ОЦЕНКА ДОСТОВЕРНОСТИ КОСВЕННЫХ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИМЕСЕЙ В ВОДНОМ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕ ТЭС АВТОМАТИЧЕСКИМ АНАЛИЗАТОРОМ АПК-051

К.т.н. Козюлина Е.В., д.т.н., проф. Ларин Б.М., асп. Киет С.В. (ИГЭУ)

Разработан анализатор примесей вод типа конденсата «АПК – 051». Произведена метрологическая оценка погрешности результатов измерений. Показана возможность использования автоматического анализатора для прямого измерения нормируемых показателей автоматического химконтроля и косвенного определения концентрации аммиака в водном теплоносителе.

Нарушения норм качества теплоносителя энергоблоков с котлами СВД и СКД связаны, прежде всего, с присосами охлаждающей воды в конденсаторах турбин, с нарушением качества добавочной воды или режима дозирования корректирующих реагентов. В этих условиях химконтроль должен обеспечивать надежное и своевременное получение информации о нормируемых параметрах водно-химического режима путем прямого измерения или косвенного (расчетного) определения соответствующих показателей [1, 2].

Согласно правилам технической эксплуатации в разных точках конденсатно-питательного тракта (КПТ) энергоблока контролируются показатели:

а) удельная электропроводность прямой пробы (Х) или Н-катионированной пробы ($X_Н$), pH, аммиак (NH_3), натрий (Na^+), общая жесткость, а так же общая щелочность;

б) железо, медь, кислород и др.

При этом первая группа (а) характеризует названные выше, как правило, быстротекущие нарушения водно-химического режима (ВХР) и только первые три показателя (Х, $X_Н$, pH) измеряются автоматическими промышленными приборами с высокой разрешающей способностью. Другие показатели либо не отличаются высокой точностью или надежностью измерений в области предельно разбавленных растворов, какими являются конденсат и питательная вода энергоблоков, либо определяются методами ручного химического анализа, что снижает в целом оперативность и надежность химического контроля качества питательной воды энергетических котлов и создает значительные препятствия в разработке и внедрении систем химико-технологического мониторинга (СХТМ) водно-химического режима на ТЭС с барабанными и прямоточными котлами.

Под *надежностью* химконтроля здесь понимаются свойства анализаторов выполнять заданные функции при сохранении своих эксплуатационных показателей в заданных пределах и в течении требуемого промежутка времени. В широком смысле надежность характеризуется сохранением класса точности в процессе эксплуатации, т.е. параметрической надежностью.

Достаточную для СХТМ надежность и точность имеют кондуктометры и отчасти pH-метры. Эти приборы составляют основную часть измерительной базы СХТМ энергоблоков ТЭС. В ИГЭУ разработана математическая модель, которая позволяет по результатам измерений удельной электропроводности исходной и Н-катионированной пробы (Х, $X_Н$), а также величины pH определять концентрации ряда контролируемых примесей, таких как аммиак, натрий, хлориды, а также значение общей щелочности [3, 4]. Таким образом, расширяются диагностические возможности оценки состояния ВХР.

Учитывая возможные нарушения в работе самих приборов, следует перед поиском причины нарушений ВХР проверить результаты измерений на приемлемость. Термин *приемлемости* вводится в ГОСТ 5725-6-2002 [5] и рекомендуется для химконтроля теплоносителя АЭС [6].

Оценка на приемлемость результатов прямых измерений, например, электропроводности и pH, должна проводиться по следующим критериям:

1. По наличию нарушений в процессе пробоподготовки, куда следует отнести выход за допустимые пределы расхода и температуры пробы теплоносителя через датчики автоматического химконтроля (АХК).

2. По выходу измеряемого параметра за установленный диапазон. Сюда следует отнести:

- выход аналогового сигнала за нормируемый диапазон;
- выход измеряемого параметра за реально возможный диапазон;
- превышение скорости изменения измеряемого параметра за установленный диапазон.

3.По наличию неисправностей в модулях приема и обработки информации, что должно определяться тестовыми программами электронных средств.

