

电厂水汽系统硅含量超标原因分析及化验精度提升策略

陈小青

国能锦界能源有限责任公司 陕西 榆林 719319

摘要: 硅 (SiO_2) 是火力发电厂水汽系统中一种关键的痕量杂质。其含量超标会严重威胁机组的安全、经济、稳定运行, 尤其在高参数、大容量机组中, 危害更为显著。本文系统性地阐述了硅在水汽系统中的存在形态、危害机理, 并深入剖析了导致硅含量超标的多重原因, 涵盖热力设备本体问题(如凝汽器泄漏、锅炉排污不足、补给水处理缺陷)、化学监督与控制策略不当以及化验检测环节的误差来源。在此基础上, 重点聚焦于化验精度这一常被忽视但至关重要的环节, 从采样、保存、预处理到分析方法选择与仪器维护, 构建了一套完整的精度提升策略体系。研究旨在为电厂化学专业人员提供一套理论清晰、操作性强的技术指南, 以实现水汽系统硅含量的精准监控与有效控制, 保障机组长周期安全高效运行。

关键词: 电厂水汽系统; 二氧化硅; 硅含量超标; 原因分析; 化验精度

引言

我国能源结构转型与“双碳”目标推进下, 火力发电运行效率与可靠性要求更高。现代大型超临界、超超临界机组采用高参数运行, 水汽品质成为影响机组安全性的核心因素, 二氧化硅 (SiO_2) 是化学监督重点。硅在自然界广泛存在, 随水源进入电厂水处理系统后, 可溶性硅酸盐会转化为活性硅, 最终以胶体硅或溶解硅形式存在于水汽循环中。高温高压下, 硅溶解度下降, 易在高温受热面析出, 形成硅酸盐垢, 阻碍传热, 导致管壁超温爆管, 降低机组效率, 增加检修成本。然而, 实际运行中, 在线硅表读数与实验室手工分析结果常不一致, 或硅含量持续偏高却无明显设备异常, 易导致故障诊断错误, 延误处理。除设备问题外, 化验环节的系统误差和随机误差是数据失真、误判断的关键。因此, 全面准确分析硅含量超标原因, 提升化验精度, 对保障机组安全意义重大。

1 硅在水汽系统中的危害机理

1.1 在锅炉受热面上的沉积

在锅炉炉水中, 硅主要以硅酸 (H_4SiO_4) 或硅酸根离子 (SiO_3^{2-} , HSiO_3^-) 的形式存在。随着炉水在蒸发受热面不断浓缩, 以及温度和压力的升高, 硅的溶解度遵循一个复杂的规律: 在中低压锅炉中, 硅的溶解度随压力升高而增大; 但在高压及以上参数的锅炉中, 情况发生逆转, 硅的溶解度随蒸汽压力的升高而显著降低。这意味着在超临界、超超临界锅炉的高热负荷区域, 硅极易达到饱和状态并析出。析出的硅并非单独存在, 它会与炉水中的钠、铁、铜等金属离子结合, 形成复杂的硅酸盐复合垢, 如 $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ 等。这类垢层硬度

高、附着力强, 一旦形成便极难通过常规化学清洗去除。更为致命的是, 其导热系数仅为钢材的几分之一甚至百分之一, 会严重阻碍热量向工质传递, 造成金属管壁温度异常升高, 强度随之下降, 最终可能引发蠕胀、鼓包乃至灾难性的爆管事故。此外, 垢层下方形成的局部浓缩环境还会诱发垢下腐蚀, 进一步削弱管材的承载能力, 形成恶性循环。

1.2 在汽轮机中的沉积

携带了硅的饱和蒸汽进入过热器后, 由于温度进一步升高, 硅的挥发性增强, 会以气态形式(如 $\text{Si}(\text{OH})_4$) 随蒸汽进入汽轮机。当蒸汽在汽轮机内逐级膨胀做功、压力和温度逐渐降低时, 硅的溶解度也随之下降。当其分压超过该工况下的饱和蒸汽压时, 便会从蒸汽中析出, 沉积在汽轮机的高压缸、中压缸各级叶片和隔板上^[1]。这种沉积带来的后果是多方面的: 首先, 它直接减小了蒸汽的通流面积, 导致主蒸汽流量减少, 机组出力随之下降; 其次, 沉积物改变了叶片原有的精密型线, 破坏了其空气动力学特性, 使汽轮机效率大幅降低, 相关研究表明, 积盐可导致效率损失1%至3%, 对于一台百万千瓦机组而言, 年经济损失可达数百万元; 再次, 若沉积不均匀, 会破坏转子的动平衡, 引发机组振动, 对轴承和轴系构成安全威胁; 最后, 清除这些坚硬的硅酸盐沉积物需要耗费大量的人力、物力和停机时间, 显著增加了检修成本与难度。因此, 严格控制水汽系统各环节的硅含量, 是从源头上防止上述一系列连锁危害发生的根本途径。

