

高温状态下锅水 pH 值的变化特征研究

朱志平¹, 黄可龙¹, 张 玲², 汪红梅²

(1. 中南大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410083; 2. 长沙理工大学 化学与环境工程系, 湖南 长沙 410077)

摘 要: 锅水的 pH 值在高温状态下如何变化是值得关注的, 根据高温时有关物质的离解平衡常数, 计算出了 25~300 °C 时 H₂O、Na₃PO₄、NH₃ 和 NaOH 单独存在的 pH 值以及作为平衡磷酸盐处理(EPT)典型工况的锅水 pH 值, 并以图形表示了计算结果; 同时, 计算和分析了酸性杂质 H₂CO₃、CH₃COOH 存在时对锅水 pH 值影响程度; 最后, 对上述计算结果进行了一些分析讨论。

关 键 词: 锅炉; 锅水; 平衡常数; pH; 平衡磷酸盐处理

中图分类号: TK222 文献标识码: A

1 概 述

平衡磷酸盐处理(EPT)及低氢氧化钠——低磷酸盐处理正逐步成为汽包锅炉主导的锅水水工况控制方式, 在加药量减少、汽水品质提高的情况下, 锅水 pH 的有效控制更引人关注。通常而言, 锅水 pH 的测量和控制是以常温(25 °C)为标准的, 但锅水的实际工况是高温状态, 在高温下, 锅水的 pH 值会怎样变化? 本文对此进行了有关探讨。

2 各种温度下的有关平衡常数

表 1 给出了 25~300 °C 之间 H₂O、H₃PO₄、H₂CO₃、CH₃COOH 和 NH₃ 的 pK^[1-2,3], 从表 1 可知: 随着温度的升高, H₂O 的离解平衡常数逐步增大(250 °C 时达到最大, 随后又有所减小), 其离解出来的 H⁺ 也逐步增加, H₂O 由中性变为酸性; 而 NH₃ 的离解平衡常数则逐步减小, 这意味着它的碱性与调节 pH 值的能力逐步减弱, H₃PO₄、H₂CO₃ 和 CH₃COOH 的离解平衡常数在温度升高时总的变化趋势也是逐步减小(H₃PO₄ 的三级平衡常数先增大和后减小)。

表 1 温度变化时的平衡常数

温度/°C	pK _w	pKa1	pKa2	pKa3	pKa4	pKa5	pKa6	pK _b
25	13.993	2.15	7.20	12.34	6.366	10.327	4.76	4.752
50	13.272	2.29	7.19	12.18	6.311	10.177	4.79	4.732
75	12.709	2.45	7.25	12.09	6.343	10.129	4.86	4.772
100	12.264	2.62	7.33	12.05	6.433	10.151	4.95	4.856
125	11.914	2.79	7.44	12.05	6.569	10.230	5.06	4.976
150	11.642	2.96	7.57	12.07	6.742	10.353	5.18	5.128
175	11.441	3.15	7.73	12.15	6.948	10.518	5.33	5.311
200	11.302	3.35	7.91	12.24	7.188	10.720	5.49	5.525
225	11.222	3.57	8.12	12.37	7.460	10.959	5.67	5.770
250	11.196	3.82	8.36	12.59	7.763	11.233	5.87	6.047
275	11.224	4.09	8.64	12.89	8.098	11.543	6.10	6.355
300	11.301	4.40	8.95	13.10	8.465	11.887	6.36	6.694

表中: pK—电解质电离常数倒数的对数; pK_w—水的; pKa1、pKa2 和 pKa3—磷酸的; pKa4、pKa5—碳酸的; pKa6—乙酸的; pK_b—氨的。

3 温度升高时锅水 pH 值变化情况

设锅水中含有 a (mg/L) 的磷酸盐、b (mg/L) 的氨和 c (mg/L) 的氢氧化钠, 则锅水中存在物种有: H⁺、Na⁺、NH₄⁺、PO₄³⁻、HPO₄²⁻、H₂PO₄⁻、H₃PO₄、OH⁻ 和 NH₃·H₂O。