4. По наличию разногласий с результатами контрольных измерений. Сюда следует отнести как проверочные измерения образцовым прибором химконтроля (с соблюдением требований подготовки пробы), так и результаты лабораторного химического анализа в сравнении с расчетными концентрациями примесей, полученными на базе измерений электропроводности и pH.

Данные АХК, не получившие обобщенного признака приемлемости, не заносятся в базу данных

и требуют дополнительной проверки и устранения причин, вызвавших это явление. При этом последний, четвертый пункт из перечисленных критериев часто принимается за главный, а предстоящие три лишь раскрывают причину появившегося нарушения в измерительной системе и могут анализироваться «по требованию». Такой подход может быть принят в измерениях отдельных приборов АХК при отсутствии системы самодиагностики измерений.

Можно выделить несколько методов проверки приемлемости результатов измерений и установления окончательного результата лабораторного химического контроля и автоматического химконтроля в зависимости от того, является или нет измерение дорогостоящим, причем термин «дорогостоящее» должен истолковываться не только с финансовой точки зрения, но и, исходя из того, является ли измерение сложным, затруднительным или трудоемким. С учетом квалификации операторов и степени рутинности выполняемых на ТЭС и АЭС анализов предусматривается применять методы проверки с минимальным количеством дополнительных анализов (один – для дорогостоящих методов анализа, два – для не дорогостоящих) и использовать следующие критерии отбраковки результатов лабораторного и автоматического химконтроля [6]:

- по превышению расхождения между результатами двух измерений;
- по превышению диапазона результатов первичных и дополнительных измерений значения критического диапазона.

Блок-схемы алгоритмов указанных процедур представлены на рис. 1 и 2.

Измерения, получаемые автоматическим анализатором АПК – 051 и содержащие значения X, X_H и pH, не являются дорогостоящими, и может быть принят метод оценки приемлемости по рис.1.

Так же следует отметить, что при принятии решения о причине нарушения необходимо опираться не только на изменение показаний какого либо одного прибора (т.е. на изменение только удельной электропроводности или pH пробы), а на изменение показаний и кондуктометра (изменение удельной электропроводности X и X_H), и pH-метра (изменение pH).

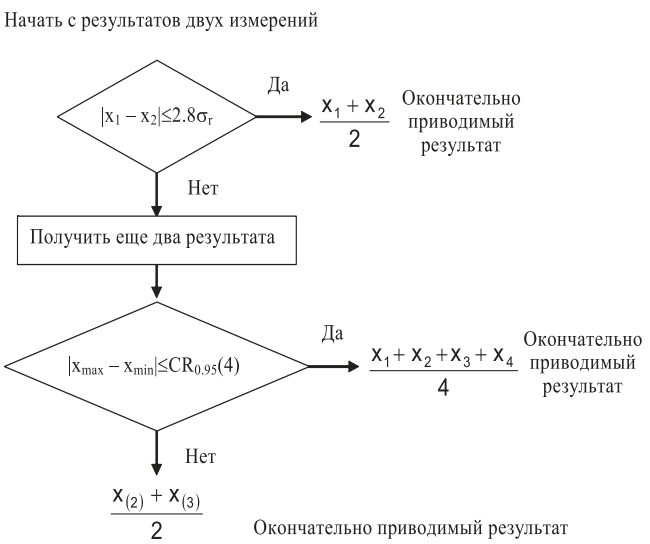

Рис. 1 Метод проверки приемлемости результатов измерений при условии, что получение результатов измерения не является дорогостоящим

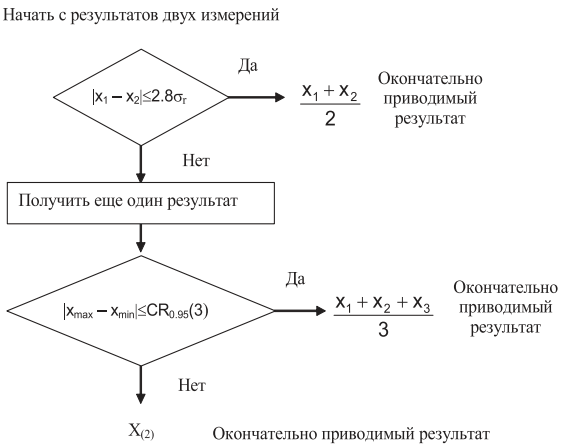

Рис. 2 Метод проверки приемлемости результатов измерений при условии, что получение результатов измерения является дорогостоящим

Наряду с *надежностью* важным показателем для обработки информации в СХТМ является точность измерений.

