

水内冷发电机空芯铜导线腐蚀行为研究

谢学军¹, 朱庆胜², 樊华², 曹顺安¹, 潘玲¹, 龚洵洁¹, 彭珂如¹

1. 武汉大学动力与机械学院, 武汉 430072; 2. 大唐信阳华豫发电有限责任公司, 信阳 464100

摘要:探讨了内冷水中溶解氧、电导率、pH、温度等对空芯铜导线腐蚀的影响规律:(1)只有试液铜离子含量低同时铜表面光亮,才能说明铜腐蚀被有效抑制;(2)除氧条件下,除氧至10 μg/L左右,可有效抑制铜的腐蚀;(3)用NaOH、氨水调pH至8.0~9.0能有效抑制铜腐蚀;在试验范围内电导率对铜腐蚀有一定影响;温度升高,试液铜离子含量下降,但试片表面状态发生显著变化。

关键词:内冷水;紫铜;腐蚀

中图分类号:TG174.42 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-6495(2005)06-0429-03

CORROSION OF TUBULAR COPPER CONDUCTOR IN WATER-COOLING GENERATOR

XIE Xue-jun¹, ZHU Qing-sheng², FAN Hua²,
CAO Shun-an¹, PAN Ling¹, GONG Xun-jie¹, PENG Ke-ru¹

1. College of Dynamics and Machinery, Wuhan University, Wuhan 430072;

2. Datang Xinyang Huayu Power Generating Corporation, Ltd. Xinyang 464100

ABSTRACT: The influence of various factors, such as dissolved oxygen, conductivity, pH value and temperature of waters on corrosion behavior of the tubular copper conductor used for water-cooling generators is studied by experiments in simulated waters. From the results it follows that to correctly evaluate the copper corrosion, one should take into account the copper content in the solution and also the appearance change of the copper surface due to corrosion. An effective corrosion prevention of copper may be realized only if the following conditions are fulfilled that the copper content in the solution is low enough and the surface of copper is still bright; the residual oxygen content of the water is as low as about 10 μg/L; and the pH value of the cooling water is between 8.0 and 9.0, which may be adjusted by adding NaOH or NH₃·H₂O. The corrosion of copper is influenced slightly by the conductivity of the waters used for testing. However, the copper content in the solutions is lowered and the surface appearance is obviously altered when the test temperature goes high.

KEY WORDS: cooling-water; copper; corrosion

水内冷发电机的应用,为发电机的发展开辟了一条新的道路.水的冷却能力比空气大50倍,发电机的定子、转子采用水内冷后,可以大幅度增加发电机的线负荷和电流密度,从而提高它的单机容量,减轻其重量并缩小其体积,且维护方便,可为电力生产带来可观的经济效益.现代大型发电机均采用水直接冷却^[1-7].

虽然水内冷发电机有许多优点,得到了广泛应用,但存在着发电机空芯铜导线的腐蚀问题.近年来,定子水冷系统的事事故和故障已成为电力安全生产较突出的一个问题.空芯铜导线的腐蚀直接影响发电机的出力,最终可能导致发电机

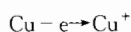
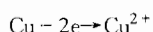
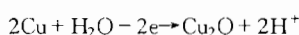
线圈的损坏,影响发电机安全、经济运行^[4,5,7].本文拟对水内冷发电机空芯铜导线腐蚀行为进行研究.

1 水内冷发电机空芯铜导线的腐蚀机理

关于空芯铜导线的腐蚀机理,国内外进行了大量研究,认为铜导线腐蚀主要是发生了下列反应:

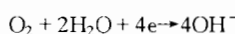
1. 溶解氧腐蚀空芯铜导线

阳极反应:



阴极反应:

主要阴极反应:

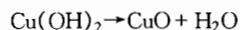


收稿日期:2004-04-26 初稿:2004-08-24 修改稿

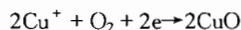
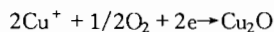
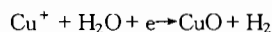
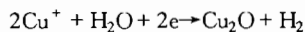
作者简介:谢学军(1968-),男,博士,副教授,主要从事热力设备腐蚀与防护研究.

