МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ПРИМЕНЕНИЮ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ДЛЯ ВЕДЕНИЯ ВОДНОГО РЕЖИМА ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ: МУ 34-70-114-85

РД 34.37.302
СО 153-34.37.302



МОСКВА
2009

gost.e-ecolog.ru

МИНИСТЕРСТВО ЭНЕРГЕТИКИ И ЭЛЕКТРИФИКАЦИИ СССР
ГЛАВНОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ УПРАВЛЕНИЕ ЭНЕРГЕТИКИ И ЭЛЕКТРИФИКАЦИИ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ПРИМЕНЕНИЮ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ДЛЯ ВЕДЕНИЯ ВОДНОГО РЕЖИМА ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ

МУ 34-70-114-85

СОЮЗТЕХЭНЕРГО
Москва 1986

РАЗРАБОТАНО Московским головным предприятием Производственного объединения- по наладке, совершенствованию технологии и эксплуатации электростанций и сетей "Союзтехэнерго", Тулэнерго

ИСПОЛНИТЕЛИ Б.С. РОГАЦКИН, А.В. ОТЧЕНАШЕНКО (Тулэнерго); В.Ф. ГВОЗДЕВ, В.П. СЕРЕБРЯКОВ, В.Ф. БАТЕНКО, Н.И. БУРКОТОВА, О.М. ПОПОВКИНА, Г.А. ГЛАЗКОВА (Союзтехэнерго)

УТВЕРЖДЕНО Главным техническим управлением по эксплуатации энергосистем 23.08.85 г.

Заместитель начальника Д.Я. ШАМАРАКОВ

© СПО Союзтехэнерго, 1986.

УДК 621.187.1.004.58.(084.2)

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ПРИМЕНЕНИЮ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ДЛЯ ВЕДЕНИЯ ВОДНОГО РЕЖИМА ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ

МУ 34-70-114-85

Срок действия установлен с 01.01.86 г. до 01.01.96 г.

Действие настоящих Методических указаний распространяется на методы измерения удельной электрической проводимости вод различного состава кондуктометрами разных типов. В Методических указаниях рассматриваются техника измерения электрической проводимости и правила обработки результатов в целях установления качества контролируемой пробы при оперативном и исследовательском контроле водно-химического режима и водоподготовки, порядок обслуживания, проверки и поверки кондуктометров.

Особое внимание в Методических указаниях уделено контролю маломинерализованных вод: конденсата пара, турбинных, бойлерных и возвратных, питательной воды прямоточных котлов, обессоленной воды и обессоленного конденсата, объединенных общим условным названием "чистые воды". Для таких вод кондуктометрия является наиболее простым и надежным методом контроля.

Методические указания предназначены для персонала химических цехов, а также могут быть использованы цехами тепловой автоматики электростанций и соответствующими, службами районных энергетических управлений, работниками проектных, научно-исследовательских и наладочных организаций, осуществляющих проектирование систем химического контроля, исследования, наладку и управление водно-химическими режимами теплосилового оборудования, подготовку специалистов для указанных отраслей энергетики.

Методические указания являются дополнением к разд. 4,5 "Пособия для изучения Правил технической эксплуатации электрических станций и сетей (М.: Энергия, 1980) и "Типовой инструкции по объему химического контроля водного режима электростанций" (М.: СЦНТИ ОРГРЭС, 1970).

1. ОСНОВЫ КОНДУКТОМЕТРИИ

1.1. Электрическая проводимость водных растворов электролитов

Способность раствора проводить электрический ток характеризуется его удельной электрической проводимостью (УЭП), которая пропорциональна в основном количеству находящихся в нем ионов и, следовательно, концентрации и степени диссоциации растворенных веществ. Электрическая проводимость зависит от природы ионов (их подвижности) и температуры раствора.

Зависимость между УЭП раствора, помещенного между электродами кондуктометрической ячейки, и его сопротивлением характеризуется формулой

$$\chi = \frac{1}{Rc} \text{ См/м;} \qquad (1)$$

где χ - удельная электрическая проводимость, См/см;

R - сопротивление раствора, Ом;

c - электрическая постоянная ячейки (константа), см

В зависимости от значения электрического сопротивления УЭП выражается также в микросименсах на сантиметр или в миллисименсах на метр.

Постоянная ячейки зависит от ее геометрических размеров (площади и формы электродов и расстояния между ними), а также других факторов и имеет размерность в сантиметрах или метрах. Значение постоянной приводится в паспорте кондуктометра.

Качество воды в системах охлаждения генераторов характеризуется удельным сопротивлением ρ (Ом•см). Эта величина обратна УЭП:

$$\rho = \frac{1}{\chi}$$

Соотношения между УЭП монорастворов веществ, наиболее часто присутствующих в водах электростанций, и их концентрациями приведены на рис. 1-6 для температуры 25°С, которая принята стандартной при кондуктометрических и потенциометрических измерениях. Удельная электрическая приводимость веществ, не указанных на рис. 1-6, может быть рассчитана в тех же диапазонах концен-

траций (0,001-0,1 моль/л) по формуле (2)* и табл. 1*,

$$\chi_{25} = 10^3 C\lambda_0(1 - a\sqrt{C} + вс) \text{ мкСм/см}, \qquad (2)$$

где C – концентрация раствора, моль/л;

λ_0 - предельная эквивалентная электрическая проводимость при 25°С (табл. 1), $Ом^{-1} \cdot см^2/(г\text{-}экв)$;

a, $в$ - коэффициенты.

По характеру изменения электрической проводимости водных растворов вещества можно разделить на группы основные группы:

1.1.1. Сильные кислоты и основания.

Благодаря высокой подвижности ионов водорода или гидроксила растворы сильных кислот и щелочей хорошо проводят ток. Соотношение между УЭП (мкСм/см) и концентрацией (мг/кг, в диапазоне концентраций до нескольких процентов) у соляной кислоты достигает 10, у едкого натра - 5. Поскольку сильные кислоты и основания при небольших концентрациях полностью диссоциированы, зависимости между их электрической проводимостью и концентрацией близки к прямым.

1.1.2. Соли сильных кислот и оснований.

Подвижности ионов солей сравнительно мало различаются между собой, поэтому отношение УЭП к концентрации у этой группы веществ изменяется в относительно узких пределах – от 1,5 до 2,5. Для приближенных оценок можно принять, что солесодержание таких растворов, выраженное в мг/кг, примерно в два раза меньше их электрической проводимости в мкСм/см. При высокой степени диссоциации зависимость между электрической проводимостью и концентрацией у этой группы веществ (в диапазоне концентраций до нескольких процентов) также близка к прямой. Эти особенности позволяют выражать солесодержание растворов нескольких веществ в условной концентрации какой-либо одной соли $(NaCl)$. Шкалы некоторых кондуктометров градуируются в единицах условного солесодержания, такие приборы называются солемерами.

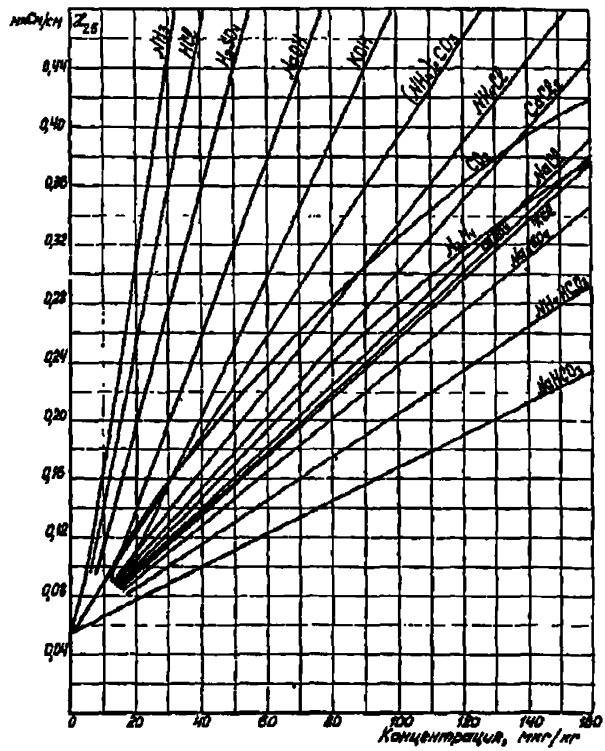


Рис. 1. Удельная электрическая проводимость водных растворов электролитов в диапазоне 0-160 мкг/кг

* Краткий справочник физико-химический величин, 8-е издание Л : Химия, 1983.

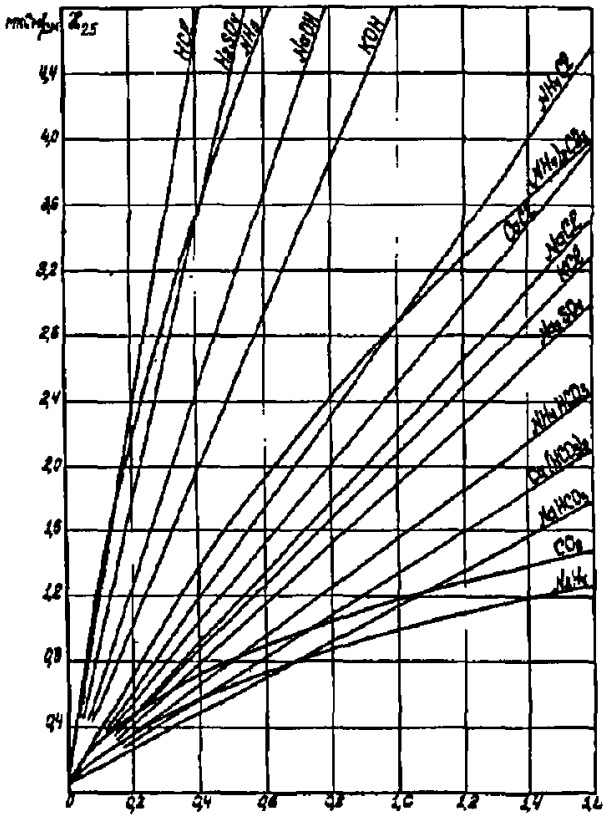


Рис. 2. Удельная электрическая проводимость водных растворов электролитов в диапазоне О-1,6 мг/кг

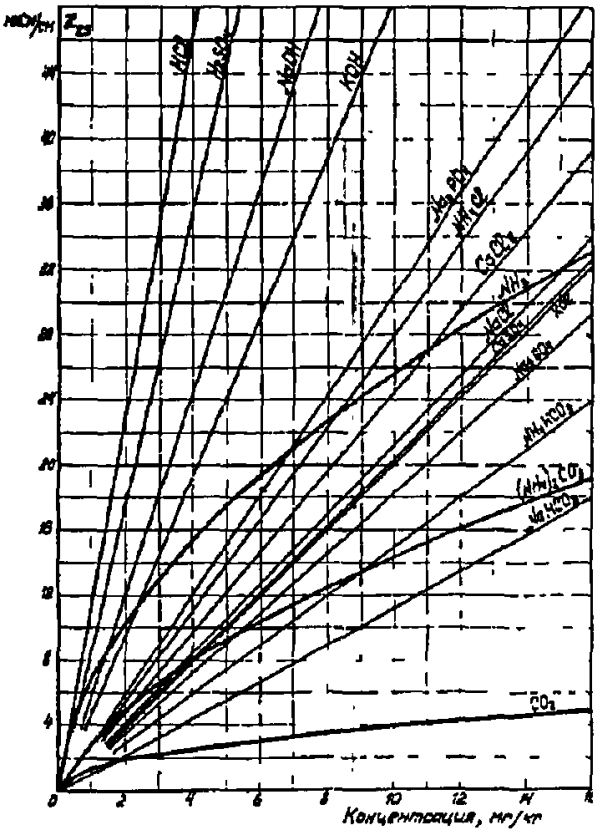


Рис. 3. Удельная электрическая проводимость водных растворов электролитов в диапазоне 0-16 мк/кг

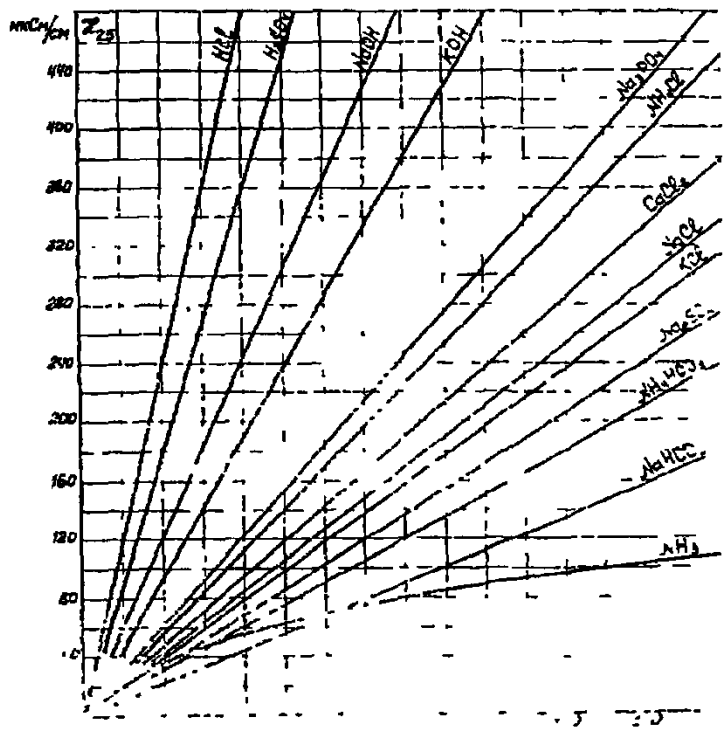


Рис. 4. Удельная электрическая проводимость водных растворов электролитов в диапазоне 0-160 мг/кг

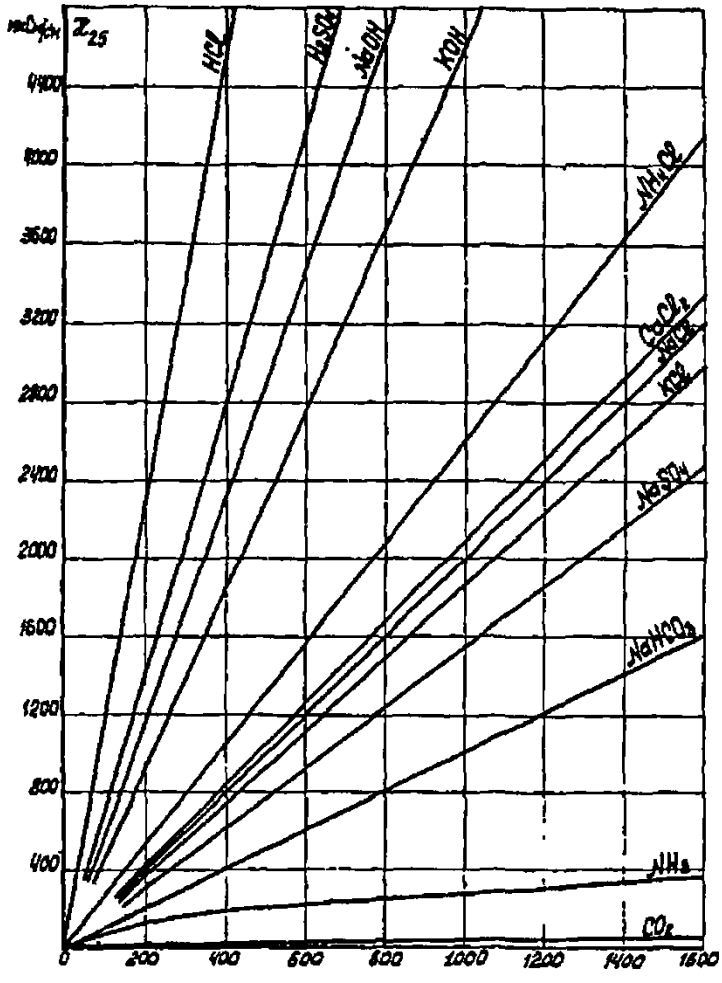


Рис. 5. Удельная электрическая проводимость водных растворов электролитов в диапазоне 0-1600 мг/кг