2 电厂水汽系统硅含量超标原因分析

硅含量超标是一个系统性问题, 其根源可能来自水汽循环的任何一个环节。我们可以将其归结为三大类:

热力设备本体问题、化学监督与控制策略问题以及化验检测问题。

2.1 热力设备本体问题

这是最直接、最常见的原因。(1) 凝汽器泄漏：凝汽器是整个水汽循环的“门户”，一旦发生泄漏，冷却水（尤其是地表水或地下水）中的大量胶体硅和悬浮硅会直接进入凝结水系统。这是导致全厂水汽系统硅含量突然、大幅升高的首要原因。冷却水中的硅含量远高于除盐标准，即使微小的泄漏量也足以造成严重后果。(2) 锅炉连续排污不足或失效：锅炉排污是控制炉水杂质浓度的关键手段。如果连排开度设置过小、阀门堵塞或控制系统失灵，会导致炉水中硅等杂质过度浓缩，不仅增加了硅向蒸汽中携带的风险，还可能因炉水品质恶化而引发其他问题（如汽水共腾）。(3) 补给水处理系统缺陷：一是预处理失效：多介质过滤器、活性炭过滤器等未能有效去除原水中的悬浮物和胶体，加重了后续除盐设备的负担。二是反渗透（RO）系统性能下降：RO膜污染、结垢或破损会导致其对硅（尤其是胶体硅）的截留率大幅下降。RO通常是去除硅的第一道高效屏障。三是离子交换系统问题：阴床树脂老化、再生不彻底、偏流或漏硅，是导致精处理出水硅含量超标的主要原因。特别是混床，在运行末期或再生不良时，极易出现“漏硅”现象。(4) 疏水系统污染：启停机或备用期间，不合格的疏水（如含有较高硅的加热器疏水）若未经过充分回收处理就并入主系统，也会引入硅杂质。(5) 系统内部腐蚀产物：虽然铁、铜的腐蚀产物是主要关注点，但在某些特定材质或水质条件下，也可能有微量硅的溶出，但这通常不是主要原因。

2.2 化学监督与控制策略问题

即使设备完好，不当的化学管理同样会导致问题。(1) 加药控制不当：在采用磷酸盐处理（PT）或协调磷酸盐处理（CPT）的锅炉中，炉水pH值和磷酸根浓度的控制至关重要。pH值过高会增加硅的溶解度，促进其向蒸汽中携带；pH值过低则可能导致酸性腐蚀。控制策略失当会使硅处于一个易于携带的状态^[2]。(2) 全挥发性处理（AVT）或氧处理（OT）工况偏离：对于直流炉或部分亚临界锅炉，采用AVT(R)/AVT(O)或OT工况时，对给水水质要求极为苛刻。任何导致给水pH偏低或含氧量异常的因素，都可能间接影响系统对硅的容纳能力或监测准确性。(3) 取样点代表性不足：取样点位置设计不合理，未能真实反映被测介质的品质。例如，取样管路过长、存在死角，或未安装有效的减温减压装置，导致样品在到达分析仪表前已发生变化。

2.3 化验检测环节的问题（核心焦点）

这是本文论述的重点。很多时候，“超标”并非真实存在，而是化验误差造成的假象。化验过程中的每一个步骤都可能引入误差。

2.3.1 采样环节

(1) 容器污染：用于盛装样品的玻璃瓶或塑料瓶未经严格硅-free处理。普通玻璃的主要成分就是二氧化硅，会持续向样品中溶出硅，导致结果严重偏高。这是最常见的误差来源。(2) 采样方法不规范：未对取样口进行充分冲洗，或采样流速、时间不符合要求，导致样品不具代表性。

2.3.2 样品保存与运输

(1) 保存时间过长：活性硅在水溶液中不稳定，会逐渐聚合成胶体硅。随着时间推移，用常规方法（如钼蓝法）测得的“活性硅”含量会逐渐降低，而总硅含量不变。若未及时分析，结果将偏低。(2) 温度影响：高温会加速硅的聚合反应。

2.3.3 样品预处理

(1) 消解不完全：对于测定“总硅”，必须将胶体硅和不溶性硅通过强碱熔融或高压釜消解等手段转化为可测定的活性硅。若消解条件（温度、时间、试剂）控制不当，会导致结果偏低。(2) 空白值过高：实验用水（超纯水）本身含有微量硅，或所用化学试剂（如钼酸铵、草酸、还原剂）纯度不够，都会抬高空白值，直接影响低浓度样品的测定准确性。

2.3.4 分析方法与仪器

(1) 方法选择：常用的硅钼蓝光度法对活性硅灵敏度高，但对胶体硅无响应。若水样中胶体硅比例高，仅测活性硅会严重低估总硅含量。而电厂水汽标准通常指的是“总硅”或“可溶性二氧化硅”，这需要明确界定。(2) 仪器校准与维护：在线硅表和实验室分光光度计需要定期使用标准溶液进行校准。光源老化、比色皿污染、光路偏移等问题都会导致读数漂移。(3) 操作人员误差：手工分析过程中，加药顺序、反应时间、显色温度等操作细节的微小差异，都可能对最终吸光度产生影响。

