

计算型 pH 分析仪在核电厂的应用

高巍¹, 邢介华¹, 曾明敏²

(1. 南京华天科技发展股份有限公司, 南京 210019; 2. 南京信息职业技术学院, 南京 210023)

摘要:介绍了常规 pH 分析仪测量纯水时的干扰因素,分析了核电厂低电导率水质 pH 值测量困难的原因。针对压水堆核电厂对 pH 分析仪的特殊要求,指出计算型 pH 分析仪完全可以适应压水堆核电厂化学监督的要求,最后总结了压水堆核电厂 pH 分析仪的使用现状及应用前景。

关键词:计算型 pH 分析仪;核电厂;干扰因素;化学监督

中图分类号:TH 832.3⁺1;TM 623

文献标志码:B

文章编号:1674-1951(2017)09-0039-03

0 引言

在核电厂水化学控制管理中,为抑制系统设备的腐蚀,提高电厂运行安全性和经济性,pH 值是一个重要的化学控制参数。以压水堆核电厂为例,为了有效抑制二回路设备的流动加速腐蚀(FAC),减少二回路腐蚀产物向蒸汽发生器的迁移和沉积,防止蒸汽发生器传热管因局部腐蚀而开裂,通常采取添加氨或胺的措施,将二回路给水的 pH 值控制在 9.6~10.0。因此,保证 pH 分析仪测量的准确性和可靠性,是核电厂化学监督的重要内容,对于延长蒸汽发生器传热管和二回路设备的使用寿命,提高在役核电厂的经济性和安全性有着重要的意义。

常规的 pH 分析仪包括 pH 电极、参比电极以及高阻毫伏计等,采用电位法测量原理,测量 pH 电极与参比电极之间的电位差,通过 Nernst 方程式转换为被测水样的 pH 值。

实际生产中经常发现 pH 值测量时会产生明显的误差,很难保证测量的准确性,主要原因是核电厂二回路水质电导率 $\leq 15 \mu\text{S}/\text{cm}$,属低电导率纯水。按照 ASTM D5128—2014 *Standard test method for on-line pH measurement of water of low conductivity*(低电导率水在线 pH 测量标准测试方法),电导率低于 $100 \mu\text{S}/\text{cm}$ 的水样,pH 值测量时会受到各种纯水状态下干扰因素的影响^[1],读数波动大,从而产生很大的测量误差。而这些干扰因素只能采取措施减少,不能完全消除。

压水堆核电厂的主给水、凝结水以及主蒸汽等的水质特点是除盐水中添加 pH 调节剂氨或胺,对于此类水质,美国 ASTM D5128—2014 *Standard test method for on-line pH measurement of water of low con-*

ductivity 建议采用测量其电导率,通过电导率计算出 pH 值的方式,德国 VGB R 450Le—2004 *Guidelines for feed water, boiler water and steam quality for power plants/industrial plants*、国内电力行业标准 DL/T 1201—2013《低电导率水 pH 在线测量方法》等,均有相同的规定^[1-3]。计算型 pH 分析仪以此为测量原理,同时测量样水的比电导率(样水电导率)与阳电导率(经过阳树脂交换的电导率),通过仪表内置的数据模型计算出样水的 pH 值。其中,阳电导率反映的是水中杂质阴离子和杂质阳离子的电导率贡献,比电导率扣除阳电导率后,反映的是氨或胺电离产生的电导率贡献,其电导率贡献值和 pH 值直接相关。

1 计算型 pH 分析仪在压水堆核电厂的应用

1.1 核电站计算型 pH 分析仪测点及作用

计算型 pH 分析仪适用的水质为以氨或胺为 pH 调节剂的纯水,阳电导率 $<0.3 \mu\text{S}/\text{cm}$,pH 值为 7.5~10.5。以国内最普遍的三回路 1 000 MW 的 M310 机组为例,2 台机组共用 1 套除盐水装置,可以采用计算型 pH 分析仪共 17 台,具体测点及作用见表 1。

1.2 低电导率水质 pH 值测量困难原因分析

低电导率下常规 pH 值的测量会受到流动电位、液接电位、接地情况、温度变化、玻璃电极质量、外界干扰等因素的影响,其中影响最大的是流动电位和液接电位^[4]。

流动电位是由于低电导率水流经非导电体的 pH 玻璃电极表面时,摩擦产生静电荷所引起的电位变化。低电导率水接近绝缘体,水样流动与电极表面的摩擦类似绝缘体之间的摩擦,摩擦产生静电荷,使玻璃电极电位和参比电极电位均发生变化,产生与测量水样 pH 值无关的参比电极电位差 ΔE_r , ΔE_r 被叠加到测量信号上一起送入仪表输入端,造成 pH

