

循环冷却水节能处理的研究

王金宝

(上电阚山发电有限公司, 江苏 徐州 221134)

摘 要: 本文以江苏某超超临界机组循环冷却水优化处理为例, 从多个方面详细叙述了火力发电厂循环冷却水优化处理的方法, 其循环冷却水协调处理的核心是如何监督循环冷却水的有效水质指标, 才能够真正反映循环水水质状况, 并根据有效指标采取合理的协调处理措施, 达到循环水水质优良且最大限度节约加药量与补充水量的目的。循环冷却水优化处理由多个控制因子组成, 不同于传统的较单一的处理方式, 此方法能够有效解决循环水系统结垢、腐蚀事故, 尤其对北方火电厂高含盐量、高碱度且补充水水质变化较大的循环冷却水处理起到借鉴作用。

关键词: 阻垢剂; 有效指标; 微生物; 优化处理

0 引言

江苏某超 2×600MW 超超临界发电机组凝结器管材为 TP316L 不锈钢管。取水河段为京杭运河不牢河段刘山闸至解台闸段, 其水质为高含盐量、高碱度、高硬度且水质随季节性变化很大, 给循环水处理造成很大困难, 自 2007 年 9 月至 2010 年 2 月采用循环水阻垢缓蚀剂处理, 浓缩倍数控制在 2.2, 其处理成本很高、补水量很大, 且凝汽器有垢生成。为此江苏阚山发电有限公司通过动态模拟试验、优化监控指标, 得出了一套贴合生产实际优化处理高碱度高含盐量循环冷却水的方法, 其有效指标为: 有效浓缩倍率、极限碳酸盐硬度、微生物等, 其协调因子有阻垢剂量、有效浓缩倍率、浊度、碱度、微生物生长期等。通过一年多循环冷却水有效协调控制, 本厂在节水、节药方面取得了可喜成绩, 现在就结合工作经验谈谈优化处理高碱度、高含盐量循环冷却水的一些体会。

1 循环水阻垢剂

1.1 阻垢性能筛选实验

关于阻垢剂性能的评定方法有多种, 在实验室初步筛选配方时传统的静态阻垢法、鼓泡法、电力系统常用的极限碳酸盐碱度(硬度)法等较为常用, 但这些方法均只能反映药剂的螯合作用和极少的分散作用, 不能全面反映药剂的综合性能, 另外, 通过多次实验和理论计算, 我们认为, 循环水(试验水)在浓缩过程中一直与大气接触, 碱度的存在形式(OH^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-})也在发生变化, 并与大

气中的 CO_2 存在一个平衡的问题, 即使在不结垢的情况下, 碱度值也不可能无限制地随浓缩倍数的上升而上升, 因此, 我们认为在这种情况下, 采用极限碳酸盐硬度法比碱度法来表征药剂的阻垢性能差异更为合理, 故此, 我们采用极限碳酸盐硬度法对药剂的阻垢性能进行评价。试验方法如下: 在 20L 玻璃恒温水浴缸中, 加入 5L 水样, 分别加入药剂 ZH313SH, 使水中药剂的含量分别为 8, 10, 12mg/L (按产品计), 相应地水中总磷含量分别为 6.0mg/L, 7.5mg/L 和 9mg/L; 药剂搅拌、升温、使水温保持在 $45\pm 1^\circ\text{C}$, 并间断向缸内补水, 补充水为加过药剂的水, 使缸中液位始终保持不变, 定期进行取样(取样后补加同体积加药剂的水)测定 Ca^{2+} 、硬度(YD)、碱度(JD)和氯根(Cl^-), 当 ΔA 值 ≥ 0.2 时(ΔA 值为 Cl^- 浓缩倍率与YD浓缩倍率的差

值, 即 $\Delta A = \frac{\text{Cl}^- \text{水浴缸水}}{\text{Cl}^- \text{补充水样}} - \frac{\text{YD 水浴缸水}}{\text{YD 补充水样}}$), 测得的硬度即为该水质稳定剂在试验条件下的极限碳酸盐硬度, 此时的浓缩倍率即为该水质稳定剂在试验条件下的极限浓缩倍率。实验结果见表 1~4, 表 4 为结果归纳。

