

陰極防蝕並用電解鐵離子之冷凝器防蝕技術

廖財昌* 論述

一、前言

台電公司各大型核能、火力電廠均設置於全省沿海，以便取用大量海水將作完功的蒸汽進行冷卻，在海水流進流出間，許多與之相接觸的有關設備極易遭致腐蝕。由於腐蝕的成因實千變萬化，因此如何加以探討並尋求適當對策係本公司之重要課題。

在這些相關設備中，作為熱交換用的冷凝器係防蝕之重點對象。由於冷凝器系統包含細管、管板、水箱，常由不同材質組成，且大型機組每只冷凝器細管數目極為龐大，若因腐蝕破管，使海水洩漏至純水系統，將使其他機件壽命受到影響，且直接引發之停機或降載也會形成經濟上之重大損失。

一般來說，台電各發電機組所使用之冷凝管，大部份皆為鉛黃銅管，此等銅管熱傳導性佳，在未嚴重污染的海域中使用實績尚稱良好。但由於運轉條件或環境之改變，或其他諸種原因，仍然會發生腐蝕。本文中將就筆者數月前赴日研習，與各防蝕專業公司及電力公司討論與研習如何防止此類設備腐蝕新技術之心得稍作敘述，請讀者先進不吝指正。

二、冷凝管破管原因及目前對策

2-1 冷凝器及水箱之腐蝕事故及其對策

根據日本統計最近某年度在火力電廠中事故之種類得知，冷凝器所引起的問題僅次於鍋爐而居第2位，第3位則為鍋爐給水泵。台電公司各電廠亦有類似情形，且冷凝器管之破管率雖未經正式統計，但可斷言較日本高出甚多，影響電廠之運轉效率至巨。圖1係日本代表性之電廠由

*台灣電力公司電力綜合研究所

1956年至1980會計年度中 Al-brass 冷凝銅管所處運轉條件及其破管率變化之推移，經針對各種腐蝕原因之調查研究及施行對策後，據云近年來冷凝管腐蝕破管事故已甚少發生，頗值參考學習。圖2係本統計中腐蝕管之腐蝕原因分類及其破管數量。

冷凝器及水箱之腐蝕不僅只產生於冷凝管，通常可歸類如下：

(1) 鋼製或碳鋼製水箱壁之腐蝕漏水

通常水箱壁均施以 Coating 或橡膠表襯，但若具有缺陷則常與管板及冷凝管之銅合金形成大陰極面、小陽極面之伽凡尼腐蝕，台電公司核能電廠之全鈦冷凝器即曾發生此種腐蝕現象。其對策係加強表襯或施行陰極防蝕，唯若於鈦冷凝器則需注重防蝕電位之管理。

