

DOI: 10.19666/j.rlfed.202302053

基于在线 pH 测量中温度补偿影响的实例分析与探讨

田利¹, 程阳², 王艳芬³, 戴鑫¹, 陈丰², 张龙明¹, 付清敏⁴, 陈裕忠⁵

(1.浙江西热利华智能传感技术有限公司, 浙江 嘉兴 314000;

2.华能国际电力股份有限公司, 北京 100031;

3.内蒙古自治区特种设备检验研究院包头分院, 内蒙古 包头 014030;

4.广东粤电云河发电有限公司, 广东 云浮 527300; 5.华能海门电厂, 广东 汕头 515132)

[摘要] 某电站锅炉给水、蒸汽、炉水等测点的 pH 值持续异常偏低, 且无法通过调整炉水加药工艺得到有效解决。为此, 探讨分析了水样温度对 pH 电极、能斯特温度系数斜率以及溶液温度系数(离子活度)的影响情况, 并通过试验验证了 pH 测量值异常偏低是由于水样温度偏离 25 °C 较大, 而 pH 测量手段无法提供正确的温度补偿造成的。提出通过严格控制水样温度、采用计算型 pH 仪表或选择有精密非线性温度补偿功能的高精度 pH 表等手段, 可有效解决该机组水汽系统 pH 测量异常偏低的问题。

[关键词] pH; 在线测量; 异常; 温度补偿

[引用本文格式] 田利, 程阳, 戴鑫, 等. 基于在线 pH 测量中温度补偿影响的实例分析与探讨[J]. 热力发电, 2023, 52(9): 190-194. TIAN Li, CHENG Yang, DAI Xin, et al. Case analysis and discussion on the influence of temperature compensation in online pH measurement[J]. Thermal Power Generation, 2023, 52(9): 190-194.

Case analysis and discussion on the influence of temperature compensation in online pH measurement

TIAN Li¹, CHENG Yang², WANG Yanfen³, DAI Xin¹, CHEN Feng²,
ZHANG Longming¹, FU Qingmin⁴, CHEN Yuzhong⁵

(1.Zhejiang TPRI-LH Intelligent Sensing Technology Co., Ltd., Jiaxing 314000, China; 2.Huaneng Power Intl Inc., Beijing 100031, China;

3.Baotou Branch of Inner Mongolia Special Equipment Inspection and Research Institute. Baotou 014030, China;

4.Guangdong Yuedian Yunhe Power Generation Co., Ltd., YunFu 527300, China; 5.Huaneng Haimen Power Plant, Shantou 515132, China)

Abstract: The pH values of boiler feed water, steam, boiler water and other measuring points in a chemical power plant were abnormally low, and the problem could not be effectively solved by adjusting the boiler water dosing process. In order to solve this problem and ensure the safe operation of the unit, this paper discusses and analyzes the influence of water sample temperature on pH electrode, Nernst temperature coefficient slope and solution temperature coefficient (ionic activity), and verifies through experiments that the abnormally low pH measurement value is caused by the large deviation of water sample temperature from 25 °C, and the pH measurement method cannot provide correct temperature compensation. Strict control of water sample temperature, adoption of computational pH meter or selection of high-precision pH meter with precise non-linear temperature compensation function can effectively solve the problem of abnormally low pH measurement in the water and steam system.

Key words: pH; online measurement; abnormal; temperature compensation

连续准确地测量、控制发电厂水汽系统的 pH 值, 是控制水汽系统金属腐蚀的主要手段之一^[1-4]。火力发电机组加氨调节水的 pH 值, 以达到防止水汽系统金属腐蚀的目的。为了同时防止水汽系统钢

和铜的腐蚀, 一般要求将水的 pH 值控制在严格的范围内, 因此发电机组水汽样品 pH 值的准确、可靠监督对机组腐蚀防控具有关键意义。

对于含铜设备的发电机组, 给水 pH 值应控制

收稿日期: 2023-02-21

基金项目: 中国华能集团有限公司总部科技项目(HNKJ21-HF305)

