

提高化学仪表准确性的研究

曹杰玉, 刘玮, 宋敬霞

西安热工研究院有限公司, 西安市兴庆路 136 号, 710032

Study on the improvement of measuring accuracy of chemical instrument in power plant

Cao Jie-yu, Liu Wei, Song Jing-xia

Xi'an Thermal Power Research Institute Co., Ltd., Xi'an 710032, China

ABSTRACT: The importance of chemical instrument in power plant is introduced. The influence factors on measurement of pH, Na, conductivity and dissolved oxygen in power plant are analyzed. The examination result in the four power plants shows that the measuring accuracy of chemical instrument is low. The YHJ-II on-line chemical instrument examination equipment is introduced which is a valid technique means to improve measuring accuracy of chemical instrument.

KEY WORD: power plant; on-line; chemical instrument; accuracy; examination

摘要: 本文介绍了提高化学仪表测量准确性对电厂安全经济运行的重要性, 详细分析了影响电厂常用的电导率表、pH 表、溶解氧表和钠表测量准确性的各种因素, 通过四个电厂的在线化学仪表检验情况分析发现目前国内在线化学仪表测量准确性普遍较低。介绍了最新研制的 YHJ-II 型移动式在线化学仪表检验装置的各项功能, 为提高全国电厂在线化学仪表准确性提供了有效的技术手段。

关键词: 电厂; 在线; 化学仪表; 准确性; 检验

1 前言

与一般热工仪表不同, 电厂在线化学仪表使用过程中遇到的普遍问题是测量过程中由于传感器产生一系列的化学反应和电化学反应, 会产生许多干扰和误差。因此, 即使按现有国内有关标准校验准确的在线化学仪表, 实际使用时也不一定能得到准确的测量结果。

通过对六个电厂水汽系统在线化学仪表使用情况进行调研发现, 各种化学仪表均存在测量不准确的问题, 根据问题解决的难易程度可将电厂常见的在线化学仪表分为以下两类:

第一类是通过已有的方法和标准物质可以进行准确标定和误差检验的仪表, 包括硅酸根表、磷酸根表、联氨表。这些仪表均可以通过配制与测量浓度相同的标准溶液进行标定和检验, 不存在技术难题。

第二类是目前国内现有的技术规程、检验手段无法解决在线使用时准确性的仪表, 包括纯水电导率表、氢电导率表、溶解氧表、pH 表和钠表。因为这一类电厂在线化学仪表使用过程中遇到的普遍问题是测量过程中由于传感器产生一系列的化学反应和电化学反应, 会产生许多干扰和误差。因此, 按现有国内有关标准校验准确的在线化学仪表, 在实际纯水中测量, 也不一定能得到准确的测量结果。另外, 由于没有测量准确值的其它方法, 往往不知道在线化学仪表测量结果是否正确, 不知道实际水样的准确测量值是多少。

针对研究检验在线电导率表、氢电导率表、溶解氧表、pH 表和钠表测量准确性及误差, 西安热工研究院有限公司研制出 YHJ-II 型移动式在线化学仪表检验装置, 从而解决了检验这一类化学仪表测量准确性的技术关键。

2 化学仪表测量准确性的重要意义

目前, 国内火力发电机组向高参数、大容量迅速发展, 高参数、大容量机组对水汽品质要求极高, 因此, 水汽品质的分析是保证机组安全经济运行的必要手段。但是, 手工分析方法已经不能满足高品质水汽分析的要求, 必须依靠在线工业化学仪表进行监督。

然而, 由于多数在线化学仪表的准确性无法检验, 使水汽品质恶化问题得不到及时发现, 导致发电机组水汽系统腐蚀、结垢和积盐的事故时有发生, 造成巨大的经济损失。

例如国内某电厂两台 600MW 亚临界机组 2004 年底相继投产, 由于汽包汽水分离装置缺陷, 使饱和蒸汽中大量带水。由于饱和蒸汽在线钠表和电导率表测量不可靠, 一直未能及时发现该问题, 导致汽轮机高压缸严重积盐, 汽轮机效率降低。机组满负荷运行时的蒸汽流量从投产初期的 1790t/h (额定蒸发量), 增加到 1900t/h 以上, 两台机组每年多烧煤 140000t, 按每吨 400 元计算, 每年损失 5600 万元。