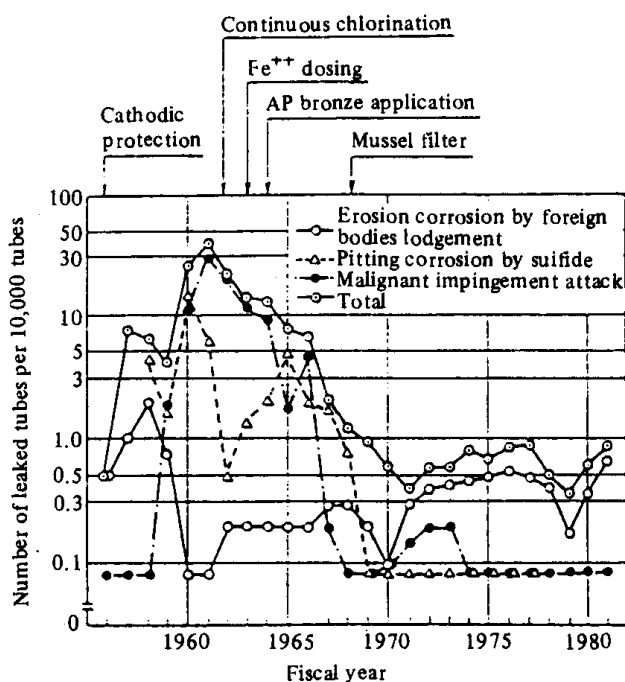


圖1 日本調查111只使用海水之銅合金冷凝管破管率變化之推移⁽¹⁾

陰極防蝕並用電解鐵離子之冷凝器防蝕技術

圖 2 日本主要之電力三社由1956~1981年冷凝管破管數統計(採樣111只冷凝器)⁽¹⁾

Cooling water		Clean sea water		Polluted sea water		
		Non Fe ²⁺ injection	Fe ²⁺ injection			
Tube alloy		Al-Brass		Al-Brass	AP Bronze	
Total tube number (N) x Operational duration in years(Y), N x Y in tube-years		7,294,582 (~26 years)	10,967,241 (~17 years)	2,059,404 (~21 years)	2,796,167 (~17 years)	
Total number of leaked tubes	Erosion-corrosion	inlet attack	0	1	0	37 ⁽¹⁾
		by foreign body lodgement	524	351	2	0
		by vibrating foreign bodies	0	0	0	0
		by sand	0	0	0	0
		by excessive passing balls	0	0	5	25
		malignant impingement attack (by Mn rich film formation)	2,435	17	5	0
	Polluted sea water	pitting by sulfide	0	0	838	0
	Stress corrosion cracking		38	1	225	0
	Fatigue cracking by vibration		0	1	0	0
	Ammonia attack		29	12	50	1
	Mishandling		2	3	0	10
	Unconfirmed		96	111	0	12
	Total		3,124	497	1,125	85
Failure rate (Number of leaked tubes per 10 ⁴ tubes per year)		4.82	0.45	5.46	0.30	

(1) Excessive sponge ball cleaning.

(2)管板之腐蝕

通常發生於鈦製冷凝管、海軍黃銅管板所產生之伽凡尼腐蝕，或管與管板接合時殘留應力所形成之腐蝕，其對策亦使用陰極防蝕，或對管板面施以 Coating 即可加以防止。

(3)冷凝管腐蝕破管

腐蝕之發生可區分為蒸汽側及海水側。前者通常以氨蝕為主，後者則如圖 2 所示，原因極為複雜，而海水側之腐蝕通常佔90%以上，故如何針對各種原因，施以適當對策，即可說是防止冷凝器腐蝕事故的方向。其對策如下：

(a)入口端之 Inlet Attack

此類由於入口端剪斷應力所導致之沖蝕經證明使用陰極防蝕可完全加以防止，日本各電廠均

極早即實施陰極防蝕，故 Al-brass 管由於 Inlet Attack 所致之腐蝕極為少見。

(b)管內部之 Deposit Attack

日本俗稱為管內部之潰蝕，在冷凝管腐蝕中佔有極大比例，其原因通常係有異物流入管內，引起管路閉塞而致振動，流速增高後使銅合金表面所形成的防蝕皮膜損傷，或因閉塞而致流速低下，產生異物堆積或海生物附著之濃淡電池腐蝕作用，故而產生腐蝕破管。

其對策通常使用加氧或防污塗料以防止海生物之發生。或產生海生物後利用 Filter 裝置防止其流入冷凝管，若產生閉塞時則運用逆洗方式或 Brush 清除，至於添加鐵離子對此類腐蝕則並無絕對效果。

(c)由於富錳海水中所引起之管內部潰蝕

若電廠運轉時海水係加氯處理，且海水中含大量錳之污染海水，因 MnO_2 之還原成 Mn^{2+} ，此時加氯海水的強烈氧化作用形成 MnO_2 之膠質物，使冷凝管表面形成富錳之 Scale。目前尚待研究，但一般均推斷此富錳之 Scale 會促進腐蝕電池之陰極反應，致進展而形成劇烈腐蝕。此類腐蝕型態可說佔 Al-brass 冷凝管腐蝕之絕大部份，而其對策即添加 $FeSO_4$ 產生之 Fe^{2+} 離子，具有幾達 100% 之防蝕效果。目前本公司各電廠亦利用此種方式以保護冷凝管內部，日本則自 1965 年左右採用，目前除東京灣附近之電廠外，其他電廠尚有採用。唯近年來 $FeSO_4$ 之供應已漸被陰極防蝕並用鐵離子裝置所取代。根據日本之研究， $FeSO_4$ 之添加，在無污染之海水中以少量連續注入之效果較佳，通常在通水初期短期間內以 0.03 ppm 之注入量為適當，待表面形成初期皮膜後再以 0.01 ppm 連續注入即可獲得較佳效果，但若夏季或水質劣化時仍以添加 0.03 ppm 為宜，而間歇性注入則效果較差。⁽²⁾目前本公司各電廠均以間歇性注入為大部份，且某些電廠已停止使用，故會否因而產生破管事故頗值注意。

(d)由於污染海水中硫化物所引起之點蝕

海水中之硫化物極易破壞銅合金表面之氧化膜防蝕層，造成點蝕，對於此種腐蝕，由於硫化物環境中不易形成鐵系皮膜於銅合金表面，故利用添加鐵離子無法達到防蝕效果。在日本通常以更改冷凝管材為主，例如使用 Ap Broze 管即可獲致良好結果，目前台電亦正研究以 Sea Cure 管替代之可能性。

2-2 $FeSO_4$ 之添加在日本之趨勢

日本各地方自治體對電廠運轉之環保要求稍有不同，利用 $FeSO_4$ 之添加以防止冷凝管腐蝕之限制亦依地區而作法不同，但以東京地區為首均已漸朝廢用的方向前進，其原因如下：

(1)環保問題

$FeSO_4$ 在海水中分解生成之 Fe^{+2} 或 Fe^{+3} 及硫酸根離子並不致產生有毒污染，但若添加濃度較高之間歇式添加較易使海水出口混濁，因此日本各電力公司均漸減少使用，自行抑制，以在環保上維持良好形象。