Tel: 027-62315519 E-mail: xxuejun@public.wh.hb.cn

此时, $\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2$

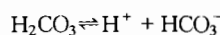
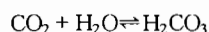


阴极反应还有:

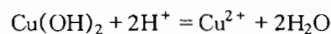
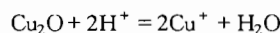
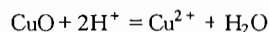


随着腐蚀发生,空芯铜导线表面形成双层结构的铜氧化物保护膜。

2. 酸性环境下,铜氧化物保护膜被溶解。有 CO_2 存在的内冷水属酸性介质环境, CO_2 溶在水中时发生如下反应:

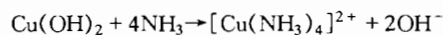


而且内冷水纯度高,缓冲性差,pH 会因少量 CO_2 的存在下降很多。如当纯水中有 1 mg/L 游离 CO_2 时,水的 pH 就会小于 6.7。因此 CO_2 对空芯铜导线腐蚀的影响主要是降低 pH,发生如下反应,破坏表面保护膜,加剧腐蚀。



因此发电机停运和检修时, CO_2 腐蚀更严重,最好在投运前对系统进行水冲洗和钝化处理。

3. 有 NH_3 存在时。调整内冷水的 pH,可在用作内冷水的除盐水中加 NH_3 ,也可部分引入凝结水作内冷水。内冷水中加 NH_3 ,一方面可以中和内冷水中的 CO_2 ,提高 pH,抑制腐蚀;另一方面,氨含量高时产生铜的氨蚀。氨含量不小于 300 mg/L 时, NH_3 溶解铜的氧化物或氢氧化物,使其变成可溶物转入水中:



氨含量不大于 100 mg/L 时,是轻微的氧腐蚀,腐蚀产物是铜的氧化物或氢氧化物,以表面膜形式留在铜导线表面上。

凝结水含氨量一般小于 1 mg/L,对铜的腐蚀影响不大;但当把 NH_3 加在除盐水中时,有时可能造成氨含量偏大。

2 内冷水中空芯铜导线腐蚀的影响因素

发电机内冷水属于高纯水,影响铜腐蚀的因素有溶解氧含量、pH 值、水的温度、水流速度和离子态杂质等。

2.1 溶解氧含量

水中溶解氧具有双重性质,在一定条件下是腐蚀性介质,助长铜的腐蚀,促进不稳定的氧化物生成,在另一条件下,溶解氧含量过高和过低对腐蚀有延缓作用。通常溶解氧含量在 0.5 mg/L ~ 2.0 mg/L 之间时铜的腐蚀速度最高。25℃ 时,与空气接触的水中溶解氧含量是 1.4 mg/L ~ 3.2 mg/L,温度升高,溶解氧含量下降。内冷水的运行温度为 20℃ ~ 85℃ (空芯铜导线部位水温常在 40℃ 以上),因此内冷水系统溶解氧含量处于铜腐蚀区内。腐蚀发生后,通常在金属表面形成双层结构的氧化层。温度比较高时,产物的成膜性能不如低温下的效果好,此时腐蚀产物只有少量附着在金属材料表面,大部分会脱落下来转入水中。为避免腐蚀,国

外限制发电机内冷水溶解氧含量小于 20 $\mu\text{g/L}$ 或 50 $\mu\text{g/L}$ 。

为了研究内冷水中溶解氧对铜腐蚀的影响,模拟内冷水运行环境,研究了 50℃ 下溶解氧含量和铜腐蚀之间的关系。试验时,用通氮除氧的方法控制水中溶解氧的浓度。试验前的 pH 和电导率是通氮前的测定值,测量溶解氧的试验温度为 11℃。铜腐蚀试验条件:温度 (50 ± 1)℃,试验周期 72 h。试验结果如表 1。从表 1 可看出:

1. 溶解氧含量在 8 $\mu\text{g/L}$ ~ 12 $\mu\text{g/L}$ 及以下浓度时,试验三天后铜表面仍光亮如初,铜离子含量低于 10 $\mu\text{g/L}$ 。说明控制溶解氧含量在 10 $\mu\text{g/L}$ 左右,能有效抑制用除盐水作内冷水的空芯铜导线的腐蚀。试验后水样的电导率在 2.5 $\mu\text{S/cm}$ 以下,pH 值在 7.0 以上,是水中 CO_2 也被除去的结果。

2. 溶解氧含量在 1000 $\mu\text{g/L}$ 以下时,铜腐蚀随溶解氧增加而增加,因为试验后试液中铜离子含量增加,最大超过 300 $\mu\text{g/L}$,表面有铜氧化物形成。形成的氧化物种类不同,颜色不同,一般认为氧化亚铜呈暗红色,氧化铜为黑色。溶解氧含量在 1000 $\mu\text{g/L}$ 及以上时,试验后试液中铜离子含量随溶解氧增加而减少,但不足以说明铜腐蚀随溶解氧增加而减小,因为表面形成的铜氧化物未减少。

