

发电机内冷水水质调控处理技术

陈进生

(厦门大学环境科学研究中心 福建 厦门 361005)

摘要]详细论述了近年来发电机内冷水水质调控处理技术与工艺的进展与应用情况,并对各种方法进行了简要评价。这些方法主要有离子交换法、缓蚀剂法、碱化处理法、氧量控制法等。同时,对内冷水处理技术的发展动态作出展望与建议。

关键词]发电机;内冷水;水处理技术

中图分类号]TQ085 **文献标识码**]A **文章编号**]1005-829X(2005)10-0014-04

Approach to the quality control of the cooling water in engines

Chen Jinsheng

(Environmental Science Research Center, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract :The new methods of the quality control of the cooling water in engines in recent years are discussed in detail. These methods mainly include ion-exchange, anti-corrosion chemical, water basification, deoxidization. Besides, some suggestion for future research and technical application in engine cooling water treatment is given.

Key words :engines, cooling water, water treatment technology

发电机定子与转子绕组等部件在运行中所产生的热量必须由冷却介质带走,通常选用除盐水进行冷却。我国共用 50~1 000 MW 的大中型发电机组 2 000 余台,绝大部分采用“水-氢-氢”或“双水内冷”的冷却方式^[1]。由于发电机冷却水是在高压电场及铜导线内发挥作用的,水质各项指标必须以满足发电机的安全运行为前提。因此,一般对冷却水的水质要求非常严格,除了清洁、透明、无机械杂质外,还必须有足够的绝缘性(即极小的电导率),同时对发电机铜导线无腐蚀作用(即低溶氧与合适的 pH)。长期的水质不合格将引起发电机绝缘短路、结垢、腐蚀、过热、烧损等问题发生。所以,发电机内冷水的处理效果直接关系到发电机组的安全、稳定、经济运行。

根据 Cu-H₂O 体系电化学热力学电位-pH 平衡图^[2],当溶液的 pH 为 7.6~9.0 时,Cu 处于热力学上的稳定区。另外,随着水中溶解氧含量的增大,开始时铜的腐蚀速率也增大。但如果继续增大溶解氧的含量,则铜的腐蚀速率又趋于降低。因此,从理论上讲,(1)可以通过调节溶液的 pH 来控制 Cu 的腐蚀;(2)通过降低溶解氧的含量,也可以达到防腐的目的;(3)在有溶解氧存在的情况下,控制合适的水

质条件,在铜表面形成由铜的氧化物组成的保护膜,也可抑制腐蚀的发生。近年来发电机内冷水水质调控处理技术有了较大的进展,这些方法主要有离子交换法、缓蚀剂法、碱化处理法、氧量控制法等。笔者主要对现有发电机内冷水的处理技术进行介绍与分析,并对技术发展趋势进行预测。

1 离子交换法

离子交换法的实质是除去系统中的铜离子、溶解性二氧化碳及其他腐蚀产物,最大限度地保证内冷水系统不发生腐蚀产物堵塞,保证铜导线热交换的顺利进行。但如果没有与其他处理方式相结合,单一的离子交换法很难保证水质符合标准的要求,更无法做到减少或抑制铜的腐蚀。

(1)单台小混床法。典型的单台小混床 RH+ROH 用于除去内冷水中的阴、阳离子及运行中产生杂质,达到除盐净化的目的。其存在的主要问题:运行周期短,树脂需要频繁更换,运行费用较高,同时可能由于运行终点未及时监测,反而释放大量的铜离子污染水质;小混床中的阴树脂耐温性较差,而内冷水的回水温度通常>50℃,这样阴树脂存在着降解为低分子聚合物并被带入发电机的危险;小混床的出水 pH<7,达不到标准的规定值。

改进型的单台小混床 $\text{RNa}+\text{ROH}$ ^[3]是用钠型树脂代替氢型树脂,经过离子交换后,内冷水中微量溶解的中性盐 $\text{Cu}(\text{HCO}_3)_2$ 转化为 NaOH 。此法对提高内冷水的 pH,减少铜导线腐蚀具有一定的作用,但存在着水质电导率容易上升,氧腐蚀未能彻底根绝的问题。

