

УДК 621.187.11

Расчет концентраций ионных примесей в предельно разбавленных водных растворах типа конденсата и питательной воды паровых котлов ($p_b > 10$ МПа)

А.Б. Ларин, А.Я. Сорокина
ФГБОУВО «Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина»,
г. Иваново, Российская федерация
E-mail: yaandy_81@mail.ru

Авторское резюме

Состояние вопроса: Расчет концентраций ионных примесей питательной воды энергетических котлов по показателям приборов-анализаторов давно интересует специалистов, однако практическая реализация расчетных методов стала возможной лишь с развитием систем химико-технологического мониторинга. В условиях сверхчистой питательной воды котлов современных энергоблоков наиболее достоверным автоматически измеряемым параметром является удельная электропроводность охлажденных проб. На базе измерений электропроводности прямой и Н-катионированной пробы возможен расчет ряда важных нормируемых параметров. В связи с этим необходима разработка расчетной методики определения pH, концентраций аммиака и хлоридов.

Материалы и методы: Исходными данными (материалами) являются нормативные документы, определяющие требования к уровню концентраций примесей, и результаты химического анализа питательной воды различных энергоблоков ТЭС. В качестве метода принят расчетный метод, разработанный на кафедре ХХТЭ ИГЭУ и основанный на теории растворов электролитов. Особенностью метода является использование лишь измерений электропроводности охлажденных проб и оригинальной расчетной методики, применимой в широком диапазоне соотношений анионного состава примесей питательной воды.

Результаты: Разработана методика и алгоритм расчета pH и концентраций аммиака, хлоридов, гидрокарбонатов в питательной воде при изменении соотношения концентраций анионов.

Выводы: Представленная разработка (методика) позволяет по измеренным и приведенным к 25 °С значениям удельной электропроводности (χ и χ_H) охлажденных проб питательной воды энергетических котлов производить косвенные (расчетные) измерения концентраций хлоридов, гидрокарбонатов, аммиака и значения pH и может использоваться для совершенствования систем химического контроля и управления водным режимом энергетических котлов ТЭС. Разработанная методика применима в системах химико-технологического мониторинга энергетических котлов различных типов ТЭС. Практическая значимость исследования состоит в реализации методики для определения pH сверхчистых сред, что подтверждено патентом на изобретение.

Ключевые слова: химический контроль водного режима на ТЭС, измерение электропроводности водных растворов, расчетная методика нормируемых параметров рабочей среды.

Calculation of ionic impurities concentrations in extremely diluted aqueous solutions such as condensate and feed water in steam boilers ($p_b > 10$ MPa)

A.B. Larin, A.Ya. Sorokina,
Ivanovo State Power Engineering University, Ivanovo, Russian Federation
E-mail: yaandy_81@mail.ru

Abstract

Background: The problem of calculating feed water ionic impurity concentrations in power boilers by analyzer devices indicators has long been in the focus of researchers' attention but it only became possible to practically implement the calculation methods when the chemical technology monitoring began to develop. Specific electric conductivity of cooled samples is the most reliable automatically measured parameter of modern power plant boilers operating in ultrapure feed water conditions. It is possible to calculate a number of important rate parameters by measuring direct and cation electric conductivity. All this makes it important to develop a calculation method for determining pH, ammonia and chloride concentrations.

Materials and methods: The initial data (materials) are the regulatory documents setting the requirements for impurity concentrations and the results of chemical analysis of feed water of different power generating units of heat power plants. As the research method we used the calculation method developed by the Department of Chemistry and Chemical Technologies in Power Engineering of Ivanovo State Power Engineering University based on electrolyte solution theory. The distinguishing feature of this method is that it only uses measurements of electric conductivity of cooled samples and an original calculation method applicable to a wide range of anion composition ratios of feed water impurities.

Results: We have developed a method and an algorithm of calculating pH and concentrations of ammonia, chlorides, hydrocarbonates in feed water at anion concentration alterations.

Conclusions: The proposed method allows us to make indirect (design) measurements of chloride, hydrocarbonate, ammonia and pH concentrations based on the measured and reduced to 25 °С electric conductivity (χ and χ_H) values of power boiler feed water cooled samples. It can be used to improve systems of water regime chemical monitoring and control in heat power plant power boilers. The developed method can also be used in chemical technology monitoring systems of power boilers of different heat power plant types. Its practical applicability consists in the ability to determine pH of ultra-pure mediums, which is confirmed by a patent of invention.

