Advances in Energy and Power Engineering 电力与能源进展, 2013, 1, 45-48
doi:10.12677/aepe.2013.12008 Published Online June 2013 (http://www.hanspub.org/journal/aepe.html)

Regulation and Control of pH Value for High Purity Water

Jun Shen, Dieshan Lin

School of Dynamics and Machinery, Wuhan University, Wuhan
Email: shen911225@163.com, 592998943@qq.com

Received: Mar.17th, 2013; revised: Apr. 9th, 2013; accepted: Apr. 26th, 2013

Copyright © 2013 Jun Shen, Dieshan Lin. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: The generator inner cooling water in a closed working environment of high electric field, is required strictly for its water quality, particularly for preventing the hollow copper wire from corrosion. Because the control of pH value can play a role to prevent the hollow copper wire from corrosion, the regulation and control of pH value of the deionized water used as the generator inner cooling water are mainly discussed in the paper. The results of the theoretical calculations and actual adjustment experiments show that the pH value of the demineralized water is reduced and the copper corrosion is promoted by CO_2, and the pH value adjusted of the demineralized water is also effected greatly by CO_2. So that the actual amount is greater than the theoretical value, and the pH value adjusted is lower. The difference between the actual amount and the theoretical value is greater.

Keywords: Inner Cooling Water; pH Value; Corrosion; CO_2

用 NaOH 调节高纯水的 pH 值

沈　俊，林叠山

武汉大学动力与机械学院，武汉
Email: shen911225@163.com, 592998943@qq.com

收稿日期：2013 年 3 月 17 日；修回日期：2013 年 4 月 9 日；录用日期：2013 年 4 月 26 日

摘　要：发电机内冷水处于高电场环境，对其水质要求严格，尤其是要防止空芯铜导线的腐蚀。控制发电机内冷水的 pH 值在 8.5~9.0 之间可以起到防止空芯铜导线腐蚀的作用，因此本文主要探讨用 NaOH 调节用作内冷水的除盐水的 pH 值。通过理论计算和实际调节，发现 CO_2 不仅降低除盐水的 pH 值、促进铜的腐蚀，而且对除盐水 pH 值的调节产生很大影响，使 NaOH 的实际调节用量大于其理论计算用量，而且所调节的 pH 值越低，实际调节的 NaOH 用量与理论计算所需 NaOH 量的偏差越大。

关键词：内冷水；pH 值；腐蚀；CO_2

1. 引言

发电机是发电机组的核心部件，其线圈导线一般是铜材。在发电机运行过程中，其绕组线圈的电流产热，需要进行冷却。水内冷发电机将其线圈导线做成空芯的，一般内通除盐水作为冷却水对线圈进行冷却。由于水内冷的冷却效果好，使发电机的体积小、安全性高，因而水内冷得到广泛使用。

为了保证发电机组的安全正常运行，对其内冷水水质要求严格，以防止空芯铜导线的腐蚀。否则铜会作为阳极失去电子而发生腐蚀，同时除盐水中的溶解 O_2 得电子发生还原反应。当然，腐蚀产物即铜的氧化物可能会在铜表面形成双层结构的氧化物保护膜，从而阻止腐蚀反应继续进行。然而，除盐水中溶解 O_2 的同时也溶解了 CO_2，因而除盐水的 pH 值低，铜的

氧化物保护膜溶解，铜的腐蚀继续进行[1]。

发电机在工作过程中，由于系统不可能做到完全密封，内冷水中必定会溶入少量的 O_2 和 CO_2。如果不调节和控制内冷水的 pH 值，空芯铜导线有可能在低 pH 值内冷水中遭受腐蚀。铜腐蚀的直接后果是铜离子含量升高，电导率增大，水的绝缘性能降低，易造成生产过程中漏电，更为严重的后果是腐蚀产物可能在空芯铜导线内沉积，造成冷却水冷却效果降低，最终导致线圈过热而威胁正常的安全生产。因此要调节和控制内冷水的 pH 值在合适的范围，以防止空芯铜导线的腐蚀[2]。已有研究认为，调节和控制内冷水的 pH 值在 8.5~9.0 之间，可使空芯铜导线在内冷水中的腐蚀降低到最小[1]。下面研究如何用 NaOH 调节用作内冷水的除盐水的 pH 值来防止空芯铜导线的腐蚀。

2. 计算方法

2.1. 与空气接触的除盐水 pH 值的计算方法

新制二级除盐水的 pH 值接近于 7(比 7 略低)，电导率小于 0.1*S/cm，缓冲性差。将新制二级除盐水放置在空气中，空气中 CO_2 会溶入[3]。因此，与空气接触的除盐水的物料平衡为：

$$[CO_2]_{总}=[H_2CO_3]+[CO_2]_{aq}+[HCO_3^-]+[CO_3^{2-}],$$

电荷平衡为：

$$[H^+]=[OH^-]+[HCO_3^-]+2[CO_3^{2-}]$$

$$[H^+]=\frac{K_w}{[H^+]}+\frac{K_1[H^+]}{[H^+]^2+K_1[H^+]+K_1K_2}[CO_2]_{总}+\frac{2K_1K_2}{[H^+]^2+K_1[H^+]+K_1K_2}[CO_2]_{总}$$

