

火力发电厂循环水系统存在的问题和解决措施

雷武¹, 夏明珠¹, 王风云¹, 郑玉敏², 王光杰², 郑敏聪²

(1. 南京理工大学工业化学研究所, 江苏 南京 210094 ;

2. 安徽电力试验研究所化学室, 安徽 合肥 230022)

[摘要] 介绍了目前国内火电厂循环水系统常用的软化处理法、加酸+水质稳定剂处理、弱酸阳离子交换+水质稳定剂联合处理等几种水处理方法, 分析了各种方法的优缺点。阐述了高硬度、高碱度循环水系统存在的结垢问题、铜腐蚀问题和碳钢腐蚀问题。介绍了铜腐蚀的主要形态如黄铜脱锌腐蚀、电偶腐蚀等, 分析了引起铜腐蚀的主要原因如高盐含量的影响、Cl⁻的影响以及由阻垢剂本身引起的光亮腐蚀, 最后针对存在的结垢和腐蚀问题提出了相应的解决措施。

[关键词] 循环水; 凝汽器铜管; 结垢; 腐蚀

[中图分类号] TQ085; TM621.8 [文献标识码] A [文章编号] 1005-829X(2003)09-0004-04

Problems and settling measures of circulating water system in thermal power plant

Lei Wu¹, Xia Mingzhu¹, Wang Fengyun¹, Zheng Yumin², Wang Guangjie², Zheng Mincong²

(1. Industrial Chemistry Institute, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China ;

2. Chemistry Lab, Anhui Power Experiment Institute, Hefei 230022, China)

Abstract Some water treatment methods which are usually used in Thermal Power Plant, such as soften treatment, adding acid and water-treatment agent or weak acid cation exchange and water treatment agent treatment are introduced. The advantages and disadvantages of these methods are analysed. The problems about scaling, copper corrosion and mild steel corrosion in circulating water system with high hardness and high alkalinity are expounded. The main formations of copper corrosion such as brass's dezinc corrosion and electric couple corrosion are introduced, and the main causes leading to copper corrosion such as the effect of high salt content, Cl⁻ and the luminous corrosion caused by scaling agent are analysed, then the corresponding settling measures are brought up.

Key words circulating water system; condenser brass pipe; scaling; corrosion

在我国的火力发电厂中,由于循环冷却水系统处理不当而引起的发电机组凝汽器腐蚀结垢问题屡见不鲜。凝汽器腐蚀容易引起铜管穿孔、开裂,增加设备的检修时间和次数,缩短设备的使用寿命,减少发电量,增加发电成本;凝汽器结垢一方面导致垢下腐蚀,另一方面降低换热器的热交换效率(从而影响到生产效率),增加能源消耗。在正常运行状况下,凝汽器的真空度下降为 89%~92%。如果所使用的缓蚀阻垢剂的性能不当,导致系统一定程度的结垢,使凝汽器的真空度下降为 86%~89%,这将使发电热耗增大 4.5%~7.5%,发电煤耗增高 8~14 g/(kW·h)。如果考虑停车清洗、设备腐蚀和增加维修频率等所引起的连带后果,其经济损失是异常惊人的。总之,凝汽器腐蚀结垢所造成的直接后果

就是凝汽器真空度下降、蒸汽出力减小、正常生产周期缩短、设备寿命降低、运行成本提高、生产效率下降,带来巨大的经济损失。因此,采用经济的有效的防止循环冷却水系统的腐蚀和结垢是非常重要的。

1 火力发电厂循环冷却水的处理方式

我国许多缺水地区的火力发电厂,普遍采用地下水作为循环冷却水系统的补充水。一般而言,地下水普遍存在含盐量高和硬度、碱度高的特点。随着系统水的不断浓缩,硬度离子(如 Ca²⁺, Mg²⁺, HCO₃⁻等)和侵蚀性离子(如 Cl⁻和 SO₄²⁻等)的浓度不断升高,超过一定的容忍度后极易引起设备管道的腐蚀与结垢。另外,在这些缺水地区,为了节水节能的需要,循环水的浓缩倍数一般控制较高,这就进

