

尿素漏入引起机组水汽品质劣化的事故分析及处理


徐兴宪

(张家港沙洲电力有限公司, 江苏 张家港 215600)

摘要: 燃煤电厂实施液氨改尿素工程后, 若尿素漏入机组水汽系统会产生水汽品质劣化现象。以一起因尿素漏入水汽系统导致1 000 MW机组非计划停运的事故为例, 从事故现象、处理过程、排查分析过程、制定防范措施、诊断手段等方面展开论述。给水氢电导率异常升高是主要事故现象; 通过分析给水氢电导率、铵离子与除盐水及凝结水TOC_i含量关联变化的规律, 找出事故原因是尿素漏入水汽系统; 通过系统排查, 找出源头是尿素站废水污染了发电厂原水。同时提出了预防尿素漏入的措施以及诊断尿素漏入的手段。

关键词: 尿素制氨; 水汽品质; 氢电导率; 事故分析

DOI: 10.19585/j.zjdl.202310014

开放科学(资源服务)标识码(OSID): 

Analysis and treatment of water-steam quality deterioration of generating units caused by urea leakage

XU Xingxian

(Zhangjiagang Shazhou Electric Power Company, Zhangjiagang, Jiangsu 215600, China)

Abstract: After the implementation of the liquid ammonia to urea conversion project in a coal-fired power plant, urea leakage into the steam-water system of unit may lead to deteriorated steam-water quality. With an unscheduled shutdown of a 1,000 MW unit due to urea leakage into water-steam system as an example, the accident phenomenon, treatment process, investigation and analysis process, formulation of precautionary measures, and diagnostic means are discussed. Abnormal increase of feedwater hydrogen conductivity is the main accident phenomenon. Through analysis the laws of correlation between feedwater hydrogen conductivity, ammonium ions and TOC_i contents of demineralized water and condensate, it is determined that the accident is caused by leakage of urea into the water-steam system. The systematic investigation shows that the accident results fundamentally from the contamination of raw water in the power plant by wastewater from the urea station. Meanwhile, measures to prevent urea leakage into the water-steam system and means to diagnose urea leakage into the system are proposed.

Keywords: ammonia production from urea; water-steam quality; hydrogen conductivity; accident analysis

0 引言

近年来, 为满足大气污染物排放标准, 燃煤电厂均配置烟气脱硝设施, 常用的脱硝还原剂为液氨, 需同步建设液氨罐区。据统计, 大型燃煤电厂所需液氨储量均超过重大危险源临界量。自2019年后, 鉴于日趋严格的安全环保形势, 燃煤电厂逐步推进液氨改尿素工程, 生产流程中普遍新增了尿素这种化学物质。因在以往火电厂内尿素是不常见物质, 《火力发电机组及蒸汽动力设备水汽质量》(GB/T 12145—2016)和《火力发电厂水汽化学监督导则》(DL/T 561—2013)这两个最基础的发电厂化学标准均未将其列为水汽质量监测项目, 发电厂常规配置的在线或离线分析仪表不能直观地监测到其存在及含量; 而常规设计的

发电厂补给水处理及除盐工艺, 如传统的澄清+过滤+离子交换、超滤+反渗透+混床、预处理+反渗透+EDI等制水工艺, 对溶解性有机物的去除能力有限, 均不能有效去除水中的尿素杂质。若尿素漏入发电机组水汽系统, 会产生原因不明的机组水汽品质劣化现象, 因其化学特性区别于水系统常见的腐殖酸类有机物, 事故的分析及处理过程均具有一定的迷惑性, 诊断时间较长。

本文以一起因尿素漏入水汽系统导致机组非计划停运的事故为例, 按事故发生现象、处理过程、排查分析过程、后续制定的防范措施、诊断手段等顺序逐一展开论述。

1 系统概况

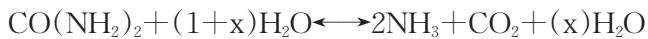
某大型发电厂有两台1 000 MW超超临界燃煤

发电机组，均于2012年投产。锅炉采用超超临界压力参数直流塔式锅炉，汽轮机采用超超临界压力一次中间再热凝汽式汽轮机。锅炉出口主蒸汽压力为28.25 MPa，主蒸汽温度为603℃。