(2) $FeSO_4$ 之添加及管理費事，且易變質。

(3) $FeSO_4$ 中形成對鐵系皮膜有效之 Fe^{2+} 離子，其效率不佳，亦即添加過程常形成無益之 Fe^{3+} ，即效率不高。

由於具有上述諸缺點，因此日本最近積極發展陰極防蝕並用電解鐵離子之防蝕技術，以取代原有之添加 $FeSO_4$ 方式。

三、電解鐵離子之冷凝器綜合防蝕系統原理及種類

3-1 電解鐵離子之產生原理

如圖 3 所示，若於兩鐵電極間施加直流電壓，則通經電解液（海水），必有電流通過，此時依下列各反應式，則在陽極產生陽極反應(1)在陰極部產生陰極反應(3)(4)。此時陰極表面依從 Faraday's Law 而與通電電流成比例產生 Fe^{2+} 離子 (1.042 g/A.H)，此 Fe^{2+} 離子如(2)式所示，通經冷凝管後，在 Al-brass 冷凝管表面形成 $FeOOH$ 之耐蝕性鐵系皮膜⁽³⁾。同時陰極由於生成 OH^- 離子，與海水中之 Ca^{2+} 、 Mg^{2+}

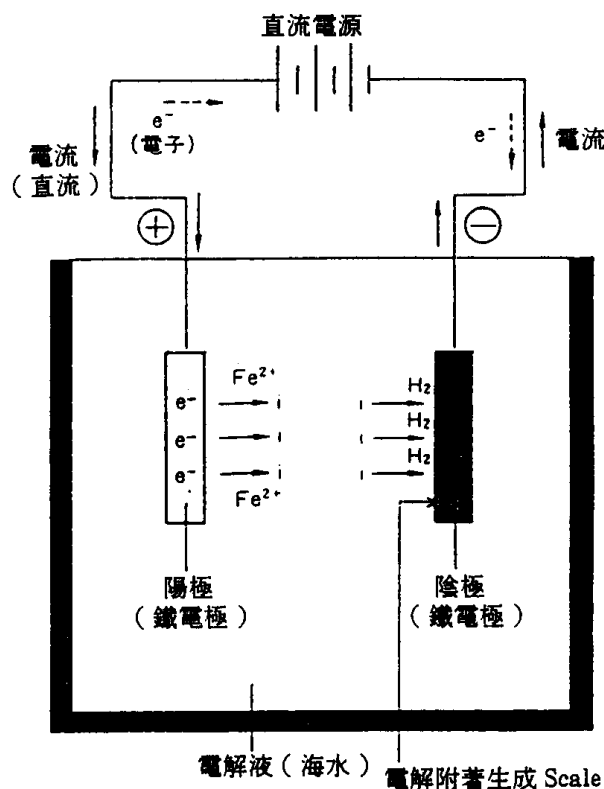
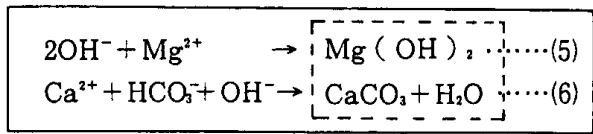
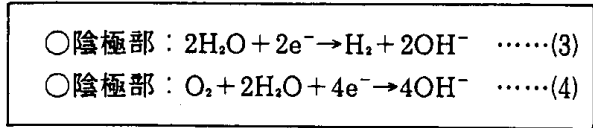
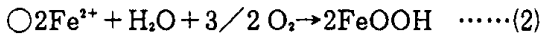
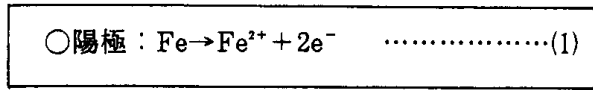


圖 3 電解鐵離子之原理⁽³⁾

陰極防蝕並用電解鐵離子之冷凝器防蝕技術

反應，至於陰極表面形成電解附生 Scale，如(5)(6)式所示。此電解附生 Scale 將使電解效率變差，故需運用方法予以防止或去除。



電解附著生成 Scale

3-2 外加式電解鐵離子供應裝置

由外部添加之方式通常可區分為浸漬型、插入型及槽型，但因具有種種缺點，除槽型尚部分使用外，餘甚少使用。

(1)浸漬型

裝設於循環水管路之取水道中，管理較容易，價格較低，但若距離水箱稍遠則效率變差。

(2)插入型

裝設於進水鋼管中，安裝及管理容易，效率亦高，但有擾流現象，因此鐵電極無法太大，故壽命有限。

(3)槽型

獨立於循環水路外之單獨設備，其附屬設備多，但價格高，因與主機運轉狀況可無關而任意加以運用，故適用於核能電廠，可任意調整所添加 Fe^{2+} 之量。通常流經此裝置之流量約為冷卻水量的 1/1000 左右。