Supported by: Science and Technology Project of China Huaneng Group Co., Ltd. (HNKJ21-HF305)

第一作者简介: 田利(1971), 女, 硕士, 研究员, 主要研究方向为电厂化学专业及在线化学监督技术, tianli@tpri.com.cn。

在 8.8~9.3^[2,5-7]。如果水样的实际 pH 值超过 9.3, 而测量出现误差, 测量值小于 9.3, 这样长期运行会造成铜加热器(如铜制低压加热器、轴封加热器)和凝汽器铜管的腐蚀溶解, 其腐蚀产物进入锅炉会加剧水冷壁的沉积, 腐蚀产物进入蒸汽系统会加剧汽轮机的积盐, 导致汽轮机出力和效率降低。反之, 若给水 pH 值小于 8.8, 而测量值大于 8.8, 这样长期运行会造成给水系统钢设备和管道的腐蚀溶解加剧, 其腐蚀产物进入锅炉会加剧水冷壁的沉积和腐蚀, 并可能造成流动加速腐蚀(FAC), 导致管道损坏, 甚至出现严重事故。因此, 严格控制水汽系统的 pH 值是保证水汽系统安全经济运行的重要手段之一。

1 问题描述

中国石化某公司某发电机组通过给水加氨、炉水加磷酸盐的方式进行 pH 调控, 给水 pH 值控制范围为 8.8~9.3。2020 年 4 月之前, 机组炉水仅添加磷酸三钠即可保障炉水 pH 值控制在合理范围内(9.2~9.8)。自 2020 年 4 月起, 电站水汽系统的 pH 值整体异常偏低, 给水 pH 值比正常时偏低 0.2~0.3, 炉水仅添加磷酸盐已无法保障 pH 值控制在合理范围内, 不得不通过添加氢氧化钠进行应急处理, 故氨、氢氧化钠用量急剧增加, 给电站的安全经济运行带来较大的隐患。

2 对比试验研究

2.1 现场在线 pH 表和电导率表测量数据

现场各水汽测点的 pH 表和电导率表测量数据见表 1。

表 1 现场各水汽测点的 pH 表和电导率表的测量数据
Tab.1 Measurement data of pH meter and conductivity meter at each water vapor measuring point on site

测点名称	pH 值	温度/℃	电导率/ ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	氢电导率/ ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
1 号机组给水	8.92	38.0	3.59	0.25
1 号机组炉水	9.18	42.0		
2 号机组给水	8.96	40.0	4.31	0.23
2 号机组炉水	9.20	39.0		

从表 1 可见: 虽然电厂炉水在用磷酸三钠处理的基础上进行了补加氢氧化钠的紧急处理, 但炉水在线监测仪表显示的 pH 值基本在控制指标的下限; 同时, 虽然锅炉给水加氨量大幅增加, 但给水的 pH 值也在控制下限附近。

2.2 根据电导率计算得到的 pH 值与实测 pH 值对比

电站水汽系统的样水是加了氨的纯水, 其 pH 值测量受到静电荷、液接电位等纯水因素及在线因素影响, 测量准确性较差, 且 pH 电极一般 6 个月左右需要更换 1 次。所以, 目前采用电导率来计算 pH 值并与监测 pH 值进行对比, 尤其加氨量也是通过电导率的数值来控制。按照理论计算, 加氨纯水体电导率 D 与 pH 值 p_{pH} 的关系为^[8-11]:

$$p_{\text{pH}}=8.57+\lg D \quad (1)$$

根据电导率计算得到的 pH 值与实测 pH 值对比见表 2, 投产初期电导率计算得到的 pH 值与实测 pH 值对比见表 3。

表 2 现场电导率值计算得到的 pH 值与实测 pH 值对比
Tab.2 Comparison between the calculated pH value and the measured pH value of the field conductivity value