Key words: chemical monitoring of heat power plant water regime, water solution electric conductivity measurement, calculation method of working medium rate parameters.

DOI: 10.17588/2072-2672.2017.2.013-017

Введение. Расчет концентраций ионных примесей питательной воды барабанных и прямоточных энергетических котлов СВД и СКД по измерениям электропроводности и pH охлажденных проб может выполняться решением системы уравнений, полученных путем преобразования обобщенной математической модели ионных равновесий [1]. Промышленные испытания показали необходимость совершенствования расчетной методики и метода химического контроля в силу следующих причин:

1. В сверхчистой воде с удельной электропроводностью менее 0,3 мкСм/см усиливается неустойчивость в измерениях pH, что заставляет искать другой, отличный от потенциометрического, метод измерения pH.

2. Н-катионированная проба питательной воды представляет собой сложную систему предельно разбавленного раствора смеси электролитов HCl, NaCl, NaHCO₃, H₂CO₃, равновесное состояние которой определяется как составом и концентрациями примесей питательной воды, так и условиями работы Н-катионитовой колонки.

3. Принятые в методике [1] допущения не удовлетворяют точности косвенных измерений с переходом к питательной воде котлов-утилизаторов энергоблоков ПГУ ($p_6 < 7,0$ МПа) в связи с недостаточной декарбонизацией питательной воды в атмосферном деаэраторе тепловой схемы блока.

Методы исследования. Предлагаемая методика расчета ионных примесей питательной воды основана лишь на измерениях удельной электропроводности охлажденных прямой и Н-катионированной проб питательной воды энергетических котлов, включая котлы-утилизаторы ПГУ. Некоторые частные решения математической модели ионных равновесий с учетом названных факторов получены с участием авторов и представлены в литературе [2, 3]. Ниже приведены результаты теоретического анализа ионных равновесий в питательной воде и представлен расчетный алгоритм, применимый для широкого круга задач автоматического химического контроля качества водного теплоносителя современных энергоблоков ТЭС и АЭС. Подобный подход давно интересовал специалистов как в России [4, 5], так и за рубежом [6, 7], однако практическая реализация расчетных методов стала возможной лишь с развитием систем химико-технологического мониторинга [2].

Преобразование обобщенной математической модели ионных равновесий [2] определяет концентрацию хлорид-ионов (мкмоль/дм³) в питательной воде в виде выражения

$$[Cl^-] = \frac{1000 \cdot \chi_H}{426,2 \cdot a_1(1+n) + 126,5 \cdot (1-a_1)(1+n) - n \cdot 31,9}, \quad (1)$$

где $a_1 = 0,1 \div 0,99$ – параметр, характеризующий эффективность удаления катионов натрия на Н-катионитовой колонке*; $n = [HCO_3^-]_H / [Cl^-]_H = 0,1 \div 2,0$ – отношение концентрации гидрокарбонатов и хлоридов в фильтрате Н-колонки, определяемое условиями ее работы. Идентичность параметров « a » и « n » позволяет объединить их в один с расширением функциональной нагрузки. Т.е. принимаем $a_1 = 1$, но учитываем его влияние на вычисление $[Cl^-]$ эмпирическим коэффициентом « n ». Тогда выражение (1) можно записать в виде

$$[Cl^-] = \frac{1000 \cdot \chi_H}{426,2 \cdot (1+n) - n \cdot 31,9}, \quad (2)$$

где χ_H – удельная электропроводность Н-катионированной пробы при 25 °С; $n = 0,1 \div 2,0$ – эмпирический параметр, определяемый условиями работы Н-колонки и зависящий от соотношения гидрокарбонатов и хлоридов.

Лабораторные и промышленные исследования позволяют определить значение параметра « n » в следующих диапазонах:

- для прямоточных котлов СКД $n = 0,1 \div 0,5$;
- для барабанных котлов ($p_6 > 10$ МПа) и котлов-утилизаторов ПГУ ($p_6 > 7$ МПа) $n = 0,5 \div 1,0$;
- для барабанных котлов-утилизаторов ПГУ с $p_6 < 7$ МПа и глубоко обессоленной воды $n = 0,9 \div 1,5$; котлов-утилизаторов ПГУ с $p_6 > 7$ МПа $n = 0,5 \div 1,0$.