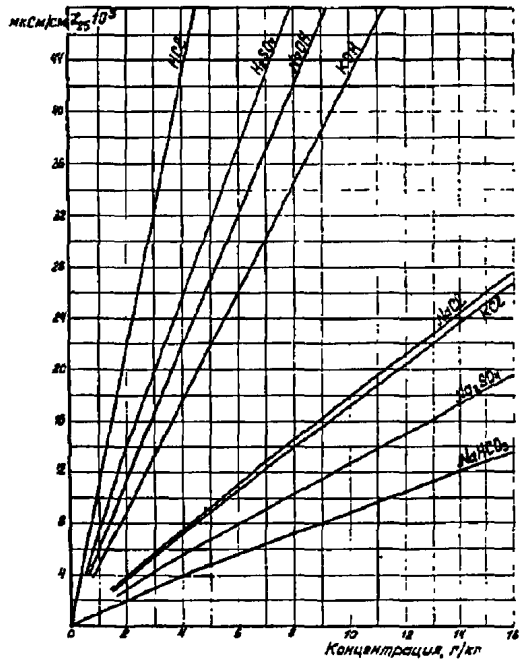


Рис. 6. Удельная электрическая проводимость водных растворов электролитов в диапазоне 0-16 г/кг

Таблица 1

Предельная эквивалентная электрическая проводимость и коэффициенты *а, в*

Электролит	λ_0	*а*	*в*
1/2 $BaCl_2$	139,5	1,28	1,74
1/2 $Ca(NO_3)_2$	130	1,35	2,0
1/2 $CaSO_4$	105	2,89	3,7
1/2 $CaCl_2$	124,5	1,37	1,2
1/2 $CuCl_2$	131	1,33	1,5
1/2 $CuSO_4$	113	2,79	3,3
1/2 $FeCl_2$	137	1,34	1,05
HBr	429,4	0,37	0,35
$HClO_4$	417	0,36	0,4
HNO_3	420	0,37	0,36
KBr	151,7	0,62	0,62
KJ	150,8	0,63	0,62
KNO_3	144,5	0,64	0,36
1/2 K_2SO_4	151,4	1,24	1,14
$LiCl$	115	0,75	0,78
$LiOH$	236,5	0,48	0,5
NH_4Cl	150,5	0,63	0,49
NH_4NO_3	145,3	0,64	0,55
$NaBr$	126,0	0,70	0,5
1/2NaC	124,1	1,47	1,6
$NaClO_4$	110	0,77	0,6
NaF	106	0,79	0,6
1/2 $NiSO_4$	100	2,7	1,6
1/2 $ZnCl_2$	130	1,48	2,3

1.1.3 Слабые кислоты, основания и их соли.

Вследствие существенного изменения степени диссоциации этой группы веществ УЭП таких растворов изменяется не линейно. При значительном разбавлении (в чистых водах) слабые кислоты и основания, такие как углекислота и аммиак, полностью диссоциированы и электрическая проводимость их растворов близка к УЭП сильных кислот и оснований. По мере увеличения концентрации степень диссоциации этих веществ быстро снижается, соответственно уменьшается приращение их электрической проводимости.

Содержащиеся в воде не диссоциированные соединения, коллоидные и взвешенные вещества практически не оказывают заметного влияния на УЭП водных растворов. Концентрацию таких примесей нельзя измерить кондуктометрическим методом. К этой группе веществ относятся кремнекислота и многие органические соединения.

Подобно жесткости, щелочности, pH удельная электрическая проводимость является групповым показателем и характеризует содержание в воде ионов всех растворенных веществ. Непосредственно измерить концентрацию вещества по УЭП его раствора можно только в его монорастворах. Для определения методом кондуктометрии концентрации в многокомпонентном растворе какой-либо одной группы соединений используются специальные приемы подготовки пробы или специализированные системы измерения рассматриваемые в разд. 2,

Показатель УЭП может быть использован для проверки или упрощения полных анализов многокомпонентных растворов. Эта возможность основана на свойстве аддитивности – независимости одна от другой электрических проводимостей отдельных веществ в растворах невысокой концентрации (до нескольких г/кг). Согласно этому свойству УЭП раствора равна сумме электрических проводимостей содержащихся в нем веществ. Если, например, в химически очищенной или в котловой воде содержатся гидраты, карбонаты, хлориды, сульфаты, фосфаты, то сумма электрических проводимостей натриевых солей этих анионов, найденная из рис. 1-6, должна быть равна измеренной при 25°С электрической проводимости анализируемой пробы.

1.2. Влияние температуры на электрическую проводимость растворов

При увеличении температуры раствора возрастает подвижность ионов и снижается вязкость растворителя, что приводит к повышению УЭП раствора. Зависимость УЭП от температуры имеет вид

$$\chi_t = \chi_{25}[1+\alpha_t(t-25)] \qquad (3)$$

где χ_t и χ_{25} - электрическая проводимость при температуре t и 25°С;

α_t - температурный коэффициент электрической проводимости растворенного вещества, приведенный в табл. 2.

Величина α_t - непостоянна, ее значение зависит от температуры, поэтому данными табл. 2 следует пользоваться в диапазоне 10-60°С. Температурный коэффициент электрической проводимости растворов сильных кислот равен примерно 0,015, то есть их УЭП изменяется на 1,5% на каждый градус отклонения температуры от 25°С. Температурный коэффициент растворов солей и щелочей составляет около 2% на 1°С. Если в анализируемой пробе растворено несколько веществ, в формулу (3) подставляют средневзвешенное значение α_t, либо α_t преобладающего соединения.

Таблица 2

Температурные коэффициенты электрической проводимости α_t водных растворов электролитов при 25°С

Электролит	α_t	Электролит	α_t	Электролит	α_t	Электролит	α_t
HCl	0,0151	$CaCl_2$	0,0201	Na_2SO_4	0,0206	$CO_2(H_2CO_3)$	0,0150
H_2SO_4	0,0154	Na_2CO_3	0,0199	$NaCl$	0,0200	$NaHCO_3$	0,0205
$NaOH$	0,0198	$(NH_4)_2CO_3$	0, 0189	K	0,0191	NH_4HCO_3	0,0193
KOH	0,0194	$Ca(HCO_3)_2$	0,0207	$NH_3(NH_4OH)$	0,01.94	NH_4Cl	0,0190

Химический контроль на тепловых и атомных электростанциях. М.: Энергия, 1980.

При кондуктометрическом контроле чаще всего требуется привести измеренное при температуре пробы t значение электрической проводимости χ_t к 25°С или к другой температуре, для которой установлены нормы водного режима, Для приведения используется выражение

$$\chi_{25} = \frac{\chi_t}{1+\alpha_t(t-25)} \text{ мкСм/см.}$$

Чтобы исключить необходимость таких пересчетов, в измерительные схемы кондуктометров вводят устройства температурной компенсации, приводящие результат измерения к одной постоянной температуре, указываемой в паспорте прибора. При ручной термокомпенсации, которая обычно применяется в лабораторных кондуктометрах, одновременно с измерением УЭП необходимо определить температуру пробы на выходе из кондуктометрической ячейки и установить на это значение лимб термокомпенсации прибора. При автоматической термокомпенсации в измерительную ячейку встраивается термочувствительный элемент, и результаты измерения автоматически приводятся к заданной температуре. Как ручная, так и автоматическая термокомпенсации имеют определенный температурный коэффициент, значение которого указывается в паспорте прибора. Чаще всего температурный коэффициент термокомпенсации принимают равным α_t хлористого натрия (2% на 1°С). Если таким кондуктометром контролировать растворы кислот, погрешность за счет несоответствия температурных коэффициентов соответствия 0,5% на каждый градус отклонения температуры от 25°С. Для повышения точности измерений в подобных случае следует включить термокомпенсацию (в кондуктометрах с ручной термокомпенсацией ее лимб устанавливается на "нормальную" температуру данного прибора), изморить УЭП и температуру пробы и привести χ_t к χ_{25} по формуле (4) или по соответствующим графикам (рис. 14-19а). Необходимо отключать термокомпенсацию приборов и при контроле чистых вод (χ_{25} менее 1 мкСм/см), поскольку температурный коэффициент электрических проводимостей таких вод непостоянен и весьма значительно отличается от α_t содержащихся в них примесей.

При измерениях повышенной точности, а также при метрологических испытаниях кондуктометра термокомпенсацию заменяют стабилизацией температуры кондуктометрической ячейки погружением ее в термостат или подачей в нее термостабилизированной пробы. К стабилизации температуры проб следует стремиться и при контроле чистых вод, так как этим достигается повышение точности контроля и упрощается обработка его результатов.

1.3. Кондуктометры и кондуктометрические ячейки

Кондуктометры состоят из чувствительного элемента (кондуктометрической ячейки) и измерительного прибора, соединенных в общую электрическую цепь. В ячейке находятся два или более электрода, жестко закрепленных в корпусе из электроизоляционного материала. Корпус и электроды формируют определенный постоянный объем анализируемой жидкости, чем обеспечивается неизменность условий измерения. Через электроды и раствор, заполняющий ячейку, пропускается переменный ток низкого напряжения, электрическое сопротивление жидкости измеряется прибором.

Электроды кондуктометрических ячеек изготавливаются из химически стойких электропроводящих материалов: платины, нержавеющей стали, графита и др. Каждая ячейка характеризуется электрической постоянной, значение которой зависит от конфигурации электродов, их площади и расстояния между ними. Постоянная сохраняет свое значение только в определенном диапазоне электрической проводимости, внутри которого обеспечивается допустимая погрешность измерения, указанная в паспорте кондуктометра. Использование ячейки для контроля растворов, УЭП которых выходит за пределы ее рабочего диапазона, приведет к росту ошибки измерения. Рабочий диапазон электрической проводимости ячейки зависит от материала электрода и характера их поверхности, частоты переменного тока и ряда других факторов. Наибольший диапазон имеют ячейки с платиновыми электродами, покрытыми платиновой чернью.

Для контроля чистых вод с УЭП менее 5 мкСм/см применяются кондуктометрические ячейки с близко расположенными электродами большой площади (рис. 7-9). Постоянные таких ячеек составляют 5-200 см. На водах повышенного солесодержания (до 10^6 мкСм/см) используются ячейки с электродами меньшей площади, находящимися на большем расстоянии, постоянные таких ячеек находятся в пределах от 1 до 0,02 см (рис. 10-12).

Количество электродов в ячейке может быть различным. В двухэлектродной ячейке (см. рис. 9) оба электрода изолированы от земли, поэтому подвод пробы к ней должен быть выполнен резиновыми или пластиковыми шлангами. Эта же ячейка может быть установлена в трубопровод с контролируемой средой, в этом случае ее наружный электрод заземляется и экранирует внутренний от внешних электрических полей. Такой же принцип использован в трехэлектродной ячейке кондуктометра АК-310 (ее чувствительный элемент "А" показан на рис. 8). В этой ячейке заземленный корпус 1 выполняет роль на-

ружного электрода, а подключаемые по выбору внутренние электроды 2 в паре с корпусом образуют ячейки с постоянными около 100 и 10 см. При подключении верхнего электрода большей площади диапазон измерений составляет 0-1 мкСм/см (0-0,1 мСм/см), нижнего электрода 0-10 мкСм/см (0-1,0 мСм/см). В трехэлектродной ячейке ЦЛЭМ Тулэнерго (см. рис. 11) штуцера для присоединения ячейки к пробопроводной линии исполняют роль наружных электродов и экранируют центральный изолированный электрод. Меняя расстояние между центральным и крайним электродами, получают ячейки с разными постоянными на различные диапазоны измерений.

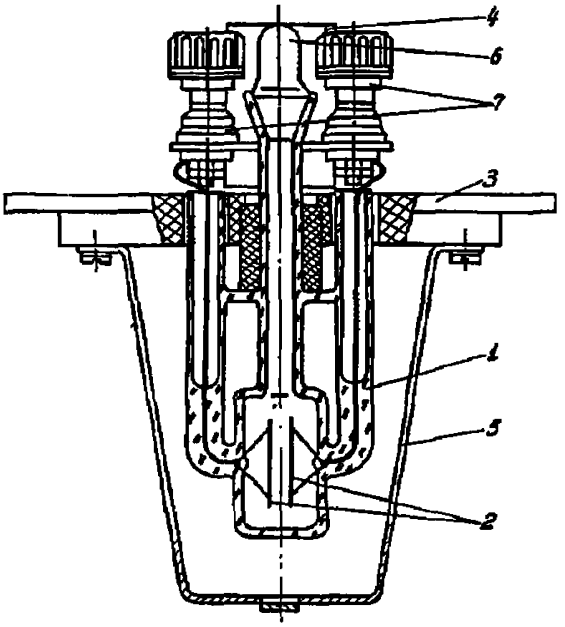


Рис. 7. Чувствительный элемент кондуктометра КЛ-1-2 "Импульс" с пределами измерения 1-1000 мкСм/см:
1 - корпус; 2 - электроды; 3 - основание; 4 - ручка; 5 - ограждение; 6 - пробка; 7 - клеммы

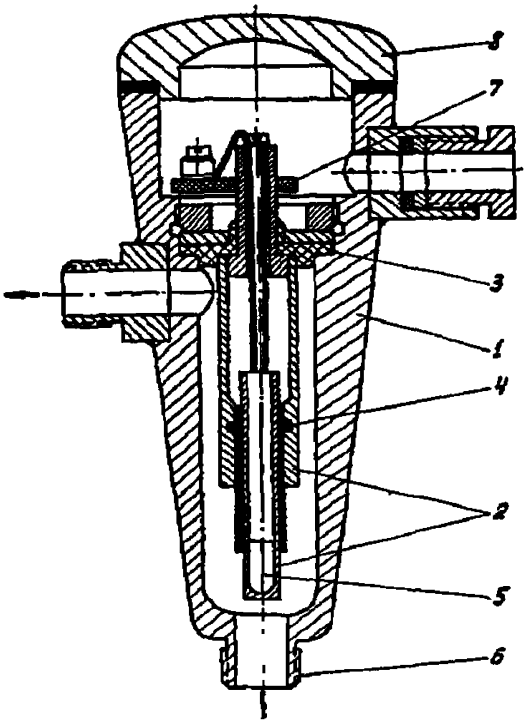


Рис. 8. Чувствительный элемент "А" кондуктометра АК-310 с постоянными 10 и 100 см:
1 - корпус; 2 - коаксиальные электроды; 3, 4 - прокладки; 5 - терморезистор; 6 - штуцер; 7 - клеммник; 8 - крышка

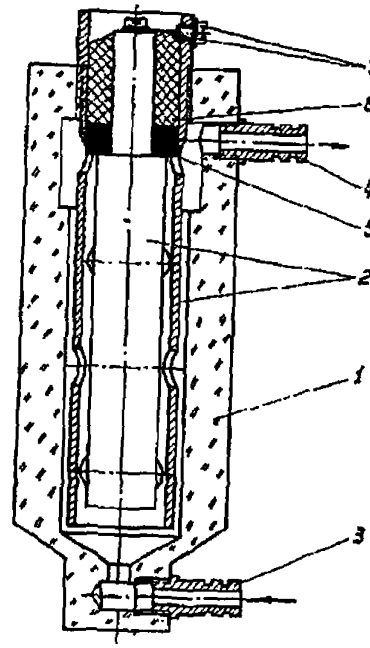


Рис. 9. Ячейка кондуктометра ПК-67М с пределами измерения 0,04-10 мкСм/см:
1 - корпус; 2 - электроды; 3, 4 - штуцеры для подвода и отвода пробы;
5 - прокладка; 6 - эпоксидный компаунд; 7 - клеммы

