

УДК 621.165

Математическая модель ионных равновесий котловой воды барабанного котла

А.Б. Ларин

ФГБОУВПО «Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина», Иваново, Российская Федерация
E-mail: admin@xxte.ispu.ru

Авторское резюме

Состояние вопроса: Надежность, экономичность и безопасность работы энергоблоков ТЭС в значительной степени зависят от состояния водно-химического режима, регулируемого Правилами технической эксплуатации и другими нормативными документами. Снижение допустимых избытков фосфатов, принятое в 15-м издании РД, требует их надежного контроля, желательного автоматического.

Материалы и методы: Для подтверждения точности расчетов математической модели ионных равновесий котловой воды барабанного котла проведены лабораторный и промышленный эксперименты.

Результаты: Предложена обобщенная математическая модель ионных равновесий водного теплоносителя. Рассмотрены частные случаи ее решения для обессоленной, питательной и котловой вод. Показано, что представленный метод позволяет косвенно определить концентрации нормируемых ионных примесей по измерениям штатных приборов химического контроля: кондуктометров и рН-метров.

Выводы: Разработанные математические модели могут быть частью математического обеспечения систем химико-технологического мониторинга и позволяют диагностировать нарушения водно-химического режима на ранней стадии их развития.

Ключевые слова: питательная и котловая воды, электропроводность, ионные равновесия воды, автоматический контроль.

Mathematical Model of Ionic Equilibria of Boiler Water in Drum Boiler

A.B. Larin

Ivanovo State Power Engineering University, Ivanovo, Russian Federation
E-mail: admin@xxte.ispu.ru

Abstract

Background: Reliability, economy, and operation safety of power-generating units at thermal power plants significantly depend on the state of water chemical regime, which is standardized by the operational regulations and other normative documents. Decreasing acceptable phosphate excesses, specified in the 15th edition of Operation Rules, requires reliable monitoring, especially automated one.

Materials and methods: Laboratory and industrial experiments are held to confirm the calculations accuracy of the mathematical model of ionic equilibria of boiler water in drum boiler.

Results: The generalized mathematical model for ionic equilibria of water heat carrier is proposed. The particular cases of its solution for demineralized water, feed water, and boiler water are considered. It is shown that the proposed method allows to define indirectly the concentrations of standardized ionic impurities according to the normal devices of chemical control: conductometers and pH meters.

Conclusions: The developed mathematical models can be used as a part of the mathematical support of chemical-technological monitoring systems and allow to diagnose the deviations of the normal water chemical regime at an early stage of their development.

Key words: feed water, boiler water, conductivity, ionic equilibria of water, automated monitoring.

В настоящее время разработан алгоритм и программа косвенного определения ряда нормируемых и диагностических показателей состояния водно-химического режима (ВХР) барабанных котлов ($P_6 = 13,8$ МПа). К числу таких показателей относятся: концентрация аммиака в питательной воде; концентрация фосфатов в котловой воде чистого и солевого отсеков; солесодержание и концентрация аммиака в паре [1, 2]. В целях практической реализации расчетного метода был выполнен анализ разработанной математической модели ионных равновесий в котловой воде барабанных котлов ($P_6 = 13,8$ МПа).

Полная математическая модель ионных равновесий и ее трансформации [3] обеспечивают эффективный расчет нормируемых концентраций примесей в обессоленной добавочной и питательной водах энергоблока ТЭС, но не могут быть использованы для оперативного автоматического контроля качества котловой воды. Попытки использования прямых измерений электропроводности охлажденных проб котловой воды для организации автоматического контроля и управления дозировкой фосфатов в барабан котлов с давлением $P_6 = 13,8$ МПа [1, 2] не дали положительных результатов.

Ниже поставлена и решена задача преобразования полной математической модели ионных равновесий до системы с минимальным числом уравнений и непрерывно контролируемых параметров. Особенность заключалась в том, что наряду с измерением удельной электропроводности охлажденных проб питательной и котловой вод были использованы измерения удельной электропроводности Н-катионированных проб питательной и котловой вод и пара барабанного котла ($P_6 = 13,8$ МПа). Для контроля качества котловой воды такие измерения были предприняты впервые в мировой практике водной химии электростанций.