测点名称	pH 值	温度/℃	电导率/ ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	计算 pH 值	实测 pH 与计算 得到 pH 的差值
1 号机组给水	8.99	38.0	7.16	9.42	0.43
1 号机组炉水	9.18	42.0			
2 号机组给水	8.96	40.0	6.98	9.41	0.45
2 号机组炉水	9.20	39.0			

表 3 投产初期现场电导率计算得到的 pH 值与实测 pH 值对比
Tab.3 Comparison of pH value calculated by on-site conductivity and measured pH value at the initial stage of production

测点名称	pH 值	温度/℃	电导率/ ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	计算 pH 值	实测 pH 与计算 得到 pH 的差值
1 号机组给水	9.16	26.2	3.92	9.16	0
1 号机组炉水	9.32	25.6			
2 号机组给水	9.10	27.1	3.39	9.10	0
2 号机组炉水	9.41	26.8			

从表 2 可见, 实测的 pH 值比计算得到的 pH 值普遍偏低 0.4 以上。这是由于现场的在线电导率表、在线 pH 表都使用的国外进口仪表, 进口电导率表的温度补偿做的很好, 可根据介质条件进行精密的温度补偿, 所以计算所用的电导率值使用的是准确补偿到 25 ℃ 的标准电导率值, 故计算得到的 pH 值也是 25 ℃ 的标准 pH 值。从表 3 可见, 投产初期电导率计算得到的 pH 值与实测 pH 值完全吻合, 且此时测量 pH 值时水样的温度也基本在 (25±2) ℃。

该化工电站从投产初期至今, 水源、水处理工艺均未变化, 唯一的变化是测量水温大幅增高。投产初期水汽取样架恒温装置基本能将水温控制在 25 ℃ 附近, 但从试验数据可看出, 目前恒温装置只能将测量样水温度控制到 40 ℃ 附近。样水温度的变化会对水样的 pH 测量造成很大的影响。

3 水汽 pH 异常偏低原因分析

发电厂水汽系统测量 pH 的水样电导率一般低于 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 测量此类低电导率水样的在线 pH 表由测量传感器(包括 pH 玻璃电极与参比电极、温度传感器及流通池)、取样管路系统及变送器(二次仪表)构成^[11]。在线 pH 表均为电位式仪表, 其温度对 pH 测量影响非常大。

1) 温度对电极的影响

pH 电极标准电位的温度系数项与电极的内充液、膜材料以及内外参比电极的温度特性有关, 因此电极会受到测量温度的影响。电极电位与温度的关系见表 4。实际测量过程中, 选择与玻璃电极的内参比电极相同的参比电极, 从而消除参比电极电位随温度变化对 pH 测量带来的影响^[12]。

表 4 2 种不同参比电极电位与温度的关系

Tab.4 Relationship between potential and temperature of two different reference electrodes

项目	温度/ $^{\circ}\text{C}$				
	10	20	25	30	40
饱和甘汞电极电位/V	0.253 6	0.247 1	0.243 8	0.240 5	0.234 0
Ag/AgCl 电极电位/V	0.213 8	0.204 0	0.198 9	0.193 9	0.183 5

2) 温度会对能斯特温度系数斜率产生影响

对于 pH 玻璃电极, 电子迁移数 $n=1$, 温度变化 1 $^{\circ}\text{C}$, 则斜率变化 0.198 4 mV。25 $^{\circ}\text{C}$ 时, 计算出能斯特斜率 (mV/pH) 为 59.157, 因此在温度 T 时能斯特斜率 mV/pH 可用式(2)表示:

$$\text{mV} / \text{pH} = 59.157 + 0.198 4(T - 25) \quad (2)$$

由式(2)计算出不同温度下的能斯特斜率, 结果见表 5。目前, 该项带来的误差可以通过温度补偿电路得到补偿。

表 5 温度与能斯特斜率 mV/pH 的关系

Tab.5 Relationship between temperature and Nernst slope (mV/pH)

项目	温度/ $^{\circ}\text{C}$				
	10	20	25	30	40
能斯特斜 mV/pH	56.181	58.165	59.157	60.149	61.141