Изменение параметра « n » в отмеченных диапазонах отвечает условию оперативного определения концентраций примесей в пределах 10 %-го отклонения расчетных и аналитических измерений. В условиях отсутствия практических методик аналитических измерений хлоридов, гидрокарбонатов, аммиака в сверхчистых средах ($\chi_H < 0,3$ мкСм/см) предложенный расчетный метод является наиболее приемлемым. Достоверность методики может быть оценена с помощью использования высокочувствительных методов анализа: метода ионной жидкостной хроматографии [8] или других методов накопления (концентрирования) ионных примесей, например, в результате упаривания питательной воды до состоя-

* параметр a_1 определяется из выражения $[H^+]_H = a_1 \frac{1000 \cdot \chi_H}{\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-}}$. При $a_1 = 1$ ионный обмен на Н-колонке идет на 100 %, тогда $[H^+]_H = [H^+]_H^{max} = [Cl^-]$.

ния котловой воды барабанных котлов и испарительных установок [2].

Конкретные значения эмпирического параметра « n » определяются наладкой измерительной системы на действующих котлах и могут быть приняты одинаковыми для типового оборудования. Концентрация хлоридов (мкмоль/дм³) при заданных « n » имеет простое выражение:

$$\begin{aligned} [Cl^-] &= 2,15 \cdot \chi_H \text{ (при } n = 0,1); \\ [Cl^-] &= 1,55 \cdot \chi_H \text{ (при } n = 0,55); \\ [Cl^-] &= 1,22 \cdot \chi_H \text{ (при } n = 1,0); \\ [Cl^-] &= 0,98 \cdot \chi_H \text{ (при } n = 1,5). \end{aligned}$$

Учитывая баланс форм углекислоты до и после Н-катионитовой колонки [2], можно записать выражение концентрации гидрокарбонат-ионов $[HCO_3^-]$ в виде

$$[HCO_3^-] = n \cdot [Cl^-] \frac{0,45 + 2,34 \cdot \chi_H}{0,45 + 10^{-pH+6}}. \quad (3)$$

Для питательной воды различных типов энергетических котлов значения pH рекомендуется поддерживать дозировкой аммиака на уровне 8,0 и выше, кроме нейтрально-кислородного водного режима, почти повсеместно замененного на кислородно-аммиачный. Тогда знаменатель выражения (3) можно представить в виде $(0,45+a)$, где $a \leq 0,01$ для $pH \geq 8$, что позволяет игнорировать значение « a » в рамках принятых допущений.

Тогда выражение концентрации гидрокарбонат-ионов (мкмоль/дм³) принимает простой вид:

$$[HCO_3^-] = (1+5,2 \chi_H) n \cdot [Cl^-]. \quad (4)$$

Подстановкой значений « n » и $[Cl^-]$ получим:

- при $n = 0,1$
 $[HCO_3^-] = 0,215 \cdot \chi_H + 1,118 \cdot \chi_H^2;$
- при $n = 0,55$
 $[HCO_3^-] = 0,853 \cdot \chi_H + 4,43 \cdot \chi_H^2;$
- при $n = 1,0$
 $[HCO_3^-] = 1,22 \cdot \chi_H + 6,34 \cdot \chi_H^2;$
- при $n = 1,5$
 $[HCO_3^-] = 1,47 \cdot \chi_H + 7,64 \cdot \chi_H^2.$

Значение pH пробы питательной воды можно определить, рассчитывая концентрацию гидроксильных ионов $[OH^-]$ путем совместного решения уравнений электропроводности (5) и электронейтральности (6) при измеренных значениях удельной электропроводности прямой (χ) и Н-катионированной (χ_H) проб:

$$1000\chi = \lambda_{Na^+} [Na^+] + \lambda_{NH_4^+} [NH_4^+] + \lambda_{H^+} [H^+] + \lambda_{Cl^-} [Cl^-] + \lambda_{HCO_3^-} [HCO_3^-] + \lambda_{OH^-} [OH^-], \quad (5)$$

$$[Na^+] + [NH_4^+] + [H^+] = [Cl^-] + [HCO_3^-] + [OH^-], \quad (6)$$

где $[Na^+]$, $[NH_4^+]$ и др. – концентрации катионов и анионов в питательной воде, мкмоль/дм³; λ_{Na^+} , $\lambda_{NH_4^+}$ и др. – подвижности этих ионов, равные значениям эквивалентной электропро-

водности при бесконечном разбавлении, Ом⁻¹·см²·моль⁻¹.

Как отмечено выше, при дозировке аммиака значение pH питательной воды больше или равно 8,0 ($pH \geq 8,0$). В этом случае слагаемыми $\lambda_{H^+} [H^+]$ и $[H^+]$ в уравнениях (5) и (6) можно пренебречь ввиду малости их значений. Учитывая соотношение концентраций Na^+ и NH_4^+ не менее чем 1:5, можно принять

$$\lambda_{Na^+} [Na^+] + \lambda_{NH_4^+} [NH_4^+] = ([Na^+] + [NH_4^+]) \cdot 70,$$

тогда решением уравнений (5) и (6) относительно концентрации гидроксильных ионов OH^- , получим

$$[OH^-] = 3,73 \cdot \chi - (0,546 + 0,427 \cdot n + 2,219 \cdot n \cdot \chi_H) [Cl^-]. \quad (7)$$

Из (7) значение pH рассчитывается по выражению

$$pH = 6 - \lg \frac{0,01}{[OH^-]}. \quad (8)$$

Концентрация аммонийных ионов $[NH_4^+]$ выражается из уравнения (6) с учетом принятых допущений в виде

$$[NH_4^+] = [Cl^-] + [HCO_3^-] + [OH^-] - [Na^+]. \quad (9)$$

Для питательной воды принятых к рассмотрению энергетических котлов с $\chi_H < 0,3$ мкСм/см можно записать

$$\begin{aligned} [Cl^-] + [HCO_3^-] + [OH^-] - [Na^+] &\approx \\ &\approx [Cl^-] + [HCO_3^-] + [OH^-], \end{aligned} \quad (10)$$

т.е. пренебречь в сумме слагаемым $[Na^+]$. Тогда концентрация $[NH_4^+]$ (мкмоль/дм³) получится из выражения

$$[NH_4^+] = 3,73 \cdot \chi + [Cl^-] (0,454 + 0,573 \cdot n + 2,98 \cdot n \cdot \chi_H). \quad (11)$$

Концентрация аммиака $[NH_3]$, мкг/дм³, определяемая суммой равновесных концентраций $[NH_4^+] + [NH_4OH]$, будет равна

$$[NH_3] = [NH_4^+] \cdot (17 + 0,904 \cdot [OH^-]). \quad (12)$$

Результаты исследования. Результаты расчета по представленной методике значений pH и концентрации аммиака $[NH_3]$ при удельной электропроводности пробы 2,5 мкСм/см приведены на рис. 1, 2. Анализ полученной расчетной зависимости (рис. 1) показывает, что при увеличении удельной электропроводности Н-катионированной пробы от 0,1 до 1,0 мкСм/см снижение pH находится в пределах 0,2 единиц при всех значениях « n », тогда как увеличение χ_H до 1,5 мкСм/см влечет резкое уменьшение pH с 8,8 до 8,15 уже при увеличении « n » от 0,1 до 1,0 и далее – до 7,35 при значении $n = 1,5$. Изменение концентрации аммиака при этом имеет более равномерный характер, увеличиваясь от 240 мкг/дм³ при $\chi_H = 0,1$ мкСм/см (и любых « n ») до 364 мкг/дм³ при $\chi_H = 1,5$ мкСм/см и $n = 1,5$.

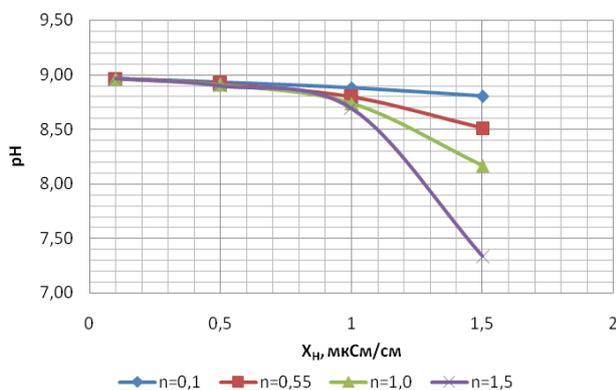


Рис. 1. Расчетная зависимость pH предельно разбавленного водного раствора с удельной электропроводностью 2,5 мкСм/см

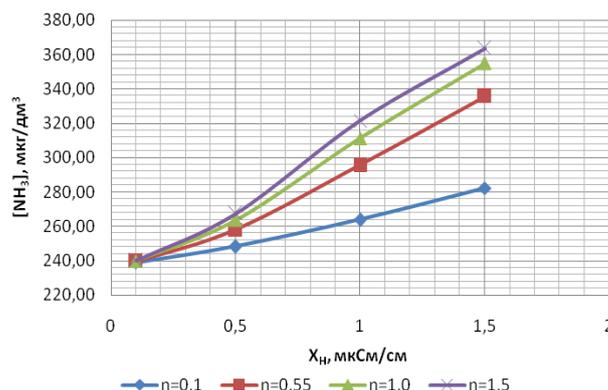


Рис. 2. Расчетная зависимость концентрации аммиака предельно разбавленного водного раствора с удельной электропроводностью 2,5 мкСм/см

Подобные расчеты, выполненные при значении удельной электропроводности пробы $\chi = 5$ мкСм/см, дают аналогичные с рис. 1, 2 результаты, увеличивая концентрацию аммиака и уменьшая диапазон изменений pH.

Обсуждение и выводы. Проведенные расчеты показывают, что для сверхчистых сред питательной воды энергоблоков ТЭС провал значений pH в коррозионно опасную область (pH < 8,0) может происходить даже в условиях существенных дозировок аммиака (более 250 мкг/дм³) при увеличении концентрации углекислоты, например, вследствие ухудшения работы деаэрата питательной воды.

Использование предложенной методики для расчета pH и концентраций ионных примесей питательной воды энергоблоков различных ТЭС подтверждает возможность ее применения для анализа качества ВХР и сделанный выше вывод (см. таблицу).

Таким образом, принятая методика позволяет по измеренным и приведенным к 25 °С значениям удельной электропроводности (χ и χ_N) охлажденных проб питательной воды энергетических котлов производить косвенные (расчетные) измерения концентраций хлоридов, гидрокарбонатов, аммиака и значения pH, что обеспечивает возможность автоматического химического контроля и управления водным

режимом современных энергоблоков в широком диапазоне изменения параметров и концентраций ионов, в том числе, связанной углекислоты.

Список литературы

1. Бушуев Е.Н. Математическое моделирование ионных равновесий водного теплоносителя // Теплоэнергетика. – 2009. – № 7. – С. 13–18.
2. Ларин Б.М., Ларин А.Б., Колегов А.В. Измерения электропроводности и pH в системах мониторинга водного режима ТЭС. – Иваново, 2014. – С. 57–161.
3. Ларин Б.М., Ларин А.Б. Современное состояние химического контроля качества водного теплоносителя на ТЭС // Теплоэнергетика. – 2016. – № 5. – С. 70–74.
4. Мостофин А.А. Уточнение показаний кондуктометров с предвключенными Н-катионитовыми фильтрами // Электрические станции. – 1974. – № 1. – С. 79–81.
5. Кострикин Ю.М., Коровин В.А., Рубчинская С.М. Влияние повышения температуры пробы на значение pH и удельную электрическую проводимость // Теплоэнергетика. – 1982. – № 1. – С. 76.
6. Bellows J.C., Weaver K.L. An on-line Steam Cycle Chemistry diagnostic System // Philadelphia. USA. ASME IEEE Power Generation Conference. – 1988. – С. 34–40.
7. Emory H. Hill, Robert D. Bartholomew. Rigorous calculation of sodium-to-phosphate mole ratios for phosphate treatment programs / Power plant chemistry. – 2006. – 8 (9). – P. 526–536.
8. Воронов В.Н., Петрова Т.И. Проблемы организации водно-химических режимов на тепловых электростанциях // Теплоэнергетика. – 2002. – № 7. – С. 2–6.

Результаты измерений и расчета нормируемых и диагностических показателей качества питательной воды

Название объекта	n	Измеренные данные				Расчетные данные			
		χ , мкСм/см	χ_N , мкСм/см	pH	[NH ₃] ₃ , мкг/дм ³	pH	[Cl ⁻], мкг/дм ³	[HCO ₃ ⁻] ₃ , мкг/дм ³	[NH ₃] ₃ , мкг/дм ³
ГТЭС Терешково	1,0	3,77	0,221	9,13	–	9,14	0,27	0,58	426,13
	1,5					9,13	0,22	0,70	427,17
Петрозаводская ТЭЦ	0,55	4,6	0,225	9,22	587	9,23	0,35	0,42	564,90
	1,0					9,22	0,27	0,59	566,52
Северо-Западная ТЭЦ	0,55	8,04	0,19	9,47	1400	9,47	0,30	0,32	1328,72
	1,0					9,47	0,23	0,46	1330,24
Конаковская ГРЭС	0,55	0,196	0,187	7,62	–	7,64	0,29	0,30	18,16
	0,1					7,62	0,23	0,43	18,98
	0,1	0,453	0,212	8,16	–	8,15	0,46	0,09	35,64
	0,55					8,13	0,33	0,38	37,49

References

1. Bushuev, E.N. Matematicheskoe modelirovanie ionnykh ravnovesiy vodnogo teplonosatelya [Mathematical modeling of ionic balances of the water heat carrier]. *Teploenergetika*, 2009, no. 7, pp. 13–18.
2. Larin, B.M., Larin, A.B., Kolegov, A.V. *Izmereniya elektroprovodnosti i pH v sistemakh monitoringa vodnogo rezhima TES* [Measurements of conductivity and pH in water regime monitoring systems of thermal power plants]. Ivanovo, 2014, pp. 57–161.
3. Larin, B.M., Larin, A.B. Sovremennoe sostoyanie khimicheskogo kontrolya kachestva vodnogo teplonosatelya na TES [The current state of chemical quality control of the water heat carrier at thermal power plants]. *Teploenergetika*, 2016, no. 5, pp. 70–74.
4. Mostofin, A.A. Utochnenie pokazaniy konduktometrov s predvkluyuchennymi H-kationitovymi fil'trami [Calibration of conductivity meters with H-cation prefilters]. *Elektricheskie stantsii*, 1974, no. 1, pp. 79–81.
5. Kostrikin, Yu.M., Korovin, V.A., Rubchinskaya, S.M. Vliyaniye povysheniya temperatury proby na znachenie pH i udel'nyuyu elektricheskuyu provodimost' [Influence of test temperature increase on pH and specific electric conductivity]. *Teploenergetika*, 1982, no. 1, p. 76.
6. Bellows, J.C., Weaver, K.L. An on-line Steam Cycle Chemistry diagnostic System. Philadelphia. USA. ASME IEEE Power Generation Conference, 1988, pp. 34–40.
7. Emory, H. Hill, Robert, D. Bartholomew. Rigorous calculation of sodium-to-phosphate mole ratios for phosphate treatment programs. *Power plant chemistry*, 2006, 8 (9), pp. 526–536.
8. Voronov, V.N., Petrova, T.I. Problemy organizatsii vodno-khimicheskikh rezhimov na teplovykh elektrostantsiyakh [Problems of water and chemical regimes organization at thermal power plants]. *Teploenergetika*, 2002, no. 7, pp. 2–6.

Ларин Андрей Борисович,

ФГБОУВО «Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина»,
кандидат технических наук, доцент кафедры химии и химических технологий в энергетике,
e-mail: yaandy_81@mail.ru

Larin Andrei Borisovich,

Ivanovo State Power Engineering University,
Candidate of Engineering Sciences (PhD), Associate Professor of the Department of Chemistry and Chemical Technologies in Power Engineering,
e-mail: yaandy_81@mail.ru

Сорокина Анастасия Ярославовна,

ФГБОУВО «Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина»,
инженер кафедры химии и химических технологий в энергетике,
e-mail: nasy_0307@mail.ru

Sorokina Anastasia Yaroslavovna,

Ivanovo State Power Engineering University,
Engineer of the Department of Chemistry and Chemical Technologies in Power Engineering,
e-mail: nasy_0307@mail.ru