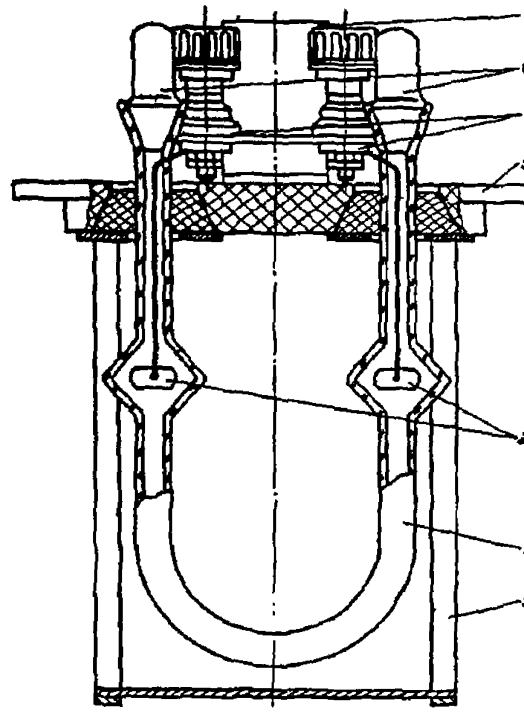


Рис. 10. Чувствительный элемент кондуктометра КЛ-1-2 "Импульс" с пределами измерения 103-106 мкСм/см:
Обозначения см. на рис. 7

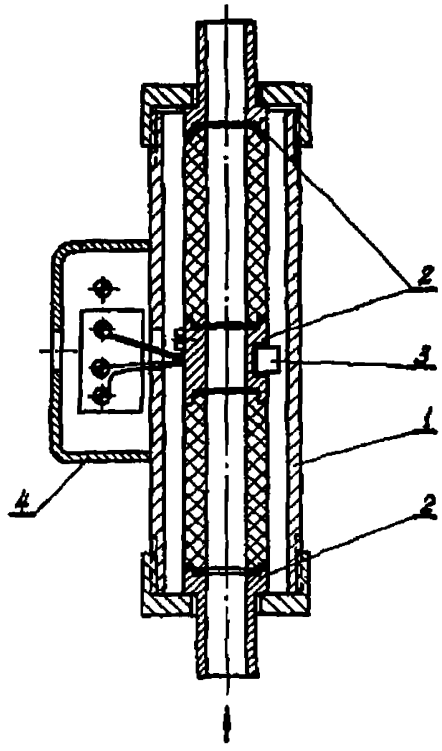


Рис. 11. Проточная трехэлектродная кондуктометрическая ячейка ЦЛЭМ Тулэнерго, постоянные 1-0,01 см:
1 - корпус; 2 - электроды; 3 - термочувствительный элемент; 4 - коробка, зажимов

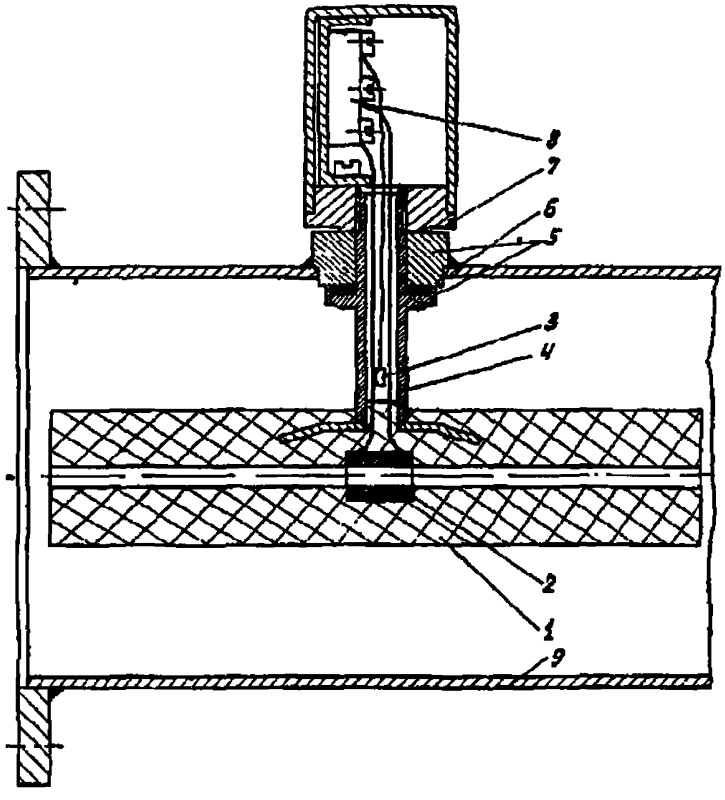


Рис. 12. Погружная ячейка ЦЛЭМ Тулэнерго с пределами измерения 10-10 мкСм/см:
1 - корпус; 2 - графитовые электроды; 3 - термочувствительный элемент; 4 - подвеска с упором;
5 - бобышка; 6 - прокладка; 7 - гайка; 8 - клеммная коробка; 9 - трубопровод с контролируемой средой

Для метрологических целей разработана четырехэлектродная ячейка с двумя токовыми электродами (рабочими) и двумя потенциальными (измерительными), с которых снимают значение падения напряжения на определенном участке ячейки с известными геометрическими размерами. На основе такой ячейки создан Государственный специальный эталон единицы УЭП.

Кондуктометрические ячейки могут быть проточными или погружными. Проточная ячейка (см. рис. 8, 9, 11) присоединяется непосредственно к точке отбора, либо проба заливается в нее. Погружная ячейка (см. рис. 9, 12) опускается в сосуд с анализируемой жидкостью или устанавливается в трубопровод с контролируемой средой. Полное заполнение ячейки является обязательным условием правильного измерения, в ней не должно быть пузырьков воздуха, поэтому поток жидкости через ячейку или ее наполнение должны производиться снизу вверх. В процессе эксплуатации на поверхности электродов и корпуса ячейки могут появиться отложения, искажающие результаты измерений. Ячейки необходимо периодически очищать соответствующими растворителями (см. разд. 3.2).

Шкалы кондуктометров градуируются в единицах удельной электрической проводимости. В приборах, предназначенных для контроля концентраций монорастворов, применяется градуировка шкал в единицах концентраций - такие приборы называют солемерами или концентратомерами. Результаты измерения УЭП многокомпонентных растворов целесообразно выражать в единицах электрической проводимости, поскольку этот показатель более объективно характеризует качество пробы, чем условное соле- содержание. При использовании кондуктометров для контроля водно-химического режима нормы следует также устанавливать в единицах УЭП, а пересчет электрической проводимости в солесодержание выполнять только в случае необходимости при наладке систем контроля или теплохимических испытаниях. В ряде случаев для сменного персонала устанавливают нормы УЭП для нескольких температур пробы, во избежание необходимости приведения результатов к одной температуре.

2. КОНДУКТОМЕТРІЧЕСКІЙ КОНТРОЛЬ ВОДНО-ХИМИЧЕСКОГО РЕЖИМА

2.1. Особенности контроля чистой воды

Теоретически чистая вода обладает собственной электрической проводимостью, обусловленной присутствием в ней ионов H^+ и OH^- вследствие диссоциации молекул H_2O. Удельная электрическая проводимость теоретически чистой воды при 25°С равна 0,055 мкСм/см. Это значение неощутимо в растворах повышенного солесодержания, но его необходимо принимать во внимание при контроле чистых вод с УЭП менее 1 мкСм/см.

Как показано на рис. 13, УЭП и pH теоретически чистой воды существенно и не линейно зависят от температуры, которая влияет не только на подвижность ионов, но и на степень диссоциации H_2O и, следовательно, на концентрацию ионов H^+ и OH^-. При этом температурный коэффициент электрической проводимости чистой воды изменяется не линейно и достигает 6% на 1°С. По этой причине при кондуктометрическом контроле чистых вод обычная температурная компенсация кондуктометров cot- около 2% на 1°С непригодна. Следует, по возможности, применять устройства для стабилизации температуры пробы и контролировать УЭП чистой воды при постоянной температуре кондуктометром с отключенной термокомпенсацией. Если термостабилизация не осуществляется, для приведения измеренной а также и оценки концентрации примесей в чистой воде следует пользоваться расчетными температурными зависимостями электрической проводимости сильно разбавленных солей ($NaCl$, Na_2SO_4), кислот (HCl и H_2CO_3) и оснований ($NaOH$, NH_4OH), приведенными на рис. 14-19а. Электрическую проводимость пробы измеряют кондуктометром с отключенной термокомпенсацией и на выходе из ячейки определяют температуру пробы. По одному из рис. 14-19а находят точку, соответствующую измеренным значениям t и χ_t, и, смещаясь по ближайшей к этой точке линии постоянной концентрации примеси до пересечения с ординатой 25°С, устанавливают электрическую проводимость пробы при 25°С. Если в анализируемой пробе содержится или преобладает одна примесь, найденное значение концентрации будет соответствовать ее содержанию в пробе.

Чтобы решить, каким из рис. 14-19а следует пользоваться в каждом конкретном случае, исходят из предполагаемого состава контролируемой пробы или условий ее подготовки. Если, например, блок работает на гидразинноаммиачном, восстановительном или окислительном режиме с подщелачиванием аммиаком, преобладающей примесью теплоносителя будет аммиак, и контроль следует вести с помощью рис. 19,19а. В обессоленной воде и при нейтральных режимах используются графики для $NaCl$ или Na_2SO_4 (см. п. 2.2.2). При контроле предварительно Н-катионированной пробы приведение χ_t к, ведется по графику для HCl или H_2CO_3 (см. п. 2.3). Если принять, что котловая вода барабанных котлов, рабо-

тающих на обессоленной воде, представляет собой раствор *NaOH*, следует пользоваться рис. 18.

Пример 1. В обессоленном конденсате после конденсатоочистки измерены: χ_t = 0,15 мкСм/см, t = 40°С. По рис. 14 оценивают условное солесодержание пробы, равное 0,2 мкг-экв/кг (примерно 12 мкг/кг); снижаясь по этой линии до ординаты 25°С, находят: χ_{25} = 0,08 мкСм/см.

Пример 2. В питательной воде энергоблока, работающего на окислительном режиме с подщелачиванием аммиаком, определены: χ_t = 0,45 мкСм/см, t = 35°С. По рис. 19 содержание NH_3 Б пробе составит примерно 1,5 мкг-экв/кг (25 мкг/кг), УЭП пробы при 25°С - 0,38 мкСм/см.

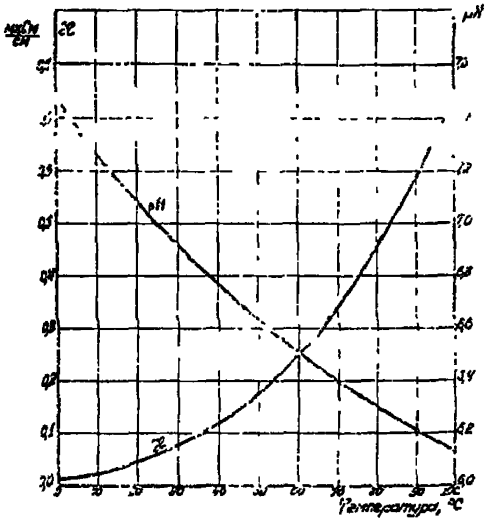


Рис. 13. Влияние температуры на электрическую проводимость и pH теоретически чистой воды

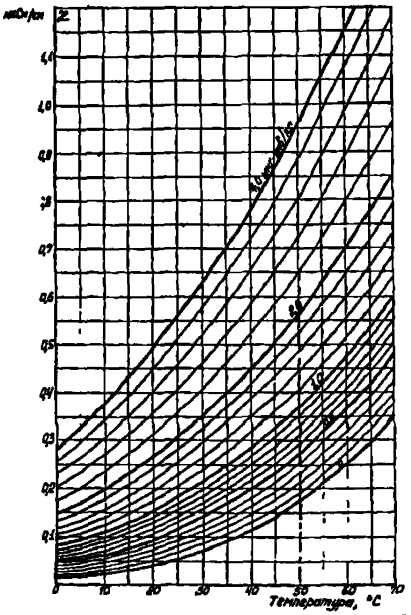


Рис. 14. Удельная электрическая проводимость разбавленных растворов *NaCl* при разной температуре

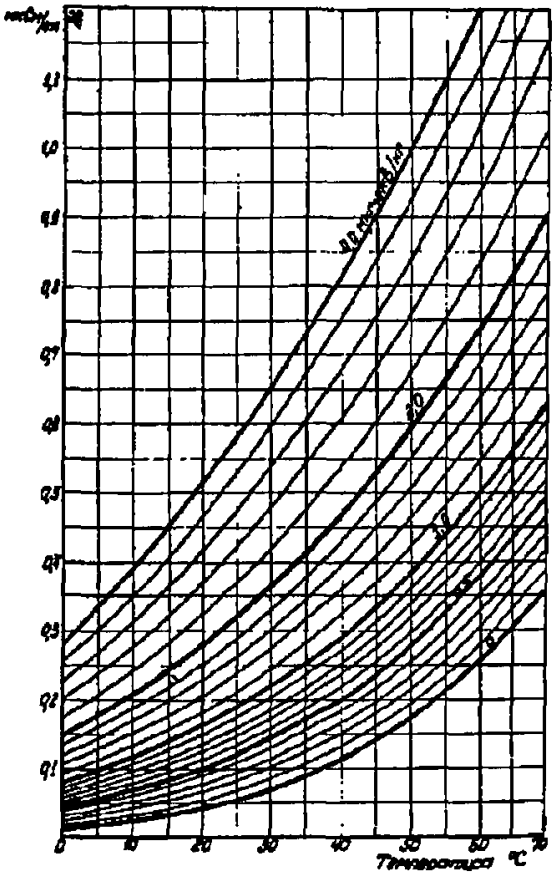


Рис. 15. Удельная электрическая проводимость разбавленных растворов Na_2SO_4 при разной температуре

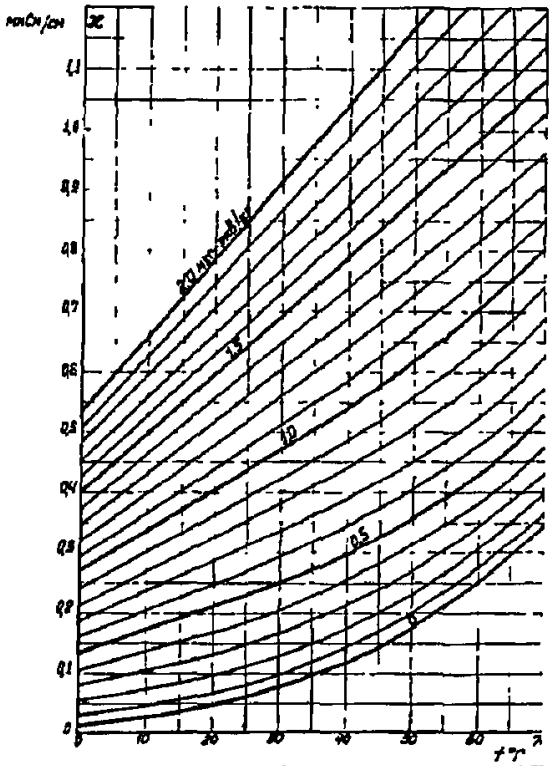


Рис. 16. Удельная электрическая проводимость разбавленных растворов *HCl* при разной температуре

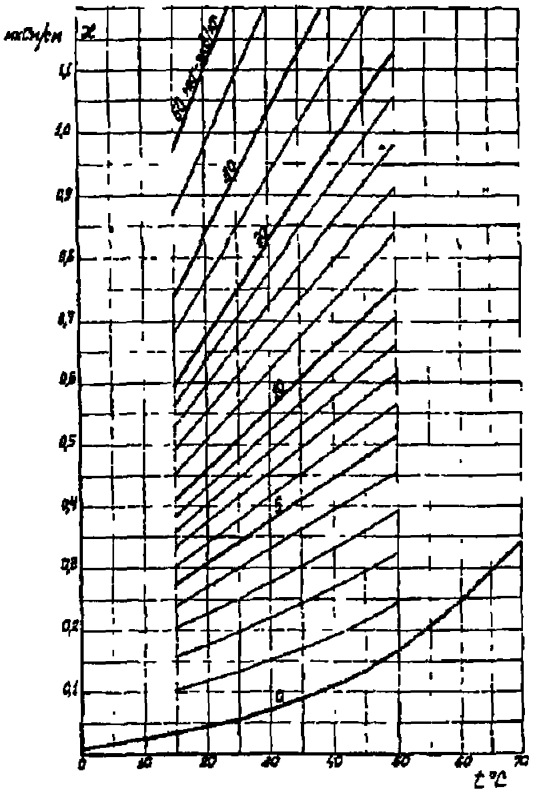


Рис. 17. Удельная электрическая проводимость разбавленных растворов углекислоты при разной температуре в диапазоне 0-50 мкг-экв/кг