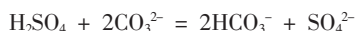
一步加重了系统腐蚀和结垢的危险性。对于有些以地表水作补充水的电厂循环水系统,虽然硬度离子和侵蚀性离子浓度较低,但如果浓缩倍数过高,再加上处理方式不合适,同样也会引起机组的腐蚀和结垢。为了解决循环冷却水系统的腐蚀结垢问题,国内的火力发电厂常规的处理方法有以下几种^[1,2]。

1.1 利用软化水降低补水的硬度

该方法通过离子交换去除补水中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等硬度离子而达到预防无机垢沉积的目的。其初期投资成本高,且需要严格控制软化器的失效终点,及对交换树脂进行再生,因此日常运行费用较高。对于补水量较大的系统,由于需要处理的水量大,交换树脂的再生必须跟上制水的要求,这可能难以保证弱酸处理后的水质的硬度要求,整个制水成本也较高,因此目前这种方法较少采用。

1.2 无机酸+水质稳定剂的处理

该方法是通过向循环水系统加入无机酸(一般都是使用硫酸),中和掉水中的部分碱度,降低临界 pH 值再配合投加水质稳定剂而减轻结垢倾向。其反应式如下:



诚然,加酸不失为一种简便有效的防止结垢的途径,但是对于水容量较大的系统, pH 值、碱度等指标的检测常常滞后于加药时间,因此加酸量不太容易控制,有时加酸量可能不够,超过药剂阻垢的临界值而使凝汽器结垢;有时又可能出现加酸过量的情况而引起循环水局部短时间内 pH 值过低,加重了系统的腐蚀(包括凝汽器黄铜管的腐蚀和循环水碳钢管道的腐蚀),硫酸的加入,本身也使循环水含盐量增加,会加重铜管的点蚀。因此,应选择阻垢分散性能优良的水质稳定剂,不加酸或尽量减少加酸量。对于该种处理方法,一般允许循环水中 SO_4^{2-} 极限质量浓度不超过 500 mg/L,超过该极限值就容易对冷却塔的混凝土结构产生中等程度的腐蚀。因此对于补充水中硫酸根离子含量较高的循环水系统不宜采用加酸处理。

1.3 弱酸阳离子树脂+水质稳定剂联合处理

该方法是通过采用弱酸阳离子交换树脂处理部分生水,降低补充水的部分碳酸盐硬度和部分碱度,然后配合水质稳定剂处理以防止系统结垢和腐蚀。该方法不失为一种控制循环水系统结垢的较有效的

措施,相比较而言,不存在系统 pH 可能过低而腐蚀铜管及其管道的危险,不足的是一次性投资大,日常需要严格控制生水和软化水的比例,树脂需要再生,管理要求和运行成本均较高。

2 火力发电厂循环水系统存在的问题

2.1 结垢问题

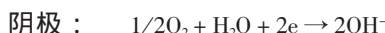
虽然加酸处理、阳离子交换树脂弱酸处理等方法能在一定程度上起到降低补水的碳酸盐硬度以减少结垢的作用,但由于加酸量的控制问题、软水和补水的比例问题、离子交换树脂的失效与再生等问题的存在,增加了管理上的难度,使得水质不稳定,经典的水处理剂也不能正常发挥其应有的作用,最终常发生间隙式结垢现象。随着时间的延长,垢也越积越厚,最终影响正常生产。

2.2 铜腐蚀问题

凝汽器铜管腐蚀是火力发电厂普遍存在的问题。铜管使用最多的材质为黄铜。铜管的腐蚀包括黄铜脱锌腐蚀、电偶腐蚀、应力腐蚀和冲击腐蚀等多种形态。但其中最常见的是黄铜脱锌腐蚀和电偶腐蚀^[3]。

2.2.1 铜腐蚀的主要形态

(1) 黄铜脱锌腐蚀。电厂凝汽器使用最多的铜材为黄铜,黄铜的脱锌腐蚀是电厂最常见的腐蚀形态,它包括均匀型层状脱锌和局部型栓状脱锌,但主要为局部型栓状脱锌腐蚀,该腐蚀易造成局部穿孔,因此危害性较大。黄铜脱锌腐蚀反应式如下:



