

水内冷发电机空芯铜导线防腐技术

廖冬梅¹ 于萍² 罗运柏² 宋斌² 姚琳² 陈志刚³

1. 武汉大学动力与机构学院 武汉 430072;

2. 武汉大学化学与分子科学学院 武汉 430072; 3. 武汉中伟电力技术有限责任公司 武汉 430072

摘要 用分光光度法比较了 BTA 与 TTA 在除盐水中对紫铜的腐蚀动力学行为的影响,并对复合 TTA 与 BTA + EA 进行了对比. 试验结果表明,与 BTA + EA 相比,复合 TTA 对铜片的成膜速度快、缓蚀效果好、缓蚀行为持久,加入复合 TTA 后溶液的电导率和 pH 值波动小.

关键词 水内冷发电机 苯并三氮唑 甲基苯并三氮唑 铜缓蚀剂

中图分类号 TG174.41 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2003)03-0175-03

THE RESEARCH OF INHIBITION TECHNOLOGY FOR HOLLOW SECTION COPPER CONDUCTORS IN THE INTERNAL WATER COOLED GENERATORS

LIAO Dongmei¹, YU Ping², LUO Yunbai², SONG Bin², YAO Lin², CHEN Zhigang³

1. *Energomechanical College of Wuhan University, Wuhan 430072;*

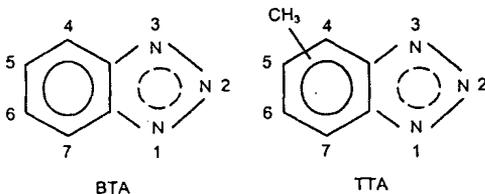
2. *College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072;*

3. *Wuhan ZhongWei Power Technology CO. LTD, Wuhan 430072*

ABSTRACT With spectrophotometry, corrosion behavior of copper was studied in deionized water with benzotriazole (BTA) and tolyltriazole (TTA) and the performance of the compound TTA was studied by comparison with BTA + EA. The experimental results show that more rapid protective film forming process, higher inhibition efficiency, more persistent inhibiting action, less fluctuations of specific conductance and pH of the solutions may be reached for the compound TTA rather than BTA + EA.

KEY WORDS water internally cooled type of generators, benzotriazole, tolyltriazole, inhibitor

发电机内冷水通常采用二级除盐水为补充水,水内冷发电机的空芯铜导线腐蚀问题严重影响发电机组的安全运行. 苯并三氮唑(BTA)是一种铜及其合金的优良缓蚀剂,国外学者发现,其同系物甲基苯并三氮唑(TTA)在同样介质中表现出更好的缓蚀性能^[1]. 它们的分子结构如下所示:



本文采用分光光度法比较了 BTA 与 TTA 在除盐水中(pH = 6, DD = 1.25 μs/cm)对紫铜的腐蚀动

力学的影响,研制出主要由 TTA 及助剂组成的水溶性全有机复合配方,对其缓蚀作用进行了研究.

1 实验方法

试样材料为紫铜片,尺寸 25 mm × 25 mm × 1.5 mm,用砂纸逐级打磨至 1400[#]后,用无水乙醇和丙酮擦洗,放入干燥器中备用.

根据发电厂的运行规定^[2],和铜腐蚀的实际情况^[3],选取 60 为试验温度,水浴加热. 采用静态浸泡试验方法. 静态试验时选用 250 ml 的试液体积^[4]. 并采取密封形式,与大气隔绝.

控温装置为双列式电热恒温水浴锅,水温波动 1 ;电导率用 DDS - 11A 电导率仪测定,配套电极用 DJS - 1 型光亮电极;试液 pH 值用 pHB - 4 pH 型酸度计测定,配套电极 E - 201 - C 型复合电极;试液含铜量用双环己酮草酰二脲分光光度法^[5],用 724 微机型可见分光光度计测定,5 cm 玻璃比色皿.

