

[苏] A. A. 科特 3. B. 杰叶娃
沈 祖 灿 译



火力发电厂大容量机组水化学工况

21.8

电力工业出版社

内 容 提 要

本书主要叙述水化学工况的研究结果及其对现代动力机组蒸汽纯度的影响。书中论述了保护锅炉设备各个部件免遭腐蚀的方法,分析了锅炉、汽轮机和热交换设备中形成沉积物的原因。此外,还介绍了汽水质量标准 and 进行化学监督的方法。

本书可供电厂化学水处理工作者阅读,也可供从事电厂化学设计和调试工作的人员参考。

А. А. КОТ З. В. ДЕЕВА
Водно-химический режим мощных
энергоблоков ТЭС
«Энергия» Москва 1978

火力发电厂大容量机组水化学工况

[苏]А.А.科特 З.В.杰叶娃

沈祖灿译

*

电力工业出版社出版

(北京德胜门外六铺炕)

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

水利电力印刷厂印刷

*

787×1092毫米 32开本 5 $\frac{1}{2}$ 印张 124千字

1982年8月第一版 1982年8月北京第一次印刷

印数 0001—3430册 定价 0.60元

书号 15036·4346

译 者 的 话

随着热能动力装置向高参数大容量方向发展,为保证机组的安全经济运行,对锅炉补给水和锅炉水工况的要求越来越严格。

大机组的水化学工况具有哪些特殊性,在大机组中发生哪些物理化学变化,应当如何合理而有效地组织水化学工况,从而防止机组的腐蚀和结垢?至今尚难于见到比较全面、系统、深入地论述这些课题的书籍,现在摆在读者面前的这本书正是这方面的一本专著。

本书的两位作者长期从事化学水处理的科研工作,具有较高的理论水平和较丰富的实践经验。本书对水化学工况方面的许多重要现象,不但从理论上作了解释,而且总结了大量实践经验,提出不少改进处理方法的建议,对我国从事水处理工作的人员来说,是很有参考价值的。

给水pH值的校正,目前几乎都是通过加氨来实现的。但是,由于温度的影响,加氨不能使炉前给水的pH值达到规定的标准,从而增加了给水的含铁量。本书对可能用于给水pH值校正的一些新型碱性试剂的性质、工业试验结果及工业应用的可能性作了阐述。

在火力发电厂中,联氨处理已有数十年的历史,一般均作为热力除氧后的辅助除氧措施。对此,作者提出了不同的意见,认为在热力除氧器正常工作时,水中溶解氧小于10微克/公斤情况下,联氨完全没有除氧能力,故认为没有必要在给水中维持较高的联氨残留量。作者指出,为减少低压加

热器黄铜管的腐蚀，水合联氨应添加在凝结水除盐装置的出口。同时还介绍了向凝汽器空冷区喷射水合联氨溶液以降低含氧量和对黄铜管表面进行抑制性保护处理的经验和具体方法。

本书第七章介绍的中性水工况和络合物水工况，虽不是最新资料，但如此系统而全面地介绍这两种水工况，目前还不多见，这为我们进一步研究上述水化学工况提供了丰富的技术资料。

此外，作者对热力设备氧化保护膜的形成条件、有机物对炉水的影响及其处理方法、锅炉水的氢氧化锂处理工况、制定水汽质量标准的理论基础及实践依据、防止侵蚀性气体对汽轮机凝结水的污染等，都作了比较详尽的叙述。

本书的显著特点，就是紧密结合电厂的生产实践。丰富的现场经验，对我们理解所讨论问题的实质，解决生产上发生的各种具体问题是有利的。

以上就是译者向读者推荐本书的原因。

本书在翻译过程中，曾得到王振礼、陈松梅和袁果同志的帮助。他们在校阅有关章节时提出过不少宝贵意见，在此表示衷心感谢。

因译者水平有限，译文中错误欠妥之处在所难免，请读者不吝指教，译者将不胜感激！

译者

1981年于上海

前 言

(摘译)