Cu^{2+} 在表面聚集,与金属本体发生置换反应如下:



铜管脱锌后的腐蚀产物与循环水水质有关,腐蚀产物可能为 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 ZnCl_2 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 ZnCO_3 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 等并覆盖在腐蚀点上,腐蚀产物加剧了管壁上水垢的形成和固体颗粒的沉积,沉积物下面的金属因缺氧而成为阳极,与周围部分形成氧的浓差电池而出现溃疡型脱锌,此溃疡深入金属内部直到完全穿透。

(2) 电偶腐蚀。循环水管道、凝汽器管板多选用碳钢材质,而凝汽器的换热管与管道一般采用胀接方式连接,黄铜与碳钢的电位差较大,因此在胀接处容易形成电偶而发生电偶腐蚀。

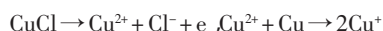
2.2.2 铜腐蚀的主要影响因素^[4]

(1) 含盐量的影响。在含盐量小的水中,铜管表面可能生成一层致密的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 保护膜,而在含盐量大或硬度、碱度较大的水中腐蚀产物为绿色碱式铜盐 $\text{CuCl}_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ 或 $\text{CuCO}_3 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$, 此类膜疏松多孔,容易被破坏而失去保护作用。

(2) Cl^- 的影响。水中 Cl^- 是引起铜点蚀的原因之一。其腐蚀反应式如下:



如果氯化亚铜的形成速度减慢或氯化亚铜的水解速度加快,则会产生点蚀,而沉积物阻碍最初的腐蚀产物氯化亚铜的扩散,抑制了氯化亚铜的水解,从而在有沉积物的地方形成点蚀,其反应式如下:



形成自催化反应,加速点蚀处的腐蚀。

(3) 药剂本身引起的光亮腐蚀。人们一般较难注意由于加入循环水中的有机磷药剂和聚羧酸等阻垢分散剂所引起的腐蚀。循环水中含有多种硬度离子和碱度离子组成多组平衡,加入阻垢分散剂后,形成较高的分散体系,破坏了水中原有的离子对平衡,沉积物离子的有效反应概率降低,沉积离子重新建立新的平衡,当水溶液中聚羧酸等阻垢分散剂的物质超过水体防垢最佳含量一定范围时,水中有机磷和分散剂的富余部分对铜合金具有强烈的络合作用而形成表面吸附,一方面阻碍唑类缓蚀剂向金属表面扩散,另一方面这种覆盖膜的络合不稳定性使 Cu 、 Zn 络离子的化学动力学反应电位趋于相等,形成共溶出,较铜活泼的锌离子首先与有机磷和聚羧酸形成稳定的螯合物而脱离金属本体。在金相显微镜下放大 500 倍后观察:对于不加任何药剂的循环水中铜管的腐蚀形态是金属表面类似蜂窝状的海绵铜,而添加水质稳定剂后腐蚀的铜管的腐蚀形态是海绵体中夹杂着大量不规则的亮点,这就是所谓由于药剂本身引起的铜金属的光亮腐蚀。因此,把握水质稳定剂中各复合配方的宏观计量,选取合适的比例是非常重要的,否则,添加的药剂再多,也不能有效地解决系统的腐蚀,甚至会加速铜管的腐蚀。

2.3 碳钢的腐蚀问题

循环水管道、凝汽器管板一般都使用碳钢材质,据我们了解,很少有电厂考虑碳钢的腐蚀问题。事实上,碳钢的腐蚀虽然不像铜管结垢腐蚀那样在短时间内影响发电生产,但由于循环水管道埋在地下,腐

蚀情况相比较而言不易观察和发现,随着腐蚀程度的加深,容易引起穿孔、泄漏。由于建厂时就将碳钢管道深埋地下,地上常安装设备、兴建厂房、铺设道路,因此维修起来远没有铜管维修来得简单,维修费用也昂贵得多。因此,碳钢的腐蚀问题虽不能在短期内影响生产,但也应是火电厂循环水系统应注意的问题,也应当受到足够的重视。

