

在线氢电导率仪表测量误差分析

周洋, 李良, 于洋, 刘青华

(华电电力科学研究院 山东分院, 济南 250002)

摘要:分析了阳离子树脂、温度补偿、电极常数、电极极化及电容效应等因素对在线氢电导率仪表测量的影响。建议在线氢电导仪表在维护时,充分考虑上述原因,准确分析误差因素,采取相应的措施,提高测量准确度。

关键词:氢电导率;误差;准确度;在线仪表;测量

中图分类号:TM 621.8

文献标志码:B

文章编号:1674-1951(2018)06-0032-03

0 引言

氢电导率是发电厂严格控制的水汽指标之一,可直观地反映水汽中阴离子杂质的总量。假设水样中其他阴离子浓度为零,可根据氢电导率估算出 HCO_3^- 或 Cl^- 的最大浓度^[1]。通过控制氢电导率,可估算某有害阴离子最大浓度,控制有害阴离子整体水平。因此,加强氢电导率的指标控制,对机组安全稳定运行起着重要作用。

当测量在线氢电导率时,水样必须先通过阳离子交换树脂去除水样中的阳离子,产生与阴离子数量相对应的氢离子,因此在线氢电导率与其阳离子树脂性能及交换过程的操作有关。同时,由于水样温度的差异,在线氢电导率表本身的温度补偿也不同。此外,测量电极及电导池,也易产生电极常数、电极极化及电导池电容等方面的误差^[2]。就上述因素对在线氢电导率测量误差进行分析。

1 阳离子交换树脂引起误差

1.1 存在问题

由于氢离子的极限摩尔电导率比其他阳离子大4~5倍^[3],因此其与阴离子组合的酸性物质的电导率远高于中性盐。当水样中的部分阳离子未被树脂完全交换,出水水样为酸性或中性盐类混合物,其测得氢电导率值偏低。而阳离子树脂由于保存或使用不当产生裂纹,裂纹树脂再生处理时,进入树脂裂缝的盐酸再生液很难被冲洗干净。将含有裂纹的盐酸树脂装入交换柱投入运行,易造成氢电导测量偏高。另一方面,当含有裂纹的树脂填装到交换柱后,裂纹树脂中残留的氯离子缓慢释放,造成氢电导率结果偏高。

许多电厂仅以氢电导超标作为判别树脂失效终

点。而在普遍采用的加氨处理水汽系统中,当氢型树脂失效后,穿透交换柱的阳离子主要是铵离子。由于同样数量的铵离子电导率比氢离子要小得多,因此在交换树脂失效初期,氢电导率测量结果反而是偏小,易造成误差。

此外,树脂在装填过程中操作不当会夹杂气泡,树脂空隙间的气泡很难在短时间内被水流冲洗出,空气中的二氧化碳进入测量系统,对氢电导率测量也会造成影响。

1.2 解决方案

(1)树脂再生度低。采用动态再生、延长浸泡时间、加大再生液用量及提高再生次数,可提高树脂再生度。

(2)由于保存或使用不当,树脂易产生裂纹。新树脂保存应保持外包袋完整,存放在0~40℃的环境中;使用前先放入NaCl盐水中浸泡,并对树脂进行显微镜检查,裂纹树脂比例最好小于1%;对使用中暂停运行的树脂应避免脱水、冰冻和细菌滋生。

(3)交换树脂释放氯离子。新树脂初次使用应先浸入NaCl盐水中,防止树脂开裂;树脂用盐酸再生后,应用二级除盐水连续冲洗8h以上,再填装交换柱使用。

(4)树脂氨化失效后测量结果往往偏低。推荐使用变色树脂,排除氢型树脂氨化失效运行引起的错误信息。

(5)树脂在装填过程中操作不当会夹杂气泡。在更换树脂时,树脂与水同时装入交换柱,避免运行时树脂中存在气泡。

2 温度补偿系数附加误差

发电厂通常采用电导率来监测水汽系统水质的纯度。但是在不同温度下,同纯度水的电导率会发生较大变化,因此必须将电导率换算到同一基准温度(25℃)下。然而大量试验表明,超纯水的电导率

温度补偿系数已不再是一个常数,而是一个随温度和纯度在 2% ~ 9% 连续变化的变量。

在常量的电导率测量中,电导率温度换算式见式(1),

$$DD_T = DD_{25} [1 + \alpha(T - 25)] , \quad (1)$$

式中: DD_T 为水温 $T(^{\circ}\text{C})$ 时所测得的电导率, $\mu\text{S}/\text{cm}$; DD_{25} 为换算成基准温度 (25°C) 时的电导率, $\mu\text{S}/\text{cm}$; α 为温度补偿系数。

对于电导率大于 $10\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 的中性或碱性水溶液,其温度校正系数一般在 $0.017 \sim 0.024$ 之间,所以设定其为 0.02 即可满足应用要求。