根据电荷平衡原理, 其电中性方程为:

$$[H^+] + [NH_4^+] + [Na^+] = 3[PO_4^{3-}] + 2[HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-] + [OH^-] \quad (1)$$

根据物料平衡原理:

$$[PO_4] = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] = a/95\,000 \text{ (mol/L)} \quad (2)$$

$$[Na^+] = 3a/95\,000 + c/40\,000 \text{ (mol/L)} \quad (3)$$

$$[NH_3] = [NH_3 \cdot H_2O] + [NH_4^+] = b/17\,000 \text{ (mol/L)} \quad (4)$$

$$\text{其中: } [NH_4^+] = b/17\,000 \cdot Kb[H^+] / (Kb[H^+] + Kw) \quad (5)$$

收稿日期: 2004-03-15; 修订日期: 2004-06-14

基金项目: 湖南省科技攻关基金资助项目(02GK Y3084)

作者简介: 朱志平(1963-)男, 湖北天门人, 中南大学博士生, 长沙理工大学教授。

式(5)中的 K_w 和 K_b 为 H_2O 和 NH_3 的平衡常数。

设 H_3PO_4 的三级电离平衡常数为 K_{a1} 、 K_{a2} 和 K_{a3} , $[PO_4^{3-}]$ 、 $[HPO_4^{2-}]$ 、 $[H_2PO_4^-]$ 的分配系数为 α_3 、 α_2 和 α_1 ; 则 $[PO_4^{3-}]$ 、 $[HPO_4^{2-}]$ 和 $[H_2PO_4^-]$ 浓度分别等于 $\alpha_3[PO_4]$ 、 $\alpha_2[PO_4]$ 和 $\alpha_1[PO_4]$, 将式(2)~式(4)带入式(1), 得到计算锅水 pH 值的精确方程式($x=[H^+]$):

$$\begin{aligned}
 & -1.292 \times 10^7 K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_w^2 + 323. c K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_w x - 1.292 \times 10^7 K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_b K_w x - 1.292 \times 10^7 K_{a1} K_{a2} K_w^2 x + 760. b K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_b x^2 + 323. c K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_b x^2 + 136. a K_{a1} K_{a2} K_w x^2 + 323. c K_{a1} K_{a2} K_w x^2 + 1.292 \times 10^7 K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_w x^2 - 1.292 \times 10^7 K_{a1} K_{a2} K_b K_w x^2 - 1.292 \times 10^7 K_{a1} K_w^2 x^2 + 136. a K_{a1} K_{a2} K_b x^3 + 760. b K_{a1} K_{a2} K_b x^3 + 323. c K_{a1} K_{a2} K_b x^3 + 1.292 \times 10^7 K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_b x^3 + 272. a K_{a1} K_w x^3 + 323. c K_{a1} K_w x^3 + 1.292 \times 10^7 K_{a1} K_{a2} K_w x^3 - 1.292 \times 10^7 K_{a1} K_b K_w x^3 - 1.292 \times 10^7 K_w^2 x^3 + 272. a K_{a1} K_b x^4 + 760. b K_{a1} K_b x^4 + 323. c K_{a1} K_b x^4 + 1.292 \times 10^7 K_{a1} K_{a2} K_b x^4 + 408. a K_w x^4 + 323. c K_w x^4 + 1.292 \times 10^7 K_{a1} K_w x^4 - 1.292 \times 10^7 K_b K_w x^4 + 408. a K_b x^5 + 760. b K_b x^5 + 323. c K_b x^5 + 1.292 \times 10^7 K_{a1} K_b x^5 + 1.292 \times 10^7 K_w x^5 + 1.292 \times 10^7 K_b x^6 = 0 \tag{6}
 \end{aligned}$$

在 a 、 b 、 c 、 K_{a1} 、 K_{a2} 、 K_{a3} 、 K_w 和 K_b 的数值确定后即可求解式(6), 得到该条件下的 pH 值^[3-4]。