表 1 计算型 pH 分析仪测点及作用

系统	测点	分析仪数量/台	作用
除盐水生产系统(SDA)	常规岛除盐水分 配系统(SER)	1	监控常规岛除盐水氨(或有机胺)的添 加量
凝结水精处理系统(ATE)	精处理装置出口母管	2	监控凝结水精处理混床出口氨(或有机 胺)的添加量
二回路水汽集中取样 系统(SIT)	凝结水泵出口母管	2	连续监测二回路系统不同测点的 pH 值,以确定和优化氨(或有机胺)的添加 量,尽可能抑制二回路系统设备的腐 蚀;评估二回路系统的腐蚀状况,为持 续改进水化学控制及设备维护提供 依据
	主给水泵入口	2	
	高压加热器给水/ 辅助给水泵出口	2	
	主蒸汽	2	
核取样系统(REN)	蒸发器 1/2/3	6	监测蒸发器二次侧水质,避免传热管 腐蚀

值测量误差。25℃时,这种静电荷产生的电位差每变化 5.916 mV,pH 值就会产生 0.1 的误差。在实际运行中,有时静电荷造成的电位差可达几十 mV,由此造成很大的 pH 值测量误差。

液接电位是参比电极和水样接触点的直流电位差,其数值与液接内外离子强度差有关。常规情况下,液接内外离子强度差不大,液接电位很小且稳定,通过仪表校验可将其对 pH 测量的影响消除。但在低电导率水样中,液接内外离子强度有很大的不同,产生较大的液接电位;同时,由于液接处电解液渗出后会被很快稀释,液接外离子强度不能稳定,造成液接电位不稳定;如此,便造成 pH 值测量产生较大的误差及波动。

西安热工研究院有限公司曾对 7 个火电厂 52 台常规在线 pH 分析仪进行检验,其中误差大于 0.1 的 pH 分析仪 31 台,占被检总数的 60%。检验结果表明,常规 pH 分析仪测量低电导率水,普遍存在测量误差大的问题。

1.3 计算型 pH 分析仪的优势

计算型 pH 分析仪不采用常规的电位法测量原理,不受液接电位、流动电位等纯水干扰因素的影响,测量准确性、稳定性大大提高。

计算型 pH 分析仪普遍采用变频技术消除电极的极化电阻、微分电容和导线分布电容的影响;内置酸性纯水、氨(胺)基纯水的非线性补偿数据模型,可精确补偿阳电导率和比电导率温度变化造成的测量误差;电导率测量可达到很高的准确度,整机引用误差 < ±0.5% FS(FS 为满量程),而且通过对阳电导率的测量扣除了水中杂质离子的干扰,故 pH 值准确度 <0.01,远远优于常规的 pH 分析仪。

常规 pH 分析仪电极易漂移,须每月进行 1 次校验,期间还可能根据仪表漂移情况进行纠正性校

验。而计算型 pH 分析仪采取电导率测量原理,几乎无漂移,不需校验,只需定期更换阳树脂,维护量远小于常规 pH 分析仪。

常规 pH 分析仪电极有一定的寿命,需定期更换,更换的周期一般为 1 年。计算型 pH 分析仪采用电导电极,电导电极属非消耗性元件,不需更换。采用计算型 pH 分析仪可减少仪表备件费用。

计算型 pH 分析仪除测量及显示 pH 数据外,还测量及显示比电导率和阳电导率,3 个参数同时测量及显示,做到三表合一,减少仪表费用、运行成本和维修成本。相对于常规 pH 分析仪,计算型 pH 分析仪优势对比见表 2。

表 2 常规 pH 分析仪与计算型 pH 分析仪对比

项目	常规 pH 分析仪	计算型 pH 分析仪
准确度	<0.1	<0.01
漂移	<0.1/月	<0.01/月
校准周期	1 次/月	不需校准
备件消耗	每年更换电极	无消耗件
测量参数	只测量 pH 值	同时测量 pH 值、电导率、阳电导率

2 压水堆核电厂对 pH 分析仪的特殊要求

2.1 生产工艺的特殊要求

所有的火电厂和国内的大部分压水堆核电厂,使用氨作为 pH 调节剂,其优点是成本低、运行经验丰富、性能可靠,但氨作为 pH 值调节剂也有缺点,主要是氨的挥发系数较大,对于汽液两相,氨在汽相中分配高于液相,造成疏水系统的 pH 值较低,引起碳钢、低合金钢等材料的流动加速腐蚀(FAC)。