热能动力工业目前正朝着优先采用容量为30、50和80万千瓦的超临界压力机组方向发展,并正在制造120万千瓦的机组。

配备汽包锅炉的亚临界压力机组所用的蒸汽压力为24.5/13.7兆帕^①,容量为16和20万千瓦。

但是,在任何蒸汽参数下,为了保证机组的可靠和经济运行,必须维持适宜于该热力设备所确定的锅内物理-化学过程的综合工况。

苏联的化学水处理工作者与热机工作者合作,在改善火力发电厂水化学工况方面做了大量工作。

对汽包锅炉,已制订了完善的分离装置、蒸汽清洗和炉水工况等方案。

对超临界压力机组,已对汽轮机凝结水的净化、给水的校正处理以及补给水的深度软化和化学除盐方法进行了详尽的研究,并建立了精确的水、汽质量监督方法。

在水化学工况、蒸汽净化,以及矿物质和有机物质在动力装置汽水管道中所引起的污染等的研究和改进方面,科研、调试部门和电厂的运行人员,作了大量综合性的工作。

① 根据国际单位制导出的压力单位为帕斯卡(Pascal),中文代号为“帕”,国际代号为“Pa”。它表示每平方米面积上所受力的牛顿数(即 N/m^2)。它与常用单位的换算系数为:1帕 = 1.02×10^{-5} 公斤/厘米²或1公斤/厘米² = 9.81×10^4 帕。——译者

所有这些，都极大地提高了热力设备的运行可靠性和经济性。

出版本书的意图，是想将目前苏联国内外已发表的和作者积累的有关水汽系统内物质的携带和沉积，及其防止方法等方面的文献资料，作尝试性的总结。

作者

目 录

译者的话

前 言

第一章 锅炉装置汽水系统内沉积物的形成	1
第一节 氧化保护膜在钢铁表面上的形成以及铁化合 物在锅炉水系统内的存在形式	1
第二节 汽包锅炉内沉积物的形成	4
第三节 超临界压力直流锅炉内沉积物的形成	17
第二章 结构材料腐蚀产物对给水的污染	32
第一节 氧和二氧化碳进入凝结水-给水系统的途径	32
第二节 防止侵蚀性气体对汽轮机凝结水的污染	33
第三节 给水除氧	36
第三章 给水的校正处理	44
第一节 pH值的调节	44
第二节 凝结水和给水的联氨处理	61
第四章 汽包锅炉的水化学工况	73
第一节 锅炉水的磷酸盐处理相对碱度的计算	73
第二节 磷酸盐铁垢的形成	82
第三节 水冷壁管的腐蚀损坏及其防止方法	85
第四节 锅炉水中杂质对饱和蒸汽的污染	94
第五节 锅炉的连续排污	101
第五章 汽轮机通流部分沉积物的形成	106
第六章 水、汽质量标准的制订	
化学监督组织	115

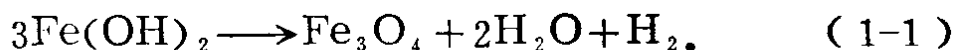
第七章 超临界压力锅炉的新颖水工况	128
第一节 中性水化学工况	128
第二节 络合物水工况	138
第三节 评价水化学工况合理性的基本原则	163
参考文献	171

第一章 锅炉装置汽水系统内 沉积物的形成

第一节 氧化保护膜在钢铁表面上的形成 以及铁化合物在锅炉水系统内的存在形式

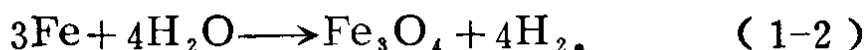
为了保证动力设备的正常运行，必须在钢铁表面上形成磁性氧化铁（ Fe_3O_4 ）的氧化保护膜。为此，维持保护膜的
形成和保存条件，具有头等重要的意义。