表 1 加药量 8mg/L 的试验结果

用时	YD	FD	JD	Cl^-	K_{Cl^-}	K_{YD}	ΔA
0	8.73	0	4.75	184.9	1.0	1.0	0
24	12.2	0	6.55	255.1	1.38	1.40	-0.02
48	14.6	0.52	8.27	316.2	1.71	1.68	0.03
60	16.3	1.04	9.02	355.0	1.92	1.87	0.05
72	20.1	1.04	10.4	441.9	2.39	2.31	0.08
84	22.4	2.10	10.9	490.0	2.65	2.57	0.08
92	23.1	2.43	11.6	512.1	2.77	2.65	0.12
100	23.8	2.58	11.4	536.2	2.90	2.72	0.18
104	25.4	2.24	11.0	538.1	3.18	2.91	0.27

表 2 加药量 10mg/L 的试验结果

用时	YD	FD	JD	Cl ⁻	K _{Cl⁻}	K _{YD}	△A
0	8.73	0	4.75	184.9	1.0	1.0	0
24	12.2	0	6.62	258.9	1.40	1.40	0.
48	14.7	1.04	7.89	314.3	1.70	1.68	0.02
60	16.5	1.04	8.69	347.6	1.88	1.89	-0.01
72	20.4	2.09	10.7	436.3	2.36	2.34	0.02
84	22.8	2.29	10.8	497.4	2.69	2.62	0.07
92	23.3	2.40	11.5	517.7	2.80	2.67	0.13
100	24.4	2.61	11.6	545.4	2.95	2.79	0.16
110	25.7	2.60	11.9	578.7	3.13	2.94	0.19
118	24.5	2.01	10.0	623.1	3.20	2.81	0.39

表 3 加药量 12mg/L 的试验结果

用时	YD	FD	JD	Cl ⁻	K _{Cl⁻}	K _{YD}	△A
0	8.73	0	4.75	184.9	1.0	1.0	0
24	11.9	0	6.32	257.0	1.39	1.37	0.02
48	14.7	1.04	7.69	314.3	1.70	1.68	0.02
60	16.1	1.04	8.54	345.7	1.87	1.84	0.03
72	20.1	2.09	10.8	436.4	2.36	2.30	0.06
84	22.7	2.29	11.2	499.2	2.70	2.60	0.10
92	23.4	2.36	11.2	517.7	2.80	2.68	0.12
96	24.3	2.38	11.3	534.4	2.89	2.78	0.11
108	25.8	2.40	11.4	573.2	3.10	2.96	0.14
118	26.8	2.41	11.4	604.6	3.27	3.07	0.20
124	24.7	1.96	10.7	610.2	3.30	2.83	0.47

表 4 试验结果归纳

加药量/(mg/L)	3	5	7
极限碳酸盐硬度/(mmol/L)	24.8	26.7	28.8
极限浓缩倍数	2.90	3.23	3.47

1.2 不同加酸量下药剂的阻垢性能

实验室先加稀硫酸将补水的碱度由 4.75mmol/L 分别降低到 3.0 mmol/L（实际测量值为 3.08mmol/L，加酸量 = （4.75-3.00）mmol/L×49mg/mmol/ 0.95= 90mg /L）和 2.5 mmol/L（实际测量值为 2.59mmol/L,加酸量=（4.75-2.50）mmol/L×49mg/mmol/0.95= 116mg/L），然后以该水为试验水，在 45℃，加药量分别为 8mg/L、10mg/L 和 12mg/L 的情况下评定药剂的阻垢性能，结果见图 5~6 所示。由图可见：当加酸量在 90mg/L 时，ZH313SH 的加药量分别为 8mg/L、10mg/L 和 12mg/L 情况下，所能达到的极限浓缩倍数分别为 3.24、3.58 和 3.78，当加酸量在 116mg/L 时，三种投加浓度下所能达到的极限浓缩倍数分别为 3.37、3.74 和 4.15；由此可见，随加酸量增大，药剂所能承受的极限浓缩倍数和极限碳酸盐硬度并不是无限地提高，也是有一定限度的。由于电厂设计时加酸调节一般都是直接加入循环水系统，因此现场操