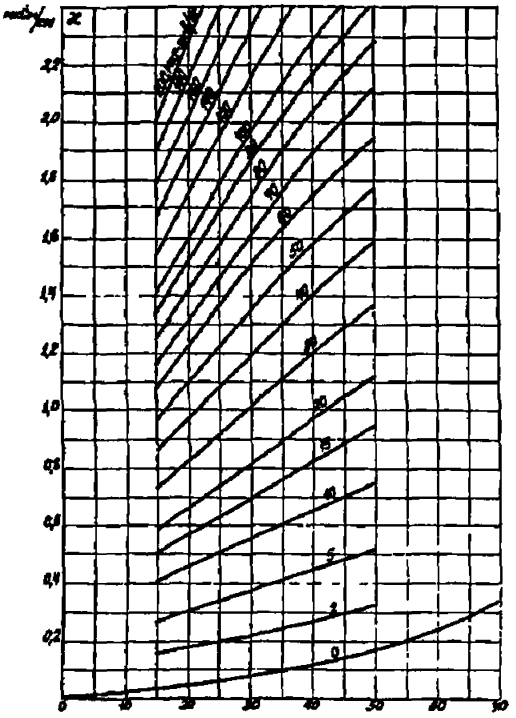


Рис. 17а. Удельная электрическая проводимость растворов углекислоты при разной температуре в диапазоне 0-200 мкг-экв/кг

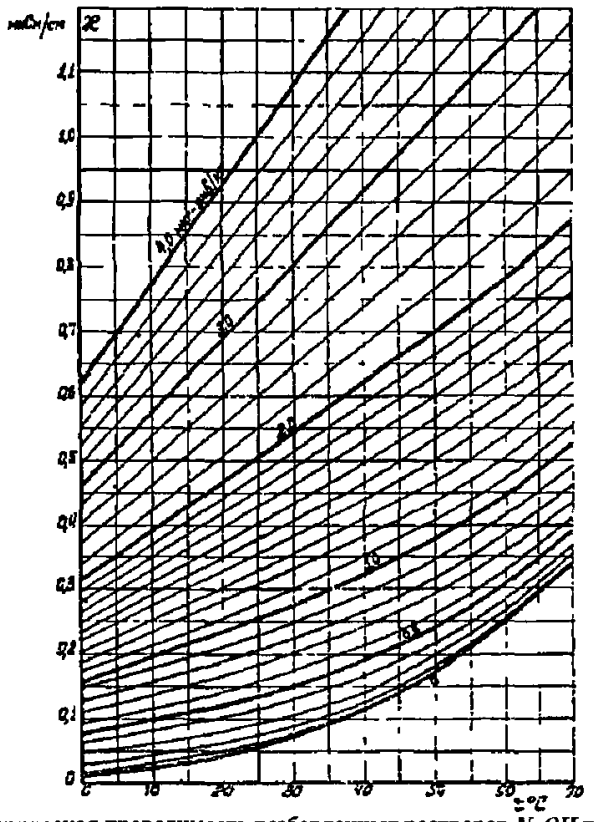


Рис. 18. Удельная электрическая проводимость разбавленных растворов *NaOH* при разной температуре

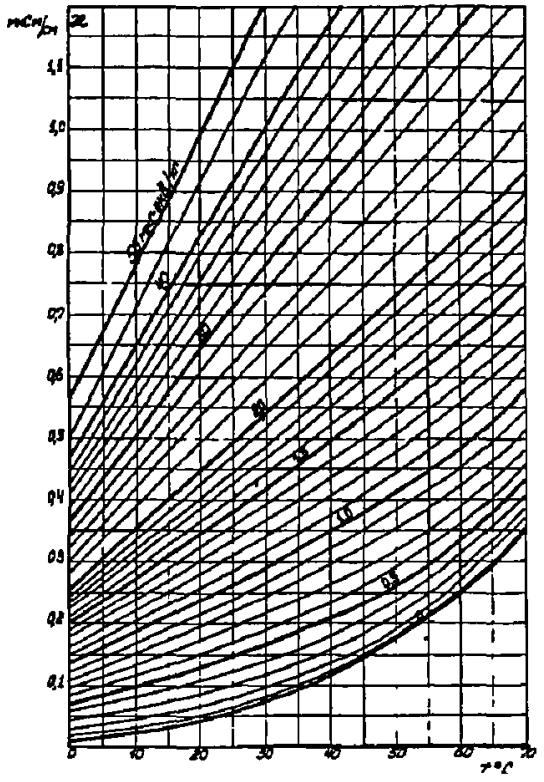


Рис. 19. Удельная электрическая проводимость разбавленных растворов *NH₄OH* при разной температуре в диапазоне 0-5,0 мкг-экв/кг

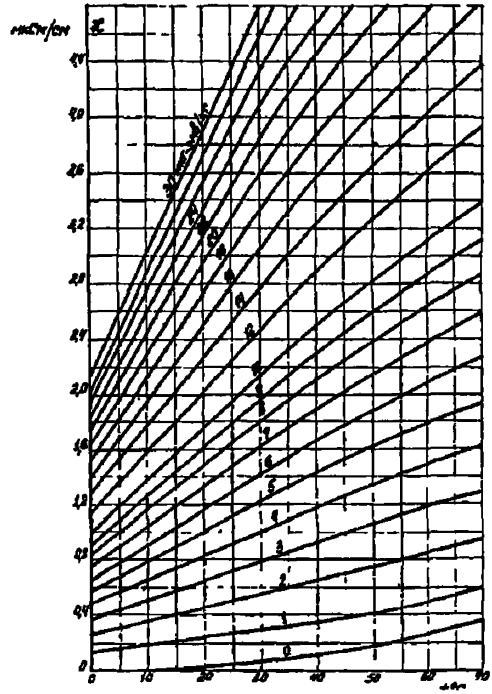


Рис 19а. Удельная электрическая проводимость растворов NH_4OH при разной температуре в диапазоне 0-30 мкг-экв/кг

В СССР и за рубежом изготавливаются кондуктометры с двойной автоматической температурной компенсацией, которая вводит две температурные поправки: на УЭП теоретически чистой воды и содержащейся в ней примеси. В приборе происходит вычитание из общей измеренной УЭП электрической проводимости теоретически чистой воды при температуре пробы. Оставшаяся разность приводится к 25°С (или к другой номинальной температуре) с температурным коэффициентом примеси с помощью второго термокомплекса. Такие приборы называются кондуктометрами чистой воды (КЧВ). Шкала КЧВ начинается от нулевого значения, и показания прибора характеризуют УЭП, обусловливаемую только содержащейся в пробе примесью. Так как в кислых или щелочных средах сказывается влияние общего иона, такие приборы применимы в растворах нейтральных солей, например, после ФСД с ионитами в H^- и ОН-формах.

2.2. Удельная электрическая проводимость и pH чистых вод

Поскольку ионы водорода и гидроксила в два-три-раза подвижней других ионов, концентрация в пробе ионов H^+ и OH^-, характеризуемая показателем *pH*, оказывает значительное влияние на УЭП раствора. Зависимость *pH* от концентрации и степени диссоциации электролитов, которая характеризуется отрицательным логарифмом константы диссоциации *pH*, то есть от их электрической проводимости, показана на рис. 20. Как видно из графика, каждой концентрации содержащихся в пробе кислот или щелочей соответствуют определенные границы *pH*. Так, в растворах сильных кислот или щелочей, концентрации 1 мг-экв/кг, значение *pH* находится в пределах от 3 до 11, при 1 мкг-экв/кг – в пределах 6-8. Из этого следует, что в чистых водах значение *pH* не может выходить за определенные пределы.

Взаимосвязь между УЭП и *pH* наиболее отчетливо проявляется в чистых водах. Соотношение *pK* и *pH* для сильно разбавленных растворов кислот и щелочей приведено на рис. 21 и 21а для температуры 25°С. График характеризует pH монорастворов наиболее сильных в чистой воде кислот и щелочей. Выход результатов измерений за пределы этих границ свидетельствует об ошибках в выполнении анализов. Если, например, при нейтральном окислительном режиме УЭП пробы питательной воды равна 0,15 мкСм/см при 25°С, pH этой воды не может выходить за 6,4-7,8, при 0,3 мкСм/см диапазон pH расширится до 6,1-8,1. Точное измерение *pH* глубоко обессоленной воды затрудняется ее низкой электрической проводимостью и ничтожной буферной емкостью, что влияет на стабильность потенциала сравнительного полуэлемента. Для контроля *pH* воды высокой чистоты выработаны специальные методы

измерения. При эксплуатационном контроле оценка границ *pH* по электрической проводимости пробы может во многих случаях заменить, измерение *pH* чистых вод.

Сопоставление УЭП с другими показателями качества пробы (*pH*, содержание натрия и др.) не только расширяет объем информации о состоянии контролируемого потока, но и позволяет получить более детальные сведения о составе пробы. Электрическая проводимость и *pH* благодаря относительной простоте их измерения и доступности приборов наиболее часто используются для оперативного контроля водного режима. Эти два показателя, как будет показано ниже, могут служить основой для детального анализа состава проб.

Измерение *pH* и электрической проводимости чистых вод требует соблюдения ряда условий, в первую очередь защиты проб от контакта с воздухом. Специальные требования к измерению *pH* чистых вод изложены в Эксплуатационном циркуляре № Т-1/77 "О порядке определения *pH* в пределах от 8,0 до 10,0 питательной воды прямоточных котлов сверхкритического давления (СКД) лабораторными *pH*-метрами" (М.: СПО Союзтехэнерго, 1978). Не менее важным условием правильного определения является приведение *pH*, измеренного при температуре t к pH_{25}. поскольку устройства температурной компенсации *pH*-метров компенсируют только изменение ЭДС электродной системы и получаемый результат характеризует значение *pH* при температуре пробы. Чтобы повысить точность измерений, следует и в этом случае использовать стабилизацию температуры пробы. Если это не осуществляется, для приведения pH_t к pH_{25} можно использовать номограмму ВТИ из Эксплуатационного циркуляра Т-1/77, построенную для вод, содержащих CO_2 и NH_3 (рис. 22). Более точные результаты дают рис. 23-26, рассчитанные для монорастворов разбавленных кислот (HCl, H_2CO_3) и щелочей (NH_4OH, $NaOH$). Выбор соответствующего графика производится по тем же соображениям, что и выбор графика приведения УЭП (см. разд. 2.1).

Ниже рассматриваются способы оценки состава пробы по известным значениям χ_{25} и pH_{25} при разных водно-химических режимах.

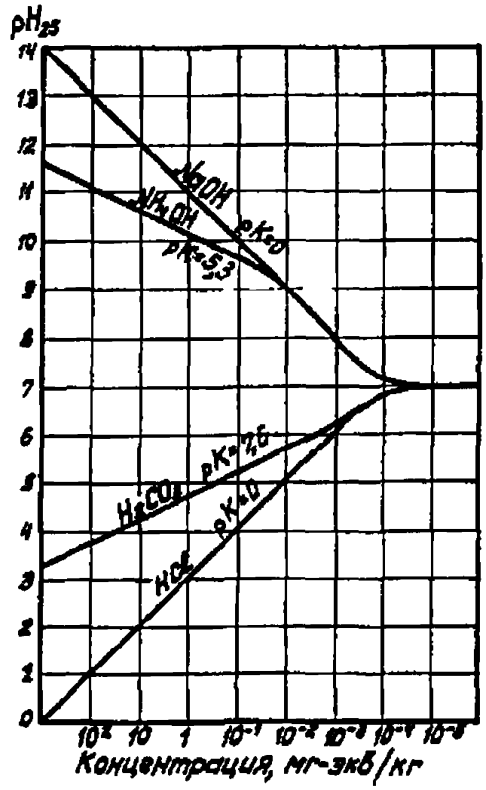


Рис. 20. Значение pH водных растворов кислот и оснований в зависимости от их степени диссоциации и концентрации

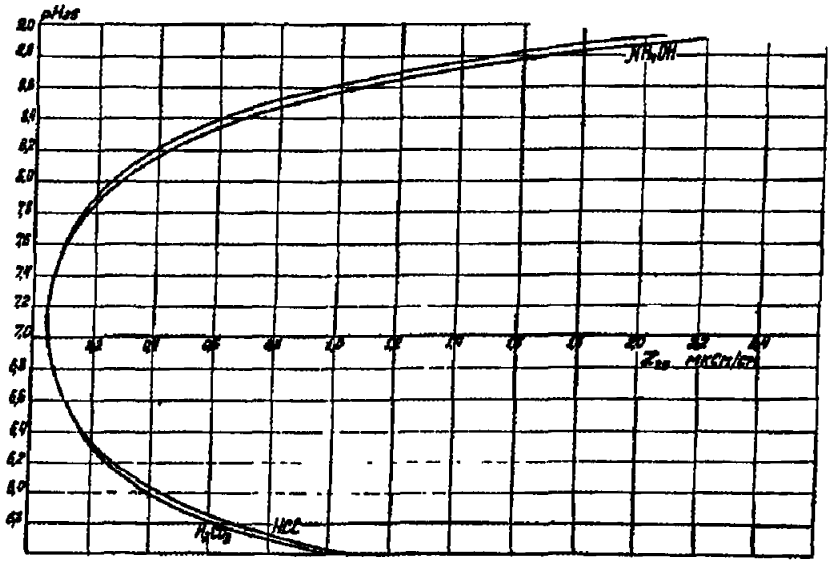


Рис. 21. Соотношение между электрической растворов кислот проводимостью и pH разбавленных и щелочей

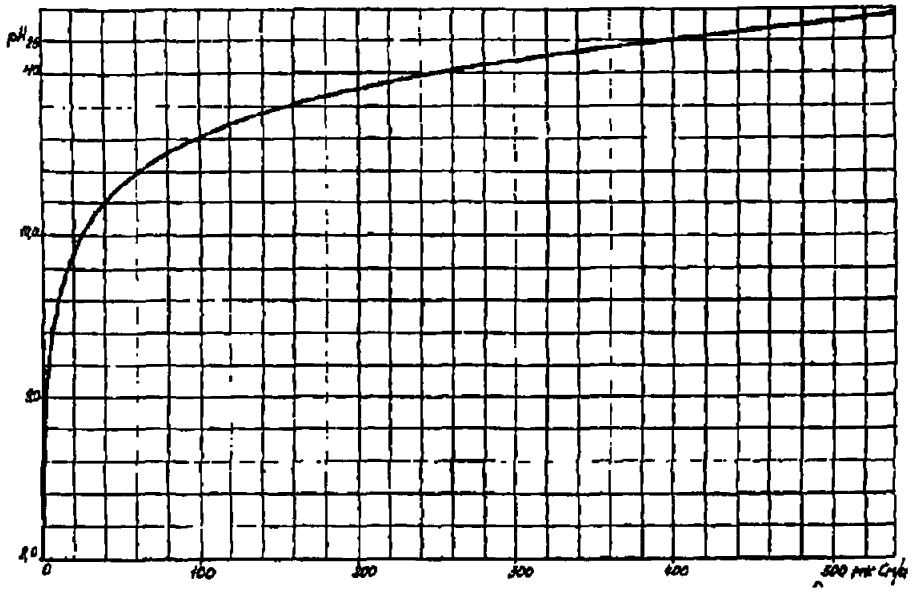


Рис. 21 а. Электрическая проводимость и *pH* водных растворов *NaOH* при 25°С

2.2.1. Гидразинно-аммиачный, восстановительный, окислительный в подщелачиванием режимы на блоках с установками обессоливания конденсата

Питательная вода, конденсат турбины и конденсаты проб пара при этих режимах представляют собой разбавленные растворы аммиака с некоторой (в нормальных условиях незначительной) долей других примесей. При постоянном обессоливании всего конденсата накопление углекислоты и других примесей в водах такого блока маловероятно. Чтобы оценить состав проб и привести измеренное значение χ_t и *pH* к 25°С, используют графики на рис. 19, 19а и 25. Если в контролируемой пробе содержание посторонних веществ мало, концентрации NH_3, найденные по обоим графикам, будут близки. Несоответствие их свидетельствует о наличии в пробе других примесей. Точку пересечения найденных значений χ_{25} и pH_{25} наносят на график рис. 21. Если контролируемая проба является чистым раствором NH_3 и все измерения выполнены правильно, эта точка будет находиться вблизи линии *pH* монораствора гидроокиси аммония и, следовательно, чистота теплоносителя и приборы контроля находятся в удовлетворительном состоянии. Расположение точки над линией χ -*pH* невозможно и свидетельствует о непра-

вильной работе приборов. Если в пробе есть другие, примеси, точка пересечения измеренных значений χ_{25} и pH_{25} будет расположена ниже линии χ - pH, что указывает на необходимость выполнения дополнительных анализов для поиска загрязнения. В этом случае следует, прежде всего, обратить внимание на показания кондуктометра с предварительным Н-катионированием пробы (см. разд. 2.3).