其中：

$$[H_2CO_3]+[CO_2]_{aq}=\frac{[H^+]^2}{[H^+]^2+K_1[H^+]+K_1K_2}[CO_2]_{总}$$

$$[HCO_3^-]=\frac{K_1[H^+]}{[H^+]^2+K_1[H^+]+K_1K_2}[CO_2]_{总}$$

$$[CO_3^{2-}]=\frac{K_1K_2}{[H^+]^2+K_1[H^+]+K_1K_2}[CO_2]_{总}$$

K_W 和 K_1、K_2 分别为水的离子积常数和 H_2CO_3 的一级、二级电离常数。

这样，与空气接触的除盐水的 pH 值，可通过下式计算：

$$pH=-\lg\left\{\frac{K_w}{[H^+]}+\frac{K_1[H^+]}{[H^+]^2+K_1[H^+]+K_1K_2}[CO_2]_{总}+\frac{2K_1K_2}{[H^+]^2+K_1[H^+]+K_1K_2}[CO_2]_{总}\right\}$$

2.2. 调节除盐水 pH 值所需 NaOH 理论用量的计算方法

测得待调除盐水的 pH = 6.0，即调 pH 值前除盐水中 $[H^+]_{初始}$ = 10~6 mol/L、$[OH^-]_{初始}$ = 10~8 mol/L。

假设要将 pH 值为 6 的除盐水的 pH 值调节到 n(n > 6)，需加入 a mol/L $[OH^-]$。对 NaOH 而言，就是要加入 a mol/L NaOH。

实测 pH 值为 6 的除盐水中加入 a mol/L $[OH^-]$ 达新平衡时，假设有 b mol/L $[H^+]$ 和 $[OH^-]$ 发生反应生成了 H_2O，则 $[H^+]_{平衡}=[H^+]_{初始}-b=10-6-b=10-n$、$[OH^-]_{平衡}=[OH^-]_{初始}+a-b=10-8+a-b=10-(14-n)$。

根据 $10-6-b=10-n$、$10-8+a-b=10-(14-n)$ 和 25℃、250 mL 除盐水，将 pH 值为 6 的除盐水调节到指定 pH 值(n)，所需 NaOH 用量的理论计算公式为：$a=0.25\times(0.99\times10-7-(10-n-10-14+n))$。

3. 试验方法

3.1. 用 NaOH 母液调节除盐水 pH 值的方法

1) 配置一定浓度的 NaOH 母液

用分析天平精确称取 1.0416 g 分析纯 NaOH 固体，移入 250 ml 容量瓶中配置成 0.1 mol/L NaOH 母液；用移液管量取 10 ml 0.1mol/L NaOH 母液，转入 100 ml 容量瓶中配置成 0.01 mol/L NaOH 母液；再用移液管量取 10 ml 0.01 mol/L NaOH 母液，转入 100 ml 的容量瓶配置成 0.001 mol/L NaOH 母液。

2) 调节 pH 值

a) 用电导率仪测定待调节除盐水的初始电导率，

Copyright © 2013 Hanspub

用 pH 计测定初始 pH 值；

b) 用量筒量取 250 ml 除盐水置于广口玻璃瓶中，玻璃瓶配三孔瓶塞，分别插置测量电极、参比电极和热电偶，并密封孔隙；

c) 向置于广口玻璃瓶里的除盐水中加入 NaOH 母液。

每调节一个 pH 值，都是先根据理论计算用量进行一次初调，比较调节值与目标值的差距，然后进行多次试调和微调，最终调节到目标 pH 值，确定调节用量。在调节过程中，NaOH 母液与除盐水的混合，在瓶塞密封后通过摇晃震荡和扩散实现，禁止在敞开条件下用玻璃棒搅拌混合。

3.2. pH 值和电导率的测定方法

除盐水及其加入 NaOH 母液后，其 pH 值和电导率，分别采用雷磁 DDS-307 电导率仪(配电极常数为 0.1 的光亮铂电极)和雷磁 PHSJ-3F 实验室 pH 计(配雷磁 pH 玻璃电极和饱和甘汞电极)进行测量。

4. 试验结果与讨论

4.1. 新制除盐水与空气中久置除盐水的差异

25℃、1 标准大气压下，CO_2 在除盐水中的溶解度可达 0.436 mg/L，即 $[CO_2]_{总}=0.436\ mg/L=9.909\times10^{-6}\ mol/L$；25℃时，$K_w=1\times10^{-14}$，$K_1=4.2\times10^{-7}$，$K_2=5.6\times10^{-11}$。

按“1.1”中公式计算，25℃、除盐水被空气中 CO_2 饱和时，除盐水的 $[H^+]=1.84\times10^{-6}$ mol/L、pH = 5.73；实验室除盐水中 CO_2 近似饱和，测得其 pH 值在 5.8~6.0 之间；而新制二级除盐水的 pH 值接近于 7(比 7 略低)，电导率小于 0.1*S/cm。所以说，新制二级除盐水的缓冲性差，将其放置在空气中，随空气中二氧化碳的溶入，其 pH 值会降低，而且电导率会增大。

