磷酸看作是参与曼里期反应的含有 C-H 活泼氢化合物相当的磷化合物,磷原子的亲核性能是形成 C-P 键的主要原因。

ATMP 大都采用氯化铵、甲醛和三氯化磷为原料的一步合成法制备。

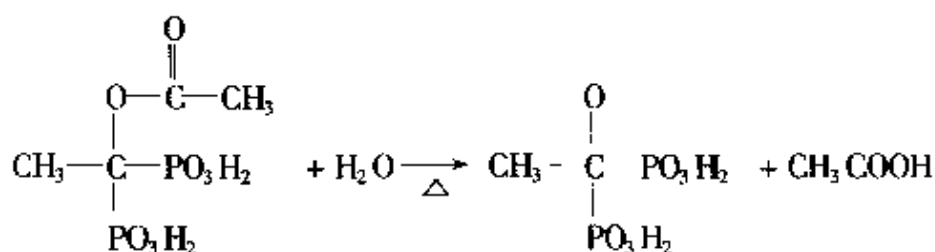
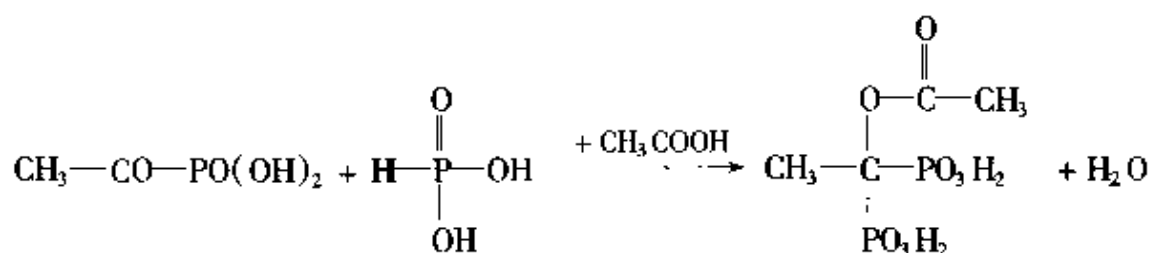
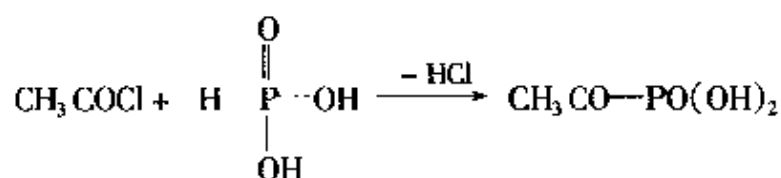
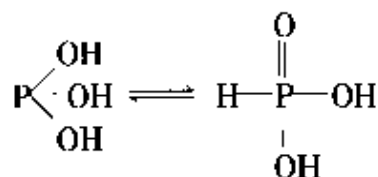
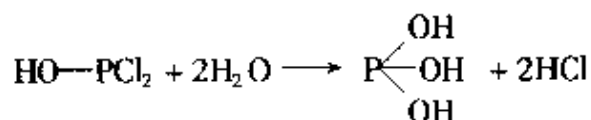
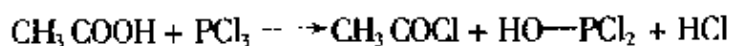
表 7-5 有机多元磷酸的分类与结构

分类	名称	缩称 代号	结构式	备注
甲叉磷酸型	氨基三甲叉磷酸	ATMP	$N-(CH_2-PO_3H_2)_3$	GB/T 10536-89
	乙二胺四甲叉磷酸	EDTMP	$[CH_2-N(CH_2-PO_3H_2)_2]_2$	ZB G 71004-89
	二乙烯三胺五甲叉磷酸	DETPM	$H_2O_3P-CH_2-N[CH_2-CH_2-N(CH_2-PO_3H_2)_2]_2$	
	己二胺四甲叉磷酸	P	$[(CH_2)_3-N(CH_2-PO_3H_2)_2]_2$	
	甘氨酸二甲叉磷酸	HDTMP	$HOOC-CH_2-N(CH_2-PO_3H_2)_2$	
	甲胺二甲叉磷酸	GDMP MADMP	$CH_3-N(CH_2-PO_3H_2)_2$	
同碳二膦酸型	1-羟基乙川-1,1-二膦酸	HEDP	$CH_3-C(OH)(PO_3H_2)_2$	GB/T 10537-89
	1-氨基乙川-1,1-二膦酸	AEDP	$CH_3-C(NH_2)(PO_3H_2)_2$	
羧酸膦酸型	1,3,3-三膦酸基戊酸	—	$\begin{array}{c} C_2H \quad CH_2-PO_3H_2 \\   \\ H_2O_3P-C-PO_3H_2 \\   \\ CH_2-COOH \end{array}$	
	1,1'-二膦酸丙酸基膦酸	BPBP	$\begin{array}{c} HO_2P-(CH-CH_2-COOH)_2 \\   \\ PO_3H_2 \end{array}$	
	2-膦酸基丁烷-1,2,4,-三羧酸	PBTCA	$\begin{array}{c} O \quad CH_2CH_2COOH \\    \quad   \\ (HO)_2P-C-COOH \\   \\ CH_2-COOH \end{array}$	
聚合膦酸型	膦酸化水解聚马来酸酐	PHPMA	$\begin{array}{c} PO_3H_2 \\   \\ [-CH-CH-]_n \\   \qquad \diagdown \\ COOH \quad \begin{array}{c} C \quad C \\ // \quad \backslash \\ O \quad O \quad O \end{array} \end{array}$	
	异丙烯基膦酸共聚物	IPPA	—	
含其他原子型	二乙硫醚二胺四甲叉磷酸	—	$S-[CH_2-CH_2N(CH_2-PO_3H_2)_2]_2$	
	N'-三甲氧基丙硅烷基乙二胺 N,N-二甲叉磷酸	—	$(CH_3O)_3Si(CH_2)_3-N(CH_2)_2-N(CH_2-PO_3H_2)_2$	