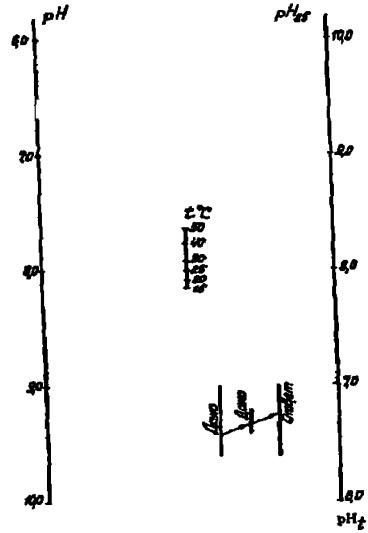


Рис. 22. Номограмма ВТИ приведения к pH_{25} Для чистых вод, содержащих углекислоту и аммиак

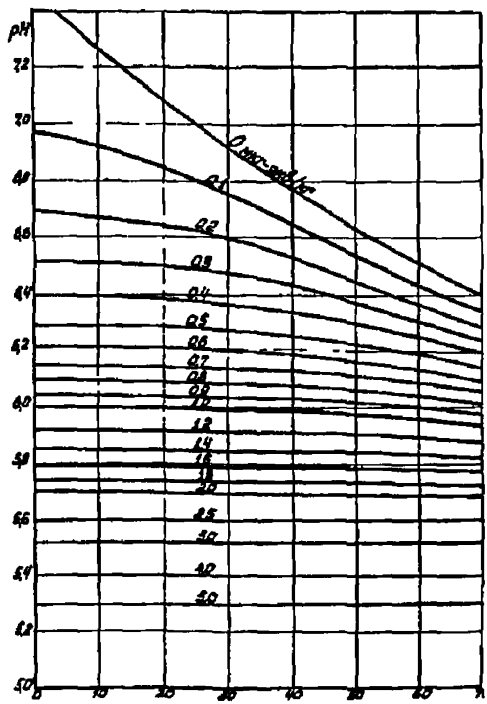
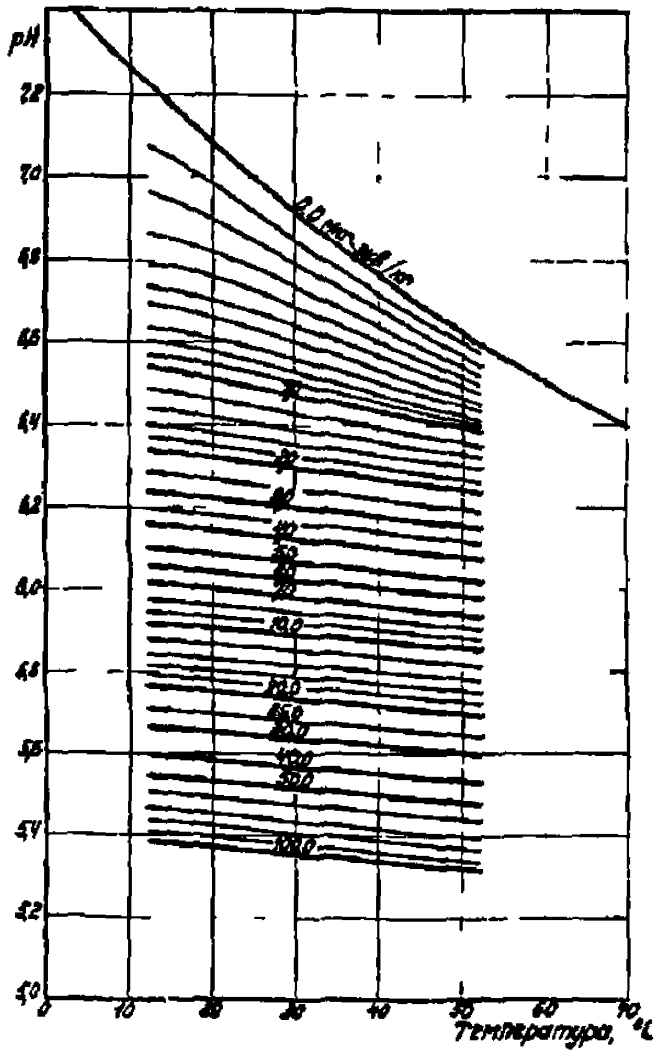


Рис. 23. Значение pH разбавленных растворов НС-£ в зависимости от температуры



Р. с. 24. Значение pH разбавленных растворов углекислоты в зависимости от температуры

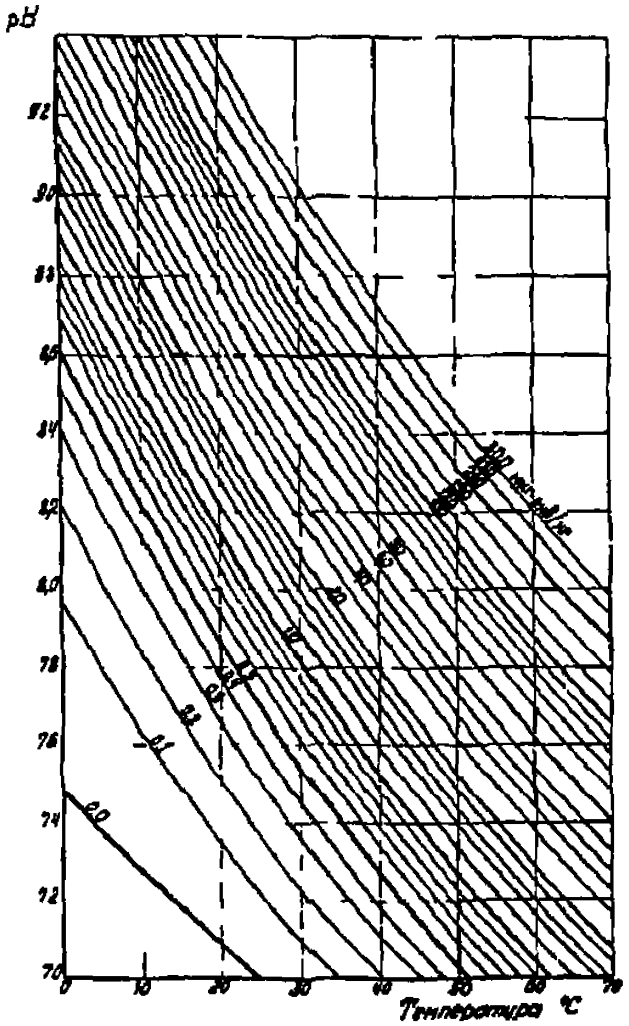


Рис. 25. Значение pH разбавленных растворов NH_4OH в зависимости от температуры

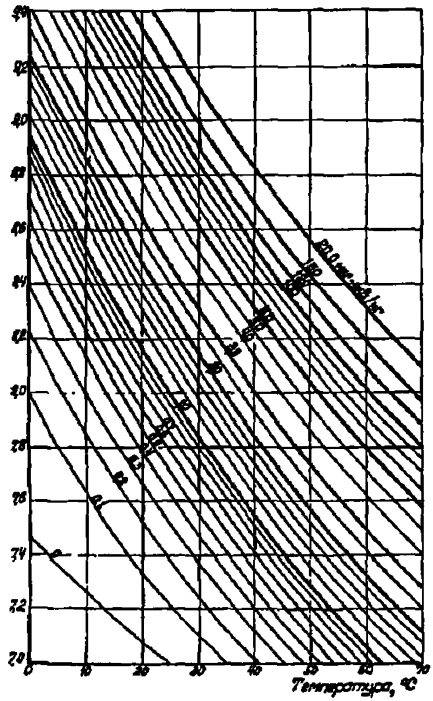


Рис. 26. Значение pH разбавленных растворов NaOH в зависимости от температуры

Рис. 19, 19а, 21 и 25 могут быть также использованы для установления норм при регулировании режима дозирования аммиака в контур блока. Поддержание установленных по ним значений электрической проводимости и *pH* питательной воды или конденсата пара освобождает персонал от необходимости ручного определения концентрации NH_3, облегчается наладка системы автоматического дозирования аммиака.

Пример 3. Удельная электрическая проводимость и *pH* пробы конденсата перегретого пара котла сверхкритического давления, работающего на аммиачно-гидразинном режиме, определены равными соответственно 3,1 мкСм/см и 8,65 при температуре пробы 35°С. По формуле (4) УЭП приводится к 25°С с температурным коэффициентом для MH_4OH (см. табл. 2):

$$\chi_{25} = \frac{\chi_t}{1+\alpha_t(t-25)} = \frac{3,1}{1+0,0194(35-25)} = 2,60 \text{ мкСм/см}.$$

По рис. 25 определяется содержание аммиака в пробе, равное 15 мкг-экв/кг (255 мкг/кг) и pH пробы при 25°С, равное 9,0. Точку пересечения величины χ_{25} и pH_{25} находят на рис. 21. Она находится вблизи линии 32 - *pH* для MH_4OH, что свидетельствует об отсутствии в пробе заметных количеств других примесей.

2.2.2. Обессоленная вода после ФСД и 2-й ступени обессоливания и вода в контуре блоков, работающих на нейтральном режиме

Вода на выходе из ФСД конденсатоочистки или после фильтров 2-й или 3-й ступени с ионитами в H^- и ОН-формах при нормальном состоянии ионитов имеет нейтральную реакцию. Такая же, близкая к нейтральной, вода находится в контуре блока, работающего на нейтральном режиме. Для оценки концентрации примесей в нейтральной воде и приведения χ_{25} к pH_{25} следует использовать графики УЭП нейтральных солей: $NaCl$ или Na_2SO_4 (см. рис. 14-15). Выбор графика осуществляется по преобладанию хлоридов или сульфатов в исходной воде электростанции. Если измеренные значения УЭП выходят за пределы графика, то используется формула (4) с α_t для $NaCl$ или Na_2SO_4, хотя найденная таким путем концентрация примеси является условной, она в определенной степени характеризует эквивалентное солесодержание теплоносителя или обессоленной воды, поскольку нейтральные соли имеют близкие между собой зависимости, их электрической проводимости от солесодержания.

Для оценки состава примесей требуется выполнить дополнительные анализы, например измерить УЭП Н-катионированной пробы, определить содержание в ней натрия. Контроль *pH* при нейтральном режиме без специальных устройств, как уже отмечалось, не дает надежных результатов. Диапазон вероятного значения *pH* можно установить по УЭП с помощью, рис. 21.

2.2.3. Гидразинно-аммиачный режим на блоках, не оснащенных установками обессоливания конденсата турбин

В водах, обращающихся в контуре таких блоков, содержатся летучие растворенные газы (углекислота, аммиак) и некоторое количество других примесей. Концентрация NH_3 и CO_2 в теплоносителе зависит от способа подготовки добавочной воды и условий регулирования водного режима. При восполнении потерь в цикле электростанций обессоленной добавочной водой содержание углекислоты в контуре блока определяется балансом между ее поступлением и потерей; CO_2 вносится в тракт с присосами охлаждающей воды и воздуха, некоторыми потоками и дренажами, а также является конечным продуктом термического разложения органических примесей. Углекислота теряется с паром, отпускаемым потребителям, и его потерями в цикле с отсосами газов из подогревателей и конденсатора, с выпаром деаэратора. Аминирование, применяемое для поддержания pH питательной воды и пара в пределах норм ПТЭ, связывает углекислоту в ионные формы (карбонат и бикарбонат аммония), которые не удаляются при деаэрации, и тем способствует удержанию CO_2 в тракте блока. По этой причине углекислота накапливается в контуре, и содержание ее может достигать значительных значений даже при отсутствии видимых источников ее поступления. По опыту эксплуатации на блоках с барабанными котлами концентрация углекислоты в конденсатах может превышать 1 мг/кг.

Если потери конденсата в цикле электростанций восполняются водой, обработанной методом известкования и Na-катионирования, или дистиллятом испарителей, работающих на такой воде, в парах и конденсатах ТЭЦ будет содержаться количество углекислоты, превышающее карбонатную щелочность питательной воды, значение которой определяется содержанием карбонатов в химически очищенной воде (обычно 0,4-0,5 мг-экв/кг) и значением добавка. Например, при 50%-ной добавке химически очищенной воды концентрация CO_2 в паре котлов будет не менее 0,2 мг-экв/кг (4,4 мг/кг), для поддержания *pH* конденсатов на такой ТЭЦ в пределах норм ПТЭ требуется дозировать в контур столько аммиака, чтобы его концентрация также была не менее 0,2 мг-экв/кг (3,5 мг/кг). Такие же количества углекислоты и аммиака будут содержаться в возвратном производственном конденсате.

Таким образом, при отсутствии обессиливания турбинного конденсата, постоянно удаляющего из него ионные формы углекислоты и аммиака, концентрация растворенных газов в парах и конденсатах довольно велика. Как правило, содержание летучих значительно (на несколько порядков) превышает солесодержание этих вод. В подобных случаях с достаточной для практики точностью можно считать, что электрическая проводимость и pH конденсатов на блоках без конденсатоочистки обусловливаются содержанием в них растворенных газов.

На номограмме рис. 27 приведено соотношение между УЭП, *pH* и концентрациями NH_3 и CO_2 в чистой воде при 25°С. Пользуясь номограммой, по двум известным величинам можно определить две другие. Для приведения измеренной χ_t к χ_{25} используется формула (4) с температурными коэффициентами для карбоната или бикарбоната аммония из табл. 2, Присутствие в пробе этих соединений определяется из номограммы рис. 27, в нижней половине которой нанесены границы существования этих соединений. Величина *pH* приводится к pH_{25} по номограмме ВТИ (см. рис. 22).

Результаты определений концентрации газов путем контроля УЭП и *pH* используются для поиска и устранения источников поступления в контур электростанций углекислоты, сокращают объем ручного контроля, могут служить основой для автоматизации процесса аминирования.

Пример 4. Барабанные котлы ТЭЦ работают на питательной воде с добавком обессоленной. Измерены: электрическая проводимость пробы перегретого пара – 5,8 мкСм/см при 40°С и *pH* = 8,52. По формуле (4) рассчитывается электрическая проводимость пробы при 25°С, с α_t = 0,019, которая составит 4,5 мкСм/см. По номограмме рис. 22 находят pH_{25} равное 9. Из ординаты 4,5 мкСм/см на шкале электрической проводимости в верхней половине номограммы рис. 27 проводят горизонталь до пересечения с линией *pH* = 9,0. Из этой точки опускают вертикаль до линии *pH* = 9,0 в нижней части номограммы и затем проводят горизонталь до пересечения со шкалой концентрации аммиака. Содержание в пробе углекислоты составит 610 мкг/кг (28 мкг-экв/кг), аммиака - 680 мкг/кг (40 мкг-экв/кг).