(2) 双台小混床法。在原有 $\text{RH}+\text{ROH}$ 小混床的基础上,并列增设一套 $\text{RNa}+\text{ROH}$ 小混床^[4]。运行时,交替投运 $\text{RH}+\text{ROH}$ 与 $\text{RNa}+\text{ROH}$ 小混床。当 pH 低时,投运 $\text{RNa}+\text{ROH}$ 小混床,此时电导率会随钠的泄漏而逐渐上升。当电导率升至较高值时,切换至 $\text{RH}+\text{ROH}$ 小混床运行,内冷水的 pH 及电导率会下降。通过交替运行不同种类的小混床,使内冷水的水质指标得到控制。这种方法存在的问题是系统复杂,占地面积大,操作麻烦,特别是经常出现电导率的超标报警现象。

(3) 一级除盐法。与单台小混床的差别在于树脂是分别填充在小阳床、小阴床内的,而不是混合在小混床内^[5]。此法的优点是树脂的工作交换容量较大,运行周期较长,无须频繁更换,再生容易。但存在的缺点与单台小混床差别不大。

2 碱化处理法

碱化法的实质是提高内冷水系统的 pH。当内冷水系统的 pH 在 7.6~9.0 时,铜进入稳定区,腐蚀量小。碱化处理法遇到的最大问题是在提高内冷水 pH 的同时,也会带来电导率的上升。

(1) 补加凝结水法。向内冷水补加含有 NH_3 的凝结水相当于向内冷水中加入微量的碱性物质,从而提高 pH,达到防腐的目的^[6,7]。此法存在的主要问题:敞开的系统及较高的回水温度容易使氨挥发,最终使内冷水的 pH 下降;凝结水在机组启动、凝汽器热交换管泄漏等阶段的水质不稳定,存在着向内冷水引入杂质的危险。

(2) 加氨加碱法。加氨加碱法的原理与向内冷水补加凝结水是一样的,所不同的是通常往补水箱直接加入氨水及氢氧化钠溶液。喻亚非^[8]、曾德勇^[9,10]等在这方面作了有益的尝试。但此法存在的主要问题是加药量的控制与加药点的选择较为困难,同时出现电导率的上升,并导致小混床树脂加速失效。

(3) 钠型树脂法。内冷水采用的阳离子交换树脂为钠型树脂,这样经过树脂交换器后的出水便呈弱碱性,达到了提高 pH 的目的。但其存在的问题与

1 (1) 类似。

3 缓蚀剂法

添加铜缓蚀剂是保证内冷水水质的重要方法之一。缓蚀剂法的操作简单,效果好,换水较小。但必须引起注意的是,在“水-氢-氢”冷却方式下的发电机内,由于氢气的渗透性强,总是有少量的氢气通过聚四氟乙烯管微孔等处渗入内冷水中,造成内冷水氢气呈饱和状态,氢气的存在影响了 $\text{Cu}-\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Cu}-\text{Cu}^+$ 的氧化还原电位值,原来在氧化状态下使用效果很好的缓蚀剂,在此工况下不一定能发挥好的效果,甚至有可能造成系统内 Cu^{2+} 、 Cu^+ 被还原成微细的颗粒铜而沉积在铜导线内,并引起堵塞^[11]。目前,国内采用的缓蚀剂法主要有 MBT 法、BTA 法、APDC 法和 TTA 法等。

(1) MBT 法。2-巯基苯并噻唑 (MBT) 是一种常用的金属防腐剂。宋丽莎等^[12]介绍了发电机内冷水系统停机 MBT 预膜和运行中添加 MBT 的水质调控防腐技术。山东省的潍坊电厂、辛店电厂、华德电厂和威海电厂先后应用了 MBT 工艺。一般是在内冷水系统的清洗工艺结束后采用碱化的 MBT 进行预膜处理 150~170 h。预膜工艺完成后,在发电机运行期间,继续向内冷水系统添加 MBT 溶液,保持其在内冷水系统中的质量浓度为 0.5~2.0 mg/L。

MBT 法虽然能控制内冷水系统空芯铜导线的腐蚀,但由于其在低温纯水中的溶解度很低,溶解时须添加 NaOH 和加热。机组运行过程补加 MBT,使得内冷水电导率发生较大变化。当内冷水 pH 受空气中 CO_2 影响而降低时,会使 MBT 析出^[13,14]。因此,MBT 缓蚀剂法在发电机内冷水系统的应用并不普遍。