钢铁表面上的磁性氧化铁薄膜，可在氢氧化亚铁分解时
形成：



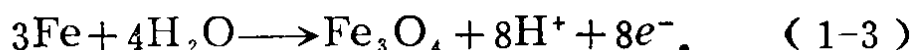
但是，当温度低于 200°C 时，此反应的速度很缓慢。

当用过热蒸汽对设备的内表面进行处理时，将会直接形
成磁性氧化铁的氧化膜：



此膜仅在温度约为 570°C ，且没有氧时 才能形成。当温
度高于 570°C 时（对珠光体钢），将形成氧化皮^[1]。

当用温度大于 250°C 的热水进行 钢的 氧化处理时，将不
同于用过热蒸汽的氧化处理，形成的是双重磁性氧化铁层。
按反应式



钢的晶体转变为 Fe_3O_4 ，而成为底层。

当阳极反应 $\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$ 进行时， Fe^{2+} 将通过微孔向

外扩散，并与溶液中的 OH^- 结合成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 。正如上面所提到的，在温度的作用下， $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 会分解而形成磁性氧化铁，它在磁性氧化铁层的底部结晶出来并形成大单晶体多孔层。

对压力 ≥ 11.7 兆帕（ ≥ 120 公斤/厘米²①）的高压汽包锅炉给水系统所作的研究表明，在除氧器至省煤器这一段给水中含有15~17% Fe_3O_4 ，70~80% Fe_2O_3 和5~17% $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ；在省煤器的出口已发现约50% Fe_3O_4 ，40% Fe_2O_3 和6% $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ；而在锅炉排污水中， Fe_3O_4 的含量却上升至88~90%， Fe_2O_3 下降至10%，而 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 降至1.5%。

所以，在除氧器至锅炉的这一段管系里，水中 Fe_3O_4 的含量逐步增加，而 Fe_2O_3 和 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的含量则逐步减少。此时，给水是采用水合联氨（ ≈ 30 微克/公斤 N_2H_4 ）和氨（ $\text{pH}=9.0\sim 9.2$ ）处理的，含氧量不超过5~10微克/公斤。在省煤器前的给水中主要含有三价铁的氧化物（ Fe_2O_3 ）这一事实，证明了水合联氨未能将 Fe_2O_3 完全还原成 Fe_3O_4 。