В результате анализа полной математической модели ионных равновесий котловой воды была сформирована система уравнений для расчета концентраций примесей котловой воды солевого отсека:

$$\begin{aligned} [\text{Na}^+]_{\text{co}} &= [\text{OH}^-]_{\text{co}} + 2 \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]_{\text{co}} + [\text{Cl}^-]_{\text{co}} + \\ &+ \left(\frac{2 + 10^{-\text{pH}_{\text{co}}}}{K_{\text{II}}^{\text{H}_2\text{CO}_3}} \right) [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{co}}; \end{aligned} \quad (1)$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{co}} = b \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]_{\text{co}} + \left(\frac{10^{-\text{pH}_{\text{co}}}}{K_{\text{II}}^{\text{H}_2\text{CO}_3}} \right) [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{co}}; \quad (2)$$

$$\begin{aligned} 1000 \cdot \chi_{\text{co}} &= \lambda_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+]_{\text{co}} + \lambda_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-]_{\text{co}} + \\ &+ 2 \cdot \lambda_{\text{HPO}_4^{2-}} [\text{HPO}_4^{2-}]_{\text{co}} + \lambda_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-]_{\text{co}} + \\ &+ \left(\frac{2 \cdot \lambda_{\text{CO}_3^{2-}} + \lambda_{\text{HCO}_3^-} \cdot 10^{-\text{pH}_{\text{co}}}}{K_{\text{II}}^{\text{H}_2\text{CO}_3}} \right) [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{co}}; \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} 1000 \cdot \chi_{\text{H,co}} &= (\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) [\text{Cl}^-]_{\text{co}} + \\ &+ (\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}) [\text{HPO}_4^{2-}]_{\text{co}}; \end{aligned} \quad (4)$$

$$\left(\frac{1 + 10^{-\text{pH}_{\text{co}}}}{K_{\text{II}}^{\text{H}_2\text{CO}_3}} \right) [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{co}} = \frac{[\text{Cl}^-]_{\text{co}} [\text{HCO}_3^-]_{\text{пв}}}{2 \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{пв}}}, \quad (5)$$

где χ_{co} , $\chi_{\text{H,co}}$ – удельная электропроводность прямой охлажденной и Н-катионированной проб, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (См/см); b – щелочной коэффициент, зависящий от присутствия в добавляемом в котел растворе тринатрий фосфата Na_3PO_4 ($b = 1,0-5$) или Na_2HPO_4 ($b = 0,5-1,0$). При их отсутствии $b = 1$ (режим чисто фосфатной щелочности).

Непрерывно контролируемые параметры определены на базе измерений удельной электропроводности охлажденных прямой (χ) и Н-катионированной (χ_{H}) проб и рН в питательной и котловой водах.

Пять уравнений содержат десять неизвестных величин. Из них измеряются: χ_{co} , $\chi_{\text{H,co}}$, pH_{co} . Концентрации бикарбонатов $[\text{HCO}_3^-]_{\text{пв}}$ и хлоридов $[\text{Cl}^-]_{\text{пв}}$ в питательной воде определяются из расчета ионных равновесий в питательной воде по изменению $\chi_{\text{пв}}$, $\chi_{\text{H,пв}}$, $\text{pH}_{\text{пв}}$ и в этом случае могут считаться определенными [3, 4].

Возможны несколько вариантов решения поставленной задачи в рамках системы уравнений (1)–(5).

1. По минимальному числу измеряемых (контролируемых) параметров питательной и котловой вод – $\chi_{\text{H,пв}}$, $\chi_{\text{H,co}}$.

Обращает внимание простой вид уравнения электропроводности Н-катионированной охлажденной пробы котловой воды солевого отсека (4). Если каким-либо образом определить $[\text{Cl}^-]_{\text{co}}$, то по измерению $\chi_{\text{H,co}}$ можно рассчитывать концентрации фосфатов, мг/л, в котловой воде:

$$[\text{PO}_4^{3-}]_{\text{co}} = 95 \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]_{\text{co}} \cdot 1000.$$

Рассчитать $[\text{Cl}^-]_{\text{co}}$ можно с некоторыми допущениями по измерению $\chi_{\text{H,пв}}$ в охлажденной пробе питательной воды следующим образом.