锅炉补给水采用城市中水，处理工艺采用“混凝澄清+超滤+阳床+除碳器+阴床+混床”系统；机组设凝结水精处理装置，采用高速混床；锅炉给水采用AVT(O)(氧化性全挥发处理)，水汽化学加药处理包括凝结水、给水的加氨系统。

2021年，该发电厂实施了脱硝还原剂液氨改尿素工程，SCR(脱硝装置)用氨改造为尿素水解制氨供气。厂内新增尿素站，分为三大区域，即尿素溶液制备区、溶液储罐区和水解制氨区。

水解制氨区设有水解制氨反应器(水解器)，采用尿素普通水解制氨工艺。储罐中的尿素溶液由输送泵压入水解器中，在合适的温度与压力下，尿素溶液分解成包含 NH_3 、 CO_2 和 H_2O (水蒸气)的制氨产品气，从水解器上部输出，通过产品气管路输送到锅炉SCR区。尿素水解制氨化学方程式为：



该反应可逆，产品气需保持在一定的温度之上，因此管道延程设蒸汽伴热。

水解器是个密闭容器，内部设蒸汽盘管提供热量。水解器、储罐、溶解罐等均设蒸汽加热盘管，产生的疏水汇集到疏水箱。尿素溶液中少量的缩二脲等杂质不能随产品气排出，因此水解器需要定期排污，废液主要成份为尿素、缩二脲等。尿素溶解罐、储罐偶尔会因检修排液，废液汇集到废水池。为防止冷却发生凝结，由尿素站至SCR区的产品气管路沿途采用蒸汽管道伴热。同时，为防止停炉后产品气管道内余气发生凝固，分段设有蒸汽吹扫回路。与水解器相连的外部管路系统见图1。

2 事故现象及处理

事故当日21时，1号、2号机组锅炉给水CC(在线氢电导率)显示越限，达0.15、0.16 $\mu\text{s}/\text{cm}$ ，超过超超临界压力锅炉对应的合格值(0.10 $\mu\text{s}/\text{cm}$)，除氧器入口和凝结水CC无明显异常。

次日9时，启动应急程序，开展水质劣化原因排查及处理。11时，机组水汽品质劣化加剧，1号、2号锅炉给水CC分别达0.35、0.29 $\mu\text{s}/\text{cm}$ ，1

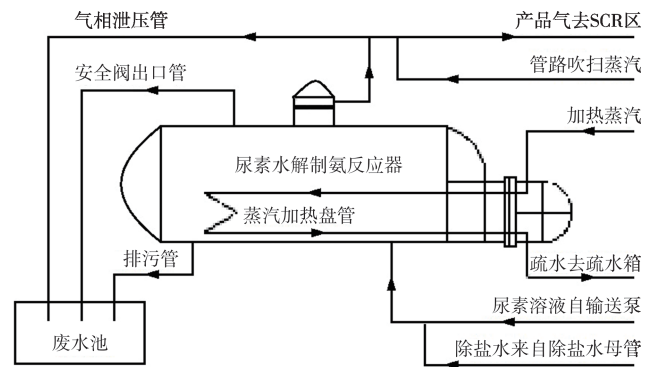


图1 尿素水解器外部管路系统

Fig.1 External piping system of the urea hydrolyzer

号、2号机组凝结水精处理高速混床逐渐失效并退出运行。安排凝结水精处理系统不间断再生，并进行1号、2号机组水质置换，紧急征调临近发电厂除盐水向1号、2号机组补水。

第三日，因凝结水精处理系统失效，1号、2号机组水汽品质严重劣化，1号、2号锅炉给水CC分别达0.83、0.54 $\mu\text{s}/\text{cm}$ ，严重超过GB/T 12145—2016及DL/T 561—2013规定的锅炉给水水质异常时的三级处理值，锅炉处于快速腐蚀、结垢、积盐等危害性运行工况中，为尽快解除设备损害，决定紧急停炉。1号机组于当日5时停运，维持2号机组低负荷运行，保障附近用户供热，并集中进行2号机组凝结水精处理再生，恢复精处理除盐能力后，2号机组水汽品质逐步改善。