作时加酸方案一般是控制循环水 pH 值在 8.0~8.5 之间，同时根据补水硬度碱度的大小来确定所需控制的浓缩倍数。

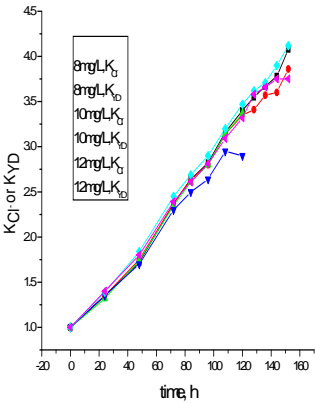


图 5 加酸量 90mg/L 时的阻垢结果

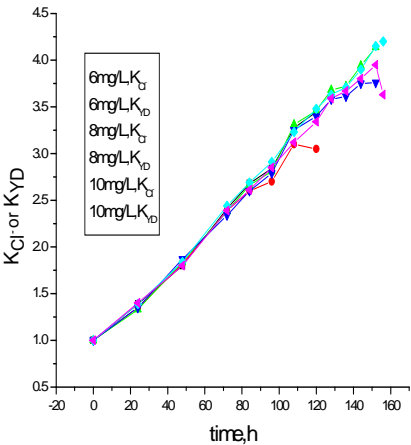


图 6 加酸量 116mg/L 时的阻垢效果

1.3 测定阻垢剂在不同循环水浊度下的阻垢率

表 5 阻垢剂在不同循环水浊度下的阻垢率

浊度	2NTU		4NTU		6NTU		8NTU		8.6NTU	
	碳酸钙	磷酸钙	碳酸钙	磷酸钙	碳酸钙	磷酸钙	碳酸钙	磷酸钙	碳酸钙	磷酸钙
阻垢率	91.5	66.8	86.0	64.7	83.0	63.4	79.4	62.8	70.5	58.6

表 5 为阻垢剂在不同循环水浊度下的阻垢率。从表 5 可以看出，阻垢剂阻碳酸钙主要是增溶和致畸作用，阻磷酸钙垢主要是分散作用，在循环水质浊度小于 8.6NTU 阻垢效果最好。

2 循环冷却水有效指标

浓缩倍率表征的是循环水相对于原补充水的含盐量浓缩倍数，它是火电厂循环水系统运行控制的最重要的参数之一。传统计算浓缩倍率方法是以水中氯离子的检测比值来表示(通常用k表示,k = Cl

循环水/ Cl 补充水) 循环水的浓缩倍率。近年来, 水源缺乏日益缺乏、节能减排压力逐渐加大, 其循环冷却水的补充水水质均随时间、季节的变化很大, 特别是氯离子和各种离子比例也不尽相同, 甚至相差很大, 所以, 单凭检测循环水中氯离子含量来判断浓缩倍率已不太准确。同时, 由于菌藻滋生给系统带来麻烦, 火电厂循环水系统必须定期加入一定量的杀菌剂进行杀菌灭藻处理, 而常用的有效氧化型杀菌剂以氯系杀菌剂为主, 而若采用氯系杀菌剂则可能会给系统带入大量的氯离子, 进而影响氯离子的测定和浓缩倍率的计算而使得浓缩倍率检测困难。

2.1 有效浓缩倍率计算—等效氯离子法

当使用中水或地表水等作为循环水的补充水时, 不同时段补充水离子浓度变化比较大; 计算循环水浓缩倍率就不能使用 $k = Cl \text{ 循环水} / Cl \text{ 补充水}$ 的方法进行计算。在水质按阶段变化连续补水、定期排污的条件下, 可以采用一定的数学模型进行计算即等效氯离子法(推导略), 通过试验研究可以得出如下计算方法:

$$K = AC \ln / \bar{A} Clm$$

$A C \ln$: 循环水使用 Cl 离子浓度为 $C Clm$ 补充水, 第 n 次排污后循环水中 Cl 离子的浓度;

$\bar{A} Clm$: 循环水使用 $AClm$ 的水作为循环水补充水, 第 n 次排污后计算得到的补充水中 Cl 离子的等效浓度。

$$\bar{A} Clm = (\bar{A} Cl) 0 \times \{V - B / V\} n + A C lm [1 - \{V - B / V\} n]$$

$(\bar{A} Cl) 0$: 使用 $A Clm$ 为循环水补充水前的循环水补充水中的 Cl 的等效浓度

V : 循环水系统体积;

B : 循环水排污量;

n : 使用 $A Clm$ 为循环水补充水后排污的次数

2.2 极限碳酸盐硬度

所谓极限碳酸盐硬度是指循环冷却水中所允许的最大碳酸盐硬度值, 超过这个值, 就会产生结垢, 常采用这个指标控制 $CaCO_3$ 的结垢。对于地表水作为循环水补充水由于离子含量变化较大, 采取传统的浓缩倍率已不能有控制断循环水水质, 。其实防止循环水结垢核心就是防止碳酸氢盐硬度转换为碳酸盐, 故提高循环水碳酸盐硬度才是保证循环水水质及节能重要途径。如可计算出极限碳酸盐硬度