2.2 电导率

电导率对内冷水系统的影响主要表现在电流泄露损失上^[7]。因为冷却水系统的外管道和设备外壳是接地的,电导率高,水的绝缘性变差,造成电流损失。同时水的电导率对铜腐蚀也有一定影响,主要表现为低电导率情况下腐蚀严重,所以内冷水电导率的下限可控制在 0.5 $\mu\text{S/cm}$ ~ 1.0 $\mu\text{S/cm}$ 。

Table 1 Influence of dissolved oxygen content in deionized water on copper corrosion

溶解氧含量 $\mu\text{g/L}$	试验前		试验后		Cu^{2+} 含量 $\mu\text{g/L}$	试片表 面状态
	电导率 $\mu\text{S/cm}$	pH	电导率 $\mu\text{S/cm}$	pH		
5 以下	0.64	6.20	1.85	7.15	3.9	光亮
8~12	0.65	6.20	2.12	7.20	8.9	光亮
40~60	0.67	6.20	2.10	7.15	45.1	浅暗红色
90~110	0.65	6.20	2.43	7.14	103.7	局部呈黑色
450~550	0.64	6.20	2.38	7.00	300.8	局部呈黑色
950~1050	0.65	6.20	3.05	6.90	269.2	局部呈黑色
4800~5200	0.65	6.20	2.30	6.75	190.4	大部分呈黑色
11500	0.65	6.20	1.92	6.80	182.2	深暗红色

Table 2 Influence of conductivity of water on copper corrosion

pH	试验前		试验后		Cu^{2+} 含量 $\mu\text{g/L}$	试片表 面状态
	电导率, $\mu\text{S/cm}$	pH	电导率, $\mu\text{S/cm}$	pH		
6.20	0.78	6.70	1.90	182.0	暗红色	
6.20	1.00	6.70	2.62	215.2	红黑色	
6.20	2.00	6.82	3.53	220.3	红黑色	
6.20	3.00	6.95	4.60	230.5	红黑色	
6.22	4.00	6.93	6.25	234.8	红黑色	
6.22	5.00	6.80	8.52	251.8	红黑色	
6.24	6.00	6.85	9.10	274.6	大部分呈黑色	

注:表中 Cu^{2+} 含量已扣除调节电导率所用 CuSO_4 中的 Cu^{2+}

Table 3 Influence of pH of waters on copper corrosion

调 pH 物质	试验前		试验后		Cu ²⁺ 含量 μg/L	试片表 面状态
	pH	电导率 μs/cm	pH	电导率 μs/cm		
三乙醇胺	6.20	0.72	6.75	1.95	182.0	暗红色
	7.00	0.75	7.31	2.34	120.9	暗红色
	8.00	1.11	7.70	2.75	98.6	局部有黑斑
	8.50	2.00	7.95	3.40	75.3	局部有黑斑
	9.00	4.15	8.35	5.40	48.8	局部有黑斑
	9.50	5.73	8.74	7.55	52.9	局部有黑斑
氢氧化钠	6.20	0.73	6.75	2.00	182.0	暗红色
	7.00	0.75	7.32	2.60	99.7	暗红色
	8.00	0.95	7.51	2.89	35.6	局部有黑斑
	8.50	1.53	8.13	3.10	21.1	暗红色
	9.00	3.52	8.52	3.93	18.0	暗红色
	9.50	7.60	8.80	8.25	27.9	暗红色
氨水	6.20	0.75	6.75	1.85	182.0	暗红色
	7.00	0.74	7.23	2.70	74.8	暗红色
	8.00	0.92	7.45	2.80	37.5	暗红色
	8.50	1.35	7.94	3.15	28.6	暗红色
	9.00	2.73	8.15	3.10	17.9	暗红色
	9.50	7.15	8.64	8.92	27.2	局部有黑斑

Table 4 Influence of temperature of waters on copper corrosion

温度 ℃	试验前		试验后		Cu ²⁺ 含量 μg/L	试片表 面状态
	电导率 μs/cm	pH	电导率 μs/cm	pH		
20	0.80	6.20	1.85	6.75	274.7	暗红色
40	0.80	6.20	2.15	6.75	204.2	暗红色
50	0.80	6.20	2.10	6.80	182.0	暗红色
60	0.80	6.20	3.33	6.85	165.4	大部分呈黑色
80	0.80	6.20	4.42	7.00	123.8	黑色

为了研究内冷水电导率对铜腐蚀的影响,通过往除盐水中加入 CuSO₄ 调节电导率来试验研究.试验条件:温度(50±1)℃,试验周期 72 h.试验结果由表 2 可知:(1)电导率小于 1 μs/cm,随电导率增加铜腐蚀变化明显,表现为试验后铜离子含量增加明显,试片表面状态变化明显.(2)电导率大于 4 μs/cm 时,铜腐蚀又随电导率增大而增加,也表现为试验后铜离子含量增加明显和试片表面状态变化明显.(3)电导率在 1 μs/cm~4 μs/cm 之间,电导率增加对铜腐蚀影响不大,表现为试验后铜离子含量增加不明显,试片表面状态变化也不明显.因此控制内冷水电导率在 5 μs/cm 以下是合理的.

2.3 pH 值

pH 影响铜的电极电位,是控制腐蚀的关键因素.从 Cu 的电位-pH 图可知,pH 在 7~10 之间是 Cu 的稳定区,对工业设备而言,介质的 pH 最好控制在 7~9 之间.根据 Pourbaix 图可计算得出,当 pH 值为 6.445 时,铜在含氧的纯水中的溶解度为 640 μg/L,当 pH 值为 6.945 时,铜的溶解度为 64 μg/L,减少了 10 倍.即铜在纯水中的腐蚀速度,随着 pH

的增加而降低.

为了研究内冷水 pH 对铜腐蚀的影响,我们用 3 种不同碱性物质(三乙醇胺、氢氧化钠和氨水)调节 pH 来进行试验.试验条件:温度 50±1℃,试验周期 72h.试验结果如表 3.由表 3 可知:(1)pH 在 6.20~9.00 之间时,随着 pH 增大,铜腐蚀减轻,表现为试验后铜离子含量降低,试片表面状态好转;调 pH 值的物质不同,抑制铜腐蚀的能力也不同,用氢氧化钠、氨水调 pH 抑制铜腐蚀较好,不能用三乙醇胺调节 pH 来抑制铜腐蚀;用氢氧化钠、氨水调 pH 至 8.0,直至 9.0,可使铜离子含量降至 40 μg/L 以下,电导率小于 5 μs/cm,即铜离子含量、pH、电导率均符合内冷水水质标准;当 pH 较大时,试验后的 pH 比试验前的低,这可能是二氧化碳造成的.(2)从 Cu-H₂O 体系电位-pH 平衡图来看,在有氧的情况下,当 pH 在 7~10、电位为 0 左右时,铜的腐蚀产物主要为 Cu₂O,有时也会出现少量的 CuO,试验结果与其一致.

2.4 温度

据文献报道^[4],在敞开体系,温度对氧腐蚀的影响复杂,温度在 80℃ 以下,随着温度的升高,腐蚀速度增加,80℃ 时达最大值,80℃ 以上,随着温度的升高,腐蚀速度下降.根据内冷水温度的实际变化(发电机内冷水进口处温度为 25℃~40℃,出口处温度为 40℃~65℃),我们在 20℃、40℃、50℃、60℃、80℃ 下测试了温度对铜腐蚀速度的影响,试验周期为 72 小时,试验结果见表 4.可以看出,随着温度升高,试验后试液电导率增大,铜离子含量降低,铜表面颜色加深,80℃ 时表面有较厚一层黑色物质沉积.

3 结论

1. 评价内冷水中铜的腐蚀情况,要综合考虑试液铜离子含量和铜表面状态变化.只有试液铜离子含量低同时铜表面光亮,才能说明铜腐蚀被有效抑制.

2. 在除氧条件下,除氧至 10 μg/L 以下,可有效抑制铜的腐蚀.

3. 在含氧条件下,内冷水的 pH 值是影响空芯铜导线腐蚀的关键因素,用氢氧化钠、氨水调 pH 至 8.0~9.0,能有效抑制铜腐蚀;在试验范围内电导率对铜腐蚀有一定影响;温度升高,试液铜离子含量下降,但试片表面状态变化显著.

参考文献:

- [1]冯复生.国产 200MW 汽轮发电机多次事故的分析与预防措施[J].电力技术,1990,8:74.
- [2]丁舜年.大型发电机发热与冷却[M].北京:电力工业出版社,1992.6.
- [3]张警声.发电机冷却介质[M].北京:水利电力出版社,1995.10.
- [4]龚润洁.热力设备的腐蚀与防护[M].北京:中国电力出版社,1998.197.
- [5]窦照英.电力工业的腐蚀与防护[M].北京:化学工业出版社,1995.221.
- [6]向元龙.内冷水系统对发电机运行的影响[J].大电机技术,1985,4:25.
- [7]张玉福.发电机内冷水系统及其防腐措施[J].湖南电力技术,1990,5:7.