反应



在省煤器和锅炉中进行得较为剧烈。给水不采用联氨处理时，氧化铁在省煤器前多数是以氧化形态存在的。

当钢管表面沉积有氧化铁和氧化铜时，可看到垢下腐蚀的剧化^[2]。这种形式的腐蚀遍及热网管道、锅炉受热面以及给水管系。

垢下腐蚀的特点，就是它是依赖于固体去极化剂——三价铁和铜的氧化物而产生的。

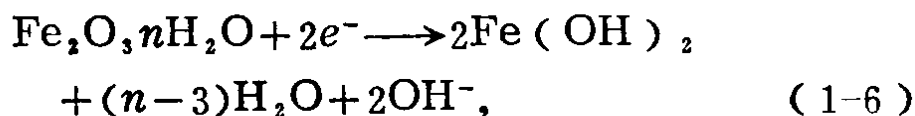
① 原文为公斤力/厘米²，下同。——译者

垢下腐蚀的发生过程，按下列反应进行：

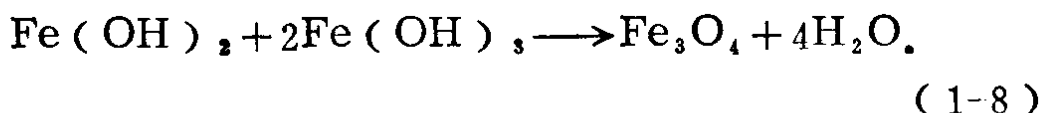
阳极过程



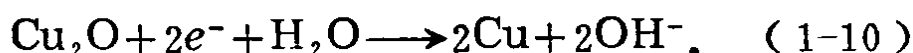
以三价铁的氧化物作为阴极区去极化的阴极过程



然后

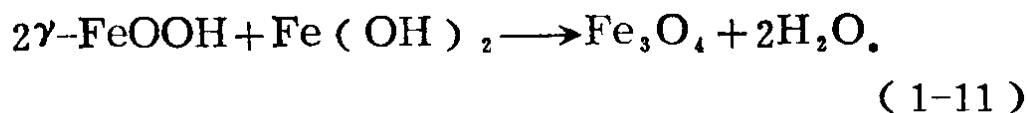


当沉积物中含有氧化铜时，阴极区的去极化过程按以下反应式进行：



当三价铁和铜的离子进入锅炉时，在蒸发管段上除了形成氧化铁和氧化铜的沉积物外，还会发生溃疡腐蚀，后者是属于氧去极化的电化学腐蚀。

通常的铁锈主要是由 γ -FeOOH组成的。这种化合物是介安的，并且当其部分地与氧化亚铁相互作用时，会形成磁性氧化铁：



当有 OH^- 和 Fe^{2+} 存在时，此反应能加速进行。

当温度提高后，氧化铁将发生热转换。在 100°C 时，其最稳定的形态为 α -FeOOH和 α - Fe_2O_3 ；而在 200°C 时， α - Fe_2O_3 是稳定的形态。

当磁性氧化铁(Fe_3O_4)缓慢氧化时，或者 γ -FeOOH脱

水时（温度为 $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ ），会形成 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。此时，随着结晶的变化，颗粒的尺寸增大了。常温时，氢氧化铁向形成胶体颗粒发展。

氢氧化铁 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 具有两个等电点的特点：在 $\text{pH}=6.7$ 时，颗粒带正电；而在 $\text{pH}=12$ 时，电荷的符号向相反的方向变化；超过水的上述 pH 值时，粒子将逐步转变为真溶液状态。

第二节 汽包锅炉内沉积物的形成

沉积物在自然循环锅炉蒸发管内壁上的形成过程是非常复杂的。

当溶解杂质在近壁层达到其溶解极限而结晶时，就形成了由铁的化合物、硅酸、硫酸钙等组成的致密水垢。疏松的沉积物是由炉水中的悬浮颗粒粘结而成的。

在蒸发管内壁上形成沉积物的强度与许多因素——水中杂质的浓度、热负荷值、近壁层与水流中心之间的传质强度、达到第一（ $q_{\text{临界}}$ ）和第二（ χ_{rp}^0 ）类型热交换转变等有关。