3-3 陰極防蝕並用電解鐵離子系統

在陰極防蝕系統中，並加上電解鐵離子之系統。由往昔之經驗得知，若在具有加上微小陰極電流之結構物的情況下，則鐵離子之添加對結構物之防蝕效果可大幅提升。另一方面，若冷凝管表面已形成鐵系皮膜時，亦可減少陰極防蝕之電流

消耗。目前在日本普遍使用的此種系統大致可分為傳統型及改良型二類，茲分述如下：

(1)傳統型

如圖 4 所示，在水箱入口側，以 Fe 鐵電極取代陰極防蝕系統所使用之 Pb-Ag 或 Pt-Ti 不溶性陽極，使該陽極經由陰極防蝕電流而溶出 Fe^{2+} 離子，其優點係可利用原有陰極防蝕系統之電控制回路及陽極安裝座，稍事改裝即可。但缺

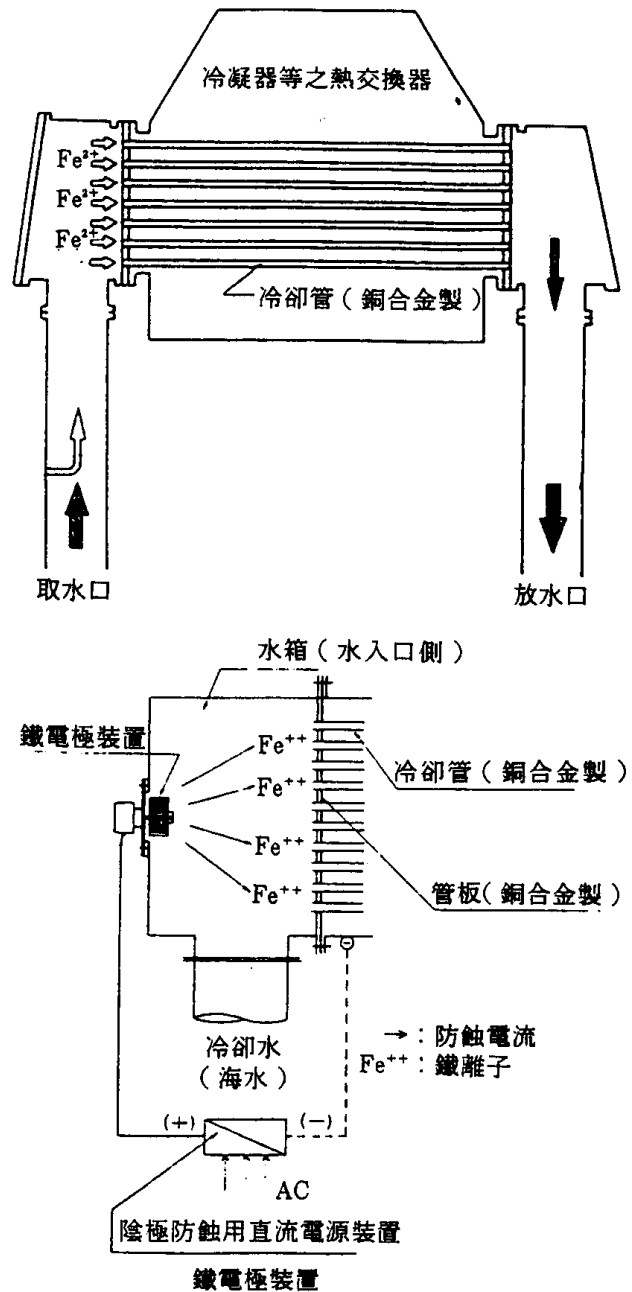


圖 4 傳統型電解鐵離子系統

點係若需要產生大量鐵離子時，則所需電解電流甚大，將使陰極部位過度極化而形成過保護現象。但若只欲控制於一般陰極結構物之防蝕電位時，則通常無法獲得足夠的鐵離子供應，日本最近 2 年均已將此類系統攻裝。

