

低温多效蒸馏海水淡化装置化学清洗模型的建立及应用

文/王 丰 庞明金 王秋田 赵兴君
国能河北沧东发电有限责任公司

摘要：以国内某滨海电厂2.5万t/d低温多效蒸馏海水淡化装置蒸发器换热管外壁结垢问题为例，通过分析垢的形成原因及成分，遴选出对蒸发器本体腐蚀性小、成本低和效率高的氨基磺酸作为化学清洗剂。建立了低温多效蒸馏海水淡化装置分步化学清洗模型并加以应用，取得了良好的效果。

关键词：低温多效蒸馏海水淡化；蒸发器；结垢；化学清洗模型；氨基磺酸

低温多效蒸馏（LT-MED）海水淡化技术是指在真空状态下，海水的蒸发温度低于70℃的淡化技术，其特征是将一系列的水平管喷淋降膜蒸发器串联起来，用一定量的蒸汽输入，通过多次的蒸发和冷凝，后面一效的蒸发温度均低于前面一效，从而得到多倍于蒸汽量的蒸馏水的海水淡化过程。与多级闪急蒸馏海水淡化技术相比，操作温度较低，在一定程度上减缓了结垢倾向，但是结垢在所难免。由于污垢的导热系数非常小，严重影响了低温多效蒸馏海水淡化装置蒸发器换热管的换热效率以及换热性能，使造水比大幅度降低。值得注意的是，结垢同时会引发垢下腐蚀，造成换热管腐蚀损坏，海水进入淡水侧，严重影响制水品质。

低温多效蒸馏海水淡化装置蒸发器换热管结垢原因分析

1. 设备简介

国内某滨海电厂2.5万t/d 4号低温多效蒸馏海水淡化设备，使用汽轮机的二、四段抽汽作为动力汽源，通过蒸汽喷射压缩机（TVC）在第七效蒸发器抽汽，降低蒸发器压力，使得海水在低温下沸腾。装置主要包括蒸发器本体、物料海水系统、冷却海

水系统、浓盐水系统、蒸馏水系统、凝结水系统、加药系统以及抽真空系统。其中蒸发器本体是整个低温多效蒸馏海水淡化装置的核心部分，海水经过冷却海水系统喷入蒸发器本体，整套装置在 $\leq 68^\circ\text{C}$ 低温下运行，出水含盐量 $\leq 5\text{ mg/L}$ （电导 $\leq 10\text{ }\mu\text{S/cm}$ ），蒸发器共分为10个效体，前7效内每效含换热管束28 274根，其中上层1~12排为钛管，13排至以上为铝黄铜管；后7效每效含换热管束12 123根，其中上层1~9排为钛管，10排至以上为铝黄铜管；管束与管板间为胀接，管板材质为316L不锈钢，04海水淡化蒸发器换热管的设备参数见表1，蒸发器主要设备部件材料见表2。

2. 蒸发器换热管结垢情况调查

虽然该海水淡化装置的运行温度不大于 68°C ，且设计和运行上都采取了相应的防垢措施（物料海水加注阻垢剂），但蒸发器换热管结垢问题仍不可避免。结垢使装置的热效率降低，其造水比由额定13.0降至11.3。2020年3月该海水淡化装置停运检修期间，对第1~10效蒸发器底部换热管的结垢情况进行了检查，发现换热管的结垢情况如图1a所示。对垢层进行取样，垢层的宏观照片如图1b所示。