Для приведенной температуры пробы 25°C предельно разбавленного раствора имеем:

$\lambda_{\text{H}} = \lambda_{\text{O,H}} = 349,8$; $\lambda_{\text{Cl}} = \lambda_{\text{O,Cl}} = 76,4$; $\lambda_{\text{H}_2\text{PO}_4} = \lambda_{\text{O,H}_2\text{PO}_4} = 36,0$; $[\text{PO}_4^{3-}]_{\text{co}} = [\text{H}_2\text{PO}_4^-]_{\text{co}}$, моль/л. Тогда из уравнения (4) получим

$$1000 \cdot \chi_{\text{H,co}} = 462,2 \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{co}} + 385,8 \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]_{\text{co}}. \quad (6)$$

Задаваясь коэффициентом концентрирования примесей $K_{\text{к}}$ питательной и котловой вод солевого отсека барабана котла, можно записать выражение

$$[\text{Cl}^-]_{\text{co}} = K_{\text{к}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{пв}}, \quad (7)$$

где $K_{\text{к}} = 8 \div 12$ (получен при анализе полной математической модели ионных примесей котловой воды [3]). Концентрация хлоридов в питательной воде барабанного котла ($P_6=13,8$ МПа) может быть определена, согласно [3], по уравнению

$$[\text{Cl}^-]_{\text{пв}} = \frac{1000 \cdot \chi_{\text{H,пв}}}{\left((\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-})(1+n) - n \cdot (\lambda_{\text{Cl}^-} - \lambda_{\text{HCO}_3^-}) \right)}, \quad (8)$$

где λ_{H} , λ_{Cl} , $\lambda_{\text{HCO}_3^-}$ – эквивалентные электрические проводимости, в условиях задачи равные предельным подвижностям; n – отношение концентрации бикарбонатов и хлоридов в охлажденной Н-катионированной пробе питательной воды ($n = 0,1 \div 1,0$ – наиболее вероятный диапазон изменения n).

Принимая усредненное значение параметра $n = 0,55$, подставляя значения предельных подвижностей ионов, получим

$$[\text{Cl}^-]_{\text{пв}} = \frac{1000 \cdot \chi_{\text{H,пв}}}{(462,2(1+n) - n \cdot 31,9)},$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{пв}} = 1,55 \cdot \chi_{\text{H,пв}}.$$

Тогда

$$[\text{Cl}^-]_{\text{co}} = K_{\text{к}} [\text{Cl}^-]_{\text{пв}} = 1,55 \cdot 10 \cdot \chi_{\text{H,пв}} = 15,5 \cdot \chi_{\text{H,пв}}. \quad (9)$$

Из уравнений (6)–(8) при $K_{\text{к}} = 10$ (при $\chi_{\text{H,пв}}$ и $\chi_{\text{H,co}}$ в мкСм/см) для концентрации фосфатов в мкг-экв/л получим:

$$[\text{PO}_4^{3-}]_{\text{co}} = 2,59 \cdot \chi_{\text{H,co}} - 17,1 \cdot \chi_{\text{H,пв}}$$

или для концентрации в мг/л

$$[\text{PO}_4^{3-}]_{\text{co}} = 0,246 \cdot \chi_{\text{H,co}} - 1,62 \cdot \chi_{\text{H,пв}} \quad (10)$$

Таким образом, данный вариант позволяет по измерениям удельной электропроводности охлажденных Н-катионированных проб питательной $\chi_{\text{H,пв}}$ котловой $\chi_{\text{H,co}}$ вод солевого отсека рассчитывать (в пределах ошибки до 10 %) концентрацию фосфатов в котловой воде солевого отсека по уравнению (10) и концентрацию хлорида натрия, мг/л, по уравнению

$$C_{\text{NaCl, co}} = \varepsilon_{\text{NaCl}} K_{\text{K}} [\text{Cl}^-]_{\text{пв}} = 0,91 \cdot \chi_{\text{H,пв}} \quad (11)$$

По результатам автоматического химического контроля с измерением pH_{co} может быть построена диаграмма состояния фосфатного ВХР в виде зависимости $\text{pH} - [\text{PO}_4^{3-}]_{\text{co}}$.