3) 温度会对溶液温度系数项 STC 产生较大的影响

离子活度(由活度系数和离子强度决定)会影响溶液温度系数项。对于弱电解质溶液, 溶液温度系数项主要受到溶液平衡常数的影响。由范特霍夫方程可知, 温度与平衡常数的关系可以用式(3)表示^[12-13]:

$$\ln K_t = \ln K_{25} + \Delta_r H^{\theta} \left(\frac{1}{T_{25}} - \frac{1}{T_t} \right) \quad (3)$$

式中: K_t 为温度为 t 时的平衡常数; K_{25} 为温度为

25 $^{\circ}\text{C}$ 时的平衡常数; $\Delta_r H^{\theta}$ 为标准状态下电离反应的焓变量; T_{25} 为 25 $^{\circ}\text{C}$ 对应的热力学温度; T_t 为 t 对应的热力学温度。

从式(3)可见, 平衡常数是随温度而变化的, 并且对于不同电离平衡, 由于标准状态下电离反应的焓变量大小和正负不同, 温度对平衡常数的影响程度也不同, 可能随温度升高而增加, 也可能随温度升高而减少。温度变化从而引起参与电离平衡或离子浓度的变化, 因此必然造成 pH 值的变化。对于不同水汽样品, 其离子种类和含量并不确定, 随着温度变化, 由溶液平衡常数变化引起的误差难以进行补偿。

0.272 mg/L 的 NH_3 + 20 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的 N_2H_4 的水样在 10 $^{\circ}\text{C}$ 时, 温度变化造成的 pH 值测量误差见表 6。

表 6 氨性水质条件 10 $^{\circ}\text{C}$ 时未经补偿各项误差

Tab.6 Ammoniacal water quality condition (at 10 $^{\circ}\text{C}$) without compensation for various errors

误差来源	pH 测量误差
温度对电极的影响	0.086
温度对能斯特斜率的影响	0.100

因此, 温度引起的溶液平衡常数变化造成的 pH 测量误差最大(比其他 2 项的误差之和还大)。全挥发处理的给水和磷酸盐处理的炉水 pH 值随温度的变化数据对比见表 7。

表 7 全挥发处理的给水和磷酸盐处理的炉水 pH 值随温度对比
Tab.7 Comparison of pH value of total volatilization treated feed water and phosphate treated boiler water with temperature

温度/ $^{\circ}\text{C}$	0.3 mg/L NH_3 (给水)	0.3 mg/L 的 NH_3 +3 mg/L 的 Na_3PO_4 (炉水)
15	9.34	9.79
25	9.00	9.45
35	8.70	9.15
45	8.42	8.87

从表 7 可见, 如 pH 测量仪表对温度变化引起的溶液平衡常数变化而造成的 pH 值变化难以进行补偿, 这将给测量带来很大的误差。该电站水汽系统样水测量温度基本在 40 $^{\circ}\text{C}$ 以上, 如炉水在 25 $^{\circ}\text{C}$ 测量的 pH 值是 9.45, 而同样的水在 45 $^{\circ}\text{C}$ 测量的 pH 值为 8.87, 可见如未进行准确的温度补偿 pH 的测量偏差可达到 0.58。而目前 SWAN 等进口仪表的电导率测量温度补偿都做的较好, 测量温度高时基本可将电导率补偿到 25 $^{\circ}\text{C}$ 的标准电导率值, 依据此计算得出的 pH 值较准确。为了验证上述观点, 进行了现场验证试验。