3 污染物确定

3.1 水汽品质分析

事故发生后，首先确认在线仪表测量准确，然后对水汽系统取样进行专项分析。结果显示：1号、2号机组锅炉给水、蒸汽氨氮含量超过15 mg/L，超标15倍以上(正常值为1 mg/L以下)，说明水样中含游离氨 NH_3 或铵离子 NH_4^+ ；除盐水、凝补水、凝结水TOCi(总有机碳离子)超标，其中除盐水TOCi含量超过5 mg/L，超标25倍以上(正常值为200 $\mu\text{g}/\text{L}$ 以下)，说明除盐水被有机物污染。

一般情况下，常见有机物杂质跟随除盐水进入热力系统后，会分解为有机酸和 CO_2 ，导致锅炉给水pH值降低、显中性或酸性。本次事故过程中，锅炉给水pH值一直保持在9以上，可以判定污染物不是水源中常见腐殖酸类有机物。再结合

水汽系统中含有高倍铵离子，由此可判断为受含氮的碱性有机物污染。厂区内含氮的系统包括液氨系统、加氨系统以及尿素制氨系统，其中只有尿素属于有机物，因此初步判定尿素是本次水汽质量劣化事故的污染物。

3.2 源头排查

先后通过排查尿素制氨产品气管路蒸汽吹扫系统、排查尿素站疏水回用系统、排查尿素站废水系统等来查找尿素漏入源头。

3.2.1 蒸汽吹扫系统

为防止产品气管路内发生逆向反应、造成结晶堵塞，在管路投运前后均需进行蒸汽吹扫，吹扫汽源取自1号机组辅助蒸汽。因产品气管路的蒸汽吹扫回路未安装逆止阀，存在当产品气压力高时逆向进入辅助蒸汽系统造成污染的可能。

调阅历史曲线，尿素制氨系统自试运以来，辅助蒸汽压力均高于产品气压力，产品气难以返流进入辅助蒸汽系统。排查中解开1号机组辅助蒸汽管道法兰，未发现产品气漏入痕迹。因此排除产品气管路蒸汽吹扫系统的疑点。

3.2.2 疏水系统

尿素站设疏水箱收集加热蒸汽产生的疏水，作为尿素溶解罐溶解用水，也作为尿素溶液输送管道、尿素站废水管道的冲洗水源。

为节约用水，尿素站疏水系统另设回收管路，将多余疏水供给除盐制水系统作为除盐制水水源之一，因此存在尿素溶液从疏水回用管路进入除盐制水系统的可能。系统管路连接见图2。

在疏水系统排查时，曾发现疏水泵出口管道内存水电导率达 $130\ \mu\text{s}/\text{cm}$ ，取样分析证实疏水管

道被尿素溶液污染。经排查，原因是疏水泵出口供冲洗水管支路的逆止阀内漏，造成尿素溶液反向进入疏水泵出口管道。进一步排查，在疏水回用管路末端上方开口取样，分析结果显示该部位疏水中不含尿素。

综上所述，尿素仅污染了疏水泵出口管道，并未到达集水箱，排除该疑点。

3.2.3 废水系统

尿素站产生的废水主要为水解器的排污废液，其中含有大量的尿素溶液。废水系统设置有废水池及废水泵，废水泵将废水输送至脱硫系统回用。通过排查发现：

1) 尿素站调试期间，废水泵曾因故障长期停运，为避免废水池满水溢流至水解区地面，曾使用潜水泵将废水抽排至水解区地面雨水口。

2) 尿素溶液储罐排污阀曾发生内漏故障，导致尿素站废水池满水，溢流至水解区地面雨水管道。

3) 因受环保管控，厂区雨水泵房设置了雨水回收系统，回收的雨水输送至原水(中水)处理系统，作为除盐水制水水源。

4) 尿素站废水跟随雨水进入除盐水制水系统后，因除盐工艺对溶解的尿素去除能力差，导致制成的除盐水中混有尿素。

5) 尿素易溶于水，水解反应温度为 $130\sim 160\ ^\circ\text{C}$ ，低温下基本不水解，溶解后对水的电导率和pH值影响很小，进入除盐水和凝结水时，在线电导率仪表显示数据无明显变化，运行人员难以觉察。