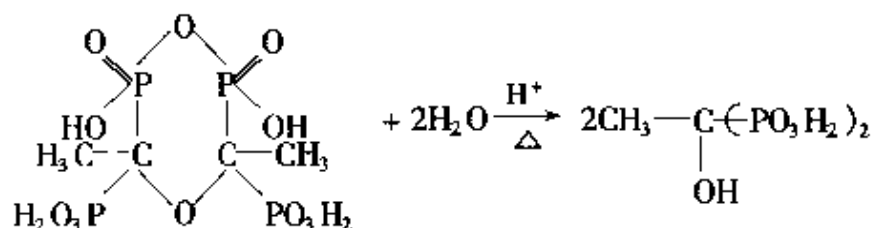


(2) 同碳二磷酸型的有机多元磷酸一步合成法:

例如, HEDP 可采用乙酸和三氯化磷等一步合成。反应历程可解释如下:



该反应在较高温度的 HCl 溶液中进行, 可能会有部分的 HEDP 二缩产物生成, 但最后水解亦会生成 HEDP:



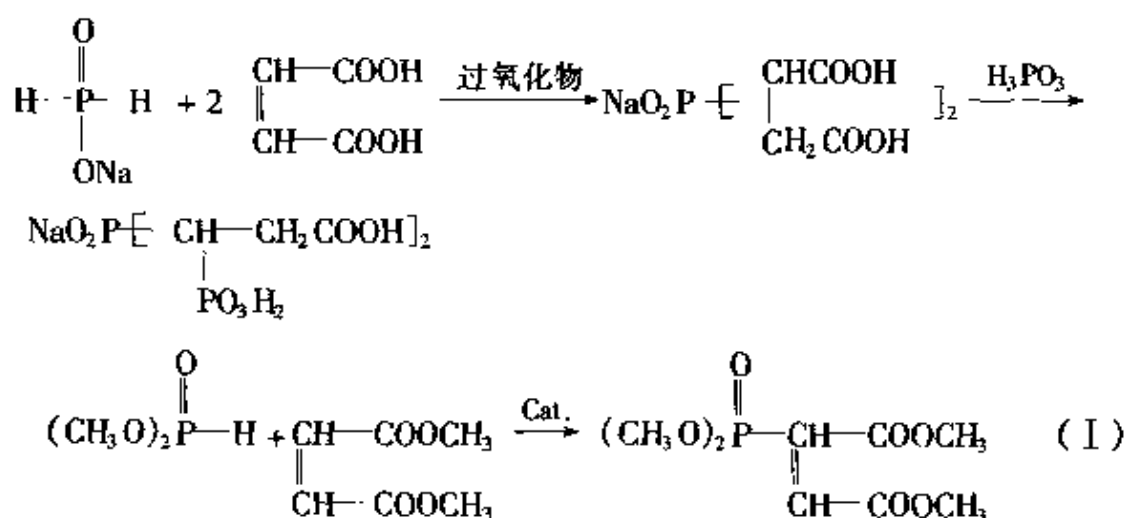
制备 HEDP 的原料中, 在国内的除了采用乙酸和三氯化磷外,

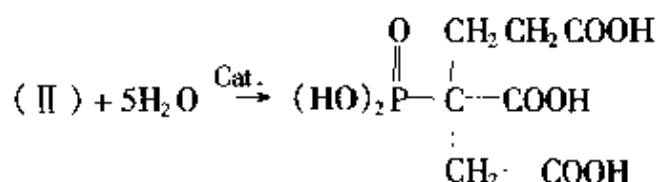
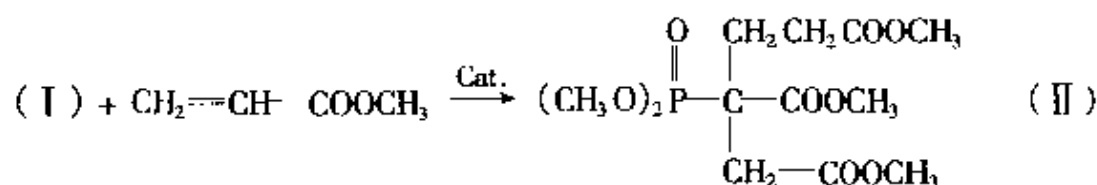
国外也有采用乙酸酐和亚磷酸或乙酰氯和亚磷酸的。这不仅能够改进生产中发生的大量 HCl 而造成设备的严重腐蚀,而且还能解决氯化氢的尾气处理问题。

如果用丙酸来代替乙酸进行上述反应,则可以得到 1-羟基丙川-1,1 二磷酸(HPDP)。虽然分子结构上仅仅多了一个亚甲基,但它对  $\text{Ca}^{2+}$  离子的控制能力却可以远远超过 HEDP,这对提高循环冷却水的浓缩倍数是有利的。例如,在  $\text{Ca}^{2+}$  离子浓度为 600mg/L,碱度为 550mg/L 的水中,HPDP 和 HEDP 投加量同为 6mg/L 时,前者的阻垢率可达 91% 而后者仅为 69%。