热负荷对沉积强度影响的原因是，随着热负荷的提高，蒸发管的壁温将升高，而管壁温度的升高，提高了颗粒在受热面上的粘结性能。

同样，沉积物的形成又会使管壁温度升高，这样就发生了恶性循环。

图1-1表示的是在不同压力下，洁净的管壁金属温度和热负荷之间的关系。

由图1-1可见，在压力为14.7兆帕的锅炉中，当热负荷

从 116×10^3 增加到 464×10^3 瓦/米²①时，干净管壁的温度将自 350°C 升高到 390°C 。

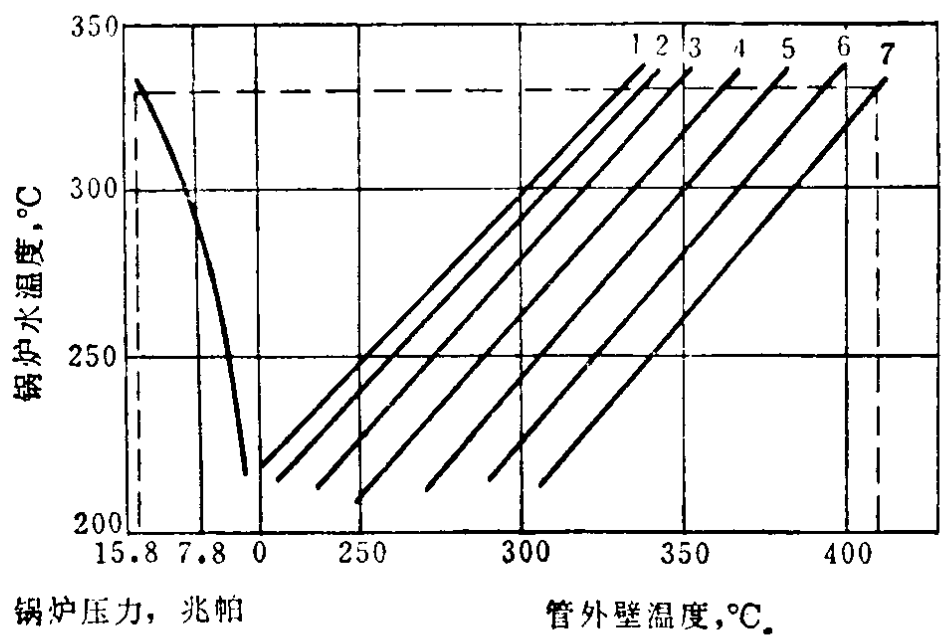


图 1-1 在两相流体中测定洁净蒸发管金属温度的线算图

管壁厚度为 5 毫米，热流密度，瓦/米²：1—0；2— 28×10^3 ；3— 116×10^3 ；4— 232×10^3 ；5— 348×10^3 ；6— 464×10^3 ；7— 580×10^3

当热负荷为 464×10^3 瓦/米²，管内壁积有 500克/米^2 沉积物时，金属温度还要再增加 80°C 。在此情况下，外壁温度将升高到 $390 + 80 = 470^\circ\text{C}$ ，这已超过了 20 号钢的极限允许温度^[3]。

即使当锅炉水中仅含有少量铁的化合物时（在热负荷很高的情况下），在几个月中所形成的沉积物，就足够引起蒸发管达到不允许的过热。可以看到，当热负荷超过 $(210 \sim 230) \times 10^3$ 瓦/米²时，蒸发管内沉积的铜化合物将明显地增加。

① 瓦/米²为热流密度的国际单位制表示法。——译者

金属铜的局部沉积以及蒸发管金属通常不会造成严重损坏，就可以使我们认为，此电化学过程的特征是阴极区的面积不太大，而阳极区的面积却要大得多。在阳极区进行着电子的释放反应 $\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$ ，而此时在阴极区则发生铜离子的放电 $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Cu}$ 。

铜沉积物的形成，看来是以下述方式进行的：此过程开始于铜在热负荷较高（大于 230×10^3 瓦/米²）的受热面上的电化学沉积，然后金属铜的海绵状多孔凸出物被炉水中粗分散悬浮状氧化铁和其它物质所“填充”。后者纯粹是由于机械性的滞留而沉积在这些凸出物的孔隙中，或者是由于饱含海绵状铜沉积物的炉水发生深度蒸发而沉积在这些凸出物孔隙中的。

沉积物中含铜量最多的是受水冲刷的上层部分。越接近管壁，沉积物中的氧化铁、氧化锌、硅酸和其它组成的含量越高。在紧贴管子金属的最致密层中，Cu仅含10~15%，次层含Cu47~49%，而最疏松和最薄的最上层则金属铜的含量可达80%。已经发现，在紧贴金属的薄层沉积物中，金属铜的含量同样可达90%。由此可假定，垢的形成是从金属铜的沉积开始的。

在全苏热工研究所（ВТИ）完成的研究工作的基础上，提出了测定铜垢形成速度的经验公式

$$v = KC_{\text{Cu}}^{\frac{1}{n}} q (q - q_0), \quad (1-12)$$

式中 v ——在单位面积单位时间内沉积的铜量，毫克/（厘米²·时）； C_{Cu} ——锅炉水中铜的总浓度，毫克/公斤； q ——热负荷，瓦/米²； q_0 ——在该条件下，低于此热负荷将不会发生铜的沉积，瓦/米²； K ——比例常数； n ——锅炉水中铜离子浓度和全铜的比值。

