

发电厂在线钠表测量误差来源分析

Analysis on the Sources of Measurement Error of Online Sodium Meter in Power Plant

潘 珺 宋敬霞 刘继峰 汪 昆 姚 波

(西安热工研究院有限公司,陕西 西安 710032)

摘要: 基于在线钠表的测量原理,分析了水样 pH 值、流速、温度和液接电位等因素对发电厂水汽系统中在线钠表测量准确性的影响,并对每一类影响因素产生的误差进行了计算分析,最后提出了相应的解决方法。研究表明,当控制水样 pH 值大于 10.5、流速小于 4 L/h、温度在(25±1)℃之间时,使用双液接界参比电极或固体参比电极并保证水路系统无憋压,可大幅提高在线钠表的测量准确性。

关键词: 发电厂 在线钠表 钠离子 影响因素 测量准确性 相对误差

中图分类号: TH832 **文献标志码:** A

Abstract: Based on the measuring principle of online sodium meter, the influences of various factors, including pH of the water sample, flow velocity, temperature and liquid junction potential on the measurement accuracy of online sodium meter for steam-water system in power plant are analyzed. The error caused by each type of the influence factor is calculated and analyzed, and corresponding solution is proposed. The research indicates that controlling the pH of sample water >10.5, flow velocity <4 L/h, temperature between (25±1)℃, using double junction reference electrodes or solid reference electrodes, and keeping waterway system without pressureout will greatly enhance the measurement accuracy of online sodium meter.

Keywords: Power plant Online sodium meter Sodium ion Influence factor Measurement accuracy Relative error

0 引言

蒸汽钠离子含量是反映发电厂水气品质的重要指标,机组在钠离子含量超标情况下长期运行会对汽轮机造成腐蚀、积盐等危害^[1]。随着机组参数的提高,蒸汽中钠离子的控制标准也越来越严格。对于亚临界及以上的机组,过热蒸汽钠离子含量要求控制在 2 μg/kg 以内^[2],这范围内的测量属于痕量分析范畴。传统的手工取样分析方法会受到如空气灰尘污染、取样瓶污染和电极污染等影响,现已经逐渐被在线仪器测量方式所取代,但在实际检测中发现在线钠表的测量准确性也会受到多方面因素的影响。为此,本文从在线钠表测量原理着手,分析了影响测量准确度的因素,并提出了相应的解决方法。

1 在线钠表测量原理

在线钠表是通过测定选择性钠离子玻璃电极与参比电极之间的测量电位来获得钠离子含量的电位式分析仪。测量电位 E 和钠离子含量 P_{Na} 值可以表示为:

$$E = E_0 - 2.303 \frac{RT}{nF} P_{Na} \quad (1)$$

式中: E 为选择性钠离子玻璃电极与参比电极之间的测量电位; E_0 为标准电极电位; R 为理想气体常数; T 为热力学温度; n 为得失电子数; F 为法拉第常数; P_{Na} 为 $-\lg a$ (a 为钠离子活度)。

根据式(1)绘制 $E-P_{Na}$ 曲线,则该曲线是一条以 E_0 为截距、 $-2.303RT/nF$ 为斜率 S 的直线。当温度为 25℃时, $S=59.16$ 。

2 测量准确性影响分析

2.1 pH 对测量的影响

玻璃电极具有离子选择性,在线钠表在测量 Na^+ 含量的同时,会遇到水样中 H^+ 和 K^+ 的干扰,造成测量值比 Na^+ 的真实值高,离子选择性大小表现为 $H^+ > Na^+ > K^+$ ^[3]。由于钠离子玻璃电极对 K^+ 的选择性比 Na^+ 小,并且在线钠表的参比电极普遍安放在测量电极的下游处,能够有效避免参比电极中饱和 KCl 溶液的扩散影响。因此, H^+ 是影响在线钠表测量的主要干扰离子,其带来的测量相对误差可表示为:

$$E\% = \frac{a_{H^+}}{a_{Na^+}} K_{Na^+,H^+} \times 100\% \quad (2)$$

修改稿收到日期:2013-01-13。

第一作者潘珺(1983-),男,2008年毕业于长安大学环境工程专业,获硕士学位,工程师;主要从事发电厂在线化学仪表的研究。

式中: $E\%$ 为 H^+ 给钠离子玻璃电极测量带来的相对误差; a_{H^+} 为氢离子活度; a_{Na^+} 为钠离子活度; K_{Na^+,H^+} 为 Na^+ 受 H^+ 的干扰程度。