表1 某电厂04海水淡化蒸发器换热管设备参数

效号	换热管规格/mm	换热管长度/mm	换热管数量/支	换热面积/m ²	管板数量/规格	支撑板数量/规格
1	Φ25.4	6 070	2 × 14 137	13 536	2/2 500 × 6 470 × 20 2/2400 × 6470 × 20	6/2 400 × 6 373 × 10
2	Φ25.4	6 070	2 × 14 137	13 536	4/2 400 × 6 470 × 20	6/2 400 × 6 373 × 10
3	Φ25.4	6 070	2 × 14 137	13 536	4/2 400 × 6 470 × 20	6/2 400 × 6 373 × 10
4	Φ25.4	6 070	2 × 14 137	13 536	4/2 400 × 6 470 × 20	6/2 400 × 6 373 × 10
5	Φ25.4	6 070	2 × 14 137	13 536	4/2 400 × 6 470 × 20	6/2 400 × 6 373 × 10
6	Φ25.4	6 070	2 × 14 137	13 536	4/2 400 × 6 470 × 20	6/2 400 × 6 373 × 10
7	Φ25.4	6 070	2 × 14 137	13 536	4/2 400 × 6 470 × 20	6/2 400 × 6 373 × 10
8	Φ25.4	4 070	12 123	3 869	4/1 330 × 5 380 × 20	4/1 330 × 5 284 × 10
9	Φ25.4	4 070	12 123	3 869	4/1 330 × 5 380 × 20	4/1 330 × 5 284 × 10
10	Φ25.4	4 070	12 123	3 869	4/1 330 × 5 380 × 20	4/1 330 × 5 284 × 10

表2 某电厂04海水淡化蒸发器主要设备部件材料

名称	材料
壳体	022Cr17Ni12Mo2
外加强筋与支座	碳钢
换热管	HA177-2□□7效上12排为TA2，后3效上3□□TA2□
管板与管支承板	022Cr17Ni12Mo2
内结构件	022Cr17Ni12Mo2
丝网除雾器	06Cr17Ni12Mo2
海水喷头	PP



(a) 蒸发器内部换热管结垢情况



(b) 垢片宏观图

图1 某电厂04海水淡化蒸发器换热管结垢情况

根据蒸发器底部换热管检查结果，第1效蒸发器的结垢情况最为严重，换热管之间间隙已被块状垢充满，垢样平均厚度为6.7 mm；随着效数的增加，进汽温度的降低，结垢逐渐减轻，第2~5效的部分换热管间已存在可使水流连续通过的间隙，垢样平均厚度为5.3 mm；第6、7效的换热管外壁结垢较为轻微，目测仅部分换热管表面存在不足1/3表面积的结垢，且垢片厚度较前5效有较大幅度的降低；第8~10效，换热管外壁结垢较为轻微，仅极少区域发生微量结垢。

3. 蒸发器换热管结垢原因分析

通过对该海水淡化装置蒸发器底部的换热管外壁垢样的全分析可知，蒸发器第1~10效底部换热管外壁垢层取样的主要成分均为CaCO₃和MgCO₃，这两种物质的含量约占各效蒸发器底部换热管外壁垢层的82%，并含有少量的硫酸钙、二氧化硅、氧化铝以及氧化亚铁。从垢的溶解情况看，硅酸盐主要以分散的沙粒形式存在，具体成分见表3。

表3 某电厂04海水淡化蒸发器底部换热管垢样全分析

XRF检测项目	代表离子名称	离子含量 (%)	备注
CaO	Ca ²⁺	73.10	检测方法为XRF, 保护气体为CO ₂ , 检测不能显示CO ₃ ²⁻ 含量
MgO	Mg ²⁺	9.23	
SiO ₂	Si ⁴⁺	6.83	
SO ₃	SO ₄ ²⁻	2.61	
Al ₂ O ₃	Al ³⁺	2.41	
Fe ₂ O ₃	Fe ³⁺	1.62	
Cl	Cl ⁻	1.52	
Na ₂ O	Na ⁺	1.50	
SrO	Sr ²⁺	1.18	

对于碳酸钙垢,当温度约为60℃时,海水中的碳酸氢盐开始发生热衰变,并随温度升高衰变加剧。该套海水淡化加热蒸汽进效温度控制在68℃。在此温度下,碳酸氢根分解产生CO₂、碳酸根和水,CO₂通过蒸发器抽真空装置排走,而碳酸根和钙离子结合产生CaCO₃,由于CaCO₃在水中的溶解性极差,在换热管表面会发生沉淀并结垢。

蒸发器换热管束表面结垢后,水垢的导热系数远远小于金属铜的导热系数,不仅造成换热率下降,还会使盐水流动速度下降,使盐水温度上升,越在管束中部此情况越显著,使盐水温度超过70℃,CaCO₃结垢倾向越大。这种情况长期存在下,结垢情况就会从管束中部向四周传递,从一效向末效传递,最终使海水淡化装置造水比大幅下降。