表 2 给出了 H_2O 及给定浓度的 Na_3PO_4 、 NH_3 和 $NaOH$ 在温度升高时各自 pH 值的变化情况(利用表 1 中的 K_{a1} 、 K_{a2} 、 K_{a3} 、 K_w 和 K_b 的数值及给定的 a mg/L Na_3PO_4 、 b mg/L NH_3 和 c mg/L $NaOH$)。

表 2 H_2O 、 Na_3PO_4 、 NH_3 和 $NaOH$ 各种浓度下的 pH 值随温度变化情况

温度 / °C	纯水离解 pH	$a=1.0$	$a=1.5$	$a=2.0$	$a=0$	$a=0$	$a=0$	$a=0$
		$b=0$	$b=0$	$b=0$	$b=0.5$	$b=1.0$	$b=0$	$b=0$
		$c=0$	$c=0$	$c=0$	$c=0$	$c=0$	$c=0.5$	$c=1.0$
25	6.965	9.0215	9.1954	9.3192	9.1868	9.3841	9.0899	9.3910
50	6.6360	8.3232	8.4906	8.6108	8.4722	8.6705	8.3691	8.6700
75	6.3545	7.8159	7.9719	8.0846	7.8966	8.0928	7.8065	8.1071
100	6.1320	7.4441	7.5940	7.7011	7.4244	7.6164	7.3624	7.6623
125	5.9570	7.1574	7.3103	7.4176	7.0839	7.2202	7.0143	7.3128
150	5.8210	6.9259	7.0855	7.1971	6.7087	6.8878	6.7451	7.0415
175	5.7205	6.7473	6.9126	7.0288	6.4414	6.6120	6.5477	6.8414
200	5.6510	6.6198	6.7883	6.9076	6.2235	6.3839	6.4122	6.7034
225	5.6110	6.5458	6.7159	6.8371	6.0531	6.2010	6.3347	6.6241
250	5.5980	6.5228	6.6939	6.8161	5.9271	6.0597	6.3096	6.5983
275	5.6120	6.5521	6.7239	6.8467	5.8483	5.9626	6.3366	6.6260
300	5.6505	6.6294	6.8019	6.9252	5.8137	5.9075	6.4112	6.7024