当待测水样 P_{Na} 为7(Na^+ 浓度为 $2.3 \mu g/kg$)时,若要求钠表测量相对误差 $E\%$ 小于 1% ,代入式(2)可得:

$$\frac{a_{H^+}}{a_{Na^+}}K_{Na^+,H^+} \times 100\% < 1\% \quad (3)$$

由式(3)可得, $a_{H^+} < 10^{-9}/K_{Na^+,H^+}$,换算后得到 $pH > 9 + \lg a_{Na^+,H^+}$ 。由于 H^+ 的离子选择性比 Na^+ 大, $K_{Na^+,H^+} > 1$,因此可推得 pH 值 > 10 。发电厂凝结水和给水通常采用加氨处理,水气系统 pH 值普遍维持在 9.0 以上。为了验证实际测量过程中 pH 值对测量的影响,将 P_{Na} 等于 7 的标准溶液用碱化剂调节 pH 值在 $9.0 \sim 11.0$ 之间,然后通入在线钠表中,测量结果如表1所示。

表1 不同 pH 值的测量结果

Tab.1 Measurement results under different pH

| 序号 | pH | 钠标液示值 $/(\mu g \cdot kg^{-1})$ | 在线钠表示值 $/(\mu g \cdot kg^{-1})$ | 示值误差 $/(\mu g \cdot kg^{-1})$ | 相对误差 $\%$ |
|----|------|-----------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|--------------|
| 1 | 9.0 | 2.42 | 5.16 | 2.74 | 113.00 |
| 2 | 9.5 | 2.40 | 3.81 | 1.41 | 58.80 |
| 3 | 10.0 | 2.38 | 2.49 | 0.11 | 4.62 |
| 4 | 10.5 | 2.26 | 2.29 | 0.03 | 1.33 |
| 5 | 11.0 | 2.45 | 2.53 | 0.08 | 3.27 |

测量结果表明,当水样 pH 值 < 10 时,受 H^+ 的干扰,测量相对误差随着水样 pH 减小而成倍增大;当水样 pH 值 ≥ 10 时, H^+ 的影响减小,测量相对误差控制在 5% 以内。考虑到在线钠表的测量精度,示值误差在 $\pm 0.1 \mu g/kg$ 以内都能满足测量要求。因此,为保证在线钠表的测量准确性,必须采取有效的碱化措施,控制 pH 值在 10.5 以上。

2.2 温度对测量的影响

当水温偏离 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,温度的变化会影响在线钠表测量的准确性。将理想气体常数和法拉第常数代入式(1),得到:

$$E = E_0 - 0.1984TP_{Na} \quad (4)$$

对式(4)中温度 T 求导,可得:

$$\frac{dE}{dT} = \frac{dE_0}{dT} - 0.1984P_{Na} - 0.1984T \frac{dP_{Na}}{dT} \quad (5)$$

从式(5)可以看出,在线钠表的温度补偿由三部分组成,其中, $\frac{dE_0}{dT}$ 是电极的标准电位温度系数项,它主要与电极的膜材质、内充液、内参比电极和外参比电极的温度特性有关; $0.1984P_{Na}$ 是能斯特温度系数项,它表示