由铜水体系的电位-pH 图[4]可知，不管是新制除盐水还是久置除盐水，铜在其中都可能进入腐蚀区作为阳极而发生电化学腐蚀。

4.2. 调节除盐水 pH 值所需 NaOH 的理论计算用量与实际用量的差异

根据“1.2”中公式计算得到的调节除盐水 pH 值所需 NaOH 的理论用量如表 1。按“2”中试验方法实际调节除盐水 pH 值到指定值时的 NaOH 用量、测得的 pH 值和电导率，也列入表 1。

由表 1 可知，调节 pH 值为 6 的除盐水到相同 pH 值，实际调节的 NaOH 用量都高于理论计算所需的 NaOH 量；所调节的 pH 值越低，实际调节的 NaOH 用量与理论计算所需 NaOH 量的偏差越大。原因是：

1) 配 NaOH 母液所用的 NaOH，尽管是分析纯，其 NaOH 含量也只有 96%，这势必使 NaOH 的实际用量大于其理论计算所需量。在所调节的 pH 值比较低时，这不是实际调节的 NaOH 用量比理论计算所需 NaOH 量偏大的主要原因；在所调节的 pH 值比较高时，这可能是实际调节的 NaOH 用量比理论计算所需 NaOH 量偏大的主要原因，如所调节的 pH 值为 9.5 时，实际调节的 NaOH 用量比理论计算所需 NaOH 量只大 4.25%。

Table 1. NaOH dosage of regulating pH to specified value and test results of pH value and conductivity
表 1. 调节 pH 到指定值所需 NaOH 用量及实测 pH 值、电导率

pH 值	需加 NaOH 的量 ($\times10^{-7}$ mol)	需加 0.01 mol/LNaOH 的体积(mL)	实际加的 0.01 mol/L NaOH 的体积(mL)	实测 pH 值(25℃)	实测电导率(25℃, μS/cm)
6.0	0	0	0	5.93	0.49
6.5	1.763	0.01763	0.065	6.46	0.61
7.0	2.475	0.02475	0.120	7.02	0.82
7.5	3.187	0.03187	0.135	7.45	1.04
8.0	4.950	0.04950	0.170	8.00	1.49
8.5	10.373	0.10373	0.255	8.49	2.04
9.0	27.473	0.27473	0.535	8.98	3.40
9.5	81.531	0.81531	0.850	9.58	7.56

Copyright © 2013 Hanspub

2) 分析纯 NaOH 是市购而不是新制的，配 NaOH 母液及 NaOH 固体和 NaOH 母液存放过程中，NaOH 都会受到 CO_2 的影响，从而使 NaOH 母液的实际 pH 值会比理论计算的 pH 值偏低。

3) 用 NaOH 母液调节除盐水的 pH 值和进行 pH 值、电导率测量，尽管采取了措施减小空气中 CO_2 的影响，但还是不可能做到绝对密封。这样，在 NaOH 母液加入过程中，还是有少量 CO_2 溶入，即在水样 pH 值升高过程中，CO_2 的溶解平衡被破坏，空气中的 CO_2 继续溶解到水中，消耗 NaOH 提供的 OH^- 离子。所以实际调节除盐水的 pH 值时，所需 NaOH 的用量偏大；而且，所调节的 pH 值越低，CO_2 的影响越大，因而实际调节的 NaOH 用量比理论计算所需 NaOH 量的偏离越大。

4) 高纯水的 pH 值难以准确测量，尤其在接近中性的 pH 值范围内。从表 1 中可以看到，越是接近中性，实际值与计算值的差异越大。

5. 结论

1) 新制二级除盐水的缓冲性差，将其放置在空气中，随空气中二氧化碳的溶入，其 pH 值会降低，而且电导率会增大。不管是新制除盐水还是久置除盐水，铜在其中都可能进入腐蚀区作为阳极而发生电化学腐蚀。

2) 通过比较理论计算值与实际调节用量之间的差异，可知调节 pH 值为 6 的除盐水到相同 pH 值，实际调节的 NaOH 用量都高于理论计算所需的 NaOH 量，所调节的 pH 值越低，实际调节的 NaOH 用量与理论计算所需 NaOH 量的偏差越大，造成偏差主要原因是 CO_2 的影响。

参考文献 (References)

[1] 曹顺安, 晏敏, 谢学军, 潘玲. 发电机内冷水的碱化研究[J]. 材料保护, 2006, 9: 56-58.

[2] 谢学军, 曹顺安, 潘玲, 龚洵洁, 彭珂如. 水内冷发电机空芯铜导线的防腐蚀[J]. 材料保护, 2007(10): 75-77.

[3] 李志成, 王应高. 发电机内冷水水质控制理论计算及其应用[J]. 工业水处理,2009, 12: 76-79.

[4] 谢学军, 龚洵洁, 许崇武, 彭珂如. 热力设备的腐蚀与防护[M]. 北京: 中国电力出版社, 2011.

Copyright © 2013 Hanspub