

## РАСЧЕТ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ИОННОГО ПРОИЗВЕДЕНИЯ, УДЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ВОДЫ И ПРЕДЕЛЬНО РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

БУШУЕВ Е.Н., канд. техн. наук

Проведен анализ зависимостей по расчету ионного произведения воды в широком диапазоне температур. На основе этих зависимостей осуществлен анализ электропроводности для абсолютно чистой воды, показано, что на электропроводность в водах типа конденсат значительно влияет электропроводность самой воды и это влияние резко возрастает с увеличением температуры.

*Ключевые слова:* ионное произведение воды, температурный диапазон, удельная электропроводность абсолютно чистой воды.

## THE CALCULATION OF TEMPERATURE DEPENDENCE OF WATER ION PRODUCTION, SPECIFIC CONDUCTANCE AND EXTREMELY DILUTED ELECTROLYTIC SOLUTION

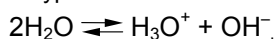
E.N. BUSHUEV, Ph.D.

This paper is devoted to the analysis of dependences for calculating water ion production in a wide temperature range. Using these dependences, the authors have made the analysis of conductance for absolutely pure water. They have shown that the conductance of water itself influences greatly upon the conductance of condensed fluid type, and such influence increases greatly with temperature increase.

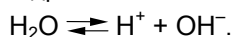
*Key words:* water ion production, temperature range, specific conductance of absolutely pure water.

Для математических моделей, описывающих химико-технологические процессы на ТЭС, важное значение имеет надежное константное обеспечение. В справочной литературе часто даются разные значения одной и той же величины. Особенно чувствительны к такому константному обеспечению ионное произведение воды и эквивалентные электропроводности ионов в предельно разбавленных растворах (обессоленная вода, конденсат турбины и питательная вода), математические модели систем диагностики и контроля за состоянием водно-химического режима или имитирующие работу основного оборудования ТЭС. В них необходимо точно определять эти константы в широком диапазоне температур – от 10 до 350 °С, а в справочной литературе приводятся их значения только в узком диапазоне.

Важной характеристикой, используемой в математических моделях, является ионное произведение воды ( $K_w$ ) и его зависимость от температуры. Этим показателем определяются равновесные концентрации ионов гидроксония и гидроксила согласно уравнению химической реакции



или в упрощенном выражении – ионов водорода и гидроксила:



Равновесные концентрации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  (в форме активностей) связаны через ионное произведение воды:

$$K_w = a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-}$$

Известны различные виды эмпирических зависимостей по определению значения  $K_w$  в зависимости от температуры.

По формуле Боусквита [1], ионное произведение воды определяется уравнением

$$\rho K_w(T) = \frac{484,51}{T} + \frac{362500}{T^2} + 8,2902, \quad (1)$$

где  $T$  – температура воды, К.

В книге Г. Харнеда и Б. Оуэна [2] приводятся следующие зависимости:

$$\lg K_w(T) = -\frac{5242,39}{T} + 35,3944 - 0,008530 T - 11,8261 \cdot \lg T; \quad (2)$$

$$\lg K_w(T) = -\frac{6013,79}{T} - 23,6521 \cdot \lg T + 64,7013; \quad (3)$$

$$\lg K_w(T) = -\frac{4470,99}{T} + 6,0875 - 0,01760 T. \quad (4)$$

В.Ф. Очков [3] в расчетах использует формулу

$$\rho K_w(T) = \frac{4780,13}{T} + 0,019559 T - 7,8560. \quad (5)$$

Зависимость для широкого диапазона температур и давлений выглядит следующим образом [4]:

$$\lg K_w(T) = \left( 13,957 - \frac{1262,3}{T} + \frac{8,5641 \cdot 10^5}{T^2} \right) \lg \rho - 4,098 - \frac{3245,2}{T} + \frac{23020}{T^2} - \frac{3,984 \cdot 10^7}{T^3}, \quad (6)$$

где  $\rho$  – плотность воды при температуре  $T$ , кг/дм<sup>3</sup>, которая может быть определена по эмпирической формуле [5]

$$\rho(T) = \frac{4360,3}{T} + 112,2381 \lg(T) - 246,666 - 0,198729T + 1,75795 \cdot 10^{-4} T^2 - 7,787 \cdot 10^{-8} T^3. \quad (7)$$

Зависимость (7) описывает справочные данные [5] с максимальной ошибкой аппроксимации 0,27 %, средней – 0,08 %.

По формуле Хольцапфеля [6, 7], в широком диапазоне температур и плотностей имеем

$$pK_w(T, \rho) = -2 \left[ 7,5 + \left( \frac{2\rho}{\rho_0} \right) \right] \lg \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right) - \lg [K_w(\rho_0, T)], \quad (8)$$

где  $\rho_0$  – плотность воды при стандартных условиях,  $\text{кг/м}^3$  ( $\rho_0 = 1000 \text{ кг/м}^3$ ).

Аналогичная формуле (3) зависимость приводится [3], очевидно, с опечаткой в третьем коэффициенте.

Численное значение  $K_w$  при температуре  $25^\circ\text{C}$  составляет  $1,00 \cdot 10^{-14}$  [5]. Анализ представленных зависимостей дает при этой температуре результаты с погрешностями: (1) – 1,6 %; (2)–(4) – 1,2 %; (5) – 1,9 %.

С теоретической точки зрения константа равновесия может быть определена как первое приближение уравнения Габера [8]:

$$\ln K_p = - \frac{\Delta_r H_{298}^0}{RT} + \frac{\Delta S_{298}^0}{R}, \quad (9)$$

где  $\Delta_r H_{298}^0$  – энтальпия химической реакции при температуре 298,15 К, Дж/моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);  $\Delta S_{298}^0$  – энтропия реакции, Дж/(моль·К).

Для случая ионного произведения воды зависимость (9), используя справочные данные [5], запишем как

$$\ln K_w(T) = - \frac{6716}{T} - 9,701. \quad (10)$$

Представляет интерес рассмотрение трех температурных диапазонов:

1) диапазона возможных температур теплоносителя (воды) в конденсатно-питательном тракте и котловой воде энергоблока:  $25\text{--}350^\circ\text{C}$ ;

2) диапазона возможных температур проб теплоносителя, отбираемых при атмосферном давлении:  $15\text{--}100^\circ\text{C}$ ;

3) диапазона температур проб теплоносителя, получаемых в устройствах подготовки проб для анализа приборами автоматического химического контроля:  $15\text{--}40^\circ\text{C}$ .

Первый диапазон обеспечивает диагностику поведения теплоносителя (воды) и его примесей непосредственно в условиях технологического процесса. Второй и третий диапазоны отвечают возможности работы с пробами охлажденного теплоносителя при атмосферном давлении.

В результате расчета  $K_w$  по эмпирическим формулам в зависимости от температуры  $t$  были получены графики зависимостей (1)–(5) в широком диапазоне температур (рис. 1).

Зависимость (9) дает наиболее точные результаты расчета вблизи температуры  $25^\circ\text{C}$ . Однако при температурах выше  $100^\circ\text{C}$  ее использование недопустимо, так как в ней не учитывается изменение энтальпии, энтропии и теплоемкостей веществ в зависимости от температуры.

Анализ графиков по расчету  $K_w$  (1)–(5) (рис. 1) показывает, что все эти зависимости дают практически одинаковые результаты в диапазоне температур от  $0$  до  $75^\circ\text{C}$ . При температуре выше  $75^\circ\text{C}$  зависимость (1) не следует использовать для расчетов, так как в этих условиях она имеет резко возрастающую погрешность. Графики зависимостей (2)–(5) в диапазоне температур от  $0$  до  $120^\circ\text{C}$  практически совпадают, а при более высоких температурах они значительно различаются. Выбор среди них наиболее адекватной осложняется тем, что в

справочной литературе значения  $K_w$  в зависимости от температуры резко отличаются. Анализ кривых показывает, что они имеют следующие точки минимума: зависимость (2) –  $265,6$ , (3) –  $312,3$ , (4) –  $238,8$ , (5) –  $221,2^\circ\text{C}$ . Эмпирическая формула (2) наиболее адекватно описывает зависимость  $K_w$  от температуры в диапазоне от  $0$  до  $350^\circ\text{C}$ .

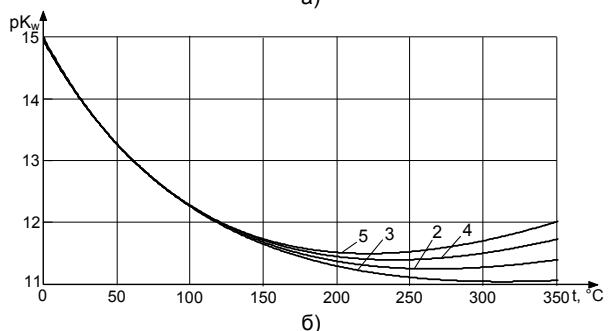
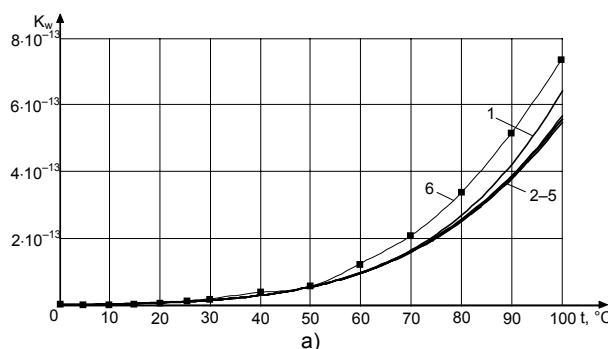


Рис. 1. Графики зависимостей (1)–(5) в широком диапазоне температур: а – диапазон  $0\text{--}100^\circ\text{C}$ ; б – диапазон  $0\text{--}350^\circ\text{C}$ ; 1 – (1); 2 – (2); 3 – (3); 4 – (4); 5 – (5); 6 – по справочным данным [8, 9]

Изменение предельных подвижностей ионов в зависимости от температуры описывается следующими эмпирическими формулами [2, 9]:

$$\lambda_{0,i}(t) = \lambda_{0,i}^{25} [1 + \alpha_i(t - 25) + 0,0163(\alpha_i - 0,0174)(t - 25)^2], \quad (11)$$

где  $\alpha_i$  – температурный коэффициент электропроводности иона ( $\alpha_{\text{H}^+} = 0,0142$ ;  $\alpha_{\text{Na}^+} = 0,0208$ ;  $\alpha_{\text{OH}^-} = 0,0196$ ;  $\alpha_{\text{Cl}^-} = 0,0194$ );  $t$  – температура раствора,  $^\circ\text{C}$ ;

$$\lambda_{0,i}(t) = \lambda_{0,i}^t + a_i(t - 25) + b_i(t - 25)^2 + c_i(t - 25)^3, \quad (12)$$

где  $a$ ,  $b$  и  $c$  – коэффициенты (см. таблицу).

**Значения коэффициентов  $a$ ,  $b$  и  $c$  в уравнении (12) [9]**

Ион	$a$	$b \cdot 10^2$	$c \cdot 10^4$
$\text{H}^+$	4,81595	-1,03125	-0,7670
$\text{Na}^+$	1,09160	0,47150	-0,1150
$\text{K}^+$	1,43262	0,40563	-0,3183
$\text{Cl}^-$	1,54370	0,46500	-0,1285

Результаты, полученные по этим формулам, для диапазона температур от  $0$  до  $100^\circ\text{C}$  практически совпадают. В результате анализа изменения расчетных предельных подвижностей ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  в зависимости от температуры были получены графики этих зависимостей (рис. 2).

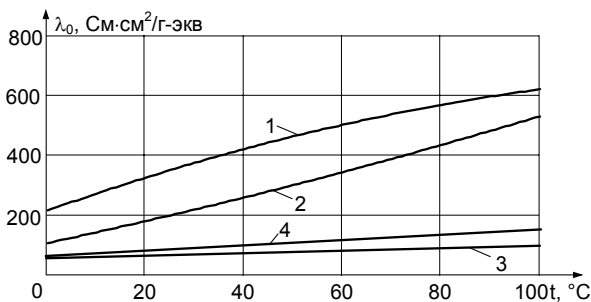


Рис. 2. Зависимость предельных подвижностей ионов от температуры: 1 – H<sup>+</sup>; 2 – OH<sup>-</sup>; 3 – Na<sup>+</sup>; 4 – Cl<sup>-</sup>

Удельная электропроводность абсолютно чистой воды при температуре пробы может быть записана по уравнению электропроводности в виде

$$1000\chi_{\text{H}_2\text{O}}^t = \lambda_{0,\text{H}^+}^t C_{\text{H}^+} + \lambda_{0,\text{OH}^-}^t C_{\text{OH}^-}, \quad (13)$$

где  $\lambda_{0,\text{H}^+}^t, \lambda_{0,\text{OH}^-}^t$  – предельные подвижности ионов H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup> при температуре воды t, См·см<sup>2</sup>/г-экв.

Для абсолютно чистой воды справедливо равенство, моль/дм<sup>3</sup>,

$$C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-},$$

тогда получим

$$1000\chi_{\text{H}_2\text{O}}^t = (\lambda_{0,\text{H}^+}^t + \lambda_{0,\text{OH}^-}^t) \sqrt{K_w(T)}. \quad (14)$$

Данные, полученные в результате расчета изменения удельной электропроводности абсолютно чистой воды в зависимости от температуры (рис. 3), не совпадают со справочными данными [10, 11]. Небольшое расхождение справочных данных с расчетными можно объяснить использованием различных расчетных формул, при этом наибольшее отклонение составляет 17,9 % при температуре 10 °С, которое с ростом температуры уменьшается до 4,6 % (при температуре 50 °С).

Сравнение расчетных данных по уравнению (14) с опытными [12] во всем диапазоне рассматриваемых температур (рис. 4) показывает идентичный характер зависимостей при больших опытных значениях  $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$  для всех температур. Превышение значений опытных данных над расчетными в этом случае определяется недостаточной «чистотой» воды в опыте и растворением конструкционных материалов, о чем свидетельствует несоответствие «прямого хода» с «обратным ходом» (рис. 4).

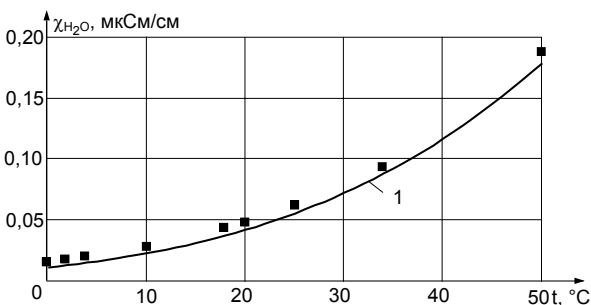


Рис. 3. Зависимость удельной электропроводности абсолютно чистой воды от температуры (диапазон от 0 до 50 °С): 1 – расчетная зависимость; ■ – справочные данные [10, 11]

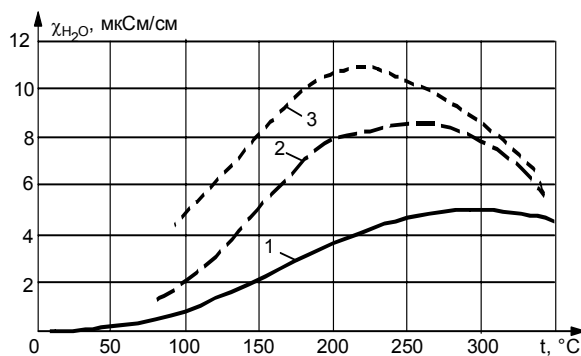


Рис. 4. Зависимость удельной электропроводности абсолютно чистой воды от температуры: 1 – расчетная зависимость; 2 – опытные данные «прямого хода»; 3 – опытные данные «обратного хода»

В связи с тем, что значение ионного произведения  $K_w$  изменяется в зависимости от температуры, водородный показатель pH воды также зависит от температуры и для чистой воды (рис. 5) может быть записан в виде

$$\text{pH}(t) = -0,5 \lg K_w(t). \quad (15)$$

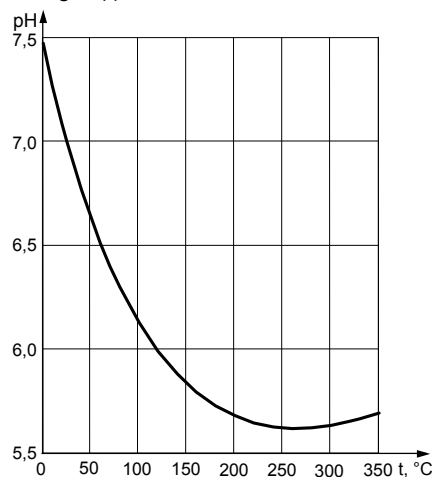


Рис. 5. Изменение показателя pH абсолютно чистой воды в зависимости от температуры

В условиях автоматического химического контроля за качеством теплоносителя энергоблоков ТЭС и АЭС применяется показатель  $\chi^{25}$  – удельная электропроводность пробы воды, приведенная к стандартной температуре 25 °С.

Расчетное уравнение приведения удельной электропроводности к ее значению при температуре 25 °С для чистой воды имеет вид

$$\chi_{\text{H}_2\text{O}}^{25} = \frac{\chi_{\text{H}_2\text{O}}^t}{(0,596 + 0,016 t)} \sqrt{\frac{K_w^{25}}{K_w^t}}. \quad (16)$$

Для условий предельно разбавленного водного раствора электролитов, каким является питательная вода энергоблоков, приведение измеренной удельной электропроводности охлажденной пробы теплоносителя при температуре t к температуре 25 °С следует проводить по зависимости [9]

$$\chi^{25} = \frac{\chi^t}{1 + 0,02(t - 25)}. \quad (17)$$

Однако эта зависимость может быть применена в диапазоне температур 25±10 °С. В целях автоматического химического контроля теплоносителя этого достаточно. Однако и в таком диапазоне температур (15–40 °С) удельная электропроводность

чистой воды изменяется нелинейно и более интенсивно, чем удельная электропроводность соли ( $\chi_{\text{соли}}$ ). Поэтому при значениях измеренной электропроводности  $\chi_{\text{изм}} < 0,15$  мкСм/см (питательная вода блоков СКД) приведение к стандартной температуре целесообразно выполнять раздельно для соли и воды, основываясь на законе аддитивности электропроводности:

$$\chi_{\text{изм}}^t = \chi_{\text{соли}}^t + \chi_{\text{H}_2\text{O}}^t.$$

Тогда приведение удельной электропроводности, измеренной при температуре  $t$ , к удельной электропроводности при температуре  $25^\circ\text{C}$  для воды можно выполнять по уравнению (16), а для соли – (17). Анализ полученных зависимостей (рис. 1, 2) показывает, что влияние  $\chi_{\text{H}_2\text{O}}^t$  резко возрастает при повышении температуры при незначительном увеличении  $\chi_{\text{соли}}^t$ .

#### Список литературы

1. **Bousquet** La Tribune du CEBEDEAV. – 1978. – № 410. – Р. 11–26.

2. **Харнед Г., Оуэн Б.** Физическая химия растворов электролитов. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1952.

3. **Копылов А.С., Лавылин В.М., Очков В.Ф.** Водо-подготовка в энергетике. – М.: Изд-во МЭИ, 2003.

4. **Мартынова О.И., Копылов А.С.** Водно-химические режимы АЭС, системы их поддержания и контроля. – М.: Энергоатомиздат, 1983.

5. **Химическая** энциклопедия: В 5 т.: т.1 / Ред. кол.: Кпуняц И.Л. (гл. ред.) и др. – М.: Сов. энцикл., 1988.

6. **Голубев Б.П.** Электрофизические методы исследования свойств теплоносителей. – М.: Энергоатомиздат, 1985.

7. **Lalleland M., Vidal D.** Variation of the polarizability of noble gases with density // J. Chem. Phys. – 1977. – Vol. 66. – №11. – Р. 4776–4780.

8. **Кнорре Д.Г., Крылова Л.Ф., Музыкантов В.С.** Физическая химия. – М.: Высш. шк., 1990.

9. **Антропов Л.И.** Теоретическая электрохимия. – М., 1969.

10. **Лурье Ю.Ю.** Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1971. – С. 105–107.

11. **Кульский Л.А.** Справочник по свойствам, методам анализа и очистке. – Наукова думка, 1980.

12. **Ларин Б.М.** Физико-химические исследования термолитиза комплексонов кальция и железа в водных растворах: Дис... канд. техн. наук. – М.: МЭИ, 1974.

Бушуев Евгений Николаевич,  
ГОУВПО «Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина»,  
кандидат технических наук, доцент кафедры химии и химических технологий в энергетике,  
телефон (4932) 26-99-32,  
e-mail: admin@xxte.ispu.ru