温度每变化 1 K ,能斯特温度系数变化 0.1984 mV ,它可以通过仪表的温度补偿器自动进行补偿,不同温度与 P_{Na} 为 7 的关系如表2所示; $0.1984T \times \frac{dP_{Na}}{dT}$ 为溶液温度系数项,它受溶液中 Na^+ 活度的影响,而 Na^+ 活度主要取决于其活度系数和溶液的总离子强度^[4-5],对此项进行补偿比较困难。

表2 不同温度的电位值关系表

Tab.2 Potential under different temperature

| $T/^\circ\text{C}$ | E/mV | $T/^\circ\text{C}$ | E/mV |
|--------------------|---------------|--------------------|---------------|
| 10 | 393.24 | 30 | 421.01 |
| 20 | 407.13 | 40 | 434.90 |
| 25 | 414.07 | | |

目前,对于大多数在线钠表只能做到对能斯特温度系数项进行补偿。因此,在现场测量环境中,应使用恒温装置,尽可能保持水样恒温在 $(25 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$,以减少温度补偿带来的测量误差。

2.3 流速对测量的影响

发电厂给水、凝结水和蒸汽等水样的电导率一般小于 $10 \mu\text{S/cm}$,近似于绝缘体。测量时流动的水样与在线钠表电极表面摩擦会产生静电荷,并且难以及时导走,其累积在电极表面而改变测量电位,影响在线钠表测量的准确性。通过试验可以测得流速对测量的影响。首先对在线钠表通入 P_{Na} 值为 7 的标准溶液,接着加入碱化剂控制水样(pH 值为 10.5),然后测量不同流速下对应的在线钠表示值,最后对比测量相对误差,试验结果如表3所示。

表3 流速对在线钠表测量的影响

Tab.3 Influence of flow velocity on measurement of the online sodium meter

| 序号 | 流量 $/(\text{L} \cdot \text{h}^{-1})$ | 钠标液示值 $/(\mu g \cdot kg^{-1})$ | 在线钠表示值 $/(\mu g \cdot kg^{-1})$ | 相对误差 $\%$ |
|----|---|-----------------------------------|------------------------------------|--------------|
| 1 | 2 | 2.45 | 2.46 | 0.4 |
| 2 | 4 | 2.50 | 2.67 | 6.8 |
| 3 | 6 | 2.38 | 2.57 | 8.0 |
| 4 | 8 | 2.28 | 2.53 | 11.0 |

表3表明,当流量增大时,流动产生的静电荷增加,导致在线钠表测量相对误差增大。当流量为 2 L/h 时,在线钠表测量准确度最高,相对误差仅为 0.4% 。考虑到水样测量的同步性和时效性,流量过小会造成钠表读数滞后,因此,建议测量时水样流速不超过 4 L/h 。

2.4 液接电位对测量的影响

液接电位是由两种组分不同或组分相同但浓度不同的溶液相接触时,接触界面内外两侧离子扩散速率

不同所产生的^[6]。电厂水汽系统水质相对较纯,测量时由于高纯水的离子强度和参比电极内充液的离子强度相差较大,造成参比电极电位发生变化产生液接电位,这种电位从1 mV到几十毫伏不等^[7]。通过计算可以得出液接电位引起的测量相对误差。

发电厂的水汽系统水质可以近似看成无限稀释的Na⁺溶液, $P_{Na} = -\lg a$ (a 为钠离子活度)可写成 $P_{Na} = -\lg c$ (c 为钠离子浓度),将它代入式(1),再对 c 求导得:

$$dE = \frac{RT}{nF} \times \frac{dc}{c} \quad (6)$$

在标准温度25℃下,转移电子数 n 为1,则式(1)可写成:

$$\frac{dc}{c} = \frac{dE}{25.68} \quad (7)$$

设 $c\%$ 为浓度的相对误差,则有:

$$c\% = \frac{\Delta c}{c} = \frac{\Delta E}{25.68} \times 100\% \quad (8)$$

计算可得,当液接电位 ΔE 每产生1 mV的电位误差时,就会给在线钠表带来3.9%的测量相对误差,而实际测量中液接电位往往高达几十毫伏,测量误差也将随之成倍增长。另外,参比电极陶瓷界面内外两侧压力不同也会影响接触界离子的扩散速度,特别是在参比电极周围的水样处于高压环境时,水样会渗入电极陶瓷孔稀释参比电极电解液,改变参比电极电位。