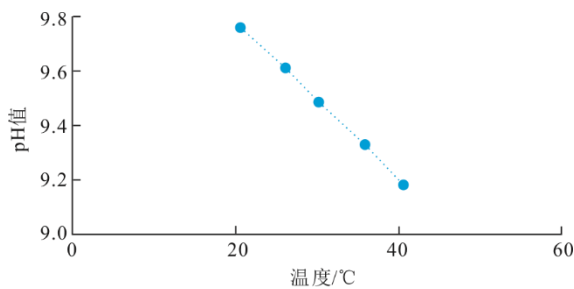
4 验证试验

4.1 不同温度条件测量的 pH 值

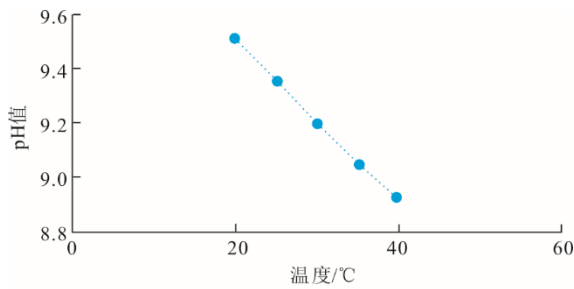
针对炉水和给水的在线 pH 表进行温度控制，将取样管做成盘管放到水桶中，并通过加入冰块量的多少来改变待测水样的温度。1 号机炉水或给水水样在不同温度条件下测量得到的 pH 值见表 8，示意如图 1 所示。

表 8 1 号机炉水、给水 pH 值随温度的变化量对比
Tab.8 Comparison of changes of pH value of furnace water with temperature

1 号机炉水		1 号机给水		
pH 值	温度/℃	pH 值	温度/℃	电导率/($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
9.17	40.5	8.92	39.6	6.145
9.33	35.8	9.05	35.1	6.145
9.48	30.2	9.19	29.8	6.145
9.62	26.3	9.36	25.4	6.143
9.75	20.5	9.51	19.8	6.143



a) 炉水样水温度变化对pH值的影响



b) 给水样水温度变化对pH值的影响

图 1 同一炉水或给水水样在不同温度条件下测得的 pH 值
Fig.1 pH value of the same boiler water or feed water sample measured at different temperature conditions

从表 8 和图 1 可见：随着温度的降低，同一水样的 pH 值同比增加，如炉水在不进行冷却时，40.5 ℃测量的 pH 值为 9.17，而用冰块将测量水温降至 26.3 ℃测量的 pH 值为 9.62，pH 的测量值相差了 0.45；给水在不进行冷却时，39.6 ℃测量的 pH 值为 8.92，而用冰块将测量水温降至 25.4 ℃后，测量的 pH 值为 9.36，而此时根据比电导率计算得到的 pH 值为 9.358，基本与 25.4 ℃测量的 pH 值相吻合。

4.2 不同温度条件进行精密温度补偿的 pH 值

用带有精密温度补偿的在线 pH 表，将 pH 非线性温度补偿模型选为氨性+磷酸盐（pH 值为 9.5~10.0）介质条件进行炉水 pH 值测量，非线性温度补偿模型选为氨性（pH 值为 9.0）介质条件进行给水 pH 值测量，测量结果见表 9。

表 9 炉水和给水通过精密非线性温度补偿后 pH 值测量结果
Tab.9 pH measurement results of boiler water and feed water after precise nonlinear temperature compensation

测点名称	pH 值 ^①	pH 值 ^②	温度/℃	电导率/ ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	计算 pH 值	实测 pH 与计算 得到 pH 的差值
1 号机组给水	8.96	9.40	39.2	7.16	9.42	-0.02
1 号机组炉水	9.16	9.59	40.8			
2 号机组给水	8.98	9.42	39.7	6.98	9.41	0.01
2 号机组炉水	9.11	9.55	39.5			

①用现场的在线 pH 表测量的 pH 值。

②用带精密温度补偿的 pH 表（TPRI-LH-在线 pH 表）测量的 pH 值。

从表 9 数据可见，测量的 pH 信号经过精密的非线性温度补偿后，测量值比目前所用的在线 pH 表测量值高 0.4，且与电导率计算的 pH 值基本吻合。由此可判断，该化工电站水汽 pH 值异常偏低与测量温度偏高有直接关系。

5 结 论

1) 本文通过现场勘测、数据分析及试验研究，该电站 pH 测量值出现异常偏低的原因是由于水汽取样架恒温效果不好，导致样水的测量温度基本在 40 ℃以上，而现场的在线 pH 仪表又未能进行有效的温度补偿，导致 pH 值测量结果比实际水样的 pH 值大幅偏低。