为避免此 pH 调节方式的缺陷,部分压水堆核电厂采用胺,主要是采用乙醇胺(ETA)作为 pH 调节剂。ETA 有较低的挥发系数,对于汽液两相,液

相中分配高于气相,可有效提高液相(湿蒸汽)的 pH 值,减少疏水系统设备的 FAC。

目前,关于二回路 pH 调节剂的使用,中核核电运行管理有限公司秦山一厂 300 MW 机组为 ETA,秦山三厂 2 台 700 MW 机组为吗啉和氨,秦山二厂 4 台 650 MW 机组及田湾核电站 2 台 1 000 MW 机组、大亚湾核电站 6 台 1 000 MW 机组等均采用氨。在国外,高于 60% 的核电厂采用 ETA,其中美国的比例高于 80%。从长期看,采用 ETA 作为 pH 调节剂是一种趋势^[5]。

因此,在核电厂,计算型 pH 分析仪要能同时适用于氨基纯水及胺基纯水两种水质。电导率转换为 pH 的数据模型,氨基纯水和胺基纯水是不同的,故仪表必须具备这两种数据模型,可用于两种不同的 pH 调节工艺。在实际应用中,市场上大部分的计算型 pH 分析仪只具备氨基纯水数据模型,不具备胺基纯水的数据模型。

2.2 预防性维修的特殊要求

压水堆核电厂的维修活动包括预防性维修和纠正性维修。纠正性维修是指设备故障后的维修行为,预防性维修是在设备失效以前采取行动,避免设备失效。作为化学监督关键设备的 pH 分析仪,应尽量减少被动的纠正性维修,而尽量采用主动可靠的预防性维修,以提高仪表的可利用率,保证化学监督的质量并减少维修成本。

预防性维修要求仪表有较高的可靠性和较低的偶然故障率,计算型 pH 分析仪具备很高的稳定性,能很好地适应预防性维修的要求。

2.3 维修程序的特殊要求

压水堆核电厂设备维修程序远较常规火电厂严格、复杂,包括工单管理程序、设备质量缺陷报告(QDR)管理程序等。以 QDR 为例,工作流程包括质量缺陷的发现、质量缺陷的确认与处理、QDR 的审批、QDR 的执行、验收、关闭、归档、检查与考核等多个环节。故障率高的设备大大增加 QDR 的数量,造成维修人员的工作量大幅度增加,消耗维修资源^[6]。

常规的 pH 分析仪采用高阻抗电位信号传感器,信号弱、易漂移、易受干扰,每个月均需进行定期校准,期间还可能根据仪表运行情况进行不定期的维护,工作量很大^[7]。计算型 pH 分析仪因其高稳定性和高可靠性,基本无维护量,可大幅减少维护人员的工作量,节约维修资源。

3 计算型 pH 分析仪使用现状

目前,市场上的计算型 pH 分析仪还没有国产

产品,均为进口产品,具体的厂家型号为美国 Honeywell 公司的 UAD2182PD、美国 Thermo ORION 公司的 Aquapro 2103pH 以及瑞士 SWAN 公司的 Deltacon pH 等。其中 Honeywell 公司的产品同时具备氨基纯水及胺基纯水数据模型,可完全适用于压水堆核电厂的水质;Thermo ORION 及 SWAN 公司的产品只有氨基纯水数据模型,没有胺基纯水数据模型,在压水堆核电厂的使用存在一定的局限性。

相对于常规 pH 分析仪,计算型 pH 分析仪出现的时间较晚,且为间接测量方法,用户接受还需要一段时间,特别是技术上倾向采取保守原则的核电厂用户。在火电厂,计算型 pH 分析仪已经开始使用,且最近几年的使用量逐渐增大。在核电厂,中核核电运行管理有限公司秦山一厂新购了 1 台美国 Honeywell 的 UAD2182PD,安装于精处理装置出口母管,用于 ETA 加药量的控制。此测点 pH 值控制指标为 9.24~9.26,常规 pH 分析仪无法满足此测点水质监控要求,而计算型 pH 分析仪的精度完全可以满足。这台计算型 pH 分析仪是国内核电厂应用的第 1 台,随着成功经验的积累,相信在国内核电厂会有越来越多的计算型 pH 分析仪代替传统的 pH 分析仪。

4 结束语

在线 pH 分析仪是核电厂水化学监督的关键仪表,对于核电厂的安全运行有着重要的意义。相对于常规 pH 分析仪,计算型 pH 分析仪具有准确度高、稳定性好、维护量少等优势,建议在新建核电厂在线 pH 分析仪选型以及商运压水堆或重水堆核电厂二回路在线 pH 分析仪技改时,尽量考虑采用计算型 pH 分析仪。相信在核电厂水化学监督中,计算型 pH 分析仪有着广阔的应用前景。