Вся углекислота пробы связана до карбоната аммония, кроме того, в паре есть избыток аммиака.

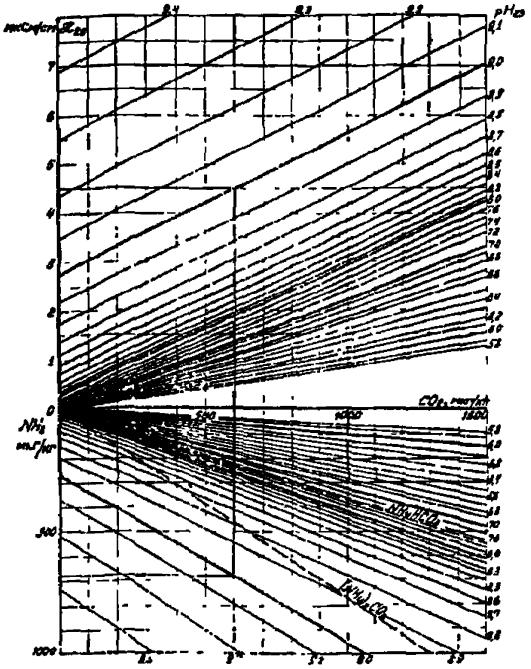


Рис. 27. соотношение между электрической проводимостью, pH и концентрациями аммиака и углекислоты

2.3. Контроль солесодержания чистых вод по электрической проводимости Н-катионированной пробы

2.3.1. Основы метода

Удельная электрическая проводимость чистых вод характеризует общее содержание в них диссоциированной доли растворенных газов и ионов нелетучих (солевых) примесей. При всех водных режимах, кроме нейтрального, концентрация газов, как правило, значительно превышает содержание солевых примесей, поэтому прямое измерение электрической проводимости не позволяет с необходимой степенью надежности контролировать содержание солей в чистых водах. Если пробу такой воды перед подачей в ячейку кондуктометра пропустить через колонку с катионитом в водородной форме, аммиак будет полностью задержан, а остальные примеси перейдут в соответствующие кислоты:

$$NH_4OH + HR \rightarrow NH_4R + H_2O,$$

$$NaCl + HR \rightarrow NaR + HCl,$$

$$(NH_4)CO_3 + HR \rightarrow 2NH_4R + H_2CO_3$$

В Н-катионированной пробе будут находиться сильные кислоты в количестве, эквивалентном концентрации солей, и углекислота. При этом за счет перевода солей в кислоты обусловленная ими электрическая проводимость увеличится примерно втрое (благодаря высокой подвижности ионов водорода), а влияние углекислоты уменьшится вследствие подавления ее диссоциации в кислой среде. В результате чувствительность кондуктометрического контроля по отношению к содержащимся в пробе нелетучим примесям значительно возрастает. На фоне обычно мало меняющегося содержания углекислоты изменение концентрации в пробе солей жесткости или натрия будет отчетливо регистрироваться кондуктометром.

Н-катионирование особенно эффективно при контроле воды и пара в тракте блока, оснащенного установкой обессоливания конденсата, где присутствие значительных количеств углекислоты маловероятно. В этих условиях показания кондуктометра с Н-колонкой непосредственно характеризуют солее оде ржание пробы. Оценку концентрации примесей в таких пробах, а также приведение результатов измерений к 25°С (или к другой температуре, для которой установлена норма электрической проводимости) выполняют по графику рис. 16.

Углекислота повышает УЭП Н-катионированных проб, что затрудняет контроль их солесодержания при больших концентрациях CO_2. Чтобы оценить состав анализируемой среды в подобных случаях, требуется определить концентрацию CO_2 методом, описанным в п. 2.2.3 (пример 4) и вычесть электрическую проводимость H_2CO_3, найденную по рис. 17, из измеренного значения $\chi^{И}_{25}$ Обычно в

контуре блока устанавливается мало меняющийся баланс между поступлением и потерями углекислоты, что проявляется в относительном постоянстве фоновой "углекислотной" доли проводимости Н-катионированной пробы. На этом фоне существенное изменение показаний дает оперативному персоналу сигнал о необходимости поиска загрязнений, поступающих либо вследствие повышения солесодержания контролируемого потока, либо в результате проскока углекислоты. Измерение фоновой концентрации углекислоты, выполняемое периодически персоналом центральной химической лаборатории, дополняет оценку состояния водного режима и способствует разработке необходимых мер по его улучшению.

2.3.2. Подготовка предвключенного фильтра (Н-колонки)

Конструкция колонки должна обеспечивать равномерное распределение пробы по сечению фильтра. Не следует излишне (с целью удлинить фильтроцикл) увеличивать вместимость колонки, так как это повысит время запаздывания прибора. По этой же причине не оставляют водяной "подушки" над слоем ионита. Принципиальная конструкция предвключенного Н-катионитного фильтра показана на рис. 28. Колонка из оргстекла, пластмассы или нержавеющей стали внутренним диаметром 25-50 мм, высотой соответственно 500-300 мм должна иметь верхнюю и нижнюю дренажные системы. Проба может вводиться в колонку сверху или снизу. В обоих случаях на моде пробы устанавливается тройник, один отвод его используется для подключения колонки к пробоотборной линии, другой – для сброса части воды и регулирования расхода через коленку. На выходе из колонки устанавливается ячейка кондуктометра и термометр, Линии, соединяющие колонку с точкой отбора и с ячейкой, должны быть герметичными, гак как подсос воздуха искажает результат измерений. Не следует использовать резиновые и силиконовые шланги большой длины, гак как они могут загрязнять пробу, а также работать с колонкой, содержащей воздух.

В качестве фильтрующего материала используют катионит КУ-2-8 или импортные сильнокислотные катиониты разных марок. Свежий катионит замачивают в обессоленной воде и затем отделяют мелкую фракцию, промывая материал водой на сите с ячейкой 0,4-0,5 мм. Крупную фракцию переносят в фарфоровый стакан, заливают 5%-ным раствором соляной или серной кислоты (квалификации "х.н.", "ч.д.а.") и подогревают на плитке до 60-80°С, периодически перемешивая. Пожелтевший раствор сливают, и материал заливают свежей порцией кислоты. Отмывка материала от железа и продуктов полимеризации выполняется несколько раз до слабожелтой окраски горячей кислоты. При этих операциях происходит регенерация катионита.

Подготовленный материал несколько раз промывают обессоленной водой и загружают в колонку, Полностью заполняют колонку водой и присоединяют ее к лабораторному или промышленному ФСД для отмывки. Отмывку контролируют по кондуктометру. Колонка считается пригодной к работе, когда УЭП фильтрата не превышает 0,1-0,15 мкСм/см (при 20°С). При этом электрическая проводимость на входе должна быть не более 0,2 мкСм/см.

Катионит, истощенный во время работы, тщательно взрыхляют, удаляя мелочь, я регенерируют непосредственно в колонке подогретым до 60-70°С 5%-ным раствором кислоты. На 1 л катионита используют 3 л кислоты. Отмывают материал с контролем электрической проводимости так же, как свежий. В процессе эксплуатации катионит может загрязняться маслами, содержащимися в анализируемой пробе. В подобных случаях следует промыть его в делительной воронке спиртом, эфиром или четыреххлористым углеродом. На 1 объем катионита требуется по 1 объему эфира и этанола. Необходимость очистки материала от масел обнаруживается при взрыхлении. Если в промывочной воде есть следы масел, следует производить обезмасливание катионита. Если на электростанции эксплуатируется большое число кондуктометров с Н-колонками, целесообразно смонтировать в лаборатории или на конденсатоочистке стенд для регенерации катионита в колонках либо в общей емкости, а также иметь запас готовых к работе колонок.

Скорость пропуска пробы через колонку и температура существенно влияют на электрическую проводимость фильтрата, так как катионит частично растворяется в воде и, продукты растворения повышают электрическую проводимость. Загрязнение пробы уменьшается при увеличении скорости фильтрования за счет большего разбавления вымытых из катионита примесей (рис. 29). Термолиз катионита увеличивается с ростом температуры пробы. В табл. 3 приведены данные ВТИ по приращению УЭП Н-катионированной пробы (мкСм/см) в зависимости от температуры и скорости фильтрования для колонки с катионитом КУ-2-8.

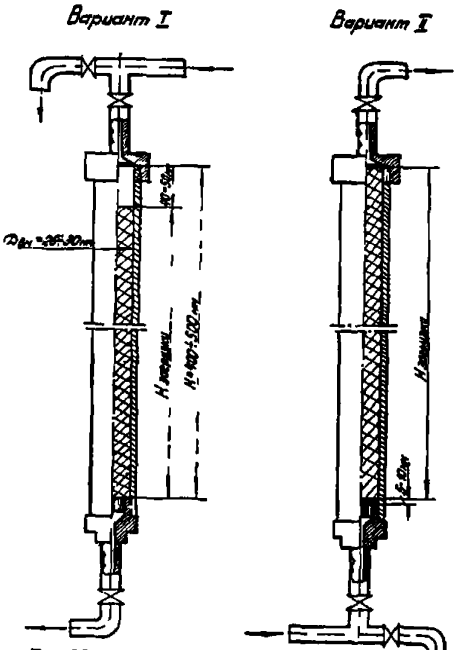


Рис. 28. Лабораторный Н-катионитовый фильтр

Данными табл. 3 можно пользоваться для выбора такой скорости фильтрования, при которой влияние Н-колонки было бы не слишком велико для анализируемой пробы. Приведенные в табл. 3 значения поправок, вероятно, не являются постоянными, а зависят от ряда факторов (марки катионита, длительности его эксплуатации, размеров колонки). При необходимости значение поправки следует определять экспериментально, измеряя зависимость УЭП от скорости фильтрования пробы. На практике следует устанавливать такую скорость фильтрования, при которой влияние Н-колонки становится несущественным для оперативного контроля, однако необходимо учитывать ускоренное истощение катионита при повышенном расходе пробы.

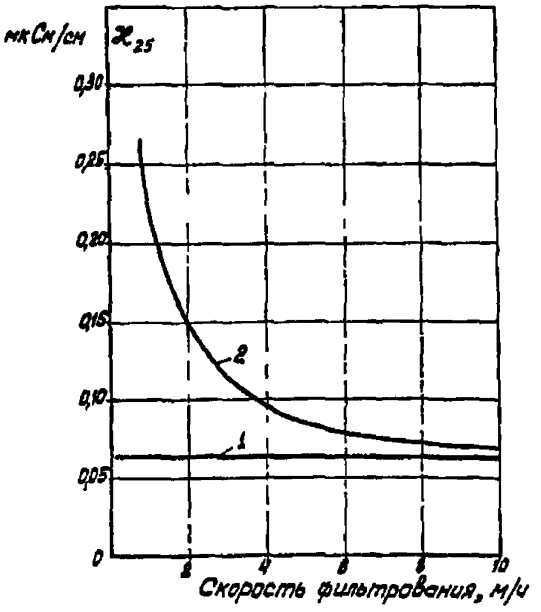


Рис. 29. Влияние скорости фильтрования через Н-колонку на электрическую проводимость Н-катионированной пробы: 1 - исходная вода; 2 - Н-катионированная проба

Таблица 3

Влияние температуры и скорости фильтрования на электрическую проводимость Н-катионированной пробы

Температура, °С	Изменение электрической проводимости Н-катионированной пробы (мкСм/см) при скорости фильтрования, м/ч			
	5	10	15	20
20	0,120	0,060	0,040	0,030
25	0,140	0,070	0,047	0,035
30	0,180	0,090	0,060	0,045
35	0,200	0,100	0,067	0,060
40	0,296	0,148	0,099	0,074

Истощение колонки в большинстве случаев сопровождается постепенным увеличением электрической проводимости пробы. При наличии в общем контуре нескольких кондуктометров повышение показаний одного из них чаще всего свидетельствует об истощении его колонки. Работоспособность колонок проверяют заменой их колонками со свежеотрегенерированным и отмытым материалом.

2.3.3 Оценка солесодержания по электрической проводимости Н-катионированной пробы

Электрическая проводимость Н-катионированной пробы измеряют при отключенной термокомпенсации кондуктометра. Одновременно измеряют и записывают температуру пробы на выходе из ячейки. Результаты измерений фиксируют при установлении стабильных показаний.

Если в контуре блока нет существенных количеств углекислоты (блоки с установками обессоливания конденсата), оценку солесодержания пробы и приведения результата измерения к 25°С производят по графику рис. 16. На блоках без конденсатоочистки и, следовательно, в присутствии значительных количеств CO_2 оценить концентрацию углекислоты и привести χ_t к χ_{25} можно по рис. 17. Для раздельного определения содержания углекислоты и других примесей необходимо привлечение дополнительных данных: концентрации CO_2, определенной методом, изложенным в п. 2.2.3, а также содержания натрия или значения *pH* Н-катионированной пробы.

Кондуктометры с Н-колонками являются простыми в эксплуатации и достаточно чувствительными приборами оперативного контроля водного режима. С их помощью осуществляется непрерывный контроль за качеством турбинных конденсатов, пара котлов, питательной воды (на блоках с добавком обессоленной воды), конденсата бойлеров, подогревателей сырой воды, химически очищенной воды, возвратного производственного конденсата и других минерализованных вод. Для каждого из названных потоков должны быть установлены нормы электрической проводимости, по которым эксплуатационный персонал сможет оперативно выявлять возможные нарушения. Нормы УЭП устанавливаются по допустимой для данного потока концентрации и примесей с учетом обычного содержания в нем углекислоты и, при необходимости, с поправкой на влияние Н-колонки.

Пример 5. Удельная электрическая проводимость пробы питательной воды блока сверхкритического давления определена равной 0,4 мкСм/см при 40°С. Поправка на влияние Н-колонки (см. табл. 3) принимается равной 0,07 мкСм/см для скорости фильтрования 20 м/ч. По рис. 16 находят условное солесодержание пробы 0,55 мкг-экв/кг, соответствующее УЭП 0,33 мкСм/см при 40°С и электрической проводимости пробы 0,25 мкСм/см при 25°С.

Пример 6. Электрическая проводимость пробы конденсата перегретого пара барабанного котла с Н-катионированием составила 0,98 мкСм/см при 35°С. Поправка на влияние Н-колонки принята 0,06 мкСм/см (см. табл. 3), следовательно, χ^H пробы при 35°С равна 0,92 мкСм/см. По рис. 17 этой электрической проводимости соответствует концентрация углекислоты в паре 21 мкг-экв/кг (450 мкг/кг), а χ^H, приведенная к 25°С, равна 0,77 мкСм/см.

Пример 7. В Н-катионированной пробе бойлерного конденсата блока с барабанным котлом измерены УЭП и *pH*, составившие соответственно 1,8 мкСм/см и 5,4 при 38°С. По рис. 24 определяется значение pH пробы при 25°С, равное примерно 5,4. Электрическая проводимость пробы при 25°С, рассчитываемая по формуле (4) с температурным коэффициентом для *HCl* или H_2CO_3 (0,015), равна 1,5 мкСм/см. Для раздельного определения концентраций солей и углекислоты можно воспользоваться рис. 30. Точке пересечения значений χ^H_{25} и pH_{25} соответствуют концентрации CO_2 около 1100 мкг/кг и солей 1,0 мкг-экв/кг.

Пример 8. Требуется установить норму УЭП Н-катионированной пробы конденсата турбины при норме ПТЭ по жесткости 1 мкг-экв/кг. По данным анализа охлаждающей воды, соли жесткости составляют 70% ее солесодержания. Следовательно, допустимым для данного конденсата будет общее соле-

содержание, равное $\frac{1 \cdot 100}{70} = 1,4$ мкг-экв/кг.