6) 因凝结水精处理装置不能有效去除尿素，尿素将跟随凝结水进入除氧器，在除氧器压力和温度环境下被加热分解，产生 NH_3 和 CO_2 。之后随着水温的增加，尿素逐渐分解，表现出给水及蒸汽CC急剧上升、铵离子含量高、pH值高。蒸汽经过汽轮机做功后回到凝汽器，经抽真空处理后大部分 NH_3 和 CO_2 被去除，因此对凝结水CC影响不大。

7) 1号、2号机组水汽质量劣化期间，相关水质指标变化情况符合以上规律，因此确定尿素为本次事件的污染源。

4 预防措施

预防尿素漏入水汽系统的重点是加强尿素站

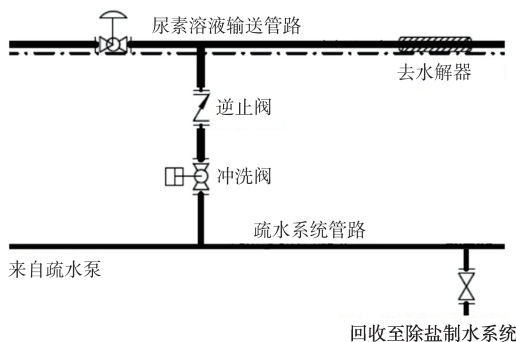


图2 疏水系统与尿素溶液管路连接

Fig.2 Connection of hydrophobic system and urea solution pipeline

管控，对尿素站的用水、用汽、疏水、废水等管路进行安全设计及改造，可采取以下相关措施。

1) 全面排查尿素站与除盐水系统相连接的管路，除疏水罐补水可连接除盐水管外，尿素站其余各设备用水均应由尿素站疏水供给。尤其是水解器清洗用水原设计为连接除盐水管，应改造为由疏水供给，防止水解器带压运行时，逆向污染低压运行的除盐水母管。

2) 与尿素制氨产品气连接的蒸汽吹扫管道应加装逆止阀，产品气管道运行时，蒸汽吹扫阀应为关闭状态。

3) 因疏水系统为各部位尿素溶液管路提供冲洗用水，存在尿素反向进入疏水管路的可能，所以不宜将疏水回收至除盐制水系统，否则应开展回收水尿素含量检测。

4) 尿素站各区域应设计围堰，防止尿素站溶液制备区、储罐区、水解区在生产过程中产生的含尿素工艺水、冲洗水等各类废水通过地面漫入雨水管道。

5) 尿素站各区域均应设计地面防渗漏措施，防止透过地面渗入雨水系统。按目前尿素站通行设计，因尿素对土壤友好，溶液制备区及储罐区地面不做防渗层；但从防止尿素漏入水汽系统考虑，应做地面防渗设计。

6) 在尿素普遍作为烟气脱硝还原剂的背景下，发电厂制水系统应优先选择具有去除尿素功能的除盐工艺。因反渗透膜能在一定范围内过滤去除水源中溶解的低分子有机物，因此锅炉补给水处理系统应增加反渗透预脱盐装置。

观测某含反渗透预脱盐装置的除盐水系统，处理含尿素中水，制水过程中各节点水样 TOCi 含量数据见表 1^[13]。从表 1 可以看出，反渗透预脱盐装置对尿素具有较好的去除能力，阴床及混床对尿素具有一定的去除能力，但均不具备完全去除能力。