由于离子扩散的不可逆性,液接电位值不稳定,很难直接测量和消除,因此测量时最好使用双液接界参比电极或者固体参比电极;同时流经测量池的水路出

口与大气相通、无憋压,以减小液接电位对测量的影响。

3 结束语

在线钠表测量环境相对比较复杂,为测量准确性易受温度、水质和机组负荷等影响,每天应定时巡查、巡检,以保证水样pH值、流速、温度等工况稳定。长时间的连续运行,易使在线钠表测量电极老化,造成响应时间变长、斜率改变、测量不准。因此,根据现行的电力行业标准,应最少每三个月进行一次整机检验^[8],同时对响应慢的电极进行清洗、活化,以延长电极的使用寿命。

参考文献

- [1] 汪献忠,王鹏飞,田增国.基于ATmega128和 $\mu C/OS-II$ 的在线钠离子[J].电子设计工程,2009,17(4):92-94.
- [2] 国家质量监督检验检疫总局.GB/T 12145-2008火力发电机组及蒸汽动力设备水汽质量[S].北京:中国标准出版社,2008.
- [3] 范辉,赫树开,田增国.智能在线钠离子分析仪误差因素分析[J].自动化与仪器仪表,2008(6):69-71.
- [4] 承慰才,王中甲.电厂化学仪表[M].2版.北京:中国电力出版社,1987:75-83.
- [5] 谢德明,董少平,楼白杨.工业电化学基础[M].北京:化学工业出版社,2009:41-44.
- [6] 高颖,邹冰.电化学基础[M].北京:化学工业出版社,2004:15-17.
- [7] 刘玮,曹杰玉.提高电厂高纯水pH值测量准确度的研究[J].中国电力,2006,39(10):80-83.
- [8] 国家能源局.DL/T 677-2009发电厂在线化学仪表检验规程[S].北京:中国标准出版社,2009.

(上接第55页)

4 结束语

如何将FPGA技术应用于核安全级仪控系统已成为核电领域的热点问题,近年来,各类相关机构和组织都在进行积极的探索和研究。目前国内对此技术的应用尚无任何确定性的结论,距离核安全相关法规或标准的出台所需的时间则更长。本文对此问题的探讨必然存在局限性,仅希望通过交流推动该技术在国内核电行业的安全应用。

参考文献

- [1] U. S. Nuclear Regulatory Commission. NUREG/CR-6992 instrumentation and controls in nuclear power plants; emerging technologies updates[S]. Washington DC, 2009.
- [2] U. S. Nuclear Regulatory Commission. NUREG/CR-7006 review guidelines for field-programmable gate arrays in nuclear power plant safety systems

[S]. Washington DC, 2010.

- [3] International Electrotechnical Commission. CEI/IEC-62566-2012 nuclear power plants-instrumentation and control important to safety-development of HDL-programmed integrated circuits for systems performing category a functions[S]. Switzerland, 2012.
- [4] EPRI. Technical report 1019181 guidelines on the use of field programmable gate arrays (FPGAs) in Nuclear Power Plant I&C Systems [S]. Palo Alto, Canada, 2009.
- [5] EPRI. Technical report 1022983 recommended approaches and design criteria for application of field programmable gate arrays in nuclear power plant instrumentation and control systems[S]. Palo Alto, Canada, 2011.
- [6] RTCA. DO-254 design assurance guidance for airborne electronic hardware[S]. Washington DC, 2000.
- [7] International Electrotechnical Commission. CEI/IEC 60880-2006 nuclear power plants-instrumentation and control systems important to safety-Software aspects for computer-based systems performing category a functions[S]. Switzerland, 2006.