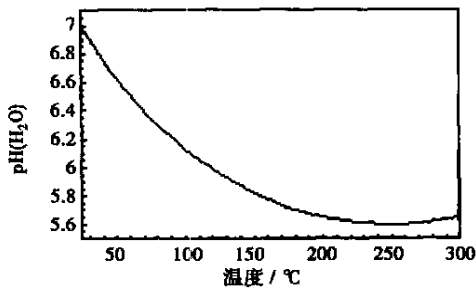


图 1 纯水 pH 值在温度升高时的变化

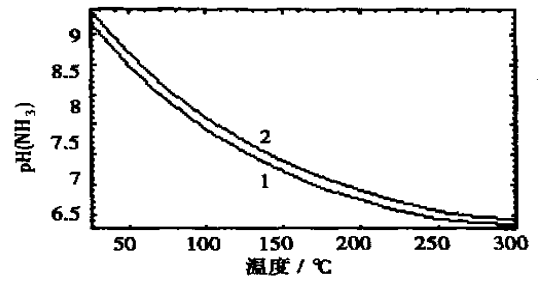


图 3 NH_3 的 pH 值在温度升高时的变化

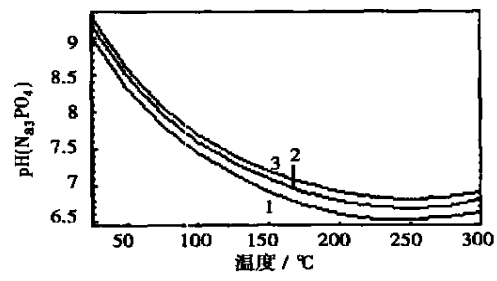


图 2 Na_3PO_4 的 pH 值在温度升高时的变化

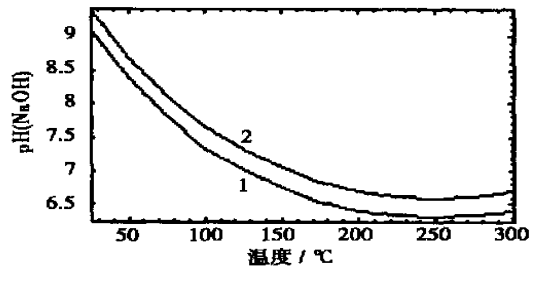


图 4 $NaOH$ 的 pH 值在温度升高时的变化

图 1~图 4 给出了 H_2O 、 Na_3PO_4 、 NH_3 和 $NaOH$ 在

各种浓度下随温度升高时 pH 值情况。图 2 中的曲线 1、2 和 3 对应 Na₃PO₄ 的浓度为 1.0、1.5 和 2.0 mg/L 时的变化情况；图 3 中的曲线 1 和 2 对应 NH₃ 的浓度为 0.5 和 1.0 mg/L 时的变化情况；图 4 中的曲线 1 和 2 对应 NaOH 的浓度为 0.5 和 1.0 mg/L 时的变化情况。表 2 及图 1~图 4 的结果表明：随着温度的升高，水与碱性调节剂的 pH 值逐步降低，从常温下的中性与碱性降到了高温下酸性，这是一个有趣而值得考虑的问题。

在机组热力系统中(200~600 MW 机组)，凝结水温度在 40 °C 左右，通过低压加热器后达到 150 °C 左右，在高压除氧器中达到 158~178 °C，经过高压加热器后达到 240~290 °C，在经过省煤器升温后进入加有磷酸盐等药剂的汽包中。因此表 2 的数据可以为分析给水和锅水的 pH 值变化情况提供参考。

4 在 EPT 工况下锅水 pH 值变化情况

对于平衡磷酸盐处理(EPT)工况，在高温下其锅水 pH 值会怎样变化？表 3 给出了几个典型的 EPT 工况时锅水 pH 值的计算结果(可以计算出任意 EPT 时的锅水 pH 值，只要将 a、b、c 及不同温度下平衡常数带入式(6)解方程即可)。表 3 中的数据是在两种情况下计算的，一是 NaOH 浓度为 0 mg/L 时，Na₃PO₄ 浓度为 2.4、2.0、1.5 和 1.0 mg/L 时锅水 pH 值的变化情况；二是 Na₃PO₄ 浓度为 1.0 mg/L、NaOH 浓度为 0.1、0.2、0.3 和 0.4 mg/L 时锅水 pH 值的变化情况。

表 3 EPT 时锅水 pH 值随温度变化情况

温度/°C	a=2.4	a=2.4	a=2.0	a=1.5	a=1.0	a=1.0	a=1.0	a=1.0	a=1.0
	b=0.1	b=0.2	b=0.2	b=0.2	b=0.2	b=0.2	b=0.2	b=0.2	b=0.2
	c=0	c=0	c=0	c=0	c=0	c=0.1	c=0.2	c=0.3	c=0.4
25	9.435 1	9.466 6	9.406 8	9.320 2	9.215 1	9.267 4	9.314 8	9.388 2	9.398 0
50	8.723 8	8.754 6	8.695 7	8.610 0	8.505 7	8.556 1	8.602 0	8.644 2	8.683 2
75	8.186 2	8.211 9	8.153 7	8.068 4	7.963 1	8.009 7	8.052 8	8.092 7	8.129 9
100	7.789 3	7.807 4	7.749 2	7.662 5	7.552 1	7.594 4	7.633 8	7.670 6	7.705 1
125	7.497 8	7.509 5	7.449 0	7.356 9	7.236 2	7.276 2	7.313 4	7.348 3	7.381 0
150	7.275 0	7.282 4	7.217 6	7.117 5	6.983 8	7.023 9	7.061 1	7.095 8	7.128 2
175	7.106 7	7.111 4	7.042 0	6.934 0	6.788 4	6.829 9	6.868 1	6.903 5	6.936 5
200	6.985 9	6.988 7	6.915 8	6.801 9	6.647 1	6.690 2	6.729 7	6.766 1	6.800 0
225	6.915 5	6.917 1	6.841 8	6.724 0	6.562 5	6.607 0	6.647 7	6.685 1	6.719 6
250	6.894 5	6.895 4	6.818 6	6.698 2	6.532 1	6.577 8	6.619 4	6.657 5	6.692 6
275	6.925 2	6.925 6	6.848 0	6.726 1	6.556 8	6.603 3	6.645 5	6.684 1	6.719 6
300	7.003 7	7.003 9	6.925 8	6.802 9	6.631 6	6.678 7	6.721 3	6.760 2	6.796 0