(2) BTA 法。采用苯并三唑 (BTA) 做发电机铜导线的缓蚀剂。周国定等^[15]用 BTA、MBT 作了对比试验,发现 BTA 比 MBT 有更多的优点。BTA 法在应用中有单纯的 BTA 法^[13]、BTA+乙醇胺 (EA) 法^[16-18]、BTA+ NaOH 法^[19]、BTA+ NH_3 法^[20]和 BTA 复合缓蚀剂法。其中应用较多的为 BTA+EA 法。BTA 能在铜基体表面与 Cu^+ 络合形成 $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuBTA}$ 多聚物透明保护膜^[21],并与铜表面结合牢固,阻止溶解氧向基体铜扩散,防止 Cu^+ 进一步被氧化。

韩晓东等^[19]针对大坝发电厂 4 台 300 MW 双内冷发电机组内冷水含铜量高的情况,在机组停运时对发电机铜导线进行预膜处理,有效地控制了铜导线的腐蚀。曾令梅等^[22]通过防腐试验,也发现

BTA作为铜缓蚀剂可以保证发电机内冷水的铜含量不超标。

BTA法在应用中也存在一定的问题,如BTA加入内冷水水箱后,容易造成局部浓度及电导率过高,需要较长的时间才能混合均匀。BTA在内冷水的浓度检测较困难,不便于对其加药量实现自动调节和控制。另外,BTA对离子交换树脂具有污染作用,因此,使用BTA时,离子交换器必须退出运行,降低内冷水电导率只能通过换水来解决。也有资料报导,采用BTA法运行一段时间后,发现铜含量出现上升,这可能与保护膜脱落有关。

(3)其他缓蚀剂法。APDC学名为吡咯烷二硫代氨基甲酸铵($C_4H_9NCS_2NH_4$)。此药剂在水中离解的产物与铜表面的铜离子靠共价键与配位键形成不溶于水的螯合物,并吸附于铜表面,形成保护膜。据文献[23]报道,该药剂的溶解性好,缓蚀效果较好。但作为工业冷却水缓蚀剂,其应用基本还停留在试验阶段。

TTA的学名为甲基苯并三唑($C_7H_7N_3$),其缓蚀机理类似BTA,据文献[24]报道:TTA对发电机内冷水的电导率、pH影响很小,有利于水质控制。另外,它对铜的缓蚀效率随pH的提高而增大。但是TTA应用于发电机冷却水系统仍处于工业试验阶段,有待于进一步完善。

4 氧量调节法

内冷水中的溶解氧是铜导线发生腐蚀的根本原因之一。水中溶解氧对铜导线的腐蚀起到正反两个方面的作用。一般情况下,由于水中溶解氧的存在,铜导线发生氧化反应而被腐蚀。但是,在一定的条件下,溶解氧与铜发生反应生成的氧化物在铜的表面形成一层保护膜,能有效阻止铜的进一步腐蚀。因此除去水中溶解氧可以防止铜的腐蚀,控制在一定条件下的氧化法也能防止铜的腐蚀。

(1)除氧法。德国西门子公司开发了一种去除发电机内冷水溶解氧的技术[25]。向内冷水箱上部空间充氢气,使内冷水含有一定的溶解氢,在内冷水循环系统的旁路系统中,以钯树脂作接触媒介,使水中溶解氧还原为 H_2O ,可将内冷水的氧质量浓度控制在 $<30 \mu g/L$,能有效控制铜导线的腐蚀。这种方法,由于使用 H_2 ,存在安全隐患,再加上钯树脂价格昂贵且对系统气密性要求高等原因,在国内没有应用。

(2)氧化法。法国GEC Alstom公司开发了一种曝气氧化造膜工艺[26]。将内冷水通过一个曝气缓冲箱,在40℃温度下,空气饱和水含溶解氧约2~6mg/L,含

氧内冷水在事先清洗过的空芯铜导线内循环约20d,在铜导线内表面形成保护膜。这种处理,要求水呈中性。据报导,采用该工艺,可将铜导线的腐蚀速度控制在 $<5 mg/(m^2 \cdot d)$ 。此法存在的问题是在含氧量不足或有还原性介质存在的情况下,氧化膜会产生溶解及再沉积现象。