是通过特定循环水水质及阻垢缓蚀剂的特性动态试验得出来的。

2.3 监督指标的总量控制

近年来, 笔者通过对多家电厂循环水处理工艺进行研究后认为, 实行总量控制是解决目前循环水监督控制的一个有效方法。所谓总量控制, 就是对水中的主要成垢物质(如钙、镁、硬度、碱度)或造成腐蚀的主要指标(如含盐量等)进行绝对数值上的控制, 使其各项指标均控制在试验确定的范围内, 逐渐淡化以浓缩倍率作为控制参数(可作为监测指标)的概念。根据这种方法, 无论补充水的水质如何变化, 也不论氯离子是大是小, 只要硬度、碱度和含盐量等控制指标均不超过中试试验所确定的安全运行数据则就可以放心运行, 而不用担心浓缩倍率超标或结垢、腐蚀问题的发生。实践证明, 采用总量控制的方法既方便了现场的运行控制又使水资源得到了最大限度的合理使用, 节约了资金, 保证了系统的安全稳定运行。

3 敞开式循环冷却水中的碱度计算

3.1 计算公式

$$\lg M = 0.619 \text{ pH} - 2.663$$

式中: M —循环水的碱度。

3.2 BETZ 公司整理的对应数据

BETZ 公司整理的对应数据见表 6。

表 6 BETZ 公司整理的对应数据

名称	数值									
pH 值	5.8	6.3	6.6	6.8	7.0	7.6	8.0	8.4	8.6	8.7
$M(CaCO_3)$ (mg/l)	10	25	35	60	80	100	120	180	240	300

3.3 国内整理的经验参数

国内整理的经验参数见表 7。

表 7 国内整理的经验参数

项目	类型 I	类型 II	类型 III
补充水类型	中硬中碱及低碱软水	中碱软水(负硬度水)	极软极低碱水及石灰软化水
计算式	$\lg M = 0.629 \text{ pH} - 3.027$	$\lg M = 0.608 \text{ pH} - 2.542$	$\lg M = 0.679 \text{ pH} - 3.67$
适用范围		极软极低碱水	石灰软化水
补充水 pH 值	6.8-8.5	7.5-8.5	6.5-7.5 9.0-11.0
补充水硬度	50-300	50-150	<50 <150
补充水碱度	50-300	200-300	<50 <150

注: 1. M 为循环水总碱度, mg/L (以碳酸钙计);