比，第一行中给出了 [NH₃] = 0.1 mg/L 时计算结果)，因为加入到给水中的 0.8~1.2 mg/L 的 NH₃ 总会在锅水有所表现。

表 3 的计算结果表明，虽然随着温度的升高，锅水 pH 值是下降的，但同一条件下，随着 Na₃PO₄、NaOH 浓度的增加，锅水 pH 值还是上升的。

5 在含有酸性杂质的 EPT 工况下锅水 pH 值变化情况

在 EPT 工况下，设锅水中含有 d (mg/L) 的 [CO₂]，e (mg/L) 的 [CH₃COOH]，则其电中性方程：
 $[NH_4^+] + [H^+] + [Na^+] = 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + 3[PO_4^{3-}] + 2[HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-] + [CH_3COO^-] + [OH^-]$ (7)

由物料平衡：

$$[CO_2] = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = d/44\ 000 \text{ (mol/L)} \quad (8)$$

$$[CH_3COOH] = [CH_3COOH] + [CH_3COO^-] = e/60\ 000 \text{ (mol/L)} \quad (9)$$

$$\text{得：} [CH_3COO^-] = e/60\ 000 \cdot Ka_6 / (Ka_6 + [H^+]) \quad (10)$$

$$2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] = d/44\ 000 (2Ka_4Ka_5 + Ka_4 [H^+]) / ([H^+]^2 + Ka_4[H^+] + Ka_4Ka_5) \quad (11)$$

将式(2)~式(5)和式(8)~式(11)带入式(7)，可以得到含有酸性杂质时计算锅水 pH 值的精确方程式(方程式略)。

表 4 给出了由此方程式在 a=0.5 及 1.0、b=0.2、c=0.2、d=0.2 和 e=0.2 mg/L 时，不同温度下锅水 pH 值计算结果，与表 3 的第八列比较可以发现酸性杂质的影响程度。

表 4 含有酸性杂质时锅水 pH 值计算结果

温度/°C	a=0.5	a=1.0
25	8.986 1	9.140 7
50	8.285 9	8.439 9
75	7.748 9	7.906 3
100	7.339 2	7.506 1
125	7.022 0	7.202 0
150	6.773 6	6.964 7
175	6.585 7	6.787. 1
200	6.450 1	6.661 9
225	6.368 8	6.589 4
250	6.342 0	6.568 1
275	6.371 8	6.600 3
300	6.466 9	6.690 0

计算中 NH₃ 的含量基本固定在 0.2 mg/L (为了对

图 5 和图 6 给出了 $a=0 \sim 1.0$ 、 $b=0.2$ 、 $c=0$ 、 $d=0.2$ 、 $e=0.2$ mg/L 时计算结果。图中曲线编号 1~12 分别对应 25~300 °C 的结果。