Точность измерения электропроводности и pH, являющихся измерительной базой АПК – 051, определяется классом точности приборов АХК. Погрешность измерений составляет 1,5-2,0% для кондуктометра и 0,05 ед. pH – для pH-метра при условии калибровки и поверки согласно требованиям паспорта прибора. Однако, при измерениях в бесконечно разбавленных растворах, какими является турбинный конденсат и питательная вода энергетических котлов, калибровка приборов по стандартным растворам становится не представительной [7]. Правильность полученных результатов прямых и косвенных измерений в этом случае может быть поставлена под сомнение.

В специальной литературе [8,9] описано значительное количество различных методов, с помощью которых проводится оценка правильности результатов измерений различных параметров, отличающихся друг от друга перечнем определяемых показателей и способами их расчета. Выбор метода обработки результатов определяется задачами измерения и способом дальнейшего использования результатов.

В данном случае экспериментальные исследования (измерения) и анализ результатов проводятся с целью метрологической оценки разработанного расчетного алгоритма косвенного определения нормируемого показателя, например концентрации аммиака, по измерению удельной электропроводности (χ и χ_H) и pH охлажденной пробы водного теплоносителя энергоблока.

Таблица 1. Результаты измерений и расчетные показатели качества конденсата паровой турбины (ст. №4) на ТЭЦ – 9 ОАО «Мосэнерго»

Измеренные значения					Расчетные значения
t, ^{0}C	Электро-поводность χ, мкСм/см	Электро-поводность Н-пробы $\chi_н$, мкСм/см	pH, ед. pH	$[NH_3]$, мкг/дм^3	$[NH_3]$, мкг/дм^3
29,0	6,5	0,290	9,31	986	927
29,9	4,7	0,239	9,2	658	567
27,7	6,5	0,275	9,4	983	926
29,6	6,4	0,282	9,3	902	904
28,7	6,5	0,287	9,32	987	927
28,6	4,9	0,245	9,3	690	603
25,4	4,9	0,290	9,2	625	604
26,0	4,3	0,240	9,2	479	498

В ходе промышленного эксперимента на ТЭЦ – 9 ОАО «Мосэнерго» проводились измерения в потоке охлажденной пробы водного теплоносителя анализатором «АПК – 051» [10] значений χ, $\chi_Н$, pH и температуры. По измеренным и приведенным к 25 °С значениям контролируемых параметров рассчитывались концентрации аммиака, натрия, хлоридов и щелочность воды. Параллельно проводился химический анализ проб воды на аммиак, натрий, щелочность. Некоторые результаты исследований приведены в табл. 1. При этом концентрация примесей, в том числе аммиака, в потоке теплоносителя могла изменяться во времени, что и было характеристикой состояния водно-химического режима энергоблока. Здесь дается оценка правильности расчетного определения концентрации отдельной примеси, например аммиака, по измеренным значениям удельной электропроводности исходной и Н-катионированной пробы, а так же величины pH в потоке теплоносителя.

В целом для математической модели правильность определения расчетных концентраций, в соответствии с требованиями государственного стандарта [8] должна быть выражена через значения систематической погрешности с учетом выброса отдельных измерений.

При идентификации выбросов обычно используют критерий Кохрена или статистики Менделя. В данном случае предлагается использовать критерий Кохрена, суть которого состоит в том, что для совокупности из p стандартных отклонений si, рассчитывается характеристика Кохрена (C), исходя из одного и того же количества (n) результатов испытаний в базовых элементах. Тестовая характеристика Кохрена имеет вид

$$C = \frac{d^2_{\max}}{\sum_{i=1}^{n} d_i^2} \qquad (1)$$

Сравнение характеристики Кохрена (C) с заданной величиной уровня значимости (α) позволяет выявить выбросы измерений и количественно оценить значение относительной погрешности (dF′) расчетного определения параметра X.