7) 定期化验雨水泵房出口氨氮含量，若超标应及时干预。

8) 严格控制除盐水的 TOCi，必要时检测除盐水中尿素含量。

5 快速诊断手段

尿素进入发电厂生产流程后，客观上存在尿素漏入的可能。已发生的多起尿素漏入导致水汽

表 1 除盐水制水过程各节点 TOCi 对比

Table 1 Comparison of TOCi at each node during demineralized water production

采样地点	TOCi 质量浓度 /($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	采样地点	TOCi 质量浓度 /($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
中水	3 650	阳床出水	1 556
清水池	3 450	阴床出水	930
超滤出水	3 400	混床出水	728
反渗透出水	1 610	除盐水箱	730

注：中水、清水池、超滤出水检测项目为 TOCi (总有机碳)。

品质劣化事件案例，诊断过程均较长，因此建议在发电厂运行规程中增加尿素漏入水汽系统快速诊断措施。

1) 日常运行中应重视凝结水 TOCi 值的监测，当发生超标情况时，应检验水样中是否含有尿素。

2) 给水、蒸汽 CC 值与凝结水 TOCi 值同时出现超标，若此时给水 pH 值仍能保持在高值 (大于 9)，可基本判定为尿素漏入。以上可作为尿素漏入的特征性规律，所依据的指标是发电厂水汽系统常态监测项目。

3) 给水、蒸汽 CC 值出现超标，若凝结水系统未见异常，此时可能是辅助蒸汽系统发生了尿素漏入，应检验给水、蒸汽中氨氮含量。

4) 发生尿素漏入情况时，应重点从尿素站废水系统查找漏入源头。

6 结语

尿素漏入发电机组水汽系统，会带来原因不明的水汽品质劣化现象，严重时会导致机组非停事故。事故的主要现象是锅炉给水和蒸汽 CC 超标，准确把握给水、蒸汽 CC 值与凝结水 TOCi 值以及给水 pH 值的关联变化关系，可快速诊断尿素漏入事故。查找漏入源头时应主要从尿素站废水系统入手。

参考文献

- [1] 国家能源局. 国能发安全 21 号文. 电力行业危险化学品安全风险集中治理实施方案[Z]. 2022.
- [2] 易文彬. 燃煤电厂尿素制氨技术研究[J]. 能源与节能, 2020(7): 53-55.
YI Wenbin. Study on ammonia production technology from urea in coal-fired power plant[J]. Energy and Energy Conservation, 2020(7): 53-55.