2. pH 为循环水的 pH 值, 当 pH 等于自然 pH 时, 计算所得 M 为自然 pH 值时的总碱度。

3.4 循环水的 pH-M 关系

循环水的 pH - M 关系见图 7。

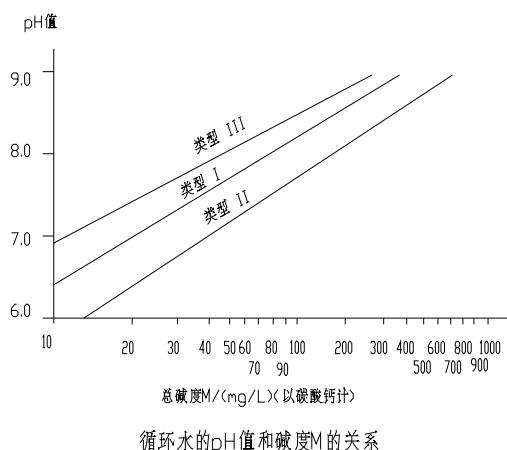


图 7 循环水的 pH-M 关系

3.5 pH-碱度计算结果对循环水的指导意义

通过上述公式得到的计算结果在循环水处理工艺中有生要指导意义。计算结果表明, 循环水的碱度控制在 3.5~6mmol/L, 其pH值就可稳定在 8.7~9。这种pH值范围对于换热面的防腐是非常有利的。在实际运行的循环水系统中, 循环水碱度多人经验出发控制为 7~10mmol/L的情况并不鲜见。这种运行控制根据本文得到的计算结果并不合理。这是因为当循环水的碱度为 7~10mmol/L时, 其对应饱和 Ca^{2+} 浓度要低于碱度为 3.5~6mmol/L对应的饱和 Ca^{2+} 浓度。这就意味着循环水的碱度为 3.5~6mmol/L时, 极限浓缩倍率较高。这样循环水就可以维持较高的浓缩倍率运行。就可以减少循环水的补充水量。这时循环水的节水是非常有意义的。当循环水的碱度控制为 0.3~2.0mmol/L时, 循环水的pH值可以稳定在 7.9~8.6。此时的循环水运行倍率还将提高, 节水效果更加明显。这种情况下由于循环水pH下降和含盐量的提高, 循环介质对换热面的腐蚀性增强, 需加入缓蚀性能足够好的缓蚀剂。因此, 性能优越的缓蚀剂是一个关键。

4 微生物控制

4.1 掌握微生物生长及繁衍动态, 有效控制微生物于迟滞阶段

冷却水系统中有多种微生物, 在局部环境中(如 pH、溶氧、浊度、营养份等), 形成复杂的平衡生态。当环境变化时, 生态平衡挪移, 可能导致系统中局部产生问题。微生物成长曲线至少有三个阶段:

(1) 迟滞阶段(“lag” phase) — 繁衍及死亡速率缓慢且相当。

(2) 浩发阶段(“log” phase) — 微生物数量超标, 开始出现问题。

(3) 安定阶段(“Stafionary phase”) — 呈平衡状态, 持续产生黏泥、沉积、堵塞和腐蚀等问题。想要有效防止微生物问题, 首要维持微生物菌落数在迟滞阶段, 避免演进至浩发阶段。倘若已进入安定阶段, 则必须采用清洗或剥离沉积等措施, 消除微生物产生的问题。

有效控制循环水中微生物方法:

- 1) 选择有效杀菌剂/抑菌剂。
- 2) 连续、间歇或冲击投加。
- 3) 添加位置。
- 4) 浓度与剂量。
- 5) 添加频率。
- 6) 交替使用不同药剂。
- 7) 调整冷却水操作参数, 如补水水质、避免滞流、工艺介质泄漏、苔藻控制。

4.2 掌握微生物社群的生态体系, 有助于预防及解决问题, 设备表面的沉积附着才是处理标的

固着微生物(sessile)着落在设备表面, 逐渐成长成生物膜(biofilm)。生物膜内部发展成为一独特的稳定环境体系, 不断繁衍成长, 不受温度、 O_2 、pH、营养素等外部水质因素影响, 添加的杀菌剂也因无法渗入而不能奏效。最终只能以机械或化学方法清洗及移除微生物沉积。在生物膜形成初期, 立即使用适量黏泥分散剥离剂, 可以有效控制表面固着微生物沉积, 并维持例常杀菌剂处理成效。

4.3 微生物滋长失控, 已无法使用例常方法得到处理成效, 则须采用物理及化学清洗, 剥离及移除沉积物及粘泥

- (1) 可隔离设备, 分别以物理或化学方法清洗。
- (2) 须针对问题选用强效分散剥离剂及特殊杀生剂。

(3) 在严重污塞及腐蚀前即应作处理, 避免导致操作障碍、设备损坏及较高清洗费用。

5 循环水节能处理应用实例

5.1 研究过程

- (1) 2014 年 6 月 2 日通过循环水排污及补水将

其浓缩效率降到 1.8。

(2) 2014 年 6 月 2 日开始向循环水前池连续滴加浓硫酸及阻垢剂, 测加药点后循环水水质 $\text{pH}=8.65$, 总磷含量为 3.2mg/l , $\Delta=\text{氯离子浓缩倍率}-\text{钙离子浓缩倍率}=0$ 。

(3) 2014 年 6 月 4 日, 浓缩倍率 3.0, $\text{pH}=8.51$ 总磷含量为 4.7mg/l , $\Delta=\text{氯离子浓缩倍率}-\text{钙离子浓缩倍率}=0.08$ 。

(4) 2014 年 6 月 5 日, 浓缩倍率 3.68, $\text{pH}=8.70$ 总磷含量为 5.2mg/l , $\Delta=\text{氯离子浓缩倍率}-\text{钙离子浓缩倍率}=0.21$, 立即加大浓硫酸加入量使循环水 pH 值降为 8.35, 此时 Δ 变为 0.12。