Концентрация углекислоты в контуре блока, взятая из примера 4, равна 610 мкг/кг. По рис. 30 электрическая проводимость такой пробы составит 1,3 мкСм/см при 23°С. Температура конденсата обычно находится в пределах 30-40°С, поэтому норма УЭП, приведенная к 35°С по формуле (3), может быть установлена равной 1,5 мкСм/см.

2.4. Контроль и сигнализация присосов охлаждающей воды в конденсат турбин и теплообменных аппаратов

В любой момент времени может возрасти солесодержание конденсатов турбин, подогревателей сырой, сетевой, химически очищенной и других минерализованных вод из-за появления неплотностей в трубных системах аппаратов. При сильном присосе (в случае разрыва трубок) загрязнение питательной воды может оказаться столь значительным, что несвоевременное устранение присоса приведет к повреждению оборудования. Для обеспечения надежной работы энергоблоков теплообменники, работающие на воде повышенного солесодержания, должны оснащаться непрерывно действующими приборами контроля с сигнализацией ухудшения качества конденсатов. Наиболее просто осуществить такой контроль с помощью кондуктометров.

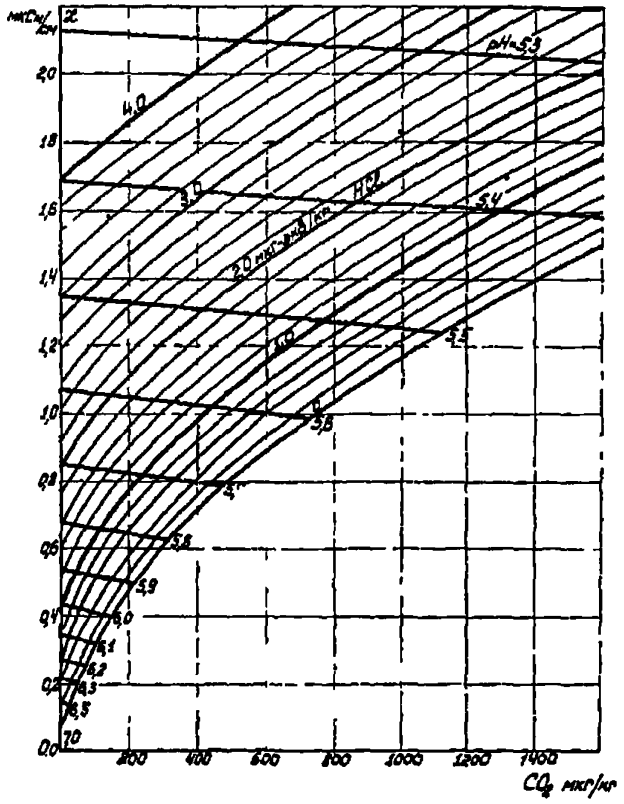


Рис. 30. Электрическая проводимости и pH Н-катионированных проб конденсата, содержащего соли и углекислоту

Для обнаружения повышенного солесодержания солевых примесей на фоне достаточно высокой электрической проводимости растворенных газов можно использовать кондуктометры с Н-колонками. Хорошие результаты получены также при установке дифференциальных кондуктометров, измеряющих не абсолютные значения, а разность электрических проводимостей сравниваемых потоков. Конденсаторы турбин, как правило, разделены по охлаждающей воде на 2-4 отключаемые части и имеют несколько конденсатосборников, из которых конденсат по отдельным трубопроводам поступает к конденсатным насосам. Температура конденсата и концентрация в нем газов во всех сборниках практически одинакова, так как они имеют общее паровое пространство. Различие электрической проводимости в конденсатах разных конденсатосборников может возникнуть только при химическом перекосе, то есть при

появлении неплотности в одной из частей конденсатора или подаче в нее какого-либо потока повышенного солесодержания. На этом основано действие сигнализатора присосов (рис. 31). В конденсате проводы или непосредственно в корпус конденсатосборника ниже уровня воды установлены погружные кондуктометрические ячейки с одинаковыми постоянными. Измерительный прибор контролирует разности электрических проводимостей сравниваемых потоков, его шкала градуируется в единицах электрической проводимости, нулевое значение находится в середине шкалы. При появлении неплотностей в одной из частей конденсатора сигнализатор показывает как значение присоса, так и часть конденсатора, в которой происходит загрязнение. Система измерения не реагирует на одновременное и одинаковое по значению изменение электрических проводимостей сравниваемых потоков, которое может возникать при изменениях температуры или солесодержания всего потока.

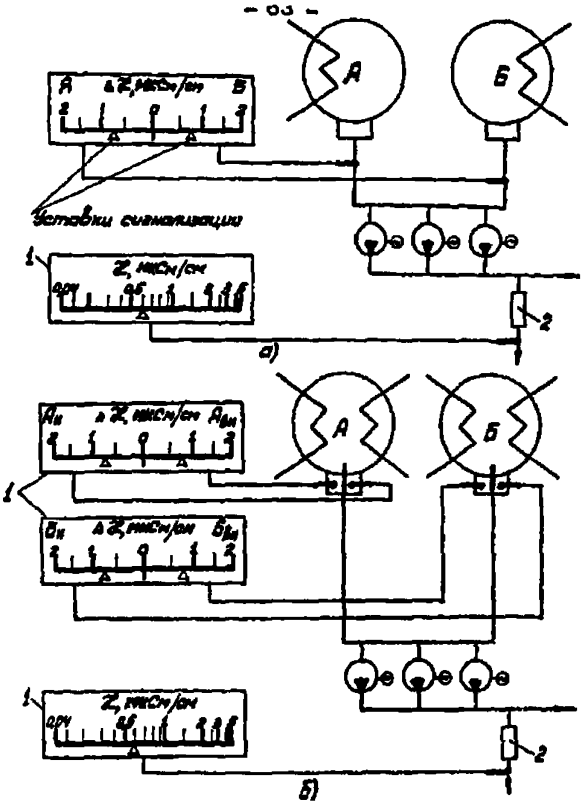


Рис. 31. Схема кондуктометрического контроля конденсата турбин:
а - при отключении конденсатора по половинам; б - при отключении конденсатора по четвертям;
1 - сигнализатор присосов; 2 - кондуктометр с Н-колонкой

Присосы в сетевые подогреватели и другие теплообменные аппараты контролируют путем сравнения электрических проводимостей их конденсатов. Показания погружных ячеек, установленных в конденсатопроводы после теплообменников, выводятся на общий регистрирующий прибор. При отсутствии присосов точки на ленте регистратора образуют общую линию (с некоторым разбросом из-за разной эффективности отсосов газов), выход из которой одной из точек указывает на появление присосов в соответствующем аппарате. В таких случаях также возможно использование сигнализаторов дифференциального типа, однако, ячейки кондуктометров должны быть оснащены устройством автоматической термокомпенсации для устранения влияния температурных различий на УЭП конденсата разных теплообменников.

2.5. Контроль возвратных производственных конденсатов

Конденсат, возвращаемый на электростанцию потребителями технологического пара, может быть загрязнен различными, иногда весьма агрессивными для металла веществами. Непрерывный контроль качества возвратных конденсатов является важным условием надежной работы ТЭЦ.

Выбор способа контроля возвратного конденсата определяется свойствами вероятных загрязне-

ний и водным режимом ТЭЦ. Если примеси представляют собой водорастворимые ионогенные соединения, контроль может быть осуществлен с помощью кондуктометров и pH-метров. В случае загрязнения недиссоциированными или органическими веществами может оказаться эффективным контроль конденсата пара котлов по УЭП или *pH* на присутствие в нем продуктов термического разложения загрязняющей примеси (CO_2, NH_3, летучие кислоты и др.). Всесоюзным теплотехническим институтом разработана специальная установка для контроля содержания органических примесей в производственных конденсатах. Проба конденсата подвергается в установке сжатию и нагреву до температуры насыщения в барабане котла, после выдержки и охлаждения в ней измеряются электрическая проводимость и *pH*, которые сравниваются с этими же показателями в контрольной пробе. Установки ВТИ проходят испытания на ряде электростанций.

Выбор метода кондуктометрического контроля производственного конденсата зависит от водного режима ТЭЦ. Если потери конденсата восполняются обессоленной водой, и, следовательно, содержание углекислоты и аммиака в конденсатах невелико, на возвратном конденсате целесообразно установить кондуктометры методом, показанным на примере 8.

При восполнении потерь химически очищенной водой или дистиллятором испарителей конденсации CO_2 и NH_3 в конденсатах как показано в п.2.2.3, могут быть столь значительны, что использование Н-колонки становится не целесообразным. Более эффективны в этих условиях кондуктометры с прямым измерением электрической проводимости, используемые как сигнализаторы значительных ухудшений качества возвратного конденсата, не обнаруживаемое при таком способе контроля, обычно не оказывает существенного влияния на водный режим. Вместе с сигнализацией к такому кондуктометру подключается защитное устройство, прекращающее подачу конденсата в цикл ТЭЦ при достижении предельно допустимого уровня загрязнения. В ряде случаев вместе с кондуктометром на возвратном конденсате целесообразно устанавливать pH-метр, что позволит своевременно предотвращать подачу в контур ТЭЦ кислых и щелочных продуктов.

Контроль возвратите конденсата по УЭП и pH дает ценную информацию для ведения режима аминирования питательной воды. Дозировку аммиака в цикл ТЭЦ следует регулировать по *pH* возвратного конденсата, поддерживая этот показатель в пределах норм ПТЭ. Этим будет обеспечено снижение коррозии металла в разветвленной системе отбора конденсата у потребителей и содержания железа в возвратном конденсате.

Пример 9. На ТЭЦ с барабанными котлами добавок химически очищенной воды составляет 30%. Производственный конденсат, возвращаемый потребителями пара, непрерывно контролируется по электрической проводимости в целях обнаружения момента его загрязнения. Какова должна быть уставка сигнализации и защиты при нарушении качества возвратного конденсата. При 30%-ной добавке химически очищенной воды, обрабатываемой методом известкования и Na-катионирования, содержание карбонатов в питательной воде и, следовательно, углекислоты в паре котлов составит около 30% карбонатной щелочности химически очищенной воды, или 0,15 мг-экв/кг. Для поддержания pH конденсатов в пределах 9,0-9,2 в целях предотвращения углекислотной коррозии металла, как в контуре ТЭЦ, так и у потребителей концентрация аммиака в питательной воде и парах ТЭЦ также должна быть не менее 0,15 мг-экв/кг (2,6 мг/кг). Принимая, что CO_2 и NH_3 должны присутствовать в форме карбоната аммония, по рис. 3 для концентрации $(NH_4)_2CO_3$ 0,15 мг-экв/кг (7,2 мг/кг) находят χ_{25} равную 12 мкСм/см. Таким образом, с учетом возможных отклонений нормальный по содержанию других примесей производственный конденсат должен иметь электрическую проводимость при 25°С в пределах от 10 до 15 мкСм/см. Сигнализацию его ухудшения можно установить на 20 мкСм/см. Следует отметить, что снижение УЭП возврата менее 10 мкСм/см будет указывать на недостаток аммиака. На такой основе может быть организовано регулирование подачи аммиака в контур ТЭЦ.

2.6. Техника измерения УЭП чистых вод

Пробы чистой воды поглощают углекислоту воздуха до состояния равновесия. Равновесная с воздухом обессоленная вода содержит около 0,8 мг/кг CO_2, ее pH снижается до 5,6, а электрическая проводимость возрастает до, 1 мкСм/см. При измерении электрической проводимости и pH чистых вод необходимо поэтому тщательно защищать пробы от контакта с воздухом, учитывать вероятность загрязнения их материалом пробопроводной линии. Удельная электрическая проводимость чистой воды должна измеряться проточными кондуктометрическими ячейками, герметично присоединенными к линии отбора пробы, или чувствительными элементами, установленными в трубопровод с анализируемой средой. Если контроль ведется переносным кондуктометром и ячейка присоединяется к точке отбора резиновыми шлангами, следует дождаться постоянства показаний, на что требуется время, в течение

которого шланги и ячейка промываются пробой, из них удаляются воздух и другие загрязнения. Скорость протока пробы не должна быть менее 20 л/ч. Наблюдаемая иногда зависимость показаний от скорости потока пробы свидетельствует о недостаточной чистоте пробопроводной линии и указывает на необходимость более длительной отмывки системы.

Для оперативного контроля следует использовать стационарные кондуктометры с непрерывным потоком пробы, которые быстро реагируют на все изменения водного режима. Переносные приборы можно применять только при исследовательских и наладочных работах на точках, не оснащенных стационарным контролем, выполняя измерения после тщательной промывки системы, а также для проверки постоянно действующих приборов. Необоснованные затраты времени на отмывку пробопроводных линий и чувствительных элементов приборов следует учитывать при пусках оборудования. Кондуктометры и pH-метры, применяемы для оперативного контроля, необходимо включать в работу сразу же послео продувки линии и достижения прозрачности пробы из контролируемого участка тракта, чтобы промыть подводящие линии и ячейки до начала измерений. Это требование особенно существенно для кондуктометров с Н-колониками, отмывка которых требует более продолжительного времени. Измерения следует начинать после достижения установившихся показаний.

Точность кондуктометрического контроля зависит от чистоты электродов и корпуса измерительной ячейки. При длительной эксплуатации на поверхности ячеек могут образовываться отложения масел, продуктов коррозии и других загрязнений, и искажающих значения постоянной и результаты контроля. Электропроводящий слой отложений продуктов коррозии на изоляторе, разделяющем электроды, может привести к завышению результатов. В запыленных помещениях на выходных контактах ячейки может отложиться слой электропроводящей пыли, что также исказит получаемые данные. Способы очистки и проверки кондуктометрических ячеек рассмотрены, в разд. 3.

Минэнерго СССР выпущены документы, регламентирующие обслуживание и ремонт кондуктометров: Методические указания по техническому обслуживанию промышленного кондуктометра АК-310. МУ-34-70-004-82 (М.: СПО Союзтехэнерго, 1982), Нормативный материал по эксплуатации и ремонту автоматических приборов химического контроля АК-310 и pH-201. НР-34-70-009-82 (М.: СПО Союзтехэнерго, 1982). Этими документами следует руководствоваться при эксплуатации соответствующих приборов. Сведения по эксплуатации и ремонту кондуктометров других типов содержатся в инструкциях изготовителей.

2.7. Оперативный контроль вод повышенного солесодержания

2.7.1. Электрическая проводимость и солесодержание минерализованных вод

В водах с повышенным содержанием нелетучих диссоциированных примесей доля газовой составляющей в электрической проводимости снижается до такой степени, что УЭП таких вод можно рассматривать как характеристику их солесодержания. Если в анализируемой пробе растворено или преобладает одно вещество, его концентрацию можно определить по графикам рис. 1-6 после приведения измеренного значения χ_t к χ_{25} по формуле (4) с соответствующим этому веществу температурным коэффициентом α_t из табл. 1. Если в пробе растворено несколько веществ, УЭП используется как показатель общего солесодержания, что в большинстве случаев достаточно для оперативного контроля водного режима электростанций.

Природные воды содержат в основном бикарбонаты, хлориды и сульфаты кальция, магния и натрия. Зависимость между солесодержанием и электрической проводимостью таких вод можно выразить простым соотношением

$$S = k\chi_{25} \text{ мг/кг}, \qquad (5)$$

в котором коэффициент пропорциональности k обычно находится в пределах от 0,4 до 0,6. Хотя общее солесодержание природной воды может изменяться по сезонам года, соотношение между его составляющими, как правило, сохраняется неизменным. Следовательно, сохраняется постоянным и коэффициент k для вод данной электростанции. Выполнив несколько раз в году полные анализы станционных вод и, одновременно измерив их УЭП, определяют этот коэффициент и пользуются им в повседневной работе.

Кондуктометры применяются для быстрого определения солесодержания химически очищенной, питательной, котловых и других вод, для оперативного контроля за равномерностью распределения химически очищенной воды между деаэраторами и многих других целей, В ряде случаев на некоторых потоках следует устанавливать стационарные приборы контроля. Так, контроль и регистрация УЭП химически очищенной воды на выходе водоподготовительной установки своевременно извещает персонал об ухудшении качества обработанной воды из-за проскока соли или нарушения режима известкования.