又例如国内某电厂 500MW 机组凝汽器管为黄铜管, 给水 pH 值控制指标为 8.8~9.3。由于在线 pH 表测量的 pH 值偏低问题未得到及时发现, 测量的给水 pH 值在合格范围内, 而实际给水 pH 值经常超过 9.5, 导致凝汽器铜管汽侧发生严重的氨腐蚀, 不仅造成更换凝汽器管的直接损失, 还造成汽轮机高压缸积盐, 降低了汽轮机效率, 造成巨大损失。

又例如国内某电厂发生凝汽器严重泄漏, 由于不能确定测量结果是否可靠, 未采取及时的处理措施, 二十几小时后因汽轮机大量积盐而被迫停机, 造成数千万元的经济损失。

综上所述, 提高电厂在线化学仪表测量准确性和可靠性, 对发电厂的安全经济运行具有重要意义。

3 影响化学仪表准确性的因素的分析

3.1 影响在线电导率表测量准确性的因素

按国内已有的电导率表检验标准检验准确的电导率表, 在电厂纯水条件下实际测量时, 由于以下几种情况仍然会出现很大的测量误差:

(1) 国内所有检测电导率表二次仪表的标准均使用标准交流电阻箱作为标准信号进行检验, 但测量纯水电导率时的实际模拟电路是由溶液电阻与电极表面极化电阻、电极表面微分电容、导线分布电容组成的串、并联电路。因此, 即便是使用标准交流电阻箱检验准确的电导率表, 如果测量频率不合适或者电极常数选择不当, 电极表面的极化电阻或者分布电容的影响得不到有效的抑制, 仍然会使溶液电导率测量结果出现很大的误差。

(2) 国内所有检验电导率表的温度补偿附加误差的标准方法是检验线性温度补偿系数, 而纯水电导率的温度补偿系数是非线性的、并且是随温度和电导率变化而显著变化的。目前国内很多电导率表的温度补偿误差方式不正确, 造成较大的电导率测量误差。

(3) 电导电极的电极常数在标准溶液中检验准确, 但在实际测量回路中由于流体在电极中的液面高度不同、电极表面污染, 仍然会产生较大的测量误差。

3.2 影响在线 pH 表测量准确性的因素

按国内已有的 pH 表检验标准检验准确的 pH 表, 在电厂纯水条件下实际测量时, 由于以下几种情况仍然会出现很大的测量误差。

(1) 静电荷的影响: 纯水 pH 测量中的突出问题是静电荷的干扰。凝结水、给水等纯水水样, 它们的电导率一般不大于 $10\mu\text{S}/\text{cm}$, 在这样低电导率的水样中测量 pH 值很容易受到静电荷的影响。这是因为纯水水样的电导率很低, 其性质与绝缘体相似, 在流动时与电极表面或绝缘管道发生类似于绝缘体之间的摩擦, 产生静电荷。这些静电荷在高电阻的纯水中难以被及时导走, 就会在电极表面累积形成电位差, 也称之为流动电位。因为静电荷造成的流动电位的存在, 在测量纯水 pH 值时, 会使 pH 测量结果与纯水水样的真实 pH 值相差较大。

(2) 液接电位的影响: 理想的参比电极在一定的压力和温度下应该保持恒定的电极电位, 而不管水样 pH 值和浓度的变化, 但实际上参比电极电位却是随着液接电位的变化而变化的。液接电位是参比电极内充液与测量介质接触界面的电位。该电位叠加在参比电极电位上, 造成参比电极电位测量误差。