当水样的氢电导率小于 $0.2\ \mu\text{S}/\text{cm}$,近似于纯水。温度对于纯水或超纯水的影响不能简单地用式(1)表示。由于纯水或超纯水本身的理化特性发生了变化,其氢电导率所取值与常量水样有了质的改变。纯水或超纯水的温度补偿系数近似可用式(2)表示^[4],

$$\alpha_T^{25} = [S_1^{25} - S_1^T] / [S_y^T(25 - T)] , \quad (2)$$

式中: S_1^{25} 为理论纯水 25°C 时的电导率, $\mu\text{S}/\text{cm}$; S_1^T 为理论纯水 $T(^{\circ}\text{C})$ 时的电导率, $\mu\text{S}/\text{cm}$; S_y^T 为实测纯水 $T(^{\circ}\text{C})$ 时的电导率, $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

由式(2)可以看出,超纯水的温度补偿系数并不是一个常数。从表 1 查出 25°C 时理论纯水电导率 S_1^{25} ,表 2 查出 $T^{\circ}\text{C}$ 下理论纯水电导率 S_1^T ,代入公式(2),即可计算该温度下温度补偿系数 α_T^{25} 。再根据其温度补偿系数代入公式(1),即可得超纯水 25°C 的电导率。

表 1 二氧化碳浓度与氢电导率的关系
(25°C ,无其他阴离子)

$\text{CO}_2/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	氢电导率/ ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$\text{CO}_2/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	氢电导率/ ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)
0.00	0.055 5	0.05	0.21
0.02	0.12	0.10	0.32

表 2 理论纯水电导率与温度的关系

$T/^{\circ}\text{C}$	$S_1^T/$ ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$T/^{\circ}\text{C}$	$S_1^T/$ ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)
10	22.9×10^{-3}	30	71.4×10^{-3}
15	31.3×10^{-3}	35	91.1×10^{-3}
20	41.8×10^{-3}	40	114.6×10^{-3}
25	55.0×10^{-3}		

例如:在 15°C 实测得超纯水样电导率 S_y^{15} 为 $0.06\ \mu\text{S}/\text{cm}$,从表 1 查得 25°C 下超纯水电导率 S_1^{25} 为 $0.0555\ \mu\text{S}/\text{cm}$,从表 2 查得 15°C 下理论纯水电导率 S_1^{15} 为 $0.0313\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 。根据(2)式计算: $\alpha_T^{25} = (0.0555 - 0.0313) / (0.06 \times 10) = 0.0403$ 。再将

α_T^{25} 代入式(1)计算: $DD_{25} = 0.06 / (1 - 0.0403 \times 10) = 0.1005\ (\mu\text{S}/\text{cm})$ 。

如果该高纯水按中性水或碱性水进行温度补偿,温度补偿系数设定为 0.02 。按式(1)计算: $DD_{25} = 0.06 / (1 - 0.02 \times 10) = 0.0750\ (\mu\text{S}/\text{cm})$ 。

两种计算方式产生的误差为高达 25% , $(0.1005 - 0.0750) / 0.1005 \times 100\% = 25\%$ 。

因此在测量给水、凝水和蒸汽氢电导时,建议尽量调整水温控制在 $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$,将温度补偿系数按式(2)进行计算,再将系数代入式(1)计算出该高纯水 25°C 电导率。建议可选用具有非线性自动温度补偿的在线仪表^[5]进行监测。

3 电极常数引起误差

在测量溶液电导时:若电极浸入水中不同高度,电导池常数将发生变化,从而使电极常数与“标准溶液法”标定的电极常数不同,造成较大测量误差;若测量电极内水样不流动,电导率仪显示结果并非当前水样的电导率,也会造成较大误差。

针对以上两种情况,建议改变电极池导流孔高度,同时对电极浸入不同高度的电导池常数进行校正。可采用“替代法”^[6]对电极的电导池常数进行检验校正,其计算方法见式(3),

$$J_X = K_b R_x \times 10^{-6} , \quad (3)$$

式中: J_X 为被检电极常数, cm^{-1} ; K_b 为被测水样电导率, $\mu\text{S}/\text{cm}$; R_x 为水样的等效电阻, Ω 。

对被测水样的电导率进行测量:将清洗干净的被检电极置入电导池溶液中,10 min 后精确读取电导率仪数值,即 K_b 。

水样的等效电阻 R_x 的测量:(1)将已清浄的被检电极置入电导池,读取电导率数值;(2)断开传感器接线,用精度优于 0.1 级标准的交流电阻箱代替传感器与电导二次连接;(3)被检仪表和标准交流电阻之间连接如图 1 所示;(4)调整电阻箱输出值,使电导率仪表示值与原显示值相同;(5)记录交直流电阻箱 R_l 输出电阻值,即得水样的等效电阻 R_x 。