3 解决措施

3.1 保持稳定的浓缩倍数和稳定的水质

实践表明,对于水质稳定的体系,药剂才能较好地发挥作用,因此问题的关键是加强水质管理。对于具有恒定补水水源的系统,应严格控制浓缩倍数;对于不具有恒定补水水源或部分补充弱酸软化水的系统,应注意控制各种补水的比例,以尽量保证系统水质的稳定;对于用硫酸调节碱度的系统,应严格控制连续投加的速度。对所使用的水处理剂,应熟悉药剂的硬度容忍度、碱度容忍度等性能。

3.2 选择综合性能优良的复合水稳剂

巯基苯骈噻唑、苯骈三氮唑、苯骈咪唑、聚苯骈咪唑等含氮杂环类化合物对金属铜具有很强的亲和力,它们能与铜离子以共价键和配位键结合形成一个致密的保护膜,吸附在金属表面的反应活性位置上而阻滞有色金属的溶解反应,因此复合水稳剂中应含有足够浓度的噻唑类或其他具有相同功能的物质,才能保证良好的缓蚀效果。

对于具有“三高”(高硬度、高碱度、高 pH 值)性质的水质,通常的阻垢剂(如电厂循环水系统常用的 ATMP、EDTMP、HPMA、PAA 等)常不能满足其要求。在这种情况下,应使用新型的、具有优良抗硬度、抗碱度性能的组分。适合于三高恶劣水质的药剂有 PBTCA、PESA、POCA、PAPEMP 及其他多元共聚物等^[5]。

PBTCA (2-膦酸基-1,2,4-三羧酸丁烷)具有优异的阻垢缓蚀性能,耐高温、耐氧化,对碳酸钙垢具有优异的抑制作用,与有机磷酸盐、锌盐等具有良好的协同作用。PESA (聚环氧琥珀酸)具有优良的化学稳定性和热稳定性,对碳酸钙、硫酸钙均具有优良的阻垢分散作用,与锌盐复配具有优良的缓蚀阻垢性能,是一种无磷、非氮、有较好生物降解性能的绿色水处理剂。POCA (膦酰基羧酸)和 PAPEMP (多氨基多醚基有机磷酸)具有很高的钙容忍度和优良的化学稳定性、抗氧化性(几乎不与氯作用)和热稳定

性,对磷酸钙、硫酸钙、锌盐沉积以及铁氧化物具有优良的阻垢分散作用,适用于高硬度、高碱度、高 pH 值、高浓缩倍数的水质处理,是国内目前处理“三高”水质的理想药剂。其他多元共聚物如 PCA、AA/AMPS 共聚物等,在三高体系中也表现出了良好的性能。只有选择的配方组成合理,性能优良,才能保证良好的阻垢缓蚀效果,保证系统的正常运行。

3.3 科学合理添加碳钢缓蚀剂

不同行业具有不同的行业习惯。在石化系统、钢铁系统和化工行业等的循环冷却水处理中,规范的商品药剂投加质量浓度为 50~80 mg/L (按补水计),而电力行业的循环冷却水处理中,规范的商品药剂投加质量浓度为 5~10 mg/L (按补水计)。在电力行业的水处理药剂中,如果药剂配方合理、水质不十分恶劣,这种投加量对于解决铜的腐蚀问题和一般阻垢问题是足够的,但要照顾碳钢的缓蚀问题则是不可能的。因为作为缓蚀剂的有机磷化合物只有在药剂浓度较高的条件下才对碳钢具有一定的缓蚀作用,为了保证其在较低浓度下就能发挥作用,通常需投加 2 mg/L 左右的阴极缓蚀剂 Zn^{2+} 。因此在电力

系统,如欲考虑碳钢的缓蚀问题,应投加阴极缓蚀剂硫酸锌。

不同火力发电厂循环水系统的运行工况各有差异,引起铜管腐蚀和结垢的原因也不尽相同。但都应该有针对性地查找问题的原因,采取有效的措施,尽量保证循环水的正常运行,从而保证机组的正常运行,真正节省发电成本。

[参考文献]