В рассматриваемом случае под значением параметра X понимается погрешность расчетного определения концентрации аммиака по разработанной модели в каждом конкретном опыте измерений, число которых равно n.

Ход вычисления при этом следующий:

1. На основании полученных расчетных данных и измерений удельной электропроводности исходной и Н-катионированной пробы и величины pH рассчитывается относительная погрешность расчетного определения концентрации аммиака в каждом измерении

$$dF' = \frac{F_{расч} - F_{изм}}{F_{изм}} \cdot 100\%. \qquad (2)$$

2. Рассчитывается модуль относительной погрешности расчетного определения концентрации аммиака:

$$dF = |dF'| \qquad (3)$$

3. Рассчитывается среднеарифметическое значение погрешности $\overline{dF}$:

$$\overline{dF} = \frac{\sum_{i=1}^{n} dF}{n}. \qquad (4)$$

4. Вычисляется несмещенная оценка среднеквадратического отклонение параметра $\overline{dF}$ от среднего значения :

$$\overline{S} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (dF_i - \overline{dF})^2}{(n-1) \cdot n}} \qquad (5)$$

5. Определяются модули отклонений каждого из n значений параметра $\overline{dF}$ от среднего значения:

$$d_i = \left| dF_i - \overline{dF} \right|. \qquad (6)$$

6. Выбирается критический результат измерения параметра $dF_{кр}$, характеризующийся наибольшим отклонением от среднего значения $\overline{dF}$, т.е. наибольшим значением $d = d_{max}$.

7. Для выбранного значения $dF_{кр}$ рассчитывается тестовая характеристика Кохрена по выражению (1)

8. Задается величина уровня значимости α для выявления грубых промахов. Если нет специальных требований, то следует принимать $\alpha = 5\%$ ($\alpha = 0{,}05$) [8].

9. Сравнивается полученное значение тестовой характеристики Кохрена с величиной уров-

ня значимости. Различие не должно превышать 5%. Если тестовая характеристика меньше либо равна 5% критического значения, то значение параметра – концентрации аммиака – признается корректным. В ином случае значение признается статистическим выбросом и тогда необходимо выявить причину и провести повторное тестирование проб – выбросов.

Проведенная обработка опытных данных: расчетных и измеренных значений концентрации аммиака показала, что из всех результатов определений лишь одно можно отнести к «выбросу» (опыт 5). В целом по всей совокупности измерений относительная погрешность расчетного определения концентрации аммиака укладывается в 10%, что может быть принято для условий оперативного определения нормируемого параметра качества водного теплоносителя энергоблока. Анализ опытных данных показывает, что выброс результата в опыте 5 следует отнести к результату измеренного методом химконтроля значения концентрации аммиака. Расчетное определение концентрации аммиака базируется на измеренных значениях удельной электропроводности ис-

Таблица 2. Обработка результатов измерений с использованием статистики Кохрена для условий ТЭЦ-9 ОАО «Мосэнерго»