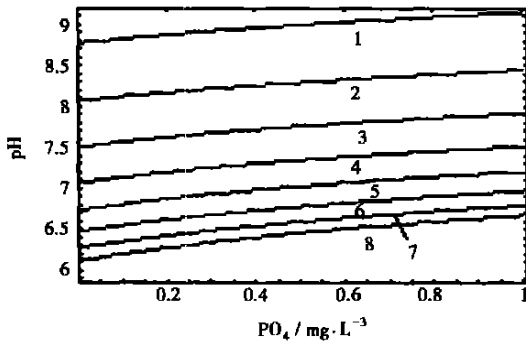


图 5 25~200 °C 时锅水 pH 值

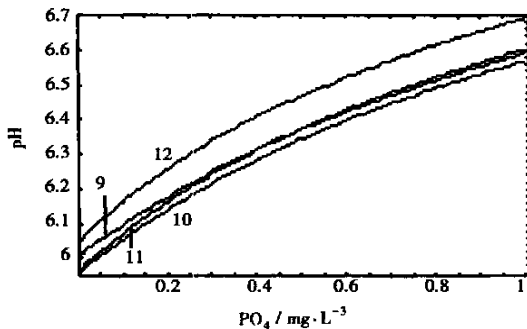


图 6 225~300 °C 时锅水 pH 值

6 结果与讨论

(1) 由表 2 可知: 当水温从 25 °C 升高到 300 °C

时, 水、0.5~1.0 mg/L 氨的 pH 值分别从中性与碱性降低到酸性, 且分别在 250 °C 和 300 °C 左右降到最低点。从图 1 与表 1 和表 2 的计算结果可知: 在正常运行的锅炉炉前水系统中, 从低加出口开始, 即使在加氨量合格的前提下, 给水的 pH 值呈酸性, 并在高加出口前后达到最小值, 随后略有上升, 这意味着在此区间它们的腐蚀是比较严重的(事实上, 省煤器管也确实在相对温度不高的情况下腐蚀严重的)

(2) 锅水的 pH 值比想像的低许多, 虽然从 250 °C 开始, 水的离解常数是上升的(在 350 °C 时达到 $pK_w=12.3$, 对应纯水的 pH 值为 6.15), 但碱性物质(磷酸盐、氢氧化钠和氨)的离解常数仍是随温度升高而减小的, 因此, 锅水 pH 值在上述计算中呈中性或偏弱酸性; 从表 2 可知: 氢氧化钠在高温下对锅水 pH 值的调节能力相对强一些。

(3) 利用上述方程式可以精确计算任意 EPT 工况下(包括含酸性杂质)、任意温度下(根据表 1 的平衡常数)锅炉给水和锅水的 pH 值。

参考文献:

- [1] PAUL COHEN. The ASME handbook on water technology for the mal power system[M]. New York: The America Society of Mechanical Engineers, 1991.
- [2] 李培元. 火力发电厂水处理及水质控制[M]. 北京: 中国电力出版社, 2002.
- [3] 朱志平, 贺慧勇, 周琼花. 汽包锅炉锅水 pH 值的精确计算方法[J]. 中国电机工程学报, 2003, 23(4): 172-176
- [4] 朱志平, 杨道武, 李立平. 氨对锅水 pH 值的影响程度分析[J]. 中国电力, 2003, 36(11): 57-61.
- [5] 龚询洁. 热力设备的腐蚀与防护[M]. 北京: 中国电力出版社, 1998.

(何静芳 编辑)

工艺

堆焊司太立特硬质合金对 ЭИ961-III 钢制叶片的影响

据《Теплоэнергетика》2003 年 6 月号报道, 全俄热工研究所(ВТИ)等单位研究了在司太立特硬质合金片堆焊过程中产生的过热对 ЭИ961-III 钢制工作叶片金属的结构、机械性质、脆性过渡温度和耐裂性的影响。已经查明, 加热超过 800 °C, 该钢进入脆性状态, 工作叶片产生运行裂纹。对 ЭИ961-III 钢结构和性质的综合研究表明, 在超过 770 °C 过热时, ЭИ961-III 钢结构已开始变化; 在超过 800 °C 过热时, ЭИ961-III 钢的塑性、冲击韧性和抗裂性不允许降低; 这时金属的硬度超过 320 HB。为此, 建议采用司太立特硬质合金片堆焊区内硬度值不超过 315 HB 作为检查标准。

(吉桂明 供稿)

600 MW 汽轮发电机组轴系非线性动力学响应分析 = **An Analysis of the Nonlinear Dynamic Response of a 600MW Turbogenerator Shafting** [刊, 汉] / JIAO Ying-hou, CHEN Zhao-bo, QU Xiu-quan (College of Mechanical & Electrical Engineering under the Harbin Institute of Technology, Harbin, China, Post Code: 150001), JING Jian-ping (National Key Laboratory of Vibration, Shock & Noise under the Shanghai Jiaotong University, Shanghai, China, Post Code: 200030) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2005, 20(2). — 178 ~ 181

By employing a finite element method with equal-parameter elements a nonlinear dynamics model was set up for the shafting of a Chinese-made 600MW Turbogenerator. With the use of a finite element analysis program ADINA an analysis and a calculation were conducted of the nonlinear dynamics response of the 600MW turbogenerator shafting. During the calculation, by way of the user interface provided by the program ADINA the nonlinear oil-film force of the journal bearing has been taken into account and compared with the nonlinear dynamics analysis and calculation results. The results of the calculation indicate that the use of the program ADINA in conjunction with a nonlinear dynamics theory is essential and feasible for the nonlinear dynamics analysis and calculation of the shafting of large-sized turbogenerators, thus providing a solid basis for the nonlinear dynamics stability analysis and optimal design of the shafting of specific large-sized units.

Key words: nonlinearity, rotor, bearing, ADINA

高温状态下锅水 pH 值的变化特征研究 = **A Study of the Variation Features of the pH value of Boiler Water under a High-temperature State** [刊, 汉] / ZHU Zhi-ping, HUANG Ke-long (Chemical Engineering Institute under the Zhongnan University, Changsha, China, Post Code: 410083), ZHANG Ling, WANG Hong-mei (Department of Chemical & Environmental Engineering, Changsha, China, Post Code: 410077) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2005, 20(2). — 182 ~ 185

It is worth while paying due attention to the variation of boiler water pH value under a high-temperature state. On the basis of the dissociation equilibrium constant of related materials at a high temperature the independently existing pH value at a temperature of 25 °C ~ 300 °C was calculated for water, Na_3PO_4 , NH_3 and NaOH . Also calculated was the boiler water pH value at the typical condition of equilibrium phosphate treatment (EPT). In addition, the calculation results are shown graphically. Meanwhile, the impact of the presence of acidic foreign matter, such as H_2CO_3 and CH_3COOH on the pH value of boiler water was calculated and analyzed. In conclusion, the above calculation results were briefly analyzed and discussed. **Key words:** boiler, boiler water, equilibrium constant, pH value, equilibrium phosphate treatment

燃用磷酸的锅炉膜式水冷壁破坏分析 = **An Analysis Concerning the Destruction of the Membrane Wall of a Phosphoric Acid-fired Boiler** [刊, 汉] / XIAO Li-chuan, WANG Zheng-wei (Department of Mechanical Engineering, Jiangsu Polytechnical Institute, Changzhou, China, Post Code: 213016), XUE Guo-xin (Department of Computer Science, Jiangsu Polytechnical Institute, Changzhou, China, Post Code: 213016) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2005, 20(2). — 186 ~ 188

The waste heat utilization of phosphoric acid in a heat recovery boiler can bring about tremendous economic and social benefits. The key problem involved in this utilization consists in the distribution of temperature in the fins of a membrane water-wall. The authors have carried out analyses and calculations of the irregular temperature distribution in the water-wall membrane of a phosphoric acid-fired boiler. The results of the calculation are in agreement with the actual destruction situation. The key issues and method for the design of a phosphoric acid-fired boiler are presented. **Key words:** waste heat utilization, phosphoric acid-fired boiler, water wall, destruction analysis