2. При автоматических измерениях χ_{H} и pH в питательной и котловой водах солевого отсека, следуя принятым путем и определив $[\text{Cl}^-]_{\text{co}}$, $[\text{HPO}_4^{2-}]_{\text{co}}$, $[\text{HCO}_3^-]_{\text{пв}}$, $[\text{Cl}^-]_{\text{пв}}$, можно по уравнению (5) найти $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{co}}$, затем по уравнению (2) – концентрацию гидроксильных ионов $[\text{OH}^-]_{\text{co}}$ и далее – концентрацию натрия $[\text{Na}^+]_{\text{co}}$ по уравнению (1), а также концентрацию бикарбонат ионов, моль/л, по выражению

$$[\text{HCO}_3^-]_{\text{co}} = \left(\frac{10^{-\text{pH}_{\text{co}}}}{K_{\text{H}_2\text{CO}_3}} \right) [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{co}} \quad (12)$$

При этом концентрация бикарбонатов (мкмоль/л при $\chi_{\text{H,пв}}$ в мкСм/см) в питательной воде определяется по [3] в виде

$$[\text{HCO}_3^-]_{\text{пв}} = \frac{(0,45 + 2,34 \cdot \chi_{\text{H,пв}}) n [\text{Cl}^-]_{\text{пв}}}{(0,45 + 10^{-\text{pH}_{\text{пв}} + 6})} \quad (13)$$

Уравнение (3) в данном случае не используется, но может служить для проверки решения при измерении χ_{co} . Таким образом, определены концентрации всех ионов в охлажденной пробе котловой воды солевого отсека, что позволяет оценить следующие нормативные характеристики качества водного режима котловой воды:

- а) отношение $[\text{Na}^+]_{\text{co}}/[\text{PO}_4^{3-}]_{\text{co}}$, (моль/л)/(моль/л):
= 3 – режим чисто фосфатной щелочности;
> 3 – щелочно-фосфатный режим;
< 3 – кисло-фосфатный режим;

- б) щелочное отношение
 $\text{Щ}_{\text{фф}}/\text{Щ}_{\text{о}}$, (норма 0,5–0,7).

Для расчета щелочности, мг-экв/л, применяются следующие выражения:

$$\text{Щ}_{\text{фф}} = [\text{OH}^-]_{\text{co}} + [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{co}}; \quad (14)$$

$$\text{Щ}_{\text{о}} = \text{Щ}_{\text{фф}} + \left([\text{HPO}_4^{2-}]_{\text{co}} + \left(\frac{1 + 10^{-\text{pH}_{\text{co}}}}{K_{\text{H}_2\text{CO}_3}} \right) [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{co}} \right) \cdot 10^3. \quad (15)$$

В 2010–2011 годах были проведены опытно-промышленные испытания на паровом барабанном котле (ст. №3) Ивановской ТЭЦ-3 на базе штатных приборов автоматического химического контроля. В рамках промышленного эксперимента на Ивановской ТЭЦ-3 были получены

следующие результаты. Показания приборов АХК, записанные в 23⁰⁰ ч 14.10.10, имели значения: $\chi_{\text{H,пв}} = 0,299$ мкСм/см; $\chi_{\text{H,co}} = 26,92$ мкСм/см; $\chi_{\text{co}} = 61,59$ мкСм/см; $\text{pH}_{\text{co}} = 10,44$; $\text{pH}_{\text{пв}} = 9,18$. Данные лабораторного анализа пробы котловой воды солевого отсека, отобранной в это время, показали: $[\text{PO}_4^{3-}] = 6,2$ мг/л; $\text{Щ}_{\text{о}} = 305$ мкг-экв/л; $\text{Щ}_{\text{фф}} = 200$ мкг-экв/л.