5 技术发展趋势展望

发电机是大电厂的重大设备,其运行的安全性十分关键。目前,国内发电机的内冷水处理技术仍不尽理想,水质常有超标现象,水处理技术与工艺较为单一与落后是造成这一现象的根本原因。因此,新的技术发展必须突破离子交换、碱化加药处理等传统方法的限制,通过利用新型的分离与防污技术,实现内冷水工况的良性运行。

在除盐方面,小型的膜处理技术完全可以取代离子交换树脂处理技术。例如,处理量在5~10t/d的反渗透(RO)[27]和电混床(EDI)[28]可以代替现有小混床的除盐功能,并且明显存在运行周期长、操作简易等优点。

在除氧方面,小型的选择性气膜分离器、真空除氧器、电化学除氧器等除氧设施应尽可能地应用到内冷水处理系统中。例如采用电化学除氧器工艺,内冷水流经其阴、阳极板时,水中的氧便与铝阳极发生电化学腐蚀而被消耗掉,除氧过程产生的少量氢氧化物沉淀物聚集在除氧器底部,定期排放[29]。

在缓蚀剂方面,复合型或新型的缓蚀剂往往比单一的缓蚀剂发挥更为良好的作用与效果。复合缓蚀剂一般为水溶性复合配方,由特效铜缓蚀剂及助剂研制而成。特效铜缓蚀剂与铜原子作用在铜管表面,生成一层聚合直线结构的致密稳定膜,吸附在铜表面,使铜金属得到保护。

在仪表控制方面,应采用PLC及在线仪器进行监测与控制,并根据监测结果进行水质的自动调节,实现监测数据实时显示、越限报警、自动生成统计和管理报表等监测功能,增强监测数据的可靠性和水工况调节的有效性,减轻生产人员的劳动强度。

参考文献

- [1] 张警声. 发电机冷却介质[M]. 北京: 水利电力出版社, 1995. 10-38
- [2] 龚洵洁. 热力设备的腐蚀与防护[M]. 北京: 中国电力出版社, 1998. 43-56
- [3] 叶春松. 纯水微量铜腐蚀控制原理及应用技术研究[D]. 同济大学博士学位论文, 2002. 4
- [4] 李海燕, 等. 发电机内冷水超净化系统的研制[J]. 西北电力技