- [1] 张书春. 热电厂循环水问题与决策 [J]. 石油化工腐蚀与防护, 1997, 14 (1): 29-31
 - [2] 杨欲明. 火电厂汽轮机凝汽器的腐蚀与防护 [J]. 电力情报, 1998, (1): 34-36
 - [3] 邴文森, 马春山, 范洪良, 等. 凝汽器铜管的腐蚀分析 [J]. 大庆石油学院学报, 1996, 20 (1): 69-72
 - [4] 高瓦玲, 侯忠德, 杨文忠, 等. 铜质蒸汽冷凝器腐蚀分析与对策 [J]. 工业水处理, 2000, 20 (3): 36-40
 - [5] 夏明珠, 雷武, 王风云. 新型高效水处理剂的合成及性能研究 [J]. 精细化工, 2000, 17 (2): 66-68
 - [作者简介] 雷武 (1971—), 1993 年毕业于南京化工大学, 在读博士, 讲师。联系电话 025-4315190
 - [收稿日期] 2003-03-09
-
- (上接第 3 页)
- [26] Nandwana K K, Shah D K. Effectiveness of Transition Metals in Corrosion Inhibition of Cooling Tower Systems Using High Salinity Water [C]. IWC-93-41, Pittsburgh, PA. 243-256
 - [27] Thornhill R S. Zinc, Manganese and Chromic Salts as Corrosion Inhibitors [J]. Industrial and Engineering Chemistry, 1945, 37 (8): 706-708
 - [28] Ivedt T J Jr, Jones C A, Grierson J G. Manganese / Aminophosphonic Acid Chemistry: A New Perspective On Cooling Water Treatment [C]. 54th Annual Meeting, IWC, IWC-89-7, Pittsburgh, PA. 49-58
 - [29] Grierson, et al. Corrosion Inhibition of Metal in Water Systems Using Aminophosphonic Acid Derivatives in Combination with Manganese [P]. US 4552665, 1987
 - [30] Ralston, et al. Stabilization of Soluble Manganese and its Reaction Products [P]. US 4640818, 1985
 - [31] 王睿, 沈自求, 丁洁. 阻垢剂协同效应的研究 [J]. 石油化工, 1999, 28 (9): 615-617
 - [32] Hoots J E, Crucil G A. Role of Polymers in the Mechanisms and Performance of Alkaline Cooling Water Programs [C]. Corrosion/86: No.13, Pittsburgh PA, Houston, TX: NACE international, 1986
 - [33] Yorke, et al. Polyelectrolyte and Surfactant Compositions for Controlling Alkaline Earth Metal Scales [P]. US 4589985, 1986
 - [34] Pryor M J, Cohen M. The Inhibition of the Corrosion of Iron by Some Anodic Inhibitors [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1953, 100 (5): 203-215
 - [35] Pryor M J, Cohen M. The Mechanism of the Inhibition of the Corrosion of Iron by Solutions of Sodium Orthophosphate [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1951, 98 (7): 263-272
 - [36] 唐永明, 杨文忠, 俞斌. 钼酸盐在高氯离子溶液中的协同缓蚀作用 [J]. 南京化工大学学报, 2001, 23 (2): 64-66
 - [37] Logan, et al. Orthophosphate-containing Desalination Scale Inhibitors [P]. US. 4634532, 1987
 - [38] Mayer B, Hater W, Cshweinsberg M. Environmentally Sound Corrosion Inhibitors for Cooling Water [C]. Corrosion/99: No.105, Pittsburgh PA, Houston, TX: NACE international, 1999
 - [39] Darling D, Rakshpal R. Green Chemistry Applied to Corrosion and Scale Inhibitors [J]. Material Performance, 1998, 37 (1): 42-45
 - [40] Quraishi M A, Farooqi I H, Saini P A. Investigation of Some Green Compounds as Corrosion and Scale Inhibitors for Cooling Systems [J]. Corrosion, 1999, 55 (5): 493-497
 - [作者简介] 杨文忠 (1970—), 1994 年毕业于南京化工学院, 副研究员。电话 025-3587442。
 - [收稿日期] 2003-02-08