### (3) 磷酸羧酸型缓蚀阻垢剂:

在一些特殊场合中,如在高硬水、高 pH 值水、换热表面温度比较高等苛刻工况条件下,或高浓缩倍数下运行的冷却水介质中,上述几种有机多元磷酸很难满足工艺要求。国内外水处理公司先后开发了另一类更高效的含磷有机缓蚀阻垢剂——磷酸羧酸型缓蚀阻垢剂,它们优异的缓蚀阻垢性能能够适用于各种苛刻工艺条件下运行,以其为主剂的“全有机”配方或“无聚磷酸盐”配方应用于高 pH 值、高温或高固含量的循环冷却水中,达到了很好的缓蚀阻垢效果,其应用面正逐步扩大。其中,最具代表性的产品有 1,1'二磷酸丙酸基磷酸钠(BPBP)和 2-磷酸基丁烷-1,2,4,-三羧酸(PBTCA):





### 3) 有机多元膦酸的理化性能

(1) 化学稳定性:有机多元膦酸都有较好的化学稳定性,它们不易被酸碱破坏,不易水解,能够耐较高的温度,对一些氧化剂也有一定程度的耐氧化能力。这些良好的性能主要是由于分子结构中碳、磷直接相连造成的,这个碳磷键(C—P)比较牢固,而无机聚磷酸盐和磷酸酯分子结构中的 P—O—P 键和 C—O—P 键都不如 C—P 键牢固。

(2) 缓蚀性能。一般认为,冷却水中使用的有机多元膦酸是一类阴极型缓蚀剂,特别在较高剂量条件下或与锌盐复配使用,其阴极缓蚀作用更为突出。

(3) 阻垢性能。虽然有机多元膦酸具有一定的缓蚀效果,然而作为水处理剂,主要还是利用它们优异的阻垢性能,而阻垢性能又和其络合性能有关。

表 7-6 HEDP、EDTMP 与金属离子的螯合常数

金属离子	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>
HEDP	6.55	6.04	12.48	10.37	16.21
EDTMP	8.63	9.33	8.95	17.05	19.60

多元膦酸在水溶液中能够离解成 H<sup>+</sup> 和酸根负离子。它们和许多金属离子形成的络合物往往是五元环、六元环或双五元环等形式,这种形式的络合物常常是十分稳定的。例如,HEDP 与金属离子形成六元环螯合物,如甲叉膦酸和金属离子形成双五元环螯合物。又如,EDTMP 与 Ca<sup>2+</sup> 形成多元环螯合物,如图 7-10 所示。

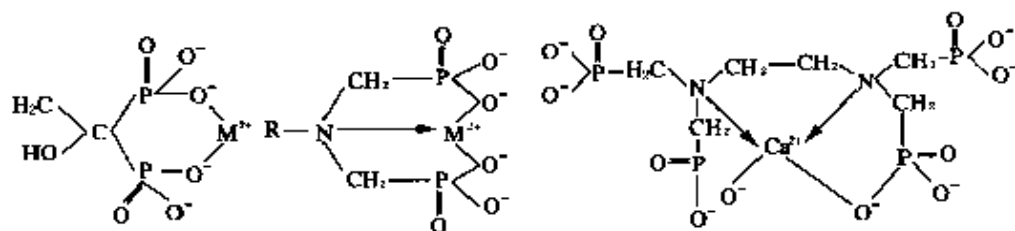


图 7-10 五元环、双五元环和多元环螯合物示意图

图 7-10 仅是在平面上表示它们与一个金属离子形成的螯合物,而实际上一个 HEDP 分子(或一个 EDTMP 分子)可以和两个或多个金属离子螯合,形成立体结构的双环或多环螯合物,这些胶束状络合物大分子是疏松的,可以分散在水中或者混入钙垢中,使得钙垢的正常晶体被破坏,硬垢变成了软垢或极软垢。

有机多元膦酸还能大幅度提高碳酸钙过饱和溶液的临界 pH 值。即使 HEDP 或 EDTMP 在较低的浓度下(如 1~2mg/L)也都可以稳定地提高临界 pH 值在 1.1 左右。有机多元膦酸还能对碱土金属的盐类产生去活化作用,这就使得水中要形成钙垢的晶核数目大为减少。

(4) 溶限效应和协同效应:有机多元膦酸用作水处理剂时,还具有突出的溶限效应和协同效应,这和一般的纯络合剂有很大的区别。例如,常用的钙、镁离子的络合剂 EDTA,它们是完全按化学当量进行络合的,然而有机多元膦酸的络合阻垢作用却并不按化学当量进行,一个 mg/L 的药剂往往可以阻止数十个甚至上千个 mg/L 的钙离子形成 CaCO<sub>3</sub> 硬垢。同时还发现这种作用必须在药剂大于一定浓度时才会产生,药剂浓度一般应大于 0.95mg/L。但并不是药剂浓度越大阻垢作用越好,通常当药剂投加浓度大于 3mg/L 时,阻垢率的变化就不大了。阻垢率并不随药剂浓度的增加而增加,有时药剂浓度过大,缓蚀、阻垢效果反而降低。有机多元膦酸的这种效应就叫作溶限效应。溶限效应可使药剂在低剂量下运行。

协同效应是有机多元膦酸的另一个特性。协同效应是指药剂

复配使用时,在药剂的总量保持不变的情况下,复配药剂的缓蚀阻垢效果大大高于单一药剂的缓蚀阻垢效果。协同效应可以进一步降低药剂的运行费用。

(5) 药剂的毒性:药剂的毒性是人们十分关注的问题,特别是目前环境保护要求日益严格的情况下更是如此。目前国内所使用的有机多元磷酸水处理剂都是低毒性的药剂,见表 7-7。

表 7-7 有机多元磷酸水处理剂的毒性

有机多元磷酸	毒性试验	LD <sub>50</sub> (mg/kg)	毒性
ATMP	雄性小白鼠(口服灌胃)	10 000	低毒
EDTMP	小鼠(口服)	8 700	低毒
HEDP	小白鼠皮下注射	486.4	低毒
	小鼠(口服)	1 841	