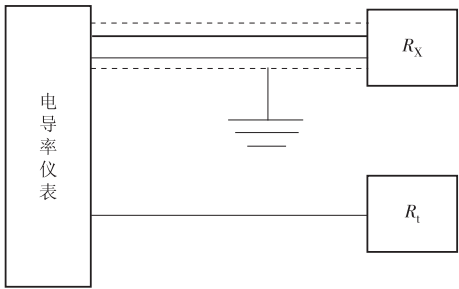


图 1 被检仪表与标准交流电阻之间的连接
将 K_b 、 R_x 代入公式(3),即可计算被检电极常数。

4 电极极化及电容效应引起的误差

测量溶液电导时需在电导池的电极上加电源以产生相应的电流。当采用直流电源时,溶液发生了电解,此时电极本身会发生化学变化,此为化学极化。化学极化使电解生成物在电极与溶液之间形成了一个与外加电压相反的极化电势,此极化电势的存在使得电极间的电流减小,等效电阻增大,从而导致测量误差。其次,由于外加电源,溶液电解时电极附近的离子浓度在与电极交换电子过程中很快降低,而溶液本体中的离子又得不到补充,电极附近电解液浓度会发生变化,此为浓差极化。浓差极化因电极表面附近的液层与溶液深处的浓度存在差异形成浓差极化层电阻,导致测量误差。

而当外加电源采用交流电源时,电导池的极间会存在电容效应,系统是包含有容抗在内非纯电阻电路。而在确定溶液的浓度与电导之间的关系时,把电阻箱代替电导池作为一个纯电阻元件也产生了误差^[7]。

建议电厂采用移动式化学仪表校验装置校验在线氢电导率表,通过模拟电路测量避免上述误差,模拟电导率二次表的模拟电路^[8]如图 2。各电厂根据校验结果重新设置电导率电极参数,以提高水汽测量准确度。

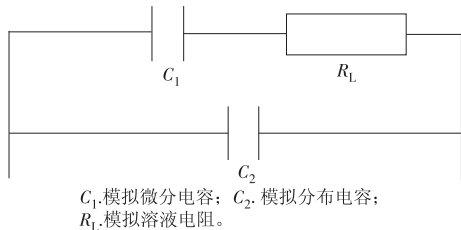


图 2 检验电导率表二次表的模拟电路

5 结论

(1) 氢电导率是电厂控制水汽质量的重要指标之一,是监测凝水、给水和蒸汽中有害阴离子的主要

(上接第 18 页)

[4] T. J. Harris. Assessment of control loop performance[J]. The Canadian journal of chemical engineering, 1989, 67(10): 856-861.

[5] 李超,黄德先,金以慧. 有滞后环节的系统的闭环鲁棒辨识方法[J]. 化工自动化及仪表, 2003, 30(6): 11-15.

(本文责编:陆华)

作者简介:

王锋(1982—),男,广东河源人,高级工程师,热工自动

手段。

(2) 监测水汽的氢电导率,其温度补偿系数随温度和电导率而变化。严控水样温度和选用具有非线性自动温度补偿的电导率表可有效降低温度变化带来的测量误差。

(3) 大量实际校验数据表明,采用“替代法”对氢电导率测量电极的电导池常数进行检验校正,可减少电极常数不准确引起的误差。

(4) 树脂使用前对其进行显微镜检查,裂纹树脂比例最好小于 1%,同时填装树脂时注意避免产生气泡,积极采用变色树脂可有效解决树脂失效初期带来的错误信息。

参考文献:

[1] On-line monitoring of electrical conductivity to determine anions and carbon dioxide in high purity water: ASTM D4519-85[S].

[2] 李志成,王应高. 在线氢电导率表离子交换柱附加误差研究[J]. 热力发电, 2011(3): 20-23.

[3] 张析. 实用化学手册[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 367-378.

[4] 锅炉用水和冷却水分析方法电导率的测定: GB/T 6908-2008[S].

[5] 曹杰玉. 火力发电机组水汽系统氢电导率的测量[J]. 热力发电, 2003(11): 84-87.

[6] 火力发电厂在线工业化学仪表检验规程: DL/T 677-1999[S].

[7] 林国辉,林丽云. 浅议电导测量的影响因素[J]. 计量与测试技术, 2014, 41(7): 37-38.

[8] 曹杰玉,张晋国,刘玮. 电厂电导率表在线检验技术的研究与应用[J]. 热力发电, 2006, 35(12): 49-51.

(本文责编:陆华)

作者简介:

周洋(1987—),男,安徽金寨人,工程师,硕士,从事电厂化学技术研究与应用、化学在线仪表技术研究(E-mail: yang-zhou@chder.com)。

装置检修工技师,从事自动化相关教学及研究工作(E-mail: wangfeng_yhd@163.com)。

潘梦鹂(1970—),男,广东惠州人,教授级高工,从事机动车运动姿态检测相关教学及研究工作(E-mail: 3345008640@QQ.com)。

陈少伟(1987—),男,广东广州人,硕士研究生,从事机电智能控制相关教学及研究工作(E-mail: 1251571695@QQ.com)。