锅炉水采用磷酸盐工况时，推荐以下经验公式计算铜垢的形成速度：

$$v_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = 0.23 \times 10^{-10} (\text{Cu}) \frac{1}{5.1} q (q - q_0), \quad (1-13)$$

式中 $q_0 = 232000 \text{瓦/米}^2$ 。

应当指出，惯性力对颗粒向管壁运动起很大影响，而惯性力的运动方向决定于水流速度及其湍流程度。颗粒在管壁上的粘附程度和许多因素有关，其中也和传质的强弱程度、表面粗糙度、管壁温度、颗粒电荷和管壁电荷的相异程度等有关。

当水在蒸发管内沸腾和介质处于湍流运动时，就会发生传质过程，即发生水从流体中心向管壁和由管壁向流体中心的径向运动。压力、水的质量流速、含汽量以及其它一些参数，都会影响传质的强度。

由于溶剂液相的蒸发，在受热面的近壁层中发生了溶质的浓缩。当杂质的局部浓度超过了溶解极限，杂质就开始在受热面上沉淀。

为估价流体中心和近壁层之间的传质强度，必须了解杂质在流体中心和近壁层液相里的浓度。通常，对有效浓度等于溶解极限的边界截面，水中物质的溶解度取对应于近壁层有效温度之下的溶解度。在热负荷很高的情况下，近壁层的有效温度大致可视为饱和温度。

目前，质交换用流体中心和近壁层之间的循环倍率（ $K_{\text{循}}$ ），以及近壁层的蒸发度（ $K_{\text{蒸发}}$ ）来估价。

对于盐类开始沉积的边界截面，可按盐类在流体中心和近壁层的平衡来测定其循环倍率和蒸发度^[4]：

$$K_{\text{循}} = \left(1 - \frac{C_{\text{中心}}}{C_{\text{饱和}}} \right)^{-1}. \quad (1-14)$$

式中 $K_{\text{循}}$ ——循环倍率； $K_{\text{蒸发}}$ ——蒸发倍率； $K_{\text{蒸发}} = \frac{C_{\text{饱和}}}{C_{\text{中心}}}$ ；

$C_{\text{中心}} = C_{\text{给水}} / (1 - x)$ ——流体中心的杂质浓度； $C_{\text{饱和}}$ ——相

应温度下的杂质饱和浓度。

当水在管内沸腾，以及传质过程遭到破坏时，水中杂质将浓缩到危险的浓度，从而导致管内壁腐蚀过程的加速，因而沉积物急剧增长，使受热面的正常工作遭到破坏。因此，强化质交换以防止水中杂质在近壁层处达到危险浓度，对于保证蒸发面的正常工作具有重要意义。

必须指出，进入近壁层的液体在同一流速下，当汽化增加时，循环倍率将下降，而蒸发倍率则上升。

在文献[5]中研究了当蒸发管内积有氧化铁沉积物时的质交换（图1-2和1-3），并以所得结果和管内无沉积物时的数据作了对比^[4]。

由图1-2和1-3可见，随着锅炉水压力的提高和质量流速的降低，在积有氧化铁沉积物蒸发管内的传质条件恶化了：液体蒸发度升高，而循环倍率随着质量蒸汽含量 α 的增长而降低。

可见，锅炉水流速的降低将导致液体在管道径向湍流脉动强度的减弱，以及抵达受热面的液体减少。随着压力的提高，蒸汽泡的尺寸将减小，从而降低了它们上浮的能力，因而恶化了质交换。同样还可能会降低液体的表面张力，并相应降低了保证液体在沉积物孔隙中循环的毛细管压头。因此，通过沉积物的循环液体流量减少了^[5]。

