

УДК 621.186.1

**Андрей Борисович Ларин**

ФГБОУВО «Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина», доктор технических наук, доцент кафедры химии и химических технологий в энергетике, Россия, Иваново, e-mail: yaandy\_81@mail.ru

**Владислав Вадимович Козловский**

ООО «Водные технологии-инжиниринг», инженер-технолог, Россия, Москва, e-mail: kozlovsky\_vti@mail.ru

**Максим Павлович Савинов**

ФГБОУВО «Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина», соискатель кафедры химии и химических технологий в энергетике, Россия, Иваново, e-mail: max\_savinov37@mail.ru

## Методика исследования качества конденсата пара и охлаждающей воды конденсатора паровой турбины

### Авторское резюме

**Состояние вопроса.** Контроль присосов охлаждающей воды в пар с измерениями  $\chi$ ,  $\chi_{\text{H}}$  и рН конденсата является одновременно характеристикой водно-химического режима основного контура и системы оборотного (или прямоточного) охлаждения и привлекает в последние годы повышенное внимание. Это связано как со значительными присосами охлаждающей воды в конденсирующийся пар на энергоблоках ТЭС и АЭС, так и с появлением на рынке новых реагентов – ингибиторов отложений и коррозии. Исследование поведения таких веществ в условиях системы оборотного охлаждения является сложной задачей, решение которой зависит от многих факторов. Целью научного исследования является разработка методики приборного (автоматизированного) контроля, основанного на измерениях электропроводности ( $\chi$  и  $\chi_{\text{H}}$ ) и рН, которая позволяет уменьшить число контролируемых параметров циркуляционной воды, повысить информативность результатов измерений по величине присосов циркуляционной воды в конденсирующийся пар.

**Материалы и методы.** Реализация задачи в лабораторных условиях осуществлена с использованием экспериментального стенда «Установка обратного осмоса и химического обессоливания», обеспечивающего возможность измерений удельной электропроводности прямой ( $\chi$ ) и Н-катионированной ( $\chi_{\text{H}}$ ) пробы конденсата пара и расчета по авторскому алгоритму ряда нормируемых параметров. Большой объем химического контроля качества добавочной и циркуляционной воды в системе оборотного охлаждения ограничивает оперативность исследований и требует больших трудозатрат. В этом случае может быть использован метод косвенного (расчетного) определения концентраций ионогенных примесей путем их расчета по авторскому алгоритму при использовании измеренных значений электропроводности и рН.

**Результаты.** Представлены две лабораторные установки: обратного осмоса и химического обессоливания; моделирования водного режима систем оборотного охлаждения. Предложена методика исследования состояния водно-химического режима конденсатора паровой турбины как со стороны пара, так и со стороны охлаждающей воды. Приведены примеры использования методики для расчета характеристик конденсата пара и охлаждающей воды. Показано, что использование приборных измерений удельной электропроводности и рН позволяет сократить объем лабораторного химического контроля водных сред, повысить оперативность и информативность результатов измерений.

**Выводы.** На лабораторную установку обратного осмоса и химического обессоливания получен патент на изобретение РФ №2658020. Отличительной особенностью установки является возможность получения глубокообессоленной воды с удельной электропроводностью менее 0,2 мкСм/см с последующим приготовлением предельно разбавленных растворов. Вторая лабораторная установка моделирует водный режим систем оборотного охлаждения и может использоваться в условиях работ электростанции. Научная новизна методики химического контроля качества конденсата пара и циркуляционной воды состоит в использовании оригинального авторского алгоритма, обеспечивающего расчет ряда нормируемых показателей по измеренным значениям электропроводности и рН.