(2)改良型

可分為複合型鐵電極及雙極型鐵電極二類

(a)複合型鐵電極⁽⁴⁾

此種系統係於直流電源裝置中設有定電流回路及定電位回路，如圖 5 所示。

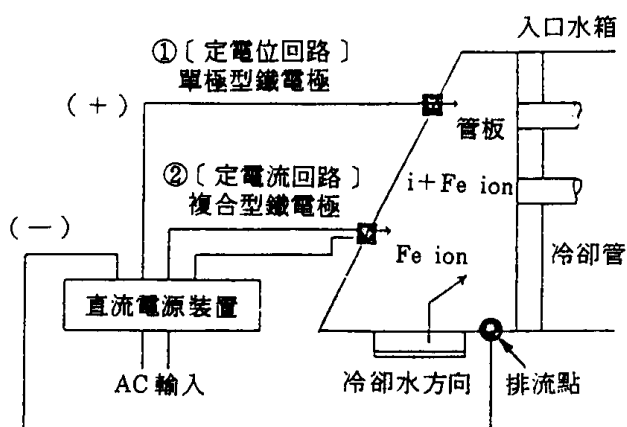


圖 5 複合型鐵電極系統

其中定電流回路使用複合型鐵電極，閉合之電流回路僅流通於此電極間，與結構物無關。由於形成陰極之電極會因極化生成物之堆積而致效率變差，因此定電流回路需具有極性變換裝置，通常係 8 小時變化一次極性，此可由電極間電壓上升之程度來決定。另定電位回路使用單極型鐵電極，而陰極防蝕之電流即經由此電極釋出，其電流受到結構物極化程度所控制。一典型的複合型鐵電極系統的電極配置如圖 6 所示，而電極型式則如圖 7 所示。

此種系統因需極性變換，在電路製作上較為麻煩，但鐵電極之價格較低係其優點。

(b)雙極型鐵電極

此種系統亦於直流電源裝置中設有定電流回路及定電位回路，如圖 8 所示。

此種系統定電流及定電位回路均流經同一鐵電極，唯定電流回路之回流則流經一鈦鍍白金之

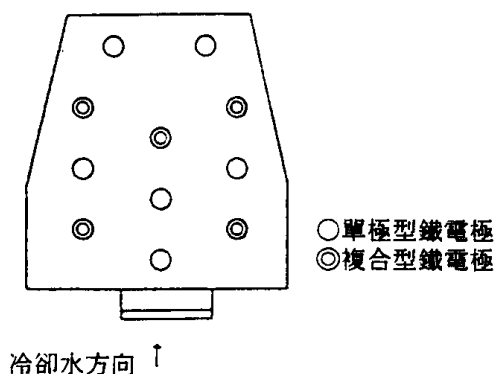


圖 6 典型之複合型鐵電極系統

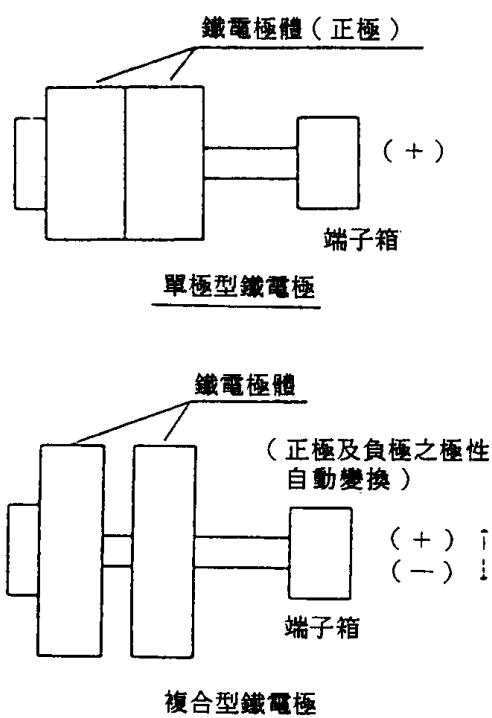


圖 7 鐵電極型式

輔助陰極 (Auxiliary Cathode)，與結構物無任何關聯，因本回路之陰極係鈦鍍白金，故陰極表面不致堆積極化生成物。另定電位回路之排流點仍係結構物本身，故與傳統之陰極防蝕系統無異。