纯 HEDP 钠盐对男青年每天静脉注射 5mg,一周后并未发现血和尿中的生化指标有任何变化。无论纯的 HEDP 或纯的 EDTMP,它们都还是某些疾病的注射用药剂,国外曾用 EDTMP 作为牙膏的添加剂,以阻止磷酸钙垢在牙齿珐琅质上的沉积。HEDP 甚至还可作为酒的稳定剂等,可见它们是无毒性或低毒性的,它们对水生物,特别对鱼类是无毒或低毒的。例如,ATMP 对刺鱼的 TL<sub>50</sub> 值为 100mg/L,对胖头鱼的 TL<sub>50</sub> 值也为 100mg/L。

#### 4) 有机多元磷酸盐的缓蚀、阻垢机理讨论

(1) 络合增溶作用。由于有机磷酸盐和 Ca<sup>2+</sup> 离子、Mg<sup>2+</sup> 离子能生成很稳定的络合物,因而降低了水中 Ca<sup>2+</sup> 离子、Mg<sup>2+</sup> 离子的浓度,使水中析出碳酸钙等沉淀的可能性减小了,这就是络合增溶的意思。例如,在 1mg/L 的 ATMP 的水溶液中,可使 95mg/L 的碳酸钙在 20℃ 下保持 24 小时不析出。亦有报道,有机磷酸盐可稳定钙硬度为 1 000mg/L 的水溶液。

有机磷酸盐不仅能和水溶液中的 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 离子形成稳定的络合物,同时还能和已形成的 CaCO<sub>3</sub> 晶体中的 Ca<sup>2+</sup> 离子作用。这种作用,使得 CaCO<sub>3</sub> 小晶体在与其他 CaCO<sub>3</sub> 微晶体碰撞过程中难

以按严格的晶格排列次序排列,故而不易生成  $\text{CaCO}_3$  的大晶体。由于  $\text{CaCO}_3$  晶体只能保持在小颗粒范围之内,相应地提高了  $\text{CaCO}_3$  结晶在水中的溶解性能。这种使晶体保持在很小的颗粒范围之内,从而提高晶体颗粒溶解性能的效应,也就是对一定量的水,可以使更多的  $\text{CaCO}_3$  稳定在水中而不析出。

(2) 晶格歪曲理论(即晶格畸变理论)。这是目前关于有机多元磷酸阻垢的一种比较普遍的看法。一般认为,有机磷酸盐所以能对  $\text{CaCO}_3$  等垢层起抑制作用,主要是它们对这些垢层的晶格生长起着干扰作用。因为  $\text{CaCO}_3$  是盐类,它具有离子晶格,只有当  $\text{CaCO}_3$  晶体带部分正电荷的  $\text{Ca}^{2+}$  离子和另一个  $\text{CaCO}_3$  晶体带部分负电荷的  $\text{CO}_3^{2-}$  离子部位互相碰撞时,才能彼此结合,因此  $\text{CaCO}_3$  垢是一种按一定的方向,具有严格次序排列的硬垢。当水溶液中加入有机磷酸盐时,由于有机磷酸盐对  $\text{Ca}^{2+}$  离子的螯合作用而引起的干扰会使  $\text{CaCO}_3$  垢的晶体结构发生很大的畸变而不再继续按正常规则继续增长,或者说晶体的晶格被歪曲了,产生了一些较大的非结晶的颗粒,从而使  $\text{CaCO}_3$  硬垢或极硬垢转变成成为软垢,见图 7-11。

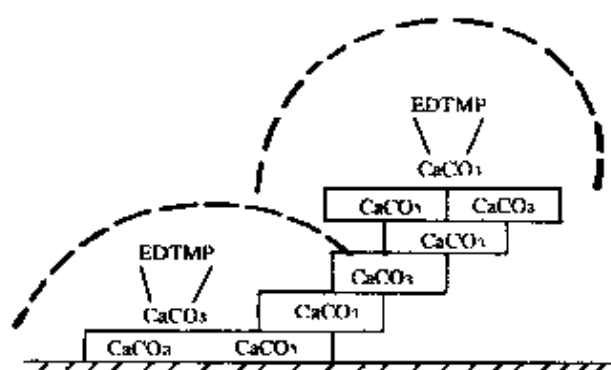


图 7-11 EDTMP 对  $\text{CaCO}_3$  晶体的歪曲作用示意图

由图 7-11 可见,在  $\text{CaCO}_3$  结晶中若混入了 EDTMP,抑制了  $\text{CaCO}_3$  晶格的正常生长,并使  $\text{CaCO}_3$  垢层具有许多缺陷(空洞)。由于减小了垢层内分子和分子间的相互作用力,硬垢变成了软垢。

这种软垢易被水流冲失和分散,因此软垢增长到一定厚度后就不再增长了,达到了阻垢的目的。

### 5) 缓蚀成膜机理

有机膦酸盐有较好的缓蚀作用,它是一类参与成膜的阴极型缓蚀剂,它和  $\text{Ca}^{2+}$  离子的络合作用比聚磷酸盐更为稳定,因此保护膜更为牢固。

图 7-12 是 HEDP 缓蚀成膜机理的示意图。HEDP 对铁金属的缓蚀机理至少目前还未彻底了解,有人认为在浓度低(如低于  $50\text{mg/L}$ )的情况下,HEDP 上的 5 个羟基上的氧原子都可以用未共用电子对与铁金属表面上铁的离子或带有部分正电荷的铁原子发生化学吸附,形成配位键,最后产生一种螯合膜。这种螯合膜覆盖在铁金属表面,有利于防止溶解氧向金属表面的扩散,如图 7-12(a)所示。当 HEDP 的浓度大于  $50\text{mg/L}$  时,分子中两个羟基上的氧原子和一个铁离子或钙离子发生络合,形成两个六元环,一般说来这种双六元环是相当稳定的;同时 HEDP 分子中另外的羟基中的氧原子,则与铁金属表面上的带部分正电荷的铁原子发生化学吸附,形成配位键,最后产生了另一种螯合膜。螯合膜中含有较多量的钙元素与铁元素等,如图 7-12(b)所示。实际过程中两种螯合膜可能同时存在。