研究表明，当有氧化铁沉积物时，在靠近管壁的剧烈沸腾区内，液体的蒸发度可达8~9（见图1-2），可是当管内无沉积物时，蒸发度为2~3^[4]。

因此，为了防止流体中心和近壁层之间质交换的恶化（这会加剧蒸发面上沉积物的形成），必须维持能加快质交换的水流速度，并及时地用化学清洗方法将沉积物从蒸发面上清除掉。

在由边界层热-电动势形成的电场作用下，带正电荷的

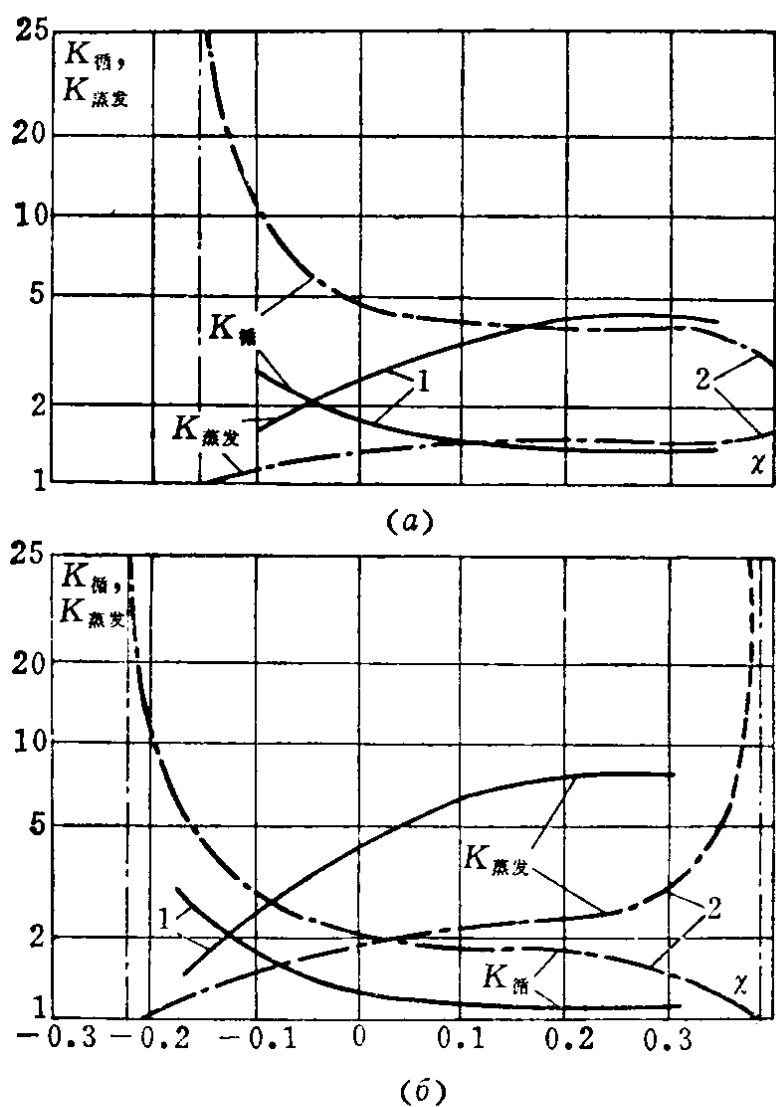


图 1-2 含汽量不同的情况下，压力对蒸发管内的循环倍率和蒸发度的影响

(a) $p = 9.8$ 兆帕； $q = 0.58 \times 10^6$ 瓦/米²； $\rho W = 1000$ 公斤/(米²·秒)；

(b) $p = 13.7$ 兆帕； $q = 0.58 \times 10^6$ 瓦/米²； $\rho W = 1000$ 公斤/(米²·秒)

1—积有氧化铁沉积物的管内壁；2—洁净表面

腐蚀产物颗粒将沉积在蒸发面上^[6]。A 颗粒流[克/(米²·时)]可按下式求得

$$A = HUC, \quad (1-15)$$

式中 H ——电场强度，伏/米； U ——颗粒的电泳迁移率，米²/(伏·时)； C ——悬浮状腐蚀产物含量，克/米³。