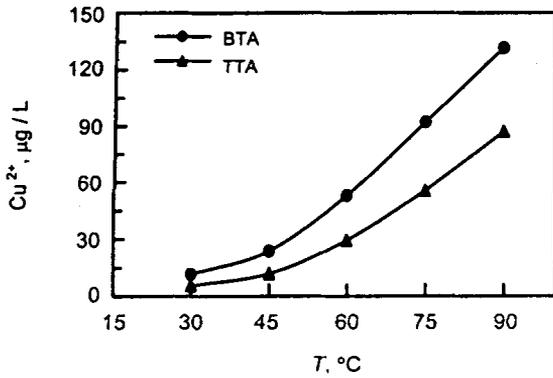


Fig. 1 Effect of temperature on concentration of Cu²⁺

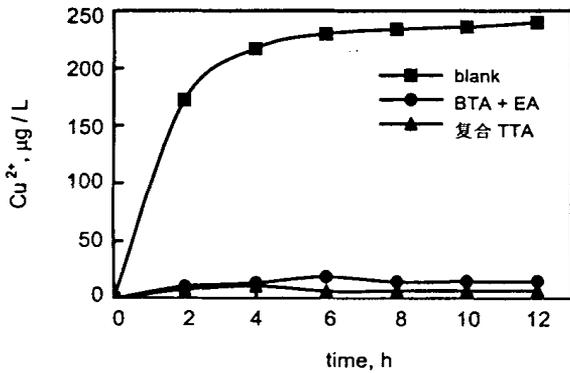


Fig. 2 Corrosion protection abilities of two inhibitors on copper

浸泡实验结束后,瓶内水样密封冷却至室温,再测定其电导率、pH 值及含铜量。

2 结果与讨论

2.1 苯并三氮唑类化合物对紫铜腐蚀动力学行为的影响

试验中 BTA 与复合 TTA 的浓度均取 6 mg/L。在不同的温度下挂片 3 天,测得的铜离子含量随温度的变化曲线如图 1 所示。

Table 1 Activation energy E for corrosion of copper in deionized water

inhibitor	concentration mg/L	coefficient of relation R	activation energy E, kJ/mol
BTA	6	0.9957	37.99
TTA	6	0.9970	43.05

Table 2 Inhibition efficiency of compound TTA

inhibitor concentration, %	before experiments		after experiments		Cu ²⁺ µg/L	%	surface condition of the specimens
	DD, µs/cm	pH	DD, µs/cm	pH			
0	1.25	6.20	1.70	6.36	297.66		compact, blackcoat
1	1.25	6.20	2.30	6.58	19.83	93.34	Bright
2	1.25	6.20	2.82	7.36	13.15	95.58	Bright
3	1.25	6.20	2.85	7.50	9.32	96.87	Bright
4	1.25	6.20	4.21	7.53	8.78	97.05	Bright

注: (缓蚀率) = (C₀ - C₁) / C₀ × 100%, 其中 C₀ 为在空白试液(即缓蚀剂浓度为 0)中静态挂片试验结束后铜离子浓度, C₁ 为有缓蚀剂试液中铜离子浓度。

在 Arrhenius 公式 $r = A \exp(-\frac{E}{RT})$ 中, r 为反应速率即紫铜的腐蚀速度,在体系条件一定的情况下,它正比于溶液中的铜离子含量。E 为紫铜在介质中的腐蚀反应活化能。因此,可将 Arrhenius 式改写为:

$$\log C_{Cu^{2+}} = -\frac{E}{2.303R} \cdot \frac{1}{T} + A$$

利用图 1 中的有关数据,将 $\log C_{Cu^{2+}}$ 对 $1/T$ 作线性回归,得到如表 1 所示的结果。由表 1 可知,两种苯并三氮唑类化合物的 E 值相似,表明它们具有相似的缓蚀机理。此类化合物在铜表面主要为化学吸附,它们通过唑环上的 N₁ 与 N₃ 原子与两个亚铜离子成键,形成聚合物膜,平行吸附于铜表面^[1],阻止了铜的进一步腐蚀。但 $E_{TTA} > E_{BTA}$,说明在相同缓蚀剂浓度下,紫铜在含有 TTA 的介质中更难被腐蚀。从结构上看,TTA 比 BTA 在苯环上多一个非极性的甲基,所以它所成的膜疏水性更好^[6]; L. Tommesani 等人的润湿角实验也表明甲基的存在降低了表面的可润湿性,接触角变大^[7]。膜的高疏水性挤掉了参与铜阳极氧化过程的溶液阴离子^[6],是 TTA 的 E 值大,缓蚀率高的主要原因。

3.2 复合缓蚀剂

3.2.1 缓蚀剂的复配 从以上分析可知,在除盐水中 TTA 对紫铜的缓蚀效果好于 BTA。但纯 TTA 在水中的溶解性较差,且单独添加时溶液的 pH 值只能达到 6.00,不满足国家标准《火力发电机组及蒸汽动力设备水汽质量》(GB/T12145-1999)中对内冷水的质量要求(电导率 5 µs/cm,铜含量 40 µg/L, pH > 6.8)。经过大量试验,我们研究出主要由 TTA 及助剂组成的水溶性全有机复合特效铜缓蚀剂。其中,助剂对 TTA 的溶解、溶液 pH 值的提高及膜的形成具有协同效应。