(5) 2014 年 6 月 6 日, 浓缩倍率 4.12, $\text{pH}=8.45$ 总磷含量为 6.5mg/l , $\Delta=\text{氯离子浓缩倍率}-\text{钙离子浓缩倍率}=0.28$, 进行排污降低循环水浓缩倍率, 调整加药量, 每隔 2 小时测定一下循环水水质, 当浓缩倍率下降到 3.95、循环水水质 $\text{pH}=8.32$ 、总磷含量为 5.8mg/l 时, $\Delta=0.18$ 。

5.2 循环水优化处理得出结论

(1) 循环水碱度与 pH 关系 $\text{pH}=0.792\ln(A*1000)$, 能够充分控制好加酸量, 为以后安装在线 pH 表提供可学依据

(2) 循环水碱度突降 $12.5\%/8\text{h}$ 、电导率突降 $9.2\%/8\text{h}$ 系统有结垢趋势。此结果与 Δ 变化相符, 能够充分解决了因循环水补充水质变化大, 无法进行有效监控问题。

(3) 循环水 pH 值控制在 8.30 以上、硫酸根含量不超过 650mg/l 不会发生循环水系统腐蚀现象。

(4) 由于循环水补水水质变化较大, 我们采用了循环水极限碳酸盐硬度为控制上限 (本厂在 $\text{pH}=8.35$ 情况下, 极限碳酸盐硬度 30.2mmol/l), 浓缩倍率计算以“氯离子等效值比值”计算, 确保了循环水水质处于优良品质。

(5) 为控制好加药量, 采取了阻垢剂梯度配药方法, 减轻运行人员劳动量, 效果很好。

(6) 循环水杀菌在 pH 等于 8.45 以下效果最好, 具体方法是: 将循环水浓缩倍率降到 2.0 左右、开始加入杀菌剂, 杀菌 24 小时后, COD 由 8.5 下降到 5.8, 水质浊度变大, 当浊度超过 8NTU 时, 进行排污。

5.3 水质试验得出以下最佳的控制指标

当循环水浓缩倍率小于 2.3 时, 循环水 pH 值控制

8.60-8.80、总磷量控制 $3.0-3.5\text{mg/l}$; 当循环水浓缩倍率 2.3-3.0 时循环水 pH 值控制 8.50-8.70、总磷量控制 $4.0-5.5\text{mg/l}$; 当循环水浓缩倍率 3.1-3.7 时, 循环水 pH 值控制 8.40-8.60、总磷量 $5.5-6.5\text{mg/l}$ 。通过以上水质控制标准改变了传统循环水处理恒定值的控制标准, 目的是节约药品、充分发挥药性性能。

5.4 取得经济效益

(1) 通过循环水半年的协调处理, 凝汽器真空均在正常值、打开凝汽检查不锈钢管清洁、无结垢现象, 以前形成针状的垢, 已消失。

(2) 经济效益分析: 按机组 80% 负荷计算: 1) 循环水优化处理之前, 循环水浓缩倍率为 2.8, 加阻垢剂用量 21.3 吨/月; 循环水优化处理之后, 循环水浓缩倍率提高到 3.8, 加浓硫酸用量为 53 吨/月、加阻垢剂用量为 12 吨/月。2) 取得经济效益计算: A 节约药品费用: $21.3 \times 1.2 \text{ 万} - (53 \times 0.63 + 12.5 \times 1.2) \text{ 万} = 7.16 \text{ 万元/月}$ 。B 节约用水量: 由于循环水浓缩倍率提高, 每月可节约用水量 60 万吨, 节约水费 $60 \text{ 万} \times 0.29 = 17.4 \text{ 万元/月}$ (水费按每吨 0.29 元计算)。C 实施循环水优化处理以来凝汽器各运行参数均正常, 没有发生影响机组出力下降及停机事故。

6 结束语

循环水系统的监督和控制直接关系到火电机组安全稳定运行, 加强循环水的处理、监督和管理工作对保证机组的安全、经济运行具有十分重要的意义。开展火电厂循环水系统的监督控制方法和技术研究是当前高含盐量高碱度作为火电机组循环水补充水的节能降耗主要途径之一, 值得摸索与深究。

参考文献:

- [1] 齐冬子. 敞开式循环冷却水系统的化学处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.

作者简介:

王金宝 (1975-) 男, 山东人, 本科, 工程师, 技术监督主管, 主要从事超超临界机组电力技术监督管理工作, E-mail: wangjinbao1111@126.com.