2) 该现象在很多火电厂也会出现，尤其是发电机内冷水的水温基本达到 45 ℃以上，这时如果不进行精密的温度补偿就会造成很大的 pH 值测量偏差，误导水工况调整，导致严重事故发生。

3) 建议在进行水汽系统 pH 值测量时注意以下几点：测量水样温度尽量控制在 25 ℃；采用电导率计算水样的 pH 值；选择有精密非线性温度补偿的高精度 pH 仪表进行测量。

[参 考 文 献]

[1] 王佩. 锅炉给水加氧处理的试验与研究[D]. 保定:华北电力大学, 2012: 28-30.
WANG Pei. The application and research of boiler feedwater oxygenated treatment[D]. Baoding: North China Electric Power University, 2012: 28-30.
[2] 曹杰玉, 陈新超. 发电厂纯水 pH 值测量应注意的几个问题[J]. 热力发电, 2004, 35(5): 62-65.

- CAO Jieyu, CHEN Xinchao. Several problems needing attention in the measurement of pure water pH value in power plant [J]. Thermal Power Generation, 2004, 35(5): 62-65.
- [3] 朱永满,叶致富. 锅炉水汽系统金属腐蚀及控制方法[J]. 化学工程与装备, 2019(8): 197-199.
- ZHU Yongman, YE Zhifu. Metal corrosion and control methods of boiler steam system [J]. Chemical Engineering and Equipment, 2019(8): 197-199.
- [4] JONAS O. Combined water treatment improves boiler reliability[J]. Power, 1984, 128(4): 112.
- [5] 火力发电机组及蒸汽动力设备水汽质量: GB/T 12145—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016: 3.
- Quality criterion of water an steam for power plant and steam -generating equipment: GB/T 12145 — 2016[S]. Beijing: Standards Press of China, 2016: 3.
- [6] 火力发电厂水汽化学监督导则: DL/T 561—2013[S]. 北京: 中国标准出版社, 20143.
- Guide for chemical supervision of water and steam in thermal power plant: DL/T 561 — 2013[S]. Beijing: Standards Press of China, 2014: 3.
- [7] 发电厂在线化学仪表检验规程: DL/T 677—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018: 1.
- Inspection code of on-line chemical instruments for power plant: DL/T 677—2018[S]. Beijing: Standards Press of China, 2018: 1.
- [8] 发电厂低电导率水 pH 在线测量方法: DL/T 1201—2013[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013: 1.
- Test method for on-line pH measurement of water of low conductivity for power plant: DL/T 1201 — 2013[S]. Beijing: Standards Press of China, 2013: 1.
- [9] 葛福进, 王勇. 计算型 pH 分析仪在发电厂的运用浅析[J]. 云南化工, 2018, 45(10): 234-235.
- GE Fujin, WANG Yong. Analysis of the application of computational pH analyzer in power plants[J]. Yunnan Chemical Technology, 2018, 45(10): 234-235.
- [10] 高巍, 邢介华, 曾明敏. 计算型 pH 分析仪在核电厂的应用[J]. 华电技术, 2017, 39(9): 39-44.
- GAO Wei, XING Jiehua, ZENG Mingmin. Application of computational pH analyzer in nuclear power plant[J]. Huadian Technology, 2017, 39(9): 39-44.
- [11] 李雨薇. 基于网络的多模式 pH 测量仪相关技术研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2019: 7.
- LI Yuwei. Research on related technologies of multi-mode pH meter based on network[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2019: 7.
- [12] 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.
- LIU Wei, CAO Jieyu. Study on the improvement of pH measuring accuracy of high purity water in power plant [J]. Electric Power, 2006, 39(10): 80-83.
- [13] FILER S, ALISON V. Temperature compensation and reference electrode considerations for power plant high purity water pH[J]. Power Plant Chemistry, 2002(1): 21-26.

(责任编辑 杨嘉蕾)