当水样的离子强度和参比电极中内充液电解质离子强度相同时, 液接电位会保持相对稳定并接近于 0mV。然而, 当两者相差很大时, 液接电位会增大, 引起较大的测量误差。pH 电极的校正在缓冲溶液中进行, 其离子强度与内充液的离子强度接近 (相对于高纯水来说), 这将会产生一个很小的液接电位。但当测量高纯水时, 高纯水的离子强度和内充液的离子强度相差较大, 此时的液接电位会明显高于校正时的液接电位, 这样测量时参比电极的液接电位明显不同于校正时的液接电位, 从而使参比电极电位发生变化, 有时这种变化可达几十毫伏, 造成纯水 pH 测量误差。由于这种误差主要存在于纯水测量体系, 并且随水样的压力变化而变化, 在缓冲溶液中校正时不表现出来, 只有在测量时出现, 因此很难被发现。

(3) 温度的影响: 温度的变化会对 pH 测量造成三种影响, 如表 1 所示。首先温度的变化会引起玻璃电极内参比电极及参比电极的电极电位发生变化, 其次是温度变化会引起玻璃电极能斯特斜率的变化, 最后是温度变化引起溶液的平衡常数的变化。目前大多数 pH 表只有玻璃电极能斯特斜率随温度的变化可以通过自动温度测量的补偿方法消除, 而其它两种温度

变化造成的影响是没有办法消除的。因为不同水样中所含的离子的种类和数量是不确定的, pH 值随温度的变化量也就不确定, 因此 pH 测量仪表对温度变化引起的溶液平衡常数变化造成的误差也就无法进行补偿。

表 1 0.272mg/LNH₃+20μg/LN₂H₄ 的水样
10℃时未进行温度补偿时各项误差比较

误差来源	pH 测量误差 (ΔpH)
温度对电极的影响	0.086
温度对能斯特斜率的影响	0.10
温度对溶液的影响	0.30

(4) 其它影响

另外 pH 的准确测量还受到玻璃电极质量、电极响应时间、电极表面被污染的情况、电极使用时间、接地情况、外界干扰等因素的影响。

综上所述, 在纯水条件下测量 pH 值受到静电荷、液接电位变化、温度变化引起的溶液平衡常数变化、玻璃电极状况等许多因素的影响, 尤其是纯水中静电荷积累产生的流动电位的影响难以完全消除, 因此, 用 pH 测量仪表在线测量纯水的 pH 值经常会出现较大误差。而目前国内还没有能检测上述误差的方法。

3.3 影响在线钠表测量准确性的因素

按国内已有的钠表检验标准检验准确的钠表, 在电厂纯水条件下实际测量时, 由于以下几种情况仍然会出现很大的测量误差:

(1) 静电荷的影响

纯水钠测量中的突出问题是静电荷的干扰。与测量 pH 类似, 在纯水中测量钠很容易受到静电荷的影响。因为静电荷造成的流动电位的存在, 在测量纯水钠值时, 会使钠测量结果与纯水水样的真实钠值相差较大。

(2) 玻璃电极选择性的影响

由于目前在线钠表的检验均采用静态法标准溶液检验, 由于玻璃电极在碱性标准溶液中有一定的溶解, 为了避免这种溶解影响标准溶液的钠离子浓度, 一般采用浓度较高的标准溶液进行标定。但是, 电厂实际测量的钠离子浓度远低于标准溶液钠的离子浓度, 而有些玻璃电极在钠离子很低时, 其选择性降低, 从而造成实际测量的误差。

(3) 其它影响

另外钠的准确测量还受到碱化剂浓度、电极响应时间、电极表面被污染的情况、电极使用时间、接地情况、外界干扰等因素的影响。

综上所述, 在纯水条件下测量钠受到静电荷、液

接电位变化、玻璃电极选择性、碱化剂浓度、电极响应时间等许多因素的影响, 尤其是纯水中静电荷积累产生的流动电位的影响难以完全排除, 因此, 用钠监测仪表在线测量纯水的钠浓度经常会出现较大误差。而目前国内还没有能在线检测上述误差的方法, 只能采用离子色谱、原子吸收等方法进行比对检验, 多数电厂不具备这种检验条件。