3 化验精度提升策略体系构建

针对上述化验环节的诸多痛点，必须建立一套覆盖全流程的、系统性的精度提升策略。

3.1 采样与保存环节的标准化

提升精度的第一步始于采样。必须强制使用经过特殊处理的“无硅”专用容器，最佳实践是采用预先用稀氢氟酸浸泡并用超纯水反复冲洗至中性的聚四氟乙烯（PTFE）或高密度聚乙烯（HDPE）瓶，从源头上杜绝容

器溶出带来的污染,并严禁使用任何形式的普通玻璃器皿。同时,必须制定并严格执行详细的采样标准操作规程(SOP),明确规定采样前需用待测水样对取样口及管路进行充分冲洗,确保流速稳定后再正式采集,以保证样品的代表性^[3]。对于活性硅的测定,应确立“即时分析”的原则,样品采集后应尽快完成分析,最好在两小时内;若条件受限,必须将样品冷藏保存,并详细记录保存时间,以便在数据评估时考虑硅聚合带来的潜在影响。

3.2 样品预处理与试剂控制

可靠的分析结果离不开高质量的实验耗材。化验室必须配备能稳定产出电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ (25°C)的超纯水系统,并每日检测其硅含量,确保其低于 $1 \mu\text{g/L}$,每次实验前都必须测定当日所用超纯水的空白值。所有分析试剂均应选用优级纯(GR)或更高纯度级别,并在使用前进行空白试验,必要时可对关键试剂进行提纯处理。对于总硅的测定,必须建立并遵循严格的消解标准化流程,推荐采用经过验证的过硫酸铵氧化法或熔融法,并通过定期的加标回收实验来监控和验证整个消解过程的效率,确保回收率稳定在可接受的范围内,从而保证将所有形态的硅都转化为可测形式。

3.3 分析方法优化与仪器管理

清晰界定分析目标是方法选择的基础。化学监督人员必须深刻理解“活性硅”、“可溶性二氧化硅”和“总硅”之间的区别,并根据具体的监督需求选择匹配的分析方法。对于给水、凝结水等清洁水样,活性硅基本等同于总硅;但对于可能存在外部污染的水样,则必须测定总硅才能反映真实情况。在线仪表与手工分析之间应建立常态化的比对与校准机制,例如每周至少一次用经过验证的手工分析法对在线硅表进行校核^[4]。在线硅表本身也需严格按照厂家规范进行维护,包括定期更换试剂、清洗测量池,并使用国家认证的标准溶液进行零点和量程的校准。在实验室内部,必须实施全面的质量控制(QC)措施,这包括在每个分析批次中都包含试剂空白和平行空白以监控背景干扰,对每个样品进行双样或多份平行测定以评估精密度,定期进行加标回收实验以验证准确度,并使用有证标准物质(CRM)对整个分析

体系和人员技能进行周期性核查。

3.4 人员培训与能力建设

所有标准化的流程和先进的设备,最终都需要由人来执行。因此,持续的人员培训与能力建设是整个策略体系得以落地的根本保障。必须加强对化验人员的专业理论培训,使其不仅知其然,更要知其所以然,深刻理解硅分析的基本原理、各个环节潜在的误差来源及其控制逻辑。同时,应通过定期组织技能比武、盲样考核等实践活动,不断提升人员的操作规范性和对异常数据的判读与处理能力,将“精准化验”的理念内化为每一位化学监督人员的职业习惯。

4 结语

电厂水汽系统硅含量超标涉及设备、管理与化验多方面。本文明确了硅的危害,梳理了超标原因,尤其指出化验检测精度是化学监督的基石,采样、分析等环节的误差都可能引发误判与不当处理。为此,本文构建了全流程化验精度提升策略体系,以标准化、规范化和质量控制为核心,通过使用无硅专用容器、保障试剂质量、强化仪器校准、实施严格QC措施及人员培训等,消除化验误差,获取真实数据。未来,化学监督人员应树立“数据即生命线”理念,将提升化验精度与设备维护并重,精准掌控水汽品质,为高参数、大容量机组安全、经济、长周期运行提供有力保障。

参考文献

- [1]董志刚,等.超临界机组水汽系统硅酸盐沉积特性及控制[J].热力发电,2020,49(05):112-117.
- [2]王若彤.压水堆一回路中硅酸盐沉积行为的热力学研究[D].华北电力大学,2022.DOI:10.27139/d.cnki.ghbdu.2022.000783.
- [3]孙跃禹,金昌盛,郑淇元.水汽品质监督在线检测管理系统在亚临界机组中的应用[C]//中国电力技术市场协会.2025年(第九届)发电行业水处理技术研讨会论文集.黑龙江华电齐齐哈尔热电有限公司,;2025:195-198.
- [4]文慧峰,张兆,韩涛,等.水汽系统积盐问题分析及处理[J].热力发电,2024,53(03):161-166.