- [3] 国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.火力发电机组及蒸汽动力设备水汽质量:GB/T 12145—2016[S].北京:中国标准出版社,2016.
- [4] 国家能源局.火力发电厂水汽化学监督导则:DL/T 561—2013[S].北京:中国电力出版社,2014.
- [5] 熊远南.尿素漏入对机组水汽品质的影响及关键诊断技术[J].工业水处理,2022,42(5):184-190.
XIONG Yuannan. Effects of urea leakage into boiler thermodynamic system on steam-water quality and key techniques on diagnose its existence in coal power units[J]. Industrial Water Treatment, 2022, 42(5): 184-190.
- [6] 李春芬,郑镇.锅炉除盐系统中的有机物污染及处理方法[J].中国给水排水,2009,25(4):74-76.
LI Chunfen, ZHENG Zhen. Organic pollution in boiler desalination water system and its treatment method [J]. China Water & Wastewater, 2009, 25(4): 74-76.
- [7] 张燕,侯亚琴,刘国强,等.火电机组水汽系统总有机碳(TOC)检测与规律研究[J].华东电力,2014,42(4):757-760.
ZHANG Yan, HOU Yaqin, LIU Guoqiang, et al. Detection and law of TOC in water and steam system in power plants [J]. East China Electric Power, 2014, 42 (4) : 757-760.
- [8] 刘玮,齐全友,胡兴,等.16台超超临界机组在线化学仪表运行现状调查和分析[J].中国电机工程学报,2021,41(3):1026-1035.
LIU Wei, QI Quanyou, HU Xing, et al. Investigation and research on the operation status of on line chemical instruments for 16 ultra supercritical units[J]. Proceedings of the CSEE, 2021, 41(3): 1026-1035.
- [9] 王娜娜,王锋涛,常亮,等.锅炉补给水中典型有机物分解规律及其对低压缸叶片腐蚀特性研究[J].中国腐蚀与防护学报,2017,37(6):597-604.
WANG Nana, WANG Fengtao, CHANG Liang, et al. Decomposition of typical organic substance in water supply of boiler and corrosivity of its decomposition products [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2017, 37(6): 597-604.
- [10] 李海洋,王仁雷,祁东东,等.供热工况下超临界机组水汽氢电导率异常研究分析[J].工业水处理,2020,40(4):113-116.
LI Haiyang, WANG Renlei, QI Dongdong, et al. Study and analysis of supercritical unit's abnormal hydrogen conductivity of water and vapor under heat addition[J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(4): 113-116.
- [11] 徐洪.给水TOC对蒸汽氢电导率的影响[J].中国电机工程学报,2017,37(增刊1):129-136.
XU Hong. Influence of feedwater TOC on steam cation conductivity[J]. Proceedings of the CSEE, 2017, 37(S1): 129-136.
- [12] 张龙明,侯海军,刘玮,等.某供热机组水汽氢电导率异常波动及超标原因分析[J].工业水处理,2021,41(4):134-138.
ZHANG Longming, HOU Haijun, LIU Wei, et al. Analysis on abnormal fluctuation and over-standard of cation conductivity of water vapor in a heat-supply unit[J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(4): 134-138.
- [13] 张文耀,田文涛,冶卿,等.总有机碳测定在火电厂水汽品质异常分析中的应用[J].中国电力,2020,53(5):150-154.
ZHANG Wenyao, TIAN Wentao, ZHI Qing, et al. Application of total organic carbon measurements for abnormal WaterSteam quality analysis in thermal power plants [J]. Electric Power, 2020, 53(5): 150-154.
- [14] 吕洪坤,杨卫娟,周俊虎,等.尿素溶液高温热分解特性的实验研究[J].中国电机工程学报,2010,30(17):35-40.
LÜ Hongkun, YANG Weijuan, ZHOU Junhu, et al. Investigation on thermal decomposition characteristics of urea solution under high temperature [J]. Proceedings of the CSEE, 2010, 30(17): 35-40.
- [15] 陈欢林,戴兴国,吴礼光.反渗透、纳滤膜技术脱除小分子有机物的研究进展[J].膜科学与技术,2009,29(3):1-10.
CHEN Huanlin, DAI Xingguo, WU Liguang. Advances on removal of low-molecular-weight organics by reverse osmosis and nanofiltration [J]. Membrane Science and Technology, 2009, 29(3): 1-10.
- [16] 杜艳超.火力发电机组水汽氢电导率异常原因分析及处理[J].电力科技与环保,2020,36(3):24-26.
DU Yanchao. Cause analysis and treatment of abnormal cation conductivity of water-vapor in thermal power generators[J]. Electric Power Technology and Environmental Protection, 2020, 36(3): 24-26.
- [17] 潘珺,李杨,刘玮,等.总有机碳-离子色谱联用检测方法在发电厂有机物污染查定中的应用[J].湖北电力,2022,46(1):31-36.
PAN Jun, LI Yang, LIU Wei, et al. Application of total organic carbon-ion chromatography in the determination of organic pollution in power plants [J]. Hubei Electric Power, 2022, 46(1): 31-36.
- [18] 毛进,李亚娟,刘亚鹏,等.MBR工艺中膜系统污染与堵塞的研究[J].中国电力,2016,49(1):44-48.
MAO Jin, LI Yajuan, LIU Yapeng, et al. The study of membrane fouling in MBR [J]. Electric Power, 2016, 49 (1): 44-48.

收稿日期: 2022-10-12; 修回日期: 2022-11-10

作者简介:

徐兴究(1975),男,工程硕士,高级工程师,从事发电厂基建、生技等管理工作。

(本文编辑:徐 吟)