低温多效蒸馏海水淡化装置化学清洗模型的建立

目前国内万吨级低温多效蒸馏海水淡化装置的数量较少,该类型海水淡化装置运行期间会发生结垢,影响装置安全性及经济性。化学清洗是解决换热管结垢问题较为有效的方法,然而由于装置的结构特殊性,清洗过程中面临涉酸材质多、结垢成分复杂、换热管壁薄和清洗难度大等难题,当前国内尚无海水淡化装置化学清洗的成熟经验。为了突破低温多效蒸馏海水淡化装置蒸发器换热管化学清洗的技术瓶颈,该厂参照DL/T 523—2017《化学清洗缓蚀剂应用性能评价指标及试验方法》、DL/T 957—2017《火力发电厂凝汽器化学清洗及成膜导则》等电力行业标准,在静态和动态试验基础上建立了一种低温多效蒸馏海水淡化装置的化学清洗模型。

1. 化学清洗介质的选择

根据蒸发器换热管外壁的垢样分析,该装置内部构成主要为CaCO₃。考虑到海水淡化蒸发器铝黄铜换热管管壁较薄(仅为0.7 mm),并且换热管外壁的结垢不均匀,因此选择既对金属腐蚀性小,又有较好的清洗效果的氨基磺酸作为化学清洗剂。相较于无机酸分子,氨基磺酸中含有氨基,对金属腐蚀性要比无机酸弱得多,若在清洗剂配方中再加入缓蚀剂,其对金属的腐蚀性可再次降低。作为一种不吸潮、不易燃烧和爆炸的固体强酸,运输与储存都十分安全与方便。基本反应方程式为



2. 化学清洗模型的设计建立

由于04海水淡化装置蒸发器1效与剩余2~10效结垢量不同,因此将整个酸洗分为两步,如图2所示。

(1) 1效蒸发器换热管的酸洗

采用移动式酸洗液注射装置作为清洗动力泵冷态循环清洗。酸洗前封堵1/2效浓盐水U形管的2效入口侧法兰。在物料水至1效流量计出水侧法兰接注酸泵;在1/2效浓盐水U形管底部接排酸管道至曝气池。控制注酸泵流量在250~300 m³/h,酸洗液在注酸泵的驱动下对蒸发器换热管外壁保持带压喷淋,循环往复地在物料水系统内不停流动。

(2) 2~10效蒸发器换热管的酸洗

采用海水淡化装置盐水排放系统内的盐水泵作为清洗动力泵冷态循环清洗。酸洗前封堵物料水至冷凝水冷却器管路、1/2效浓盐水U形管的2效入口侧法兰以及物料水至1效流量计来水侧法兰。在4/5效浓盐水U形管底部接注酸泵;在2/3效浓盐水U形管底部接排酸管道至曝气池。具体原理是:采用注酸泵将清洗溶液注入化学清洗回路,利用海水淡化装置现有管道,使用系统内自带的盐水泵驱动清洗溶液循环,对2~10效蒸发器换热管外壁循环往复地淋洗,其路径为:注酸泵→4/5效底部浓盐水U形管→04蒸发器10效盐水泵入口管→04蒸发器盐水泵→04蒸发器盐水泵至物料海水旁路管→04蒸发器9效回热加热器→04蒸发器9、10效→04蒸发器7、8效→04蒸发器7效回热加热器→04蒸发器4~6效→04蒸发器4效回热加热器→04蒸发器一级喷射冷

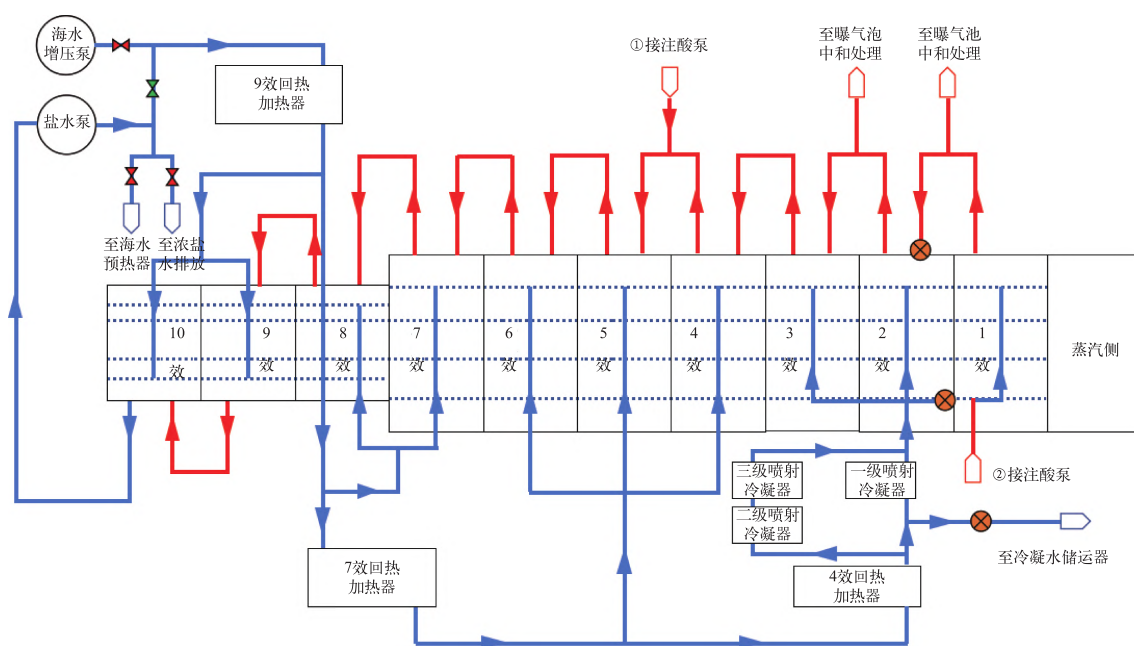


图2 某电厂04海水淡化装置蒸发器化学清洗模型

凝器→04蒸发器二级喷射冷凝器→04蒸发器三级喷射冷凝器→04蒸发器2、3效→各效底部浓盐水U型管→04蒸发器10效盐水泵入口管。

3. 清洗过程中的化学监督

在注酸过程中需要定时采样（1 h）测定氨基磺清洗液的pH值，根据清洗液的pH值调整氨基磺

酸加入量，整个化学清洗过程使清洗液的pH值控制在0.9~1.1之间，氨基磺酸浓度控制在2%~3%之间，防止金属过洗。同时保证缓蚀剂浓度控制在0.3~0.35%之间，洗液温度控制在38~42℃之间，具体监督项目和要求见表4。

表4 化学清洗过程中化学监督项目和要求

清洗步骤	监督项目	控制要求	分析频率
水冲洗	外观	澄清无杂质	冲洗结束时
化学清洗	1、酸浓度 2、缓蚀剂浓度 3、清洗液温度 4、清洗液pH值 5、Ca ²⁺ 浓度 6、Cu ²⁺ 浓度	1、酸浓度≤3%，根据pH值及时调整 2、缓蚀剂浓度=0.3%~0.35% 3、清洗液温度=38~42℃ 4、pH值0.9~1.1 3、Ca ²⁺ 浓度≥15 000 mg/L，如Ca ²⁺ 浓度超过此值，则需重新更换清洗液 4、Cu ²⁺ 浓度≥100 mg/L，清洗之初2 h内由于垢内Cu盐的溶解造成Cu ²⁺ 浓度升高属正常现象，如Cu ²⁺ 浓度超过此值，且呈持续攀升状态，则需检查是否存在部分或整体过洗问题	1 h
化学清洗后水冲洗	外观、pH值	澄清无杂质、pH≥4.0	冲洗结束时
水冲洗后中和	pH值	pH值6~9	每1 h

低温多效蒸馏海水淡化装置化学清洗模型的应用

某电厂根据低温多效蒸馏海水淡化装置化学清洗模型，采用氨基磺酸作为清洗剂，添加清洗助剂及缓蚀剂对04海水淡化装置1效蒸发器单独清洗、2~10效蒸发器同时清洗。清洗过程中严格清洗液