Показатель, ед. измерения	Обозначение	Значения показаний в опытах							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Измеренная концентрация аммиака, мг/дм^3	$F_{изм}$	986	658	983	902	987	690	697	695
Расчетная концентрация аммиака, мг/дм^3	$F_{расч}$	890	549	888	868	885	598	605	600
Относительная погрешность расчетного определения концентрации аммиака, %	dF/	-9,74	-16,57	-9,66	-3,77	-10,33	-13,33	-13,20	-13,67
Модуль относительной погрешности расчетного определения концентрации аммиака, %	dF	9,74	16,57	9,66	3,77	10,33	13,33	13,20	13,67
Среднеарифметическое значение относительной погрешности, %	$\overline{dF}$	11,28							
Несмещенная оценка стандартного отклонения относительной погрешности, %	S’	1,36							
Модуль отклонений каждого из значений dF от среднего значения $\overline{dF}$, %	d	1,54	5,29	1,62	7,51	0,95	2,05	1,92	2,39
Критическое значение модуля отклонения, %	d_{max}	7,51							
Параметр статистики Кохрена для d_{max}	C	0,50							
Значение отклонения от статистики Кохрена		0,38							
Вывод о наличии выбега	-	есть							
Повторное тестирование на наличие выбросов	-	требуется							
Измеренная концентрация аммиака, мг/дм^3	$F_{изм}$	986	658	983	902	-	690	697	695
Расчетная концентрация аммиака, мг/дм^3	$F_{расч}$	890	549	888	868	-	598	605	600
Относительная погрешность расчетного определения концентрации аммиака, %	dF/	-9,74	-16,57	-9,66	-3,77	-	-13,33	-13,20	-13,67
Модуль относительной погрешности расчетного определения концентрации аммиака, %	dF	9,74	16,57	9,66	3,77	-	13,33	13,20	13,67
Среднеарифметическое значение относительной погрешности, %	$\overline{dF}$	11,42							
Несмещенная оценка стандартного отклонения относительной погрешности, %	S’	1,56							
Модуль отклонений каждого из значений dF от среднего значения $\overline{dF}$, %	d	1,68	5,15	1,76	7,65	-	1,91	1,78	2,25
Критическое значение модуля отклонения, %	d_{max}	7,65							
Параметр статистики Кохрена для d_{max}	C	0,40							
Значение отклонения от статистики Кохрена		0,38							
Вывод о наличии выбега	-	нет							
Повторное тестирование на наличие выбросов	-	Не требуется							
Значения относительной погрешности расчетного определения концентрации фосфатов, оставленные в совокупности после исключения выбросов, %	dF/	-9,74	-16,57	-9,66	-3,77	-	-13,33	-13,20	-13,67

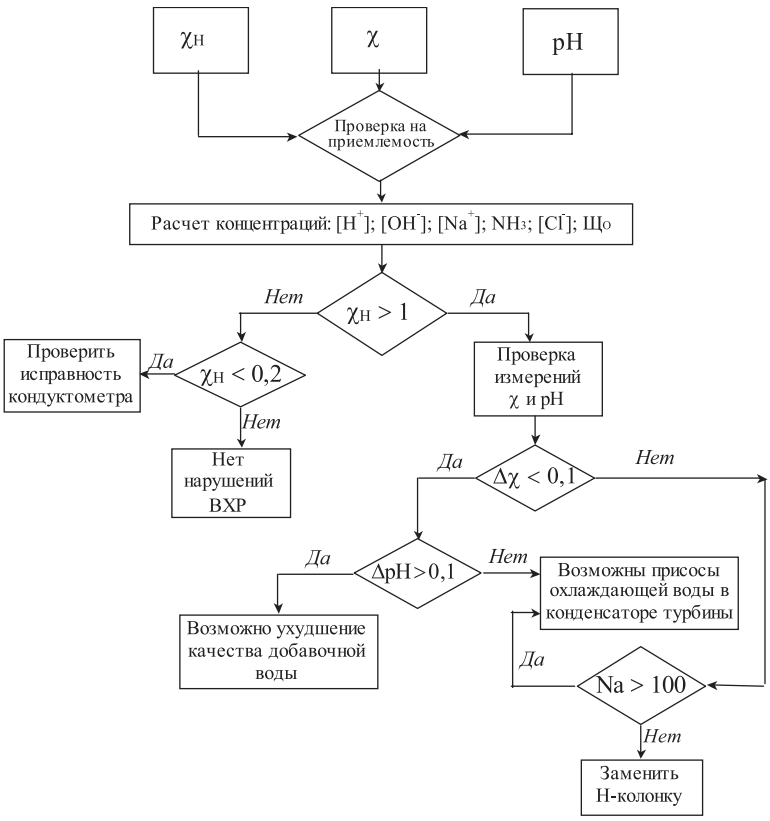

Рис. 3 Алгоритм поиска причины нарушений ВХР в конденсате теплофикационной турбины

ходной и Н – катионированной пробы и величины pH, имевших устойчивые показания во времени в период испытаний, тогда как химический анализ воды на содержание аммиака давал в соседних опытах большие различия.

На рис. 3 приведена разработанная авторами на основе [1] блок-схема поиска причины нарушений при выходе за установленные пределы величины удельной электропроводности Н-катионированной пробы и величины питательной воды барабанного котла.