参考文献:

[1] Standard test method for on-line pH measurement of water of low conductivity: ASTM D5128—2014[S].
[2] 低电导率水 pH 在线测量方法: DL/T 1201—2013[S].
[3] Guidelines for feed water, boiler water and steam quality for power plants/industrial plants: VGB R 450Le—2004[S].
[4] 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.
[5] 卢文跃,李晓明,韩庆浩,等. 压水堆核电厂设备可靠性管理体系的探索与运作[J]. 核动力工程,2005,26(6): 65-72.
[6] 王琳,谢杨,崔怀明. 乙醇胺在核电厂二回路水处理中的应用研究[J]. 核动力工程,2013,34(2): 137-140.
[7] 蒲代伟,李木子. 纯水与氨体系下的(下转第 44 页)

表 2 不同处理方案的固结沉降计算结果和经济指标对比

分区	拟定预处理方式	堆载高度/m	固结沉降量/m	固结时间/d	处理单价/(万元·m ⁻²)
A1 ~ A4	真空预压	—	1.20	155	222
	堆载预压	5.0	1.74	220	396
B1 ~ B2	真空堆载联合预压	2.0	1.50	155	339
	堆载预压	7.0	1.93	220	513
C1 ~ C4	真空堆载联合预压	5.5	2.00	180	602
	堆载预压	12.0	2.50	230	805
C5 ~ C6	真空堆载联合预压	2.0	1.50	155	339
	堆载预压	7.0	1.93	220	513
D1 ~ D2	真空预压	—	0.90	110	222
	堆载预压	2.0	1.10	170	396

注:根据当地费用调查资料,堆载处理单价(9 美元/m³)与国内单价相差较大,导致方案对比中出现真空预压造价低于堆载预压造价的情况,与国内类似工程的情况存有差异。

表 3 推荐各区域预处理方式

分区	推荐处理方案	塑料排水板打入深度/m	真空荷载/kPa	堆载高度/m	固结时间估算/d
A1 ~ A4	真空预压	27	80	—	155
B1 ~ B2	真空堆载联合预压	26	80	2.0	155
C1 ~ C4	真空堆载联合预压	26	80	5.5	180
C5 ~ C6	真空堆载联合预压	26	80	2.0	155
D1 ~ D2	堆载预压	26	—	2.0	170

排水盲沟施工→一级堆载→二级堆载→三级堆载→卸载→检测验收。

3.4 软土层预处理施工检测

施工监测:场地回填和软土层地基预处理过程中,为控制施工质量,保证预处理效果,同时保证周边建筑物安全,需要开展必要的监测。主要包括地表沉降、膜下真空度、侧向位移、软土层分层沉降、孔隙水压力和地下水位等监测项目^[6]。

施工检测:为了检查场地回填和软土层地基预处理效果,在场地回填和软土层地基预处理前后分别进行检测。主要包括现场原位强度检测、地基承载力检测、现场取样和室内试验检测等^[6]。

4 结束语

综合国内软土层地基预处理经验,结合项目现场施工条件,经过论证分析,最终按照电厂功能分区分别选取经济合理、同时满足工期要求软土层地基预处理方式,并制订可行的总体施工方案,落实到项目招标文件,为项目先期实施创造了条件。



(上接第 41 页)pH 测量准确度影响因素探讨[J]. 核电工程与技术,2014(3):31-33.

(本文责编:刘芳)

参考文献:

[1]解宝安. 吹砂回填软土地基预处理方案的论证与选取[J]. 武汉大学学报(工学版),2009,42(S1):317-320.
[2]赵春晓. 填海造地地区火力发电厂地基处理设计[J]. 电力建设,2011,32(3):92-95.
[3]真空预压加固软土地基技术规程:JTS 147-2—2009[S].
[4]雷鸣,王星华. 堆载预压法处理软土地基机理与实践[J]. 西部探矿工程, 2005,17(7):18-19.
[5]扈胜霞,高明军,王克宇. 堆载预压法和真空堆载预压法在软基处理中的应用比较[J]. 施工技术,2007,36(1):9-12.
[6]陈峻峰,张震,王健. 软基预处理中的堆载预压及其监测[J]. 电力勘测设计,2007,11(2):16-19,23.

(本文责编:白银雷)

作者简介:

黄承斌(1970—),男,湖北宜都人,高级工程师,从事项目管理方面的工作(E-mail:huangcb@chec.com.cn)。

作者简介:

高巍(1976—),男,河北泊头人,从事电厂化学仪表管理运行工作(E-mail:jacky76011@126.com)。