液位，并对化学清洗期间各项数据进行定期化学监督，最终确定清洗终点。

1. 清洗工艺参数

清洗剂：氨基磺酸浓度为2%；缓蚀剂浓度为0.3%~0.35%；消泡剂（除沫）40 kg；异VC钠（除Fe³⁺）200 kg；磷酸氢二钠100 kg（1效钝化）200 kg。

2. 蒸发器的清洗

(1) 蒸发器化学清洗系统的搭建以及前期准备
按照化学清洗模型安装好临时系统，并具备以下条件：

1) 清洗操作前，将蒸发器停运至冷态循环状态，检查各效海水喷淋情况，对配水喷嘴堵塞、歪斜、损坏和脱落情况进行处理，确保海水喷淋均匀。

2) 检查各效换热管束无渗漏，如有渗漏，必须进行封堵处理。

3) 淡水保证足量供应，供应量 ≥ 100 t/h（取02海水淡化冷凝水作为清洗淡水水源）；蒸汽保证足量供应，供应量每小时大于5 t，压力大于0.4 MPa（取2、4抽蒸汽疏水作为蒸汽源）。

4) 海水提升泵、海水增压泵和盐水泵具备投运条件。

5) 化学清洗前，对系统涉及的压力、流量测点等进行隔离。

6) 化学清洗前，与清洗范围相连接的设备及管道在清洗时关闭阀门，使之与清洗系统相隔离。

7) 排放管路通畅，废水池清空备用，保证废水池能够容纳清洗液并可以及时中和、排放。

(2) 淋水检查

在蒸发器盐水侧换热管上部淋水，观察对应的正下方是否有水流出，用以判断上部是否结垢阻断水流。

(3) 系统冲洗

补水至浓盐水侧临时液位计液位至距离最高控制液位0.3 m，打开排放门，冲洗过程中维持浓盐水侧液位。在排放口取样，直至冲洗水澄清无杂质。

(4) 悬挂试片

于蒸发器1、4、7、10效上部换热管处悬挂钛管、铝黄铜管以及SS316L试片，化学清洗后对各个试片进行失重法称重，评估化学清洗对海水淡化蒸发器内部各部分构件的腐蚀程度。

(5) 系统循环模拟试验

按照设计的化学清洗模型建立系统，维持循环0.5 h，观察蒸发器盐水侧是否有渗漏。

(6) 系统升温

系统循环模拟试验结束后，建立升温循环回路，控制循环流量250~300 t/h，系统开始升

温，升温至 (40 ± 2) ℃，调小蒸汽用量，准备预缓蚀。

(7) 预缓蚀

向清洗箱中加入缓蚀剂及消泡剂，通过清洗泵加入系统，维持系统循环0.5~1 h，进行预缓蚀。

(8) 加酸清洗

1) 根据海水淡化蒸发器化学清洗模型回路，分别采用移动式清洗液注射装置以及海水淡化装置盐水排放系统内的盐水泵作为清洗动力泵，冷态循环清洗蒸发器的1效以及2~10效。

2) 维持回路系统的喷淋循环，缓慢向系统内加入氨基磺酸，并加入异VC钠，用以还原酸洗中产生的 Fe^{3+} ，以防止铜腐蚀。

3) 清洗过程中，每1 h取样，对系统清洗液的酸浓度、pH值、 Ca^{2+} 及 Cu^{2+} 含量进行分析测试，根据实际情况补加清洗介质，维持酸浓度2%；当 Ca^{2+} 浓度大于15 000 mg/L时排放废液，重新进酸清洗。

4) 当 Ca^{2+} 浓度小于15 000 mg/L且维持平衡2 h以上时，即可结束清洗。

(9) 系统冲洗及钝化

补水至浓盐水侧临时液位计液位至距离最高控制液位0.3 m左右，打开排放门，冲洗过程中维持浓盐水侧液位。向蒸发器内泵入磷酸氢二钠溶液对1效蒸发器进行钝化；使用盐水泵作为动力泵喷淋物料海水，对2~10效进行金属构件自然钝化，直至冲洗水澄清无杂质且pH值 ≥ 4.0 方可结束冲洗。