複合型鐵電極之型式如圖 9 所示。此種系統之鐵電極價格較昂貴。

由於改良型之鐵電極具有各項優點，因之日本各電廠自 1987 年以來均逐漸使用或改裝成此類系統。

陰極防蝕並用電解鐵離子之冷凝器防蝕技術

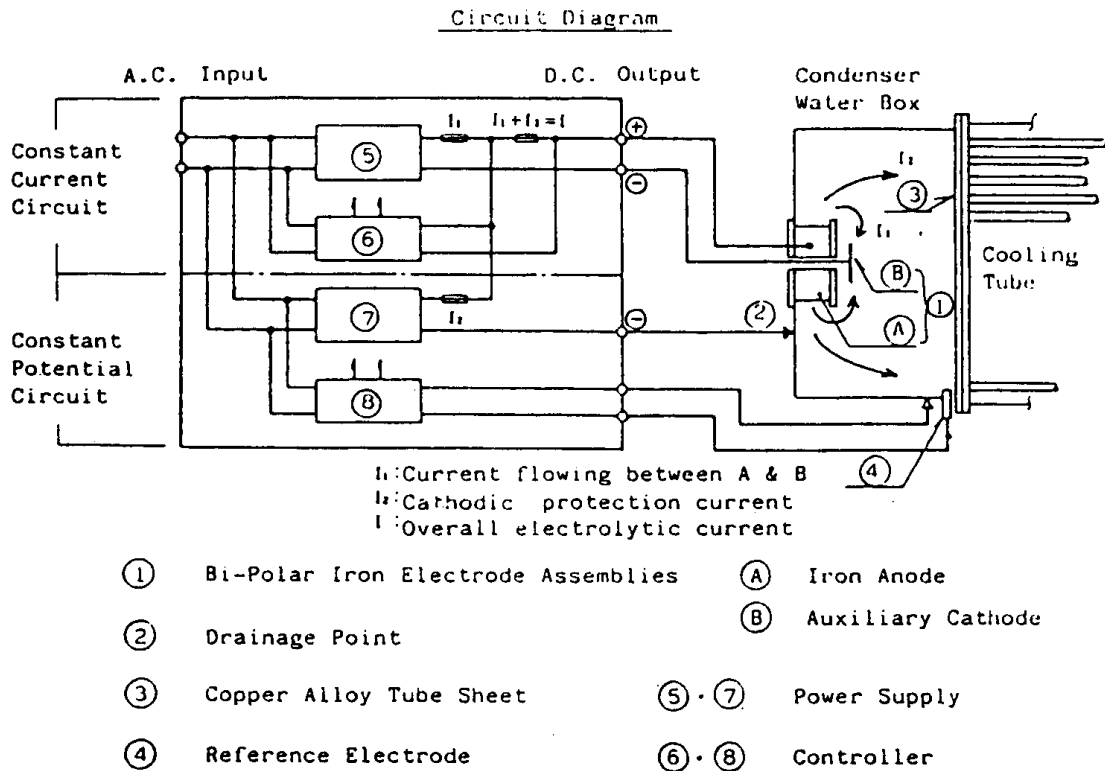


圖 8 雙極型鐵電極裝置系統⁽⁶⁾

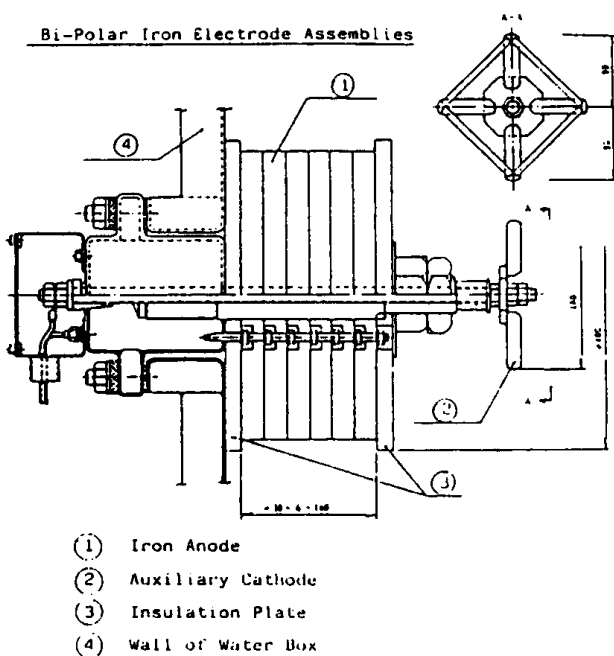


圖 9 複合型鐵電極⁽⁵⁾

四、電解鐵離子之實際運用

陰極防蝕並用電解鐵離子之綜合防蝕系統應

用於實際之發電設備時，通常有兩種情況，其一係新設者，其二則係既設有自動控制式陰極防蝕系統，擬再予追加電解鐵離子系統。通常若為控制水箱、管板之腐蝕與冷凝管之 Inlet Attack 現象時，陰極防蝕係極佳手段，因此必須安裝 C.P 系統於水箱之入、出口，而若欲追加電解鐵離子裝置以保護冷凝管內部時，則將鐵離子產生裝置安裝於水箱入口側。而此全系統之構成及其設計要點茲分述如下。

4-1 系統構成

(1) 電源裝置

入口 → 定電流直流電源 ⊕ 定電位直流電源

出口 → 定電位直流電源

定電流直流電源之容量需按照鐵電極設計標準來配合設計，定電位直流電源之容量則依照一般陰極防蝕設計標準實施，但兩者除容量大小有別、控制回路所據不同外，主要均包含降壓變壓器、矽控整流器、濾波電路、控制回路。圖10即其主回路（前三者）之方塊圖。

(2) 鐵電極裝置及不溶性陽極裝置

出口水箱可依陰極防蝕設計標準，設計數量

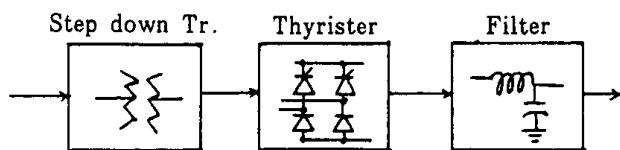


圖10 系統主回路

足夠之 Pb-Ag 不溶性陽極，入口水箱則全數使用鐵電極，此種鐵電極可依所要求濃度及壽命而按下列範例加以計算（假設係使用雙極型鐵電極）。

(a)鐵離子濃度與產生期間

3 ppb × 15.5個月 → 一般濃度

15 ppb × 2.5個月 → 最高濃度

(b)所需電解電流（即定電流回路之容量）

鐵離子濃度 3 ppb時

$$\frac{53,500 \text{ m}^3 / \text{H} \times 3 \times 10^{-3} \text{ ppm} / \text{H}}{1.042 \text{ g} / \text{A-H} \times 0.9} = 172 \text{ A}$$