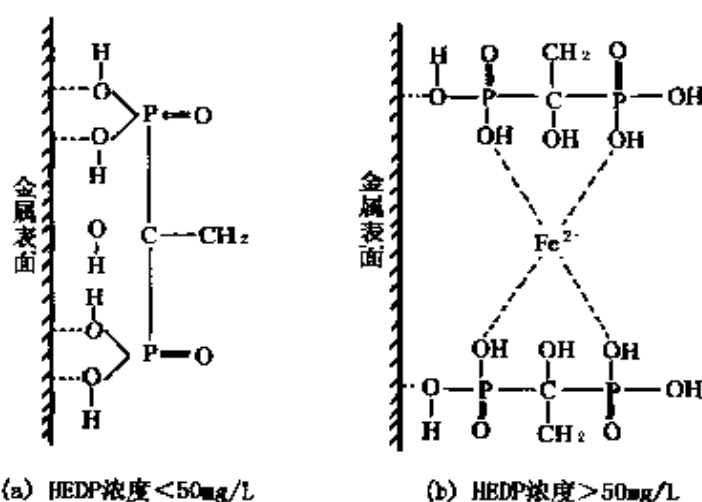


图 7-12 HEDP 缓蚀成膜机理示意图

再如,关于 PBTCA 的缓蚀机理,研究人员采用俄歇电子能谱仪氩离子流刻蚀等方法测定了成膜元素随刻蚀时间的变化以及膜厚(为 40nm 左右),用 X 光电子能谱对膜组成元素的化学状态等进行了分析,认为在中性水介质中 PBTCA 主要是与二价金属离子  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  等形成络

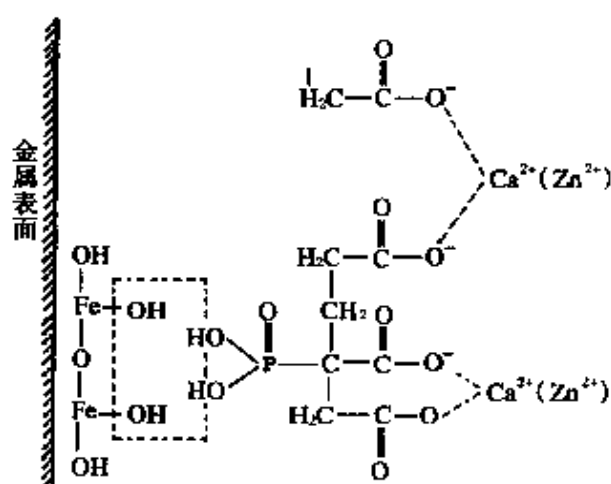


图 7-13 PBTCA 缓蚀成膜机理示意图

合物。当溶解氧与碳钢表面的铁原子作用形成  $\text{FeOOH}$  时,络合物与  $\text{Fe(III)}$  作用形成络合沉淀覆盖在碳钢表面形成保护膜。由于 PBTCA 与  $\text{Zn}^{2+}$  离子形成的络合物远比与其他两价金属离子形成络合物稳定,所以在投加 PBTCA 的同时适量地加入  $\text{Zn}^{2+}$  离子,能得到更好的缓蚀效果。PBTCA 单一处理时,膜中元素 Fe 主要以  $\text{Fe(III)}$  形式出现,即以  $\text{FeO(OH)}$  ( $\text{Fe}_{2p_{3/2}}$  电子结合能 711.5eV) 形式出现。而 PBTCA -  $\text{Zn}^{2+}$  复配处理形成的膜中,Fe 主要以  $\text{Fe(II)}$  形式出现,这可能是 PBTCA -  $\text{Zn}^{2+}$  络合物在  $\text{Fe(II)}$  作用下形成的保护膜更有效地抑制了  $\text{Fe(II)}$  的进一步氧化。为此,可以认为 PBTCA 对铁金属的缓蚀机理可能是如图 7-13 所示。

### 7.3.2 阻垢分散剂

有机多元磷酸缓蚀阻垢剂解决了工业水系统运行中出现的腐蚀和碳酸钙结垢等问题,但随着工业进步对水处理技术要求的提高,对于磷系配方中的磷酸钙垢、碱性水处理方案中的出现的锌垢、高浓缩倍率条件下可能形成的其他污垢等许多问题,仅仅利用有机磷酸盐无法解决。几乎与有机多元磷酸开发的同时,具有良好分散性能的聚羧酸类水处理剂也开始得到应用,针对不同的应用工况,越来越多的阻垢分散剂的品种得到了研究和开发。尤其



是 20 世纪 80 年代以后,共聚物类药剂的出现,使得水处理技术的水平大大提高了一步。

### 7.3.2.1 阻垢分散剂的定义与分类

在含溶解度较小的无机盐的过饱和水溶液中,通过防止生成晶核或临界晶核,阻止或干扰晶体生长,分散晶体微粒等方式,阻止无机盐垢生成以降低其对传热影响的一类化学药品,总称阻垢剂。在水处理中常用的阻垢剂有:螯合剂型、有机膦酸型、水溶性聚合物型、天然有机化合物等类型,其中,把对水中固体微粒具有较好分散性能的水溶性聚合物(含天然高分子化合物)等称为阻垢分散剂。