- 术 2002, (4):12-15
- [5] 陈进生. 厦门嵩屿电厂发电机定冷水处理技术的改进 [J] 工业水处理, 2001, 21 (11):33-35
- [6] 刘瑛, 余邦才, 熊小刚. 发电机内冷水处理注意事项 [J] 工业用水与废水, 2002, 33 (5):13-14
- [7] 刘晓春. 200 MW 发电机内冷水水质劣化原因及其处理 [J] 吉林电力, 2002, (2):49-50
- [8] 喻亚非, 孙小中, 李军. 发电机内冷水碱化处理 [J] 湖北电力, 2002, 26 (3):45-47
- [9] 曾德勇. 水内冷发电机冷却水系统的碱性运行及影响 [J] 中国电力, 2001, 34 (6):24-27
- [10] 曾德勇. 采用钠型混床进行发电机冷却水的碱性调节 [J] 华北电力技术, 1999, (11):16-20
- [11] 沈保中. 发电机定子冷却水的水质控制与监督 [J] 华东电力, 1999, (9):32-34
- [12] 栾丽莎, 曹长武, 李超. 大型发电机内冷水系统加药处理技术的应用 [J] 热力发电, 2001, 30 (1):60-62
- [13] 钱生保. 双内冷发电机、调相机采用 BTA 防止铜线棒腐蚀的试验研究 [J] 广西电力技术, 1989, (4):1-9
- [14] 赫清林. 采用 BTA+EA 缓蚀剂处理发电机内冷水 [J] 吉林电力技术, 1993, (4):28-30
- [15] 周国定, 冯益其, 吴一平. 双水内冷发电机铜导线的腐蚀与缓蚀行为研究 [J] 材料保护, 1994, 27 (6):3-5
- [16] 张玉福. 发电机冷却水添加 BTA+EA 防腐处理的工业应用 [J] 华中电力, 1993, 6 (4):55-57
- [17] 李维腊, 何岳云. BTA+EA 防腐处理在我厂内冷水系统中的应用 [J] 湖南电力技术, 1990, (5):21-24
- [18] 林婵希, 梁世荣. BTA+EA 防腐处理在发电机内冷系统中的应用 [J] 广西电力技术, 1990, (5):21-24
- [19] 韩晓东, 陈慧光. 水内冷发电机铜导线 BTA 预膜方法初探 [J] 西北电力技术, 2001, (1):52-55
- [20] 许美景, 高明华. 采用 BTA 防止双内冷发电机铜线腐蚀 [J] 华东电力, 1994, (7):43-44
- [21] 周崇清. 缓蚀剂在有色金属中的应用 [J] 仪表材料, 1998, 19 (1):43-50
- [22] 曾令梅, 武继明. 选择最佳铜缓蚀剂有效节水 [J] 能源研究与利用, 2000, (3):12-15
- [23] 江红. 用 APDC 替代 MBT 铜缓蚀剂的试验与讨论 [J] 工业水处理, 1998, 18 (3):15-17
- [24] 梅胜, 陈小华, 刘爱武. 发电机冷却水处理的现状及进展 [J] 大电机技术, 2002, (6):5-7
- [25] Schleithoff K, Emshoff H W. Optimization of Generator Cooling Water Conditioning [J] VGB Kraftwerkstechnik, 1990, 70 (9):794-798
- [26] Molire M, Verdier Y. Oxidation of Copper in High Purity Water at 70 °C: Application to Electric Generator Operation [J] Corros. Sci., 1990, 30 (2-3):183-188
- [27] 张玉忠, 郑领英, 高从培. 液体分离膜技术及应用 [M] 北京: 化学工业出版社, 2004. 1-10
- [28] 蔡幼潼. 电除盐——一种新颖的离子交换与电膜技术结合的纯水处理法 [J] 华东电力, 1999, (11):51-52
- [29] 冯玉杰, 李晓岩, 尤宏, 等. 电化学技术在环境工程中的应用 [M] 北京: 化学工业出版社, 2002. 1-10
- [作者简介] 陈进生 (1970—), 1992 年毕业于武汉水利电力大学, 硕士, 高工, 厦门大学环境科学研究中心在读博士生。电话 0592-2268919, 13806049531, E-mail chenjs@hxpccn 或 syppcjs@sohu.com。
- [收稿日期] 2005-02-23

水处理动态

用超声波处理染料废水系统的开发——Marcio Inoue, Fumio Okada, Akihiko Sakurai, et al. The 10th APCChE Congress, Kitakyushu, Japan, 2004. A-199

工业染料废水中含有大量有害物质, 对环境造成严重污染, 并严重威胁人类健康。介绍了一种依据超声化学原理开发的处理染料废水的装置。分别采用 118、224、404、651 kHz 频率和 20、40、60 W 的超声波处理罗丹明 B 和桔黄 染料的配水, 以找到最佳的降解条件。超声波辐照被空气饱和的溶液, 会产生自由基, 进而生成过氧化氢。研究表明, 超声波频率分别为 224、404、651 kHz 时的降解速率很相似, 罗丹明 B 在 2 h 内可脱色, 桔黄 在 4 h 内可脱色。而 118 kHz 系统对两种染料的降解速率仅为其他较高频率下的三分之一。

(李绍全供稿)

在烃加工和化学加工工业冷却水处理中先进的环保成果——Lawrence C. Hale, 等. IWC-03-25

在烃加工和化学加工工业中, 环保意识不断增强, 已着手通过废水再生或回用节约用水, 为了减少和消除沉积、结垢、微生物污染和腐蚀问题, 必须采用先进的水处理方案。通过实例讨论了先进的水处理方案如何降低对环境的影响和保证设备的生产效率。

(纪永亮供稿)

再生水的水质管理问题: 供水商和终端用户的看法——Dan Robinette, 等. IWC-03-26

盐度在再生水中的累积对于供水商和终端用户都是个重要的问题。本报告先介绍了一种新型的模拟工具, 用以模拟进入废水分配系统的水质, 用实例说明了该工具怎样用于开发盐度管理策略。

(纪永亮供稿)