鐵離子濃度 15 ppb時

$$\frac{53,500 \text{ m}^3 / \text{H} \times 15 \times 10^{-3} \text{ ppm} / \text{H}}{1.042 \text{ g} / \text{A-H} \times 0.9} = 856 \text{ A}$$

在此 53,500 m³/H → 全機組之冷卻水量

1.042 g/A-H → 鐵之理論電解量

0.9 → 鐵之電解效率（90%）

(c)鐵電極所需重量

鐵離子濃度 3 ppb × 15.5個月時

$$\frac{1.042 \text{ g} / \text{A-H} \times 172 \text{ A} \times 11315 \text{ H} \times 10^{-3}}{0.85} = 2386 \text{ kg}$$

鐵離子濃度 15 ppb × 2.5個月時

$$\frac{1.042 \text{ g} / \text{A-H} \times 856 \text{ A} \times 1825 \text{ H} \times 10^{-3}}{0.85} = 1915 \text{ kg}$$

合計：2386 + 1915 = 4301kg

在此，11315 H → 15.5個月轉換為小時

1825 H → 2.5個月轉換為小時

0.85 → 鐵的有效使用率（85%）

(d)所需鐵電極數量

鐵電極數量需牽就單體鐵電極之重量，例如各單體電極重 145.8kg，則所需鐵電極組數，由(c)項得

$$4301 \text{ kg} / 145.8 \text{ kg} \approx 30 \text{ 組}$$

鐵電極、銀鉛電極、各種偵測電極在水箱上需擇定適當位置安裝，應注意其機械強度及保持水密性與箱體之絕緣。

(3)電位測定裝置

為檢出各水箱之電位並進行防蝕電位之監視，各水箱均需裝設鉍參考電極，在日本一般作法均設置於靠近管板的水箱側壁上，但若為要獲取更正確的電位，則通常再裝設兩只於管板面上，以便就近獲取管板及冷凝銅管電位，而不受 IR 壓降之影響產生誤差。

此類參考電極係內藏於 PVC 管內，再以護管具固定於管板上，以 PE 引線至水箱外側。

(4)水位檢測裝置

在冷凝器出口側水箱上部側壁設置水位檢測電極，而此電極係與水箱壁互相絕緣，經由此電極之控制，則可使冷凝器出口水箱依其滿水條件，自動操作電源盤起動或停止，利用此種系統則可免去清洗水箱或停用水箱時尚需運轉人員配合操作防蝕系統。

(5)警報裝置

電源盤內具有警報回路，警報回路係下列各種情況發生時動作，此種回路可操作使盤面之警報燈點亮，且可引至值班控制室內監視，其種類如下：

(a)主電源 NFB 或定電流回路 NFB 或定電位回路之 NFB Trip。

(b)快熔 Fuse 熔斷。

(c)鐵電極消耗。

(d)鐵電極過電流。

(e)極化電阻測定系統異常。

(f)防蝕電位過保護或不足保護（極化電位異常）。

(6)鐵皮膜形成狀況監視裝置⁽⁶⁾

為求得因鐵電極所致 Rp 之變化，通常取與實際設備相同材質的 Pipe，內藏參考電極與通電電極，製作成 1 支 Sensor，並將之安裝於實際運轉的系統內，其構成如圖 11 所示。

此種 Pipe 為 12.7 mm φ × 330 mm l，有效表面積 20cm²，其他部份則利用熱縮套管予以絕緣，Pipe 內部之 Pt-Ti 通電電極及 Ag-AgCl 參考電

陰極防蝕並用電解鐵離子之冷凝器防蝕技術

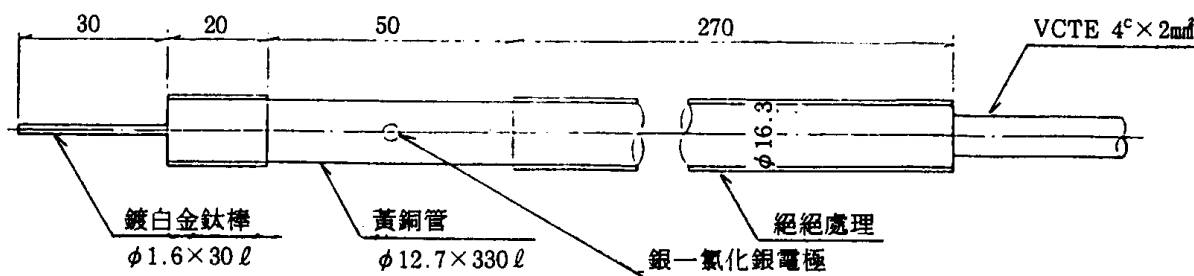


圖11 鐵皮膜測定 Sensor

極則使用 Epoxy 填充。

所裝設數量則於入口及出口水箱各裝設 2 支，此 Sensor 通常與水箱本體相連接，因此其狀態大致與實際管板相同。而進行測定時則首先使與本體聯接之狀態下，測定 Sensor 之電位 (E_c) 及流入之電流 (I)，其後將 Sensor 與本體切離，測定此時的自然電位 (E_n)，則利用下式