3.4 影响在线溶解氧表准确性的因素

按国内已有的溶解氧表检验标准检验准确的溶解氧表, 在电厂纯水条件下实际测量时, 由于以下几种情况仍然会出现很大的测量误差:

(1) 空气校正的影响

多数电厂在线溶氧表采用空气校正的方法, 该方法有使用简单的特点。但是空校时对应水中的饱和溶解氧浓度与实际使用时溶解氧浓度相差 2~3 个数量级。空校后并不一定能保证测量的准确性。

(2) 电解校正的影响

电解校正溶解氧表是电厂常用的溶解氧表校正方法之一。但由于校正过程中水样的溶解氧浓度波动太大, 或者电解效率变化, 导致测量准确性较差, 甚至出现测量误差很大的情况。

(3) 测量回路密封性的影响

溶解氧测量过程中经常遇到的一种干扰是测量系统管路接头和阀门泄漏, 使空气漏进测量水样, 造成测量结果偏高。因为水样的流动, 使水的静压降低, 水样的静压力低于大气压, 如果管路有漏点, 水样不会向外泄漏, 而是空气向管内渗漏, 因此很难被发现。当取样流速为 100mL/min 流量时, 每分钟漏进 2mm 直径的气泡, 可使水样中溶解氧浓度增加 11μg/L。

(4) 流速的影响

扩散型传感器溶解氧测量结果除了与溶解氧浓度有关, 还与扩散层的厚度有关。水流速度越高, 水膜厚度越小, 氧扩散的速度越高, 从而使测量值增高。反之亦然。

4 解决化学仪表测量准确性的方法

针对上述问题, 西安热工研究院有限公司通过两年多的实验室模拟研究, 找到了解决上述问题的各种方法, 开发研制出 YHJ-II 型移动式在线化学仪表检验装置, 经过 4 个电厂的工业试验, 证明该装置具有以下特点:

(1) 该装置采用新的测量 pH 的技术, 解决目前在线 pH 计由于纯水静电荷、参比电极的液界电位、地回路干扰等因素造成的测量准确性低的问题, 可以测得水样的准确 pH 值, 从而确定在线仪表的测量误差, 并且可以发现造成误差的原因。根据该装置测量

的准确 pH 值对 pH 表进行在线调整,可提高在线 pH 表测量的准确性。

(2)该装置解决了检验纯水电导率非线性温度补偿系数、纯水氢电导率非线性温度补偿系数、二次表消除电容影响能力、氢交换柱性能等技术关键。可以准确测量纯水的电导率,确定在线电导率表的测量误差和误差产生的原因,可提高在线电导表测量的准确性。

(3)国内外首次采用在线钠表校验方法,解决了在线钠表校验的技术关键。可以给出μg/L 级的流动 Na 标准水样,从而确定在线 Na 表的测量误差,并进行在线调整,提高了在线 Na 表测量的准确性。

(4)带有标准氧发生器和标准溶解氧表,从而确定在线溶解氧表的测量误差,并进行在线调整,提高在线溶解氧表测量的准确性。

(5)该校验装置具有携带轻便,使用方便,校验范围广,可校验 pH、电导率、钠表、溶氧表等各种化学仪表。

(6)该装置带有检验各种化学仪表的二次仪表的标准计量器具,可以进行所有二次仪表检验项目,有助于电厂建立电力行业化学仪表三级实验室。

YHJ- II 型移动式在线化学仪表检验装置上的所有标准仪表除了经过国家计量部门检定准确外,还在我院化学仪表计量确认一级实验室的动态检验台上进行所有检验项目的检验,从而进一步保证了 YHJ- II 型移动式在线化学仪表检验装置在线检验化学仪表的准确性和可靠性。