Расчет по методике, основанной на решении уравнений (1)–(5), дал следующие результаты: $[\text{Na}^+]_{\text{co}} = 365,5$ мкмоль/л = 8,36 мг/л; $[\text{PO}_4^{3-}]_{\text{co}} = 64,66$ мкмоль/л = 6,14 мг/л; отношение $[\text{Na}^+]_{\text{co}}/[\text{PO}_4^{3-}]_{\text{co}} = 5,6$; $[\text{Cl}^-]_{\text{co}} = 4,6$ мкмоль/л; $\text{Щ}_{\text{фф}}/\text{Щ}_{\text{о}} = 225,8$ мкг-экв/л; $\text{Щ}_{\text{о}} = 294,2$ мкг-экв/л; $\text{Щ}_{\text{фф}}/\text{Щ}_{\text{о}} = 0,76$.

Результаты расчета «разовых» измерений показывают хорошую сходимость расчетных и аналитически измеренных показателей качества котловой воды.

Разработанные модели ионных равновесий легли в основу способа определения фосфатов [4].

Заключение

Предложенная методика расчетного (косвенного) определения концентраций ионных примесей и показателей качества котловой воды, основанная на измерении удельной электропроводности охлажденных прямой и Н-катионированной проб, а также pH питательной и котловой вод, используется для барабанных котлов с давлением 13,8 МПа.

Проведенные в 2010–2011 годах испытания новой автоматической системы химического контроля за водно-химическим режимом барабанного котла ($P_6 = 13,8$ МПа) показывают хорошую сходимость с ручным оперативным химическим контролем по концентрации фосфатов в котловой воде солевого отсека.

Данные автоматического химического контроля могут использоваться для оперативной оценки состояния ВХР барабанного котла, в частности, по диаграмме состояния фосфатного ВХР.

Список литературы

1. Реализация мониторинга водно-химического режима барабанных котлов / Б.М. Ларин, Е.Н. Бушуев, Е.В. Козюлина, Ю.Ю. Тихомирова // Теплоэнергетика. – 2005. – № 10. – С. 11–17.
2. Определение концентрации фосфатов в котловой воде путем измерения электропроводности / Б.М. Ларин, Е.Н. Бушуев, Ю.Ю. Тихомирова, С.В. Киет // Теплоэнергетика. – 2008. – № 7. – С. 21–27.
3. Бушуев Е.Н. Математическое моделирование ионных равновесий водного теплоносителя с использованием измерений электропроводности и pH // Теплоэнергетика. – 2009. – № 7. – С. 13–18.
4. Патент РФ №2389014. Способ определения концентрации фосфатов в котловой воде барабанных энергетических котлов // Б.М. Ларин, Е.Н. Бушуев, А.Б. Ларин, Н.А. Еремина / Зарегистрировано 10.05.2010.

References

1. Larin, B.M., Bushuev, E.N., Kozyulina, E.V., Tikhomirova, Yu.Yu. *Teploenergetika*, 2005, no. 10, pp. 11–17.

2. Larin, B.M., Bushuev, E.N., Tikhomirova, Yu.Yu., Kiet, S.V. *Теплоэнергетика*, 2008, no. 7, pp. 21–27.

3. Bushuev, E.N. *Теплоэнергетика*, 2009, no. 7, pp. 13–18.

4. Larin, B.M., Bushuev, E.N., Larin, A.B., Eremina, N.A. *Sposob opredeleniya kontsentratsii fosfatov v kotlovoy vode barabannykh energeticheskikh kotlov* [Determination Method of Phosphate Concentration in Boiler Water of Drum Boilers]. Patent RF, no. 2389014, 2010.

Работа выполнена при поддержке «гранта Президента РФ для молодых ученых-кандидатов наук» МК-5138.2011.8.

Ларин Андрей Борисович,
ФГБОУВПО «Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина»,
кандидат технических наук, доцент кафедры химии и химических технологий в энергетике,
адрес: г. Иваново, ул. Рабфаковская, д. 34, кор. В, ауд. 430,
телефон (4932) 38-57-83,
e-mail: admin@xxte.ispu.ru