Реализация схемы осуществляется измерением величины pH и удельной электропроводности исходной пробы и удельной электропроводности её Н фильтрата. Все измерения поверяются на приемлемость. Затем рассчитываются концентрации ионов натрия, водорода, аммиака, хлоридов и общей щелочности и выполняется анализ на наличие выбросов (выбегов) с определением точности косвенных измерений. Проверяют величину удельной электропроводности Н-катионированной пробы по ПТЭ по верхней границе $\chi_Н$ > 1 мкСм/см, если нет, тогда проверяем нижний предел $\chi_Н$ < 0,2 мкСм/см (величина 0,2 определена опытным путем. Качество конденсата теплофикационной турбины не понижает удельную электропроводность Н-катионированной пробы ниже 0,2 мкСм/см). Если $\chi_Н$ < 0,2 мкСм/см, то необходимо проверить исправность кондуктометра, а также расход пробы через датчик. Если 0,2 < $\chi_Н$ < 1, то нет нарушений ВХР.

Если $\chi_Н$ > 1, то тогда надо проверить измерения $\chi_Н$ и pH. Если $\Delta\chi$ < 0,1 мкСм/см и ΔpH > 0,1, то тогда возможно ухудшение качества добываний воды. Если $\Delta\chi$ > 0,1 и Na > 100 мкг/дм^3, и pH < 0,1, то тогда возможны присосы охлаждающей воды в конденсаторе турбины.

Если $\chi_Н$ > 1 и Na < 100 мкг/дм^3, то тогда необходимо заменить Н-колонку.

Следует отметить, что «граничные» величины: 0,2 мкСм/см, 0,1 мкСм/см – для удельных электропроводностей, 0,1 для pH и 100 мкг/дм^3 для концентрации ионов натрия получены опытным путем.

Таким образом, полученные результаты показывают возможность использования автоматического анализатора «АПК – 051» для прямого измерения нормируемых показателей автоматического химконтроля (удельной электропроводности исходной и Н-катионированной пробы, pH) и косвенного определения концентрации аммиака в водном теплоносителе. Реализация метода в рамках АПК – 051 повышает оперативность химконтроля и эксплуатационную надежность водно-химического режима энергоблока ТЭС.

Литература

1. Общие технологические требования к системам химико-технологического мониторинга водно-химических режимов тепловых электростанций. РД 153-34.1-37.532.2-2001. М. 2001.

2. Опыт построения систем химико-технологического мониторинга паровых котлов ТГМ-96 с последующей интеграцией её в АСУ ТП ТЭЦ / Назаренко П.Н., Самаренко В.Н., Квасова О.Ф., Невский С.В. // Теплоэнергетика. 2001. №4.

3. Ларин Б.М., Бушуев Е.Н., Козюлина Е.В. Повышение информативности мониторинга водного режима конденсатно-питательного тракта энергоблоков // Теплоэнергетика. 2003. №7. с. 2-9.

4. Патент РФ 2168172. Способ контроля качества конденсата и питательной воды / Н.А. Еремина, В.Г. Киет, А.Н. Коротков и др. // Изобретения. 2001. №13.

5. ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Точность (правильность и приемлемость) методов и результатов измерений. М. 2002.Часть 6.

6. Разработка системы контроля и управления водно-химическими режимами 1 и 2 контуров АЭС с ВВЭР-1000. / В.А. Гашенко, А.Р. Преловский, А.В. Ульянов и др. // Материалы Межд. науч.-техн. совещания «Водно-химический режим АЭС» М. ВНИИАЭС. 2003.

7. Патент РФ 2244294. Способ калибровки pH-метров. Е.Н. Бушуев, Е.В. Козюлина, Б.М. Ларин и др. // Изобретения, 2005.

8. ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002. Точность (правильность и приемлемость) методов и результатов измерений. М. 2002.Часть 2.

9. Трофимов А.И. Приборы и системы контроля ядерных энергетических установок: Учебное пособие. – М.:Энергоатомиздат, 1999. – 494, ил.

10. Ларин Б.М., Бушуев Е.Н., Козюлина Е.В., Ларин А.Б., Киет С.В. Анализатор примесей конденсата, положительное решение на выдачу патента на заявку.