3.2.2 复合缓蚀剂的最佳剂量的确定 在不同的复合缓蚀剂浓度下,静态挂片 3 天,有关项目的试验结果如表 2 所示。

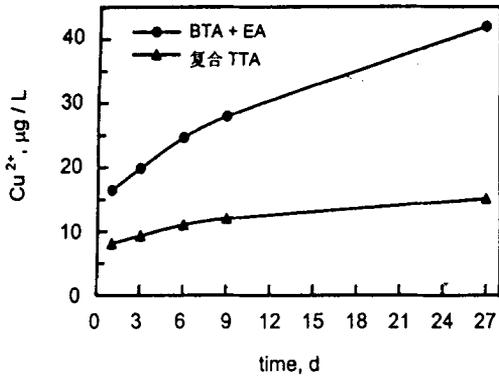


Fig. 3 Effects of time on concentration of Cu²⁺

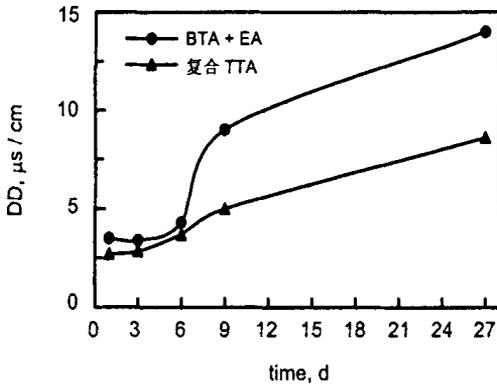


Fig. 4 Effects of time on conductivity of solution

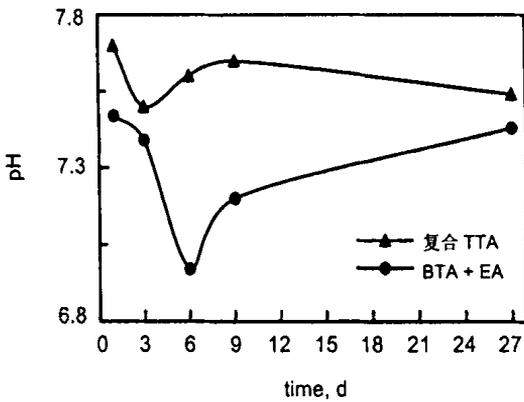


Fig. 5 Change of pH with time in solution

可见,当缓蚀剂浓度小于 3% 时,随着缓蚀剂浓度的增加,铜离子含量迅速下降,试片表面状态得到很大程度的改善.当缓蚀剂浓度大于 3% 时,随着加药剂量的增加,缓蚀作用略有增加,但同时电导率, pH 也上升.考虑到电力部颁布的水内冷发电机的冷却水水质标准,要求电导率(25℃)小于 5 µs/cm,在本试验条件下确定复合缓蚀剂最佳使用浓度为 3%. 以下试验均采用这个浓度.

3.2.3 成膜速度的研究 目前国内有些火电厂采用 BTA 与 EA(三乙醇胺)联合防腐处理铜导线^[8]. 我们选用了不添加任何缓蚀剂的空白液,添加 BTA

+ EA 及添加复合 TTA 缓蚀剂这三种情况作了成膜速度的对比研究,试验结果见图 2. 从图 2 可看出,紫铜在空白液中早期(0~4 小时)腐蚀速度很大,之后趋缓.试验中也发现,其表面状态由暗红色变为被致密黑色氧化膜覆盖.两种缓蚀剂的加入均较好地防止了铜的腐蚀.但对复合 TTA 而言,在加药 4 小时以内,随着时间的推移,铜离子含量略有上升,此时铜的腐蚀速度大于它的成膜速度.4 小时至 8 小时之间,铜离子含量反而下降,说明腐蚀速度小于它的成膜速度,也表明在药剂对铜片成膜初期将消耗一定的铜离子.可见,当试片表面状态良好时,即可在几小时内完成成膜.而 BTA + EA 处理成膜则需要更长的时间.

3.2.4 时间对缓蚀效果的影响 我们选用添加 BTA + EA 及添加复合 TTA 缓蚀剂这两种情况在不同时间下做了一系列对比实验,实验结果见图 3、图 4、图 5. 从图 3 可知,与 BTA + EA 相比,复合 TTA 的缓蚀效果更好,缓蚀行为更持久.图 4 表明添加复合 TTA 后的溶液电导率波动范围小,平均值低.但由于铜片仍存在缓慢腐蚀,挂片试液中导电离子(例如 Cu²⁺ 等)含量增加,在 9 天左右,其电导率也大于 5 µs/cm. 结合电厂的实际运行情况,当复合 TTA 的使用浓度为 3% 时,建议其运行周期平均为 9 天.图 5 表明添加复合 TTA 后,溶液的 pH 值较稳定,随时间的增长,pH 值变化不大.

3 结论

通过对紫铜腐蚀活化能影响的比较,说明 TTA 的缓蚀效果好于 BTA;复合 TTA 的最佳使用浓度为 3%;复合 TTA 对铜片的成膜速度大于 BTA + EA;与 BTA + EA 相比,复合 TTA 缓蚀效果更好,缓蚀行为更持久,且溶液的电导率,pH 值波动小.

参考文献:

- [1] Orin Hollander, Roger C May. Corrosion - NACE, 1985, 56: 27
- [2] 丁舜年主编. 大型电机的发热与冷却. 北京: 科学出版社, 1992. 282
- [3] 龚洵洁主编. 热力设备的腐蚀与防护. 北京: 中国电力出版社, 1998. 191
- [4] 吴荫顺. 金属腐蚀研究方法. 北京: 冶金工业出版社, 1993. 19
- [5] 中华人民共和国水利电力部. 火力发电厂水汽试验方法. 北京: 水利电力出版社, 1985. 97
- [6] Frignani A, Tommesani L, Brunoro G, et al. Corrosion Science, 1999, 41: 1205
- [7] Tommesani L, Brunoro G, Frignani A, et al. Corrosion Science, 1997, 39(7): 1221
- [8] 张玉福. 湖南电力技术, 1993, (1): 7