2.7.2. Контроль котловых вод

При питании котлов конденсатом с добавком химически очищенной воды электрическая проводимость используется как основной показатель качества котловой воды и ведения режима непрерывной продувки. Поскольку УЭП котловой воды пропорциональна не только ее солесодержанию, но и щелочности (вследствие высокой подвижности иона *ОН*), а оба эти фактора в свою очередь влияют на чистоту насыщенного пара, показатель электрической проводимости более полно характеризует состояние режима котла, чем контроль воды по таким показателям, как хлориды или щелочность. Нормы УЭП питательной, котловых и продувочных вод устанавливают во время теплохимических испытаний, определяя зависимость качества пара от электрической проводимости питательной, котловой и продувочной воды. Применение кондуктометрического контроля освобождает персонал от необходимости выполнять ручные анализы на хлориды, щелочность и другие составляющие (кроме кремнекислоты и фосфатов). Удельная электрическая проводимость продувочной воды используется как импульс для автоматического регулирования непрерывной продувки, что дает существенную экономию за счет ликвидации перепродувок, повышает надежность водного режима котлов. По опыту эксплуатации, в котлах с двух- и трехступенчатым испарением давлением в барабане 11,0 МПа, работающих на добавочной химически очищенной воде, могут поддерживаться следующие УЭП проб: питательная вода – до 180 мкСм/см, котловая вода чистых отсеков – 800-1500 мкСм/см, продувочная вода – 6000-8000 мкСм/см при 25°С.

Поскольку углекислота воздуха не оказывает заметного влияния на УЭП минерализованных вод, электрическую проводимость питательных и котловых вод можно контролировать кондуктометром с ручной температурной компенсацией после доставки проб в экспресс-лабораторию. Целесообразно применять стационарные приборы, кондуктометрические ячейки которых подключают непосредственно к точкам отбора проб котловой воды. Для таких целей могут использоваться проточные трехэлектродные ячейки (см. рис. 11), работающие на горячей пробе и допускающие продувку точек отбора без отсоединения чувствительного элемента.

2.7.3. Применение кондуктометрии для контроля и регулирования процессов водоподготовки

Технологические процессы водоподготовки сопровождаются изменением солесодержания и, следовательно, электрической проводимости обрабатываемой воды, что может быть использовано для их контроля и регулирования. Кондуктометры могут использоваться также для измерения и автоматизации приготовления рабочих растворов реагентов: коагулянта, соли, кислоты, щелочи и т.д. с помощью ячеек с низким значением постоянной (см. рис. 12). По электрической проводимости может быть осуществлена автоматизация дозирования кислоты в схемах подкисления подпиточной воды для теплосети. Целесообразно применение кондуктометра для контроля отмывки ионитных фильтров после регенерации, что освобождает персонал от ручного контроля за этой операцией и обеспечивает сокращение потерь воды на собственные нужды водоподготовки. Контроль отмывки фильтров особенно эффективен на обессоливающей установке, на нужды которой расходуется обессоленная вода.

Большие преимущества достигаются при использовании кондуктометров для технологического контроля обессоливающих установок, УЭП воды после 1-й ступени обессоливания увеличивается при истощении Н-катионитных или ОН-анионитных фильтров, что служит сигналом для вывода их на регенерацию. Контроль электрической проводимости воды после каждого фильтра 2-й ступени или за ФСД химводсочистки или конденсатоочистки дает полную информацию о качестве фильтрата, своевременно предупреждает персонал о необходимости отключения фильтра на регенерацию или включения в работу после отмывки.

Приведенными примерами не исчерпываются возможности применения кондуктометрии в технологии водоподготовки. Внедрение кондуктометров различных типов будет способствовать повышению экономичности и надежности водоподготовительных установок, автоматизации технологических процессов и повышению производительности труда обслуживающего персонала.

3. МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ И ОБСЛУЖИВАНИЕ КОНДУКТОМЕТРОВ

3.1. Общие положения

Кондуктометры подлежат поверке при выпуске из производства, после ремонта, при эксплуатации и при хранении. Организация и порядок поверки регламентируются ГОСТ 8.513-84 "Поверка средств измерений". Поверка кондуктометров производится в соответствии с ГОСТ 8.354-79 "Анализаторы жидкости кондуктометрические. Методы и средства поверки", который распространяется на кондуктометры, предназначенные для измерения УЭП жидкости в пределах от $1\text{-}10^{-6}$ до 1,0 См/см, и устанавливает средства и методику их первичной и периодической поверок. Результаты первичной поверки предприятие-изготовитель оформляет отметкой в паспорте прибора. Результат поверки, проведенной

органами Госстандарта СССР, оформляется выдачей свидетельства.

Приборы, изготавливаемые в виде разовых партий (не стандартизованные средства измерений), поверяются в соответствии с "Методикой метрологической аттестации не стандартизованных отраслевого назначения средств измерений" (М.: СПО Союзтехэнерго, 1982). Результаты периодической поверки таких средств оформляются протоколом, составленным ведомственной метрологической службой.

В настоящее время Госстандартом, ЦКБ Союзэнергоремонта и Свердловэнерго разработана методика поверки кондуктометров класса 2,5 и ниже (классом обозначается основная погрешность прибора в процентах), Методика предусматривает выполнение поверки кондуктометров в диапазонах менее 1 мкСм/см, что имеет важное значение при контроле чистых вод. В ходе поверки выполняются следующие операции: внешний осмотр, опробование, определение электрической постоянной чувствительного элемента (кондуктометрической ячейки); определение основной погрешности измерительного прибора, определение дополнительной погрешности от измерения температуры анализируемой среды (для кондуктометров, оснащенных устройствами температурной компенсации). В качестве образцового прибора должен использоваться кондуктометр, проходящий ежегодную поверку в органах Госстандарта. Основная погрешность образцового кондуктометра должна быть не менее чем в 3 раза ниже основной погрешности поверяемого анализатора. Этому требованию удовлетворяют выпускаемые серийно лабораторные кондуктометры КЛ-1-2 (класс 0,25), КЭЛ-1М (класс 1,0). Очи пригодны для поверки лабораторных и промышленных кондуктометров класса 4 (АК-320, ПК-67М) и ниже; в диапазонах электрических проводимостей более 1 мкСм/см допускается применять другие, вновь разработанные или находящиеся в применении средства поверки, прошедшие метрологическую аттестацию в органах государственной или, с их разрешения, ведомственной метрологической службы.

Принципиальная гидравлическая схема установки для поверки кондуктометров методом сличения приведена на рис, 32. Дистиллированную воду или конденсат из емкости 1 пропускают через лабораторный ионитный фильтр смешанного действия 2 в емкость 0, снабженную воздушником 4, трубкой, заполненной натричной известью для зашиты обессоленной воды от углекислоты воздуха. В бачке 5 находится раствор хлористого калия. Через вентиль 6 заполняют обессоленной водой циркуляционный контур с поверяемой и образцовой кондуктометрическими ячейками 7 и 8, термометрами 9, насосом 10 (может быть использован насос термостата 11) и змеевиком 12. Установка позволяет поверить ячейки на растворах разных концентраций при различной температуре.

В методике поверки, разработанной Госстандартом, ЦКБ Союзэнергоремонта и Свердловэнерго для диапазона УЭП менее 5 мкСм/см, допускается использование дистиллированной воды, равновесное с воздухом, без ее обессоливания. При этом последовательно с кондуктометрической ячейкой, заполненной таким дистиллятором, к прибору подключается магазин сопротивлений, на котором набираются дополнительные сопротивление, имитирующие УЭП воды повышенной чистоты.

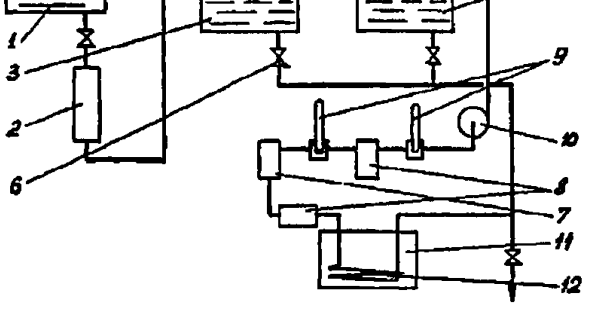


Рис. 32. Схема установки для поверки кондуктометров: 1 - бачок с дистиллятом; 2 - ФСД; 3 - бачок с обессоленной водой; 4 - воздушник с натронной известью; 5 - бачок с раствором *KCl*; 6 - вентиль; 7, 8 - проверяемая и образцовые ячейки; 9 - термометры; 10 - циркуляционный насос; 11 - термостат; 12 - змеевик

Операции, являющиеся обязательными при поверке кондуктометров должны также выполняться при обслуживании и опробовании приборов. Ниже рассматриваются работы, которые следует проводить как при поверке, так и при текущей эксплуатации кондуктометров.

3.2. Внешний осмотр и очистка приборов и ячейки

При внешнем осмотре проверяется наличие необходимой документации кондуктометра (паспорта, инструкции) и соответствие комплекта прибора разделу "Комплектность" паспорта. На каждом приборе должны быть четкие надписи и обозначения переключателей, гнезд, зажимов, оцифровки шкал, наименования и товарного знака предприятия-изготовителя, заводской номер. К поверке не допускаются кондуктометры с расшатанными или поврежденными наружными частями (переключателями, зажимами, гнездами и т.д.), разбитыми стеклами показывающего прибора, с согнутыми или поломанными указателями, покоробленными шкалами, а также приборы с обнаруживаемыми на слух (при наклонах корпуса) отсоединившимися деталями. Измерительный преобразователь и кондуктометрическая ячейка должны представляться на поверку чистыми, без следов коррозии.

Особое внимание следует уделить очистке поверхностей кондуктометрической ячейки от возможных загрязнений, которые могут образоваться на поверхности электродов и корпуса. Способ очистки ячейки зависит от материала и состояния поверхности электродов. Если ячейка разборная и электроды изготовлены из нержавеющей стали (см. рис. 8, 9, 11), внутренние поверхности электродов и корпуса протираются ветошью, смоченной растворителями масел (спиртом, эфиром) и раствором соляной кислоты, после чего их тщательно промывают обессоленной водой. Ячейки с электродами из платины (см. рис. 7) или платины, покрытой платиновой чернью (см. рис. 10), нельзя очищать механически, так как это повредит поверхность электродов. Так же недопустима механическая очистка ячеек с графитовыми электродами, поскольку графит размазывается по поверхности изолятора, и значение постоянной понижается. В этих случаях ячейки очищают несколькими порциями растворителя, после чего их тщательно промывают обессоленной водой. Хорошие результаты при очистке электродов с пористой поверхностью дает метод катодного травления. Для этого в ячейку после промывки ее растворителями масел заливают 1,5%-ный раствор соляной или серной кислоты (или погружают ячейки в такой раствор) и к электродам присоединяют источник постоянного тока напряжением до 12 В. Вначале "+" источника тока подводится к наружному электроду, а "-" – к внутреннему. Ток электролиза устанавливается в пределах 0,5-0,8 А. Через 10 мин полярность электродов меняют на обратную. После травления отмывают ячейку обессоленной водой.

Наличие загрязнений или влаги на наружной поверхности ячейки также может вызвать отклонение постоянной, если между вводами электродов образуется электропроводящий слой пыли, влаги или высохших солей. Загрязнения необходимо периодически удалять, выводы электродов должны защищаться кожухами.

Очищенные и промытые ячейки высуживают и затем проверяют сопротивление их изоляции в соответствии с инструкцией изготовителя.

Признаком появления эксплуатационных отложений в кондуктометрической ячейке является систематическое отклонение ее показаний от результатов контроля пробы другими приборами или их несоответствие данным контроля на предыдущих или последующих участках пароводяного тракта. Для проверки правильности работы стационарного прибора целесообразно периодически измерять электрическую проводимость той же пробы переносным прибором. Время между очистками кондуктометрических ячеек устанавливается опытным путем. По опыту эксплуатации, очистка кондуктометрических ячеек, контролирующих чистую воду, выполняемая через 1-2 года во время ремонта соответствующего оборудования, обеспечивает надежную работу анализаторов.

3.3. Опробование и эксплуатационная проверка кондуктометров

Подготовка приборов к работе осуществляется в соответствии с инструкцией по эксплуатации. При опробовании измерительного преобразователя должно быть установлено, что при включении тумблера сеть загорается сигнальная лампочка, а при переключении на режим "контроль" стрелка указателя устанавливается на соответствующее деление шкалы.

Кондуктометрическую ячейку промывают обессоленной или дистиллированной водой (при наличии Н-колонки она промывается одновременно с ячейкой) и устанавливают требуемый инструкцией расход пробы. Промывку ведут до установления показаний, соответствующих предполагаемому качеству промывочной воды.

Правильность работы кондуктометра может быть проверена в условиях эксплуатации несколькими способами: при наличии переносного прибора, например, ПК-67М, его ячейку присоединяют к потоку пробы, выходящему из ячейки поверяемого кондуктометра, и сравнивают результаты после установления постоянства показаний и приведения в соответствие устройств температурной компенсации обоих приборов. Если температурный коэффициент и температуры приведения приборов одинаковы, достаточно измерить

УЭП пробы при включенной термокомпенсации обоих приборов. Если устройства температурной компенсации имеют разные характеристики, переносным кондуктометром измеряют УЭП и температуру пробы при отключенной термокомпенсации и затем приводят его показания к "нормальной" температуре проверяемого прибора по формуле (4), подставляя в нее α_t проверяемого прибора. Таким же образом проверяют показания стационарных кондуктометров с погружными ячейками, анализируя переносным прибором пробу из ближайшей к этой ячейке точки отбора.

Второй способ проверки заключается в измерении на проверяемом приборе УЭП раствора с известной электрической проводимостью. Можно использовать стандартные растворы хлористого калия, приготовленные в соответствии с ГОСТ 22868-77 "Растворы удельной электрической проводимости стандартные. Технические требования и методы испытаний", а также растворы хлористого натрия и других электролитов, УЭП которых известна из таблиц или графиков. По стандартным растворам проверяются диапазоны электрических проводимостей более 1 мкСм/см, в которых влияние углекислоты воздуха становится несущественным.

Перед проверкой по стандартным растворам очищенную и промытую водой испытуемую ячейку заливают стандартным раствором не менее трех раз, после чего трижды измеряют УЭП, меняя стандартный раствор. Проверку выполняют при включенной термокомпенсации, только если α_t прибора соответствует α_t стандартного раствора. Кондуктометр считается исправным, если основная погрешность δ, рассчитываемая по формуле (6), не превышает погрешность, указанную в паспорте прибора:

$$\delta = \frac{100\left(\overline{\chi} - \chi_T\right)}{\chi_k}\%$$

где χ_T - табличное значение УЭП стандартного раствора, мкСм/см;

χ - среднее арифметическое значение УЭП выполненных измерений, мкСм/см;

χ_k - конечное значение поверяемого диапазона шкалы прибора, мкСм/см.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Основы кондуктометрии 4
1.1. Электрическая проводимость водных растворов электролитов 4
1.2. Влияние температуры на электрическую проводимость растворов 14
1.3. Кондуктометры и кондуктометрические ячейки 16
2. Кондуктометрический контроль водно-химического режима 25
2.1. Особенности контроля чистой воды 25
2.2. Удельная электрическая проводимость и pH чистых вод 36
2.3. Контроль солесодержания чистых вод по электрической проводимости Н-катионированной пробы 52
2.4. Контроль и сигнализация присосов охлаждающей воды в конденсат турбин и теплообменных аппаратов 60
2.5. Контроль возвратных производственных конденсатов 64
2.6. Техника измерения УЭП чистых вод 66
2.7. Оперативный контроль вод повышенного солесодержания 68
3. Метрологическое обеспечение и обслуживание кондуктометров 72
3.1. Общие положения 72
3.2. Внешний осмотр и очистка приборов и ячейки 74
3.3. Опробование и эксплуатационная проверка кондуктометров 76

gost.e-ecolog.ru