作为阻垢分散剂的水溶性聚合物,按水中离解的离子类型可分为阴离子、非离子和阳离子三大类,目前应用较多的是阴离子型聚合物;按聚合物的类型可分为均聚物、二元共聚物、多元共聚物等;按聚合物官能团性质可分为聚羧酸及其盐类、含磺酸基团的聚合物、含磷共聚物、含氮共聚物等等。水溶性聚合物阻垢分散剂的分类及典型产品见表 7-8。

### 7.3.2.2 水溶性聚合物型阻垢分散剂的性质与合成制备

#### 1) 水溶性聚合物型阻垢分散剂的一般性质

(1) 解离性:这类低分子的聚合物在水溶液中其羧基、磺酸基或膦酸基等官能团都会发生部分电离,离解出氢离子或金属离子和聚合物负离子,因而具有导电性。所以这类低分子量的聚合物又称为聚电解质。作为水处理药剂,这类聚合物的分子量大多在  $10^3 \sim 10^4$ ,相对于一般的高分子聚合物而言,它们的分子量是很低的,因此它们是低分子量的聚电解质。

起阻垢作用的主要是聚合物负离子,这些负离子一般来说都是  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  等离子的优异螯合剂。因此作为阻垢剂,无论这些聚电解质是氢型还是钠型,都是有效的。所以,作为阻垢分散剂的水溶性聚合物,常存在钠盐的产品形式。

表 7-8 水溶性聚合物阻垢分散剂的分类

类型	名称	分子结构式	备注
均聚物	聚丙烯酸(钠) PAA	$\begin{array}{c} [-\text{CH}_2-\text{CH}-]_n \\   \\ \text{COOH} \end{array}$	GB10533-89,
	聚甲基丙烯酸 PMAA	$\begin{array}{c} [-\text{CH}_2-\text{C}-]_n \\   \\ \text{COOH} \end{array}$	(GB10534-89)
	水解聚马来酸酐 HPMA	$\begin{array}{c} [-\text{CH}-\text{CH}-]_n \\   \quad   \\ \text{COOH} \quad \text{COOH} \end{array} \quad \begin{array}{c} [-\text{CH}-\text{CH}-]_m \\   \quad   \\ \text{C} \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	GB10535-89
	丙烯酸/马来酸共聚物 AA-MA	$\begin{array}{c} [-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-]_n \\   \quad   \quad   \\ \text{COOH} \quad \text{COOH} \quad \text{COOH} \end{array}$	HG/T2429-93
	富马酸/烯丙基磺酸共聚物 FA-PSA	$\begin{array}{c} [-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-]_n \\   \quad   \\ \text{COOH} \quad \text{CH}_2\text{SO}_3\text{H} \end{array}$	HG/T2229-91
二元共聚物	丙烯酸/丙烯酸羟烷酯 AA-HPA	$\begin{array}{c} [-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-]_n \\   \quad   \\ \text{COOH} \quad \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	
	马来酸(酐)/苯乙烯磺酸共聚物	$\begin{array}{c} [-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-]_n \\   \quad   \\ \text{COOH} \quad \text{COOH} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array}$	
	丙烯酸-异丙烯磷酸共聚物	$\begin{array}{c} [-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}-]_n \\   \quad   \\ \text{COOH} \quad \text{PO}_3\text{H}_2 \end{array}$	
	丙烯酸/2-丙烯酰胺-2-甲基 丙烷磺酸 AA-AMPS	$\begin{array}{c} [-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-]_n \\   \quad   \\ \text{COOH} \quad \text{CONHC(CH}_3)_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H} \end{array}$	
	丙烯酸/丙烯酸甲酯/丙烯酰胺共聚物	$\begin{array}{c} [-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-]_n \\   \quad   \quad   \\ \text{COOH} \quad \text{COOCH}_3 \quad \text{CONH}_2 \end{array}$	
多元共聚物	丙烯酸/醋酸乙烯酯/马来酸共聚物	$\begin{array}{c} [-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-]_n \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{COOH} \quad \text{COOH} \quad \text{OCOCH}_3 \quad \text{COOH} \end{array}$	
	丙烯酸/丙烯酸乙酯/2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸共聚物 AA-EA-AMPS		
	丙烯酸/乙烯磺酸/醋酸乙烯酯共聚物 AA-VS-VA		

续表

类型	名称	分子结构式	备注
非离子型	聚丙烯酰胺 PAM 部分水解的聚丙烯酰胺	$\begin{array}{c} \text{---}[\text{CH}_2-\text{CH}]_k\text{---} \\   \\ \text{CONH}_2 \\ \text{---}[\text{CH}_2-\text{C}]_m\text{---} \quad \text{---}[\text{CH}_2-\text{CH}]_n\text{---} \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{CONH}_2 \qquad \qquad \text{COOH} \end{array}$	
阳离子型	均聚加成物  聚马来酸亚胺二乙酸加成物	$\begin{array}{c} \left[ \begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}-\text{C}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH} \\    \\ \text{O} \end{array} \right]_n \\ \left[ \begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}-\text{C}-\text{O}^- \cdot + \text{NH}_3^+-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH} \\    \\ \text{O} \end{array} \right]_n \\ \left[ \begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}-\text{C}-\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{COONa} \\ \text{CH}_2-\text{COONa} \end{array} \\    \\ \text{O} \end{array} \right]_n \\ \left[ \begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}-\text{C}-\text{O}^- \cdot + \text{NH}_2(\text{CH}_2\text{COONa})_2 \\    \\ \text{O} \end{array} \right]_n \end{array}$	