**Ключевые слова:** конденсатор паровой турбины, водно-химический режим конденсатора, удельная электропроводность, рН конденсата, обратный осмос, химическое обессоливание, химический контроль водных сред

**Andrey Borisovich Larin**

Ivanovo State Power Engineering University, Doctor of technical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry and Chemical Technologies in Energy, Russia, Ivanovo, e-mail: yaandy\_81@mail.ru

**Vladislav Vadimovich Kozlovsky**

LLC «Water technologies-engineering», process engineer, Russia, Moscow, e-mail: kozlovsky\_vti@mail.ru

**Maksim Pavlovich Savinov**

Ivanovo State Power Engineering University, candidate of the Department of Chemistry and Chemical Technologies in Energy, Russia, Ivanovo, e-mail: max\_savinov37@mail.ru

## Methodology for studying the quality of steam condensate and cooling water of a steam turbine condenser

### Abstract

**Background.** Monitoring the suction of cooling water into steam with measurements of  $\chi$ ,  $\chi_H$  and pH of condensate is simultaneously a characteristic of the water-chemical regime of the main loop and the system of circulating (or direct-flow) cooling and has attracted increased attention in recent years. This is due both to the significant suction of cooling water into the condensing steam at the power units of TPPs and NPPs, and to the appearance on the market of new reagents – deposit and corrosion inhibitors. Investigation of the behavior of such substances under conditions of a recirculating cooling system is a complex task, the solution of which depends on many factors. The purpose of the scientific research was to develop a methodology for instrumental (automated) control based on measurements of electrical conductivity ( $\chi$  and  $\chi_H$ ) and pH, which makes it possible to reduce the number of controlled parameters of circulating water, to increase the information content of the measurement results in terms of the amount of suction of circulating water into condensing steam.

**Materials and methods.** The implementation of the task in laboratory conditions was carried out using the experimental stand «Installation of reverse osmosis and chemical desalination», which provides the ability to measure the specific electrical conductivity of direct ( $\chi$ ) and H-cationized ( $\chi_H$ ) samples of steam condensate and calculate a number of normalized parameters according to the author's algorithm. A large volume of chemical quality control of the make-up and circulating water in the recirculating cooling system limits the efficiency of research and requires large labor costs. In this case, the method of indirect (calculated) determination of the concentrations of ionic impurities can be used by calculating them according to the author's algorithm using the measured values of electrical conductivity and pH.

**Results.** Two laboratory units are presented: reverse osmosis and chemical desalination; modeling the water regime of recirculating cooling systems. A method is proposed for studying the state of the water-chemical regime of a steam turbine condenser both from the side of steam and from the side of cooling water. Examples of using the methodology for calculating the characteristics of steam condensate and cooling water are given. It is shown that the use of instrumental measurements of specific electrical conductivity and pH makes it possible to reduce the volume of laboratory chemical control of aqueous media, to increase the efficiency and information content of the measurement results.

**Conclusions.** A patent for an invention of the Russian Federation No. 2658020 was obtained for a laboratory installation of reverse osmosis and chemical desalination. A distinctive feature of the installation is the ability to obtain deeply demineralized water with a specific electrical conductivity of less than 0,2  $\mu\text{S} / \text{cm}$  with the subsequent preparation of extremely dilute solutions. The second laboratory unit simulates the water regime of recirculating cooling systems and can be used in the operating conditions of the power plant. The scientific novelty of the method for the chemical quality control of steam condensate and circulating water consists in the use of an original author's algorithm, which provides the calculation of a number of standardized indicators based on the measured values of electrical conductivity and pH.

**Key words:** steam turbine capacitor, water-chemical capacitor mode, specific electrical conductivity, pH condensate, reverse osmosis, chemical dessaling, chemical controll water environments

**DOI:** 10.17588/2072-2672.2020.4.014-022

**Введение.** В конденсате паровой турбины контроль качества конденсата пара сочетается с необходимостью контроля качества охлаждающей воды. Ос-

новным источником примесей конденсата являются присосы охлаждающей воды и воздуха, загрязняющие конденсат солями, углекислотой и кислородом. Нормативные

документы<sup>1</sup> ограничивают содержание примесей конденсата, при этом основным способом контроля ионогенных примесей является измерение электропроводности [1]. При разных водно-химических режимах (ВХР) (гидразинно-аммиачный – ГАВР, аммиачный – АВР, аминсодержащий – АСР) возможны разные значения удельной электропроводности конденсата ