

铜水体系电位 - pH 图与 发电机内冷水 pH 调节防腐

谢学军, 吕珂, 晏敏, 潘玲

武汉大学 动力与机械学院, 武汉 430072

摘要:研究了铜水体系电位 - pH 之间的关系. 结果表明, 以 $10^{-6.2}$ mol/L 作为划分腐蚀发生与否的界限较合适, 并据此作出了铜水体系的新的简化电位 - pH 图.

关键词:发电机内冷水; 电位 - pH 图; 水质标准

中图分类号: TG172.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2007)03-0162-02

POTENTIAL-pH CHART FOR COPPER-WATER SYSTEM AND CONTROLLING pH OF INTERNAL COOLING WATER TO PREVENT GENERATOR FROM CORROSION

XIE Xue-jun, LV Ke, YAN Min, PAN Ling

Dynamics and Mechanism College of Wuhan University, Wuhan 430072

Abstract: The potential-pH chart usually uses 10^{-6} mol/L ($64\mu\text{g/L}$) as the content of copper ions to judge whether the corrosion takes place or not. Accordingly, in order to prevent the hollow copper conductor of the generator from corrosion, it acquires that the pH of internal cooling water should be higher than 6.94. However, the present criterion for the quality of generator internal cooling water acquires that the copper content should be lower than $40\mu\text{g/L}$ (the former acquires lower than $200\mu\text{g/L}$), therefore it may not be reasonable that the potential - pH of 10^{-6} mol/L is still considered as the content to judge whether the corrosion takes place or not. This article believes that using $10^{-6.2}$ mol/L ($40\mu\text{g/L}$) as the content to judge whether the corrosion takes place or not is much reasonable through analyzing the relation between potential and pH in the copper-water system, thereby a new potential-pH chart is proposed.

Keywords: internal cooling water of the generator; potential - pH chart; water quality criterion

电位 - pH 图是热力学平衡图. 在金属 - 水体系的电位 - pH 图上汇集了水溶液中金属腐蚀体系的重要的热力学数据, 比较直观地显示了金属在不同电位和 pH 值条件下可能产生的各种物质及其热力学稳定性^[1]. pH 值对铜在发电机内冷水中腐蚀的影响, 常借助铜 - 水体系的电位 - pH 图进行分析, 通过电位 - pH 图可推断发生腐蚀的可能性, 并可启发人们用控制电位或改变介质 pH 值的方法来防止发电机空芯铜导线的腐蚀.

1 常规分析

在平衡计算中将离子浓度均取 10^{-6} mol/L, 作出铜水体

系的简化电位 - pH 平衡图(25℃)如图 1^[1,2]所示. 通过计算并由图 1 可知, 在电位 0.1 V ~ 0.38 V 之间、pH 6.94 以下区域出现 Cu^{2+} , 即该区域是铜的腐蚀区(因为当 pH 值低于 6.94 时, 水质呈弱酸性, 水中的氢离子与铜的氧化膜反应, 因而铜处于腐蚀区, 表面很难形成稳定的保护膜); 在电位低于 0.1 V 或 pH 高于 6.94 时铜不会出现腐蚀, 是铜的稳定区(因为提高介质的 pH 值进入中性或弱碱性范围, 氧化铜的溶解度会降低, 铜表面的初始氧化铜和氧化亚铜膜可稳定存在, 不会被溶解); CuO^{2-} 和 CuO_2^{2-} 的可溶性化合物对应的 pH 是 10.31(说明铜水体系的 pH 再提高, 铜又会腐蚀). 但应注意 pH 值大于 6.94 后, pH 值的提高是由于碱化剂的作用引起的, 因此 pH 值越高, 电导率越大, 当 pH 值接近于 9.0 时, 电导率会接近或超过 $2.0\mu\text{s/cm}$ 的发电机内冷水电导率控制标准, 且过高的 pH 值会使氧化铜和氧化亚铜的溶解度增加, 使其转变为 CuO_2^{2-} , 保护膜溶解, 因此 pH 值的控制上限以不大于 9.0 为宜.

收稿日期: 2006-03-29 初稿; 2006-07-15 修改稿

作者简介: 谢学军(1968 -), 男, 博士, 副教授, 从事电厂化学腐蚀与防护研究.

Tel: 027 - 62315519 E-mail: xiexuejun@163.com

Table 1 Criterion of generator internal cooling water quality

reference	conductivity $\mu\text{s}/\text{cm}$	pH (25 $^{\circ}\text{C}$)	content of Cu, $\mu\text{g}/\text{L}$	hardness $\mu\text{mol}/\text{L}$	content of dissolved oxygen g/L	content of ammonia μ/L
[3] *	≤ 10 ≤ 10	> 6.8 > 7.0	≤ 40 ≤ 200	/	/	/
[4] **	≤ 5 ≤ 2	> 6.8 > 6.8	≤ 40 ≤ 40	/	/	/
[5]	0.5~1.5 (20 $^{\circ}\text{C}$)	7~8	not specified	/	/	/
[6]	≤ 2	7~9	≤ 40	< 2	≤ 30	< 300

* 添加缓蚀剂时 pH > 6.8 , 铜含量 $\leq 40 \mu\text{g}/\text{L}$; 不添加缓蚀剂时 pH > 7.0 , 铜含量 $\leq 200 \mu\text{g}/\text{L}$. ** 双水内冷和转子独立循环系统冷却水的电导率 $\leq 5 \mu\text{s}/\text{cm}$ (25 $^{\circ}\text{C}$); 定子绕组采用独立密闭系统时, 冷却水的电导率应小于 $2 \mu\text{s}/\text{cm}$ (25 $^{\circ}\text{C}$)

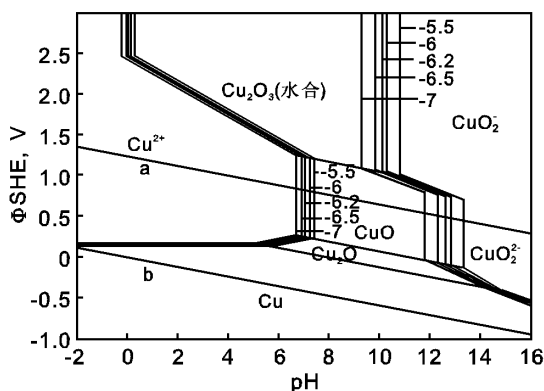


Fig. 1 Potential-pH chart for copper-water system

2 分析与讨论

由于发电机内冷水水质标准以前是要求铜离子含量小于 $200 \mu\text{g}/\text{L}$, 所以将离子浓度 $10^{-6} \text{ mol}/\text{L}$ (即 $64 \mu\text{g}/\text{L}$) 作为发生腐蚀与否的界限与发电机内冷水水质标准不矛盾。而现在发电机内冷水水质标准要求铜离子含量小于 $40 \mu\text{g}/\text{L}$, 这样, 如果还继续以 $10^{-6} \text{ mol}/\text{L}$ 作为发生腐蚀与否的界限, 就不符合发电机内冷水水质标准了。

发电机内冷水新旧水质标准如表 1 所示。由于发电机内冷水水质标准是为保证发电机安全运行而制订的, 其修改是随着发电机容量增大、技术要求日益严格而进行的, 因此, 新的内冷水水质标准要求铜离子含量小于 $40 \mu\text{g}/\text{L}$ 。但如果仍以 $10^{-6} \text{ mol}/\text{L}$ 为平衡离子浓度作铜水体系的简化电位-pH 图 (25 $^{\circ}\text{C}$), 并再以此认为控制发电机内冷水的 pH 值大于 6.94 就可以防止发电机内冷水对空芯铜导线的腐蚀就不合适了。因此必须对铜-水体系的电位-pH 平衡图和 pH 值对铜腐蚀控制的影响进行进一步分析研究。鉴于此, 为与新的内冷水水质标准中铜离子含量小于 $40 \mu\text{g}/\text{L}$ 相适应, 将铜离子及相关离子的平衡浓度取 $10^{-6.2} \text{ mol}/\text{L}$ (即 $40 \mu\text{g}/\text{L}$), 同时还取了 $10^{-5.5} \text{ mol}/\text{L}$ 、 $10^{-6} \text{ mol}/\text{L}$ 、 $10^{-6.5} \text{ mol}/\text{L}$ 和 $10^{-7} \text{ mol}/\text{L}$, 即 $200 \mu\text{g}/\text{L}$ 、 $64 \mu\text{g}/\text{L}$ 、 $20 \mu\text{g}/\text{L}$ 和 $6.4 \mu\text{g}/\text{L}$ 作为划分铜腐蚀区、免蚀区和钝化区的腐蚀界限浓度, 由此作出以上几个平衡浓度的、以 Cu、 Cu_2O 、CuO 和 Cu_2O_3 为平衡固相的、

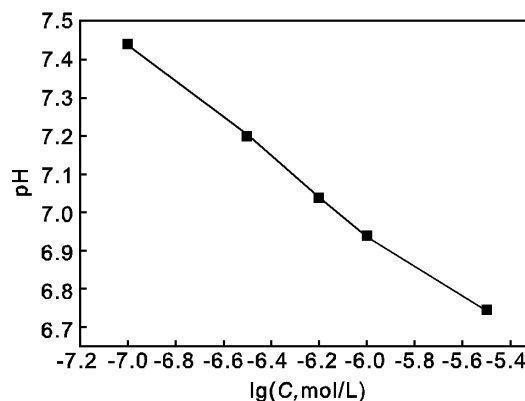


Fig. 2 Relationship of pH controlling lower limit and balanceable content of copper ion

铜水体系的简化电位-pH 图 (图 1), 并进行为防止发电机空芯铜导线腐蚀的内冷水 pH 值控制分析。

由图 1 可知, 铜及其氧化产物的 $10^{-5.5} \text{ mol}/\text{L}$ 、 $10^{-6} \text{ mol}/\text{L}$ 、 $10^{-6.2} \text{ mol}/\text{L}$ 、 $10^{-6.5} \text{ mol}/\text{L}$ 和 $10^{-7} \text{ mol}/\text{L}$ 等溶解度线把电位-pH 平衡图划分为腐蚀区、免蚀区和钝化区; 铜-水体系的电位和 pH 值共同决定铜的状态, 即处于哪个区域; 由于发电机内冷水系统空芯铜导线的电位不易测得, 因此为防止空芯铜导线的腐蚀, 以 $10^{-5.5} \text{ mol}/\text{L}$ 、 $10^{-6} \text{ mol}/\text{L}$ 、 $10^{-6.2} \text{ mol}/\text{L}$ 、 $10^{-6.5} \text{ mol}/\text{L}$ 、 $10^{-7} \text{ mol}/\text{L}$ 作为发生腐蚀与否的界限时, 铜稳定存在的 pH 值区间分别为 6.74~10.81、6.94~10.31、7.04~10.11、7.20~9.81 和 7.44~9.31, 选定的腐蚀界限浓度越低, pH 值的控制下限就越高, 上限就越低, 其可控制的 pH 值范围就越窄; 腐蚀界限浓度选定的高低对 pH 值的控制下限影响较大, 如控制 $10^{-6} \text{ mol}/\text{L}$ ($64 \mu\text{g}/\text{L}$) 与控制 $10^{-7} \text{ mol}/\text{L}$ ($6.4 \mu\text{g}/\text{L}$) 相比, pH 值的控制下限相差 0.5 个 pH。

以铜离子浓度 C (mol/L) 的对数为横坐标, 以图 1 中与 $10^{-5.5} \text{ mol}/\text{L}$ 、 $10^{-6} \text{ mol}/\text{L}$ 、 $10^{-6.2} \text{ mol}/\text{L}$ 、 $10^{-6.5} \text{ mol}/\text{L}$ 和 $10^{-7} \text{ mol}/\text{L}$ 对应的 pH 值控制下限为纵坐标作图, 如图 2 所示。

如果发电机内冷水水质标准进一步修改, 相应的铜离子含量要求发生变化, 从图 2 可查得要求的不同铜离子含量对应的 pH 值控制下限。

3 结论

发电机内冷水水质标准要求铜离子含量小于 $40 \mu\text{g}/\text{L}$ (以前是要求小于 $200 \mu\text{g}/\text{L}$) 后, 还采用 $10^{-6} \text{ mol}/\text{L}$ ($64 \mu\text{g}/\text{L}$) 作为划分腐蚀发生与否的界限不合理, 以 $10^{-6.2} \text{ mol}/\text{L}$ 作为划分腐蚀发生与否的界限浓度较合适。

参考文献:

- [1] 龚海洁. 热力设备的腐蚀与防护 [M]. 北京: 中国电力出版社, 1998. 20, 197.
- [2] 张警声. 发电机冷却介质 [M]. 北京: 水利电力出版社, 1995. 18.
- [3] DL/T 561-95, 火力发电厂水汽化学监督导则 [S].
- [4] GB/T 12145-1999, 火力发电机组及蒸汽动力设备水汽质量标准 [S].
- [5] 汽轮发电机运行规程 [M]. 1999 年版. 北京: 中国电力出版社, 2000. 29.
- [6] DL/T 801-2002, 大型发电机内冷却水质及系统技术要求 [S].