(2) 阻垢性能与分子量的关系:研究和应用结果表明,这类阻垢剂只有在一定的分子量范围内,阻垢才是有效的。分子量的大小对阻垢效果的明显影响可见表 7-9。

表 7-9 分子量大小对阻垢率的影响

聚电解质	分子量(重均)	浓度 mg/L	阻垢率%
聚丙烯酸	20 000	3	62
	10 000	3	61
	5 000	3	71
聚甲基丙烯酸	10 000	3	62
	5 000	3	68
水解聚马来酸酐	10 000	3	86
	5 000	3	98
	5 000	2	97

由表 7-9 可知,无论是聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸还是水解聚马来酸酐,当它们的使用浓度相同时,阻垢率都随分子量的增加而下降;但当分子量相同时,则以水解聚马来酸酐的阻垢率最好,如果它的投加量为 2mg/L,就能使阻垢率达到 97%。这种阻垢率随分子量

的增大而下降的倾向,可以从不同聚合度的聚丙烯酸对  $\text{CaSO}_4$  的阻垢试验中得到验证。见图 7-14。

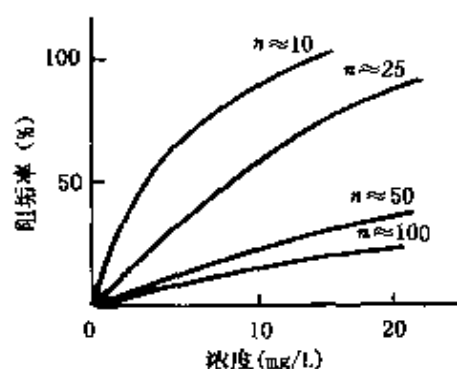


图 7-14 聚丙烯酸分子量大小对  $\text{CaSO}_4$  阻垢率的影响

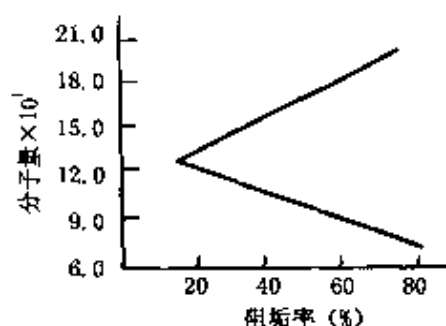


图 7-15 聚丙烯酸分子量范围对阻垢率的影响

图 7-14 清楚地表明了阻垢率随聚丙烯酸的聚合度的增加(即分子量的增加)而下降,在  $n = 100$  时,即分子量接近 7 000 ~ 8 000 时,阻垢率已经相当低了。然而,当分子量继续增大到数十万或上百万时,阻垢率则又会重新上升。图 7-15 和表 7-10 的数据都说明了分子量为 12.5 万的聚丙烯酸的阻垢率只有 17.1%,而分子量大于 12.5 万或小于 12.5 万的聚丙烯酸,都有较好的阻垢趋势。但高分子量的聚丙烯酸和低分子量的聚丙烯酸,在阻垢机理方面是不完全相同的。

表 7-10 聚丙烯酸分子量对阻垢性能的影响

分子量	操作温度(℃)	垢的沉积量(mg)	阻垢率(%)
$1.9 \times 10^4$	25	23.4	69.9
$12.5 \times 10^4$	95	63.0	17.1
$0.84 \times 10^4$	25	24.8	67.5

由此可见,用于水处理的聚丙烯酸,要求把分子量控制在一定的范围内是非常重要的。因此生产聚丙烯酸时,如果由于生产工艺不稳定,产品的分子量分布有较大的波动,产品的阻垢性能必然也有所变化。一般说来,聚丙烯酸的分子量范围在  $10^3$  左右,即聚合度

$n = 10 \sim 15$ , 它们的阻垢效果都很好。当聚合度  $n$  过小, 即分子量过低时, 有可能失去聚电解质应有的凝聚和分散的阻垢作用, 对阻垢是不利的。这里所说的分子量是指数均分子量而言。一般而言, 分子量分布范围越窄, 则对阻垢效果越能表现出重现性, 阻垢效果也越好。

(3) 阻垢性能与药剂剂量的关系: 药剂的浓度多大较为合适, 除了药剂分子量大小的影响以外, 还和所处理的水质条件以及工艺条件有关。对于一定分子量的聚丙烯酸, 在水质条件和工艺条件一定的情况下, 存在着一个最合适的浓度范围。而此浓度范围往往要通过许多实验才能得到。例如, 图 7-16 示意了在某水质条件下聚丙烯酸浓度与阻垢率的关系。

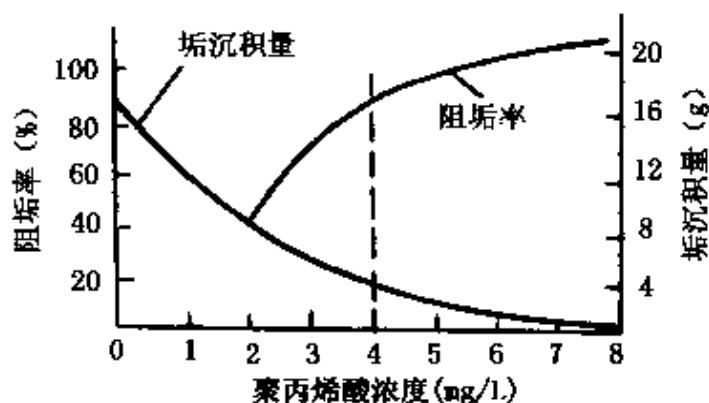
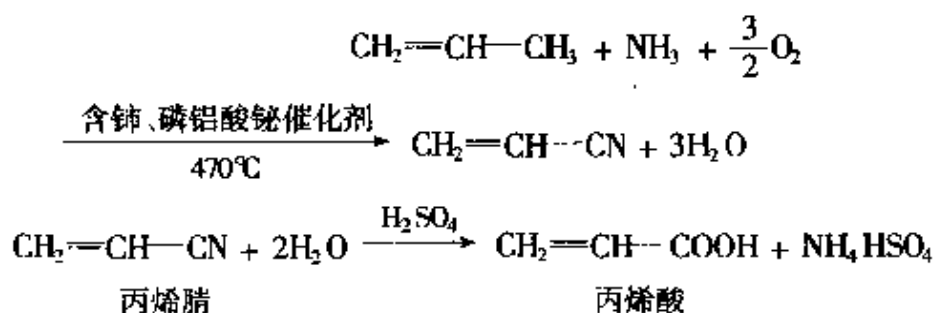