$$R_p (\Omega \cdot m^2) = (E_c - E_n) / (I \times 500)$$

即可求得 R_p 之值。

圖12即某水箱入口的鐵離子濃度變化相對的 R_p 變化。

由此圖中可知，鐵離子注入量與 R_p 之值，依裝設 Sensor 之位置與季節而有不同，且大致對應而變化。由於流入 Sensor 中的電流與 R_p 甚有關聯，因此若測定此流入電流時則可推測 R_p 之值，此種測值可在短時間內測定之故，因此適合實際系統使用，可利用此測值在線上 (On Line) 決定當時應控制的鐵離子濃度，進行適當的防蝕管理。

五、結 語

目前由於冷凝管腐蝕破管事故所導致的降載或停機仍是困擾台電公司之問題，如何尋求一有效之防止法，依筆者拙見，若係入口管端之 Inlet Attack 現象，則使用自動控制式外加電流法陰極防蝕即可有效抑制，但因一般防蝕電流無法達到管徑10倍以上距離，故管內部應使用陰極防蝕並用電解鐵離子系統，以產生有效的 Fe^{+2} 形成防蝕鐵系皮膜。當然要完全防止破管事故，除上述對策外，必須針對電廠所處之個別環境及運轉條件尋求諸如海水電解最佳加氯量、逆洗裝置、甚或考慮更換管材等措施。⁽⁷⁾而根據日本各大防蝕專業公司近來針對 Al-brass 冷凝管進行一連串電解鐵離子之效果實驗，大略可求出其結論如下：

5-1 若流速 2 m/sec，注入濃度 0.2~0.5 ppm，則在 3~6 日間可建立與注入 $FeSO_4$ 同樣良好的效果。

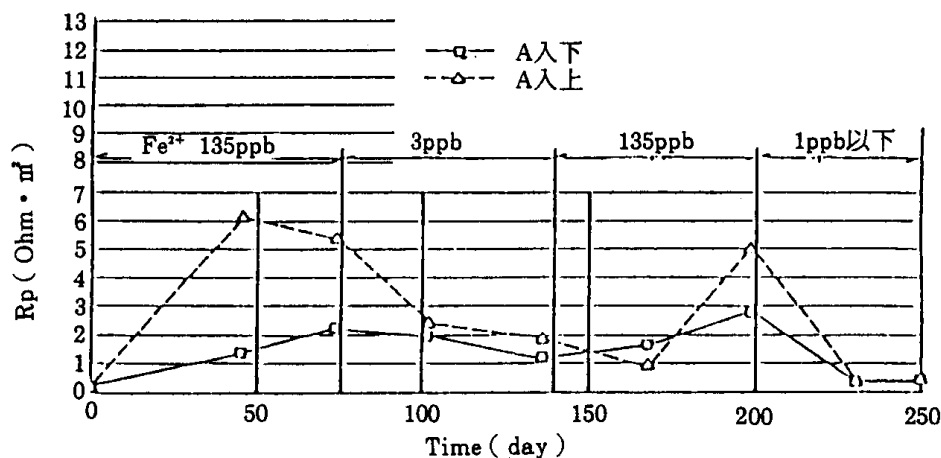


圖12 鐵離子濃度與 R_p 之變化

5-2 已具初期皮膜之冷凝管，則不論連續注入 5 ppb，10 ppb 或 20 ppb，顯示均不易產生腐蝕。

5-3 不具初期皮膜之冷凝管，需連續注入 10 ppb 以上方能形成持久性皮膜。

5-4 硫化物含量高之污染海水，添加鐵離子的防蝕效果並不佳。

參考資料

(1) 住友輕金屬 “Experiences of APF Condenser Tubes” Jan. 1986。

(2) 住友輕金屬 “復水器管の耐食性における初期皮膜

の重要性” April, 1973。

(3) 日本防蝕工業株式會社技術型錄 “雙極型鐵電極方式”。

(4) 中川防蝕工業株式會社技術型錄 “電解鐵イオンによる復水器冷却管の防食”。

(5) 日本防蝕工業株式會社資料 “New Cathodic Protection System Using Bi-polar Iron Electrode Assemblies”。

(6) 日本防蝕工業株式會社資料 “復水器の電氣防食裝置の最近の自動化の動向” 玉利昭一。

(7) 火力原子力發電 “アルミ黃銅復水器管防食防汚技術の最適化” Jul. 1986。