(10) 蒸发器换热管的封堵及清理

冷态运行期间检查换热管渗漏情况，评估渗漏数量，对已发生垢下腐蚀的换热管进行封堵，保证淡水电导值合格；另外对蒸发器盐水侧底部污垢络合物进行人工清理。

(11) 废液中和

向曝气池内投加NaOH，对清洗废液进行中和处理，pH值中和至6~9后进行无害化处理。

3. 化学清洗效果检查

化学清洗后换热管垢量进行目测直观对比，换热管表面洁净，钝化层致密，除垢彻底，金属表面无残留。淋水试验点正下方有水流出，表明上部垢层已清洗干净，如图3所示。该电厂04海水淡化装置的有效水容积是150 m³，根据酸洗前后酸洗液中成垢离子含量变化，计算得出清洗下来的总垢量约为10.8 t。



图3 某电厂04海水淡化装置蒸发器化学清洗效果直观检查

失重法测定1效、4效、7效、10效内腐蚀指示片和试验管段的平均腐蚀速度和总腐蚀量，见表5。全部试片、试管的金属平均腐蚀速率均小于1 g/(m²·h)、总腐蚀量均小于10 g/m²，所有缓蚀数据均优于电力行业相关标准。04海水淡化装置化学清洗后，效间温差和1效盐水及进汽温差均在设计范围内。额定工况下，造水比由11.3恢复至设计值13.0，如图4所示，装置制水效率大幅提高。

表5 腐蚀试片与管段试验结果

效内位置	试验材料	腐蚀速度/[g/(m ² ·h)]	行业标准	总腐蚀量/(g/m ²)	行业标准
1效	钛管	0.0 079	1	0.08	10
	铜管	0.58	1	3.72	10
	316L试片	0.74	1	5.28	10
2效	钛管	0	1	0	10
	铜管	0.38	1	3.91	10
	316L试片	0.146	1	2.89	10
7效	钛管	0	1	0	10
	铜管	0.44	1	4.05	10
	316L试片	0.151	1	2.92	10
10效	钛管	0	1	0	10
	铜管	0.52	1	4.16	10
	316L试片	0.163	1	2.96	10

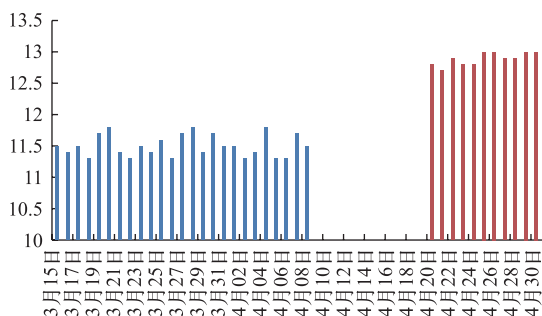


图4 某电厂04海水淡化装置化学清洗前后造水比对比

构特点、工艺流程以及垢的化学特性，建立起蒸发器分步淋洗的化学清洗模型并加以应用，取得了良好的效果，为低温多效蒸馏海水淡化装置蒸发器换热管外壁结垢问题提供了一种有效的解决方案。EA

参考文献

- [1] 火力发电厂海水淡化工程设计规范[S]. GB/T 50619-2010.
- [2] 张瑞祥, 刘慧娟, 滕维忠. 低温多效海水淡化设备的化学清洗[J]. 广州化工, 2011, 39(2): 103-105.
- [3] 中华人民共和国国家发展与改革委员会. 化学清洗缓蚀剂应用性能评价指标及试验方法: DL/T523—2017[S]. 北京: 中国电力出版社, 2017.

结束语

低温多效蒸馏海水淡化蒸发器换热管外壁结垢问题，会使产水的能耗和成本增加，严重时会影响装置的正常运转，因此需要对换热管结垢问题进行积极的预防和清除。本文以国内某电厂海水淡化蒸发器换热管结垢问题为例，结合LT-MED设备的结