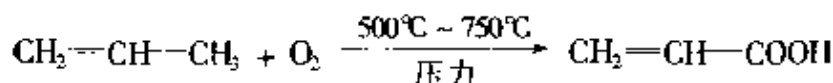
图 7-16 在一定水质条件下聚丙烯酸浓度与阻垢率的关系

## 2) 水溶性聚合物型阻垢分散剂的合成制备

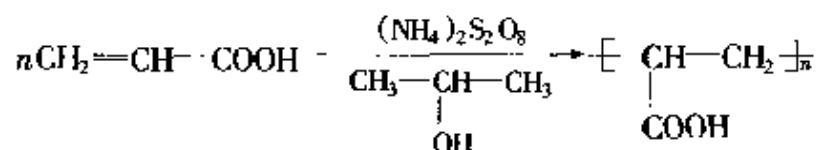
### (1) 水溶性均聚物:

(a) 聚丙烯酸 PAA。聚丙烯酸的主要单体是丙烯酸, 其制备方法主要有两种: 一是由丙烯腈水解制备, 二是由丙烯直接氧化。





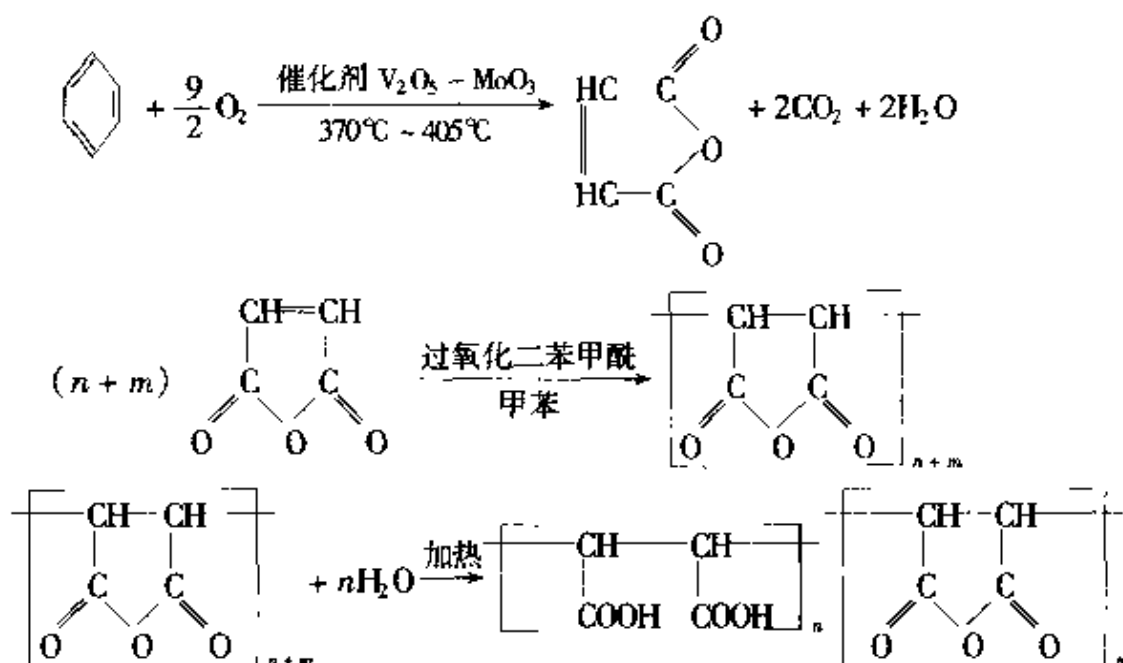
聚丙烯酸由丙烯酸单体直接在水介质中均聚制备:



聚合温度控制在  $60^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ , 以过硫酸铵  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  作引发剂。异丙醇作分子量调节剂, 它不仅可以使分子量分布范围较窄, 还有降低粘度、移走反应热的作用。低分子量 ( $\text{MW} < 10^4$ ) 的 PAA 作为阻垢分散剂, 高分子量的 PAA 作为絮凝剂。也可以用工业烧碱中和得钠盐作为阻垢分散剂。

(b) 水解聚马来酸酐(HPMA)。水解聚马来酸酐(HPMA)和聚马来酸酐(PMA)都是一种在骨架碳原子上带有高电位电荷的聚电解质, 而且由于分子内氢链的作用, 在水中离解时往往生成稳定的环状结构, 具有强螯合性。

制法: 在甲苯中, 用过氧化二苯甲酰或偶氮异丁腈等作为引发剂, 由顺丁烯二酸酐均聚得到 PMA, 然后水解得到 HPMA。



影响聚合反应的因素主要有: 聚合温度、引发剂的用量、聚合体系中水的含量。