5 YHJ- II 型移动式在线化学仪表检验装置与其它检验方法的比较

电导率表检验对比:所研制 YHJ- II 型移动式在线化学仪表检验装置与国内固定式检验台和便携式标准表检验电导率表的功能比较见表 2。该装置增加了二次表消除电容影响能力检验、氢交换柱性能检验、非线性温度补偿检验等检验发电厂在线电导率仪测量准确性所必需的项目。

pH 表检验对比:所研制 YHJ- II 型移动式在线化学仪表检验装置与国内固定式检验台和便携式标准 pH 表检验 pH 表的功能比较见表 2。该装置增加了纯水标准溶液检验、流速影响检验、温度影响检验、在线定位等检验发电厂在线 pH 表测量准确性所必需的项目。

钠表检验对比:所研制 YHJ- II 型移动式在线化学仪表检验装置与国内固定式检验台和取样法检验钠表的功能比较见表 2。该装置增加了纯水标准溶液检验、流速影响检验、温度影响检验、在线定位等功能。

溶解氧表检验对比:所研制 YHJ- II 型移动式在线化学仪表检验装置与国内固定式检验台和便携式标准溶解氧表检验功能比较见表 2。该装置增加了标准氧加入法检验、流速影响检验、在线定位等检验发电厂在线溶解氧表测量准确性所必需的项目。

表 2 YHJ- II 型移动式在线化学仪表检验装置与其他方法检验的对比				
对比项目	被检仪表	YHJ- II 型化学仪表检验装置	固定式检验台	便携式标准表
二次表检验	电导率表、pH 表、钠表	有	有	无
整机离线检验	电导率表、pH 表、钠表	有	有	有
整机在线检验	电导率表、pH 表、钠表、氧表	有	无	有
氢交换柱性能检验	电导率表	有	无	无
二次表消除电容影响能力检验		有	无	无
在线电极常数检验		有	无	有
非线性温度补偿检验		有	无	无
纯水标准溶液检验	pH 表、钠表	有	无	无
流速影响检验	pH 表、钠表、氧表	有	无	无
温度影响检验		有	无	无
在线定位功能		有	无	无
在线法拉第电解	氧表	有	有	无
标准氧加入法检验	氧表	有	无	无
测量回路密封性检验	氧表	有	无	无
检验时是否需要拆表	电导率表、pH 表、钠表、氧表	不需要拆表	需要拆表	不需要拆表

6 在线化学仪表检验情况

通过对四个电厂七台机组的在线化学仪表的检验发现，目前在线化学仪表普遍存在准确性差的问题，其中电导率表测量误差最小，相对误差大于 10%

的电导率表占被检表的 45%；pH 表测量误差较大，误差大于 0.10（pH）的 pH 表占被检表的 52.6%；溶解氧表测量误差普遍比较大，相对误差大于 50%的溶解氧表占被检表的 41.7%；钠表测量误差最大，相对误差大于 400%的钠表占被检表的 66.7%；

表 3 YHJ-II 型移动式在线化学仪表检验装置对四个电厂在线化学仪表的检验结果

仪表种类	被检表总数	检验结果				
电导率表	49	相对误差范围，%	<5	5~10	10~20	>20
		被检表数量	14	13	13	9
pH 表	19	误差范围，pH	<0.05	0.05~0.10	0.10~0.20	0.20~0.30
		被检表数量	3	6	7	3
钠表	6	相对误差范围，%	<10	10~50	50~400	>400
		被检表数量	1	1	0	4
溶解氧表	12	相对误差范围，%	<10	10~50	50~100	无响应
		被检表数量	4	4	4	1

7 结论

提高化学仪表测量准确性对电厂的安全经济运行有重要意义；由于国内检验技术和检验标准方法比较落后，目前国内在线化学仪表测量准确性普遍较低；采用 YHJ-II 型移动式在线化学仪表检验装置，首次实现了对电导率表、pH 表、溶解氧表和钠表的各

种误差的在线检验，可以确定水样的准确值、被检表的误差和造成误差的原因，根据检验结果可以排除各种误差，进行在线定位，从而可提高全国电厂在线化学仪表准确性。

作者：

曹杰玉，西安热工研究院有限公司，西安市兴庆路 136 号，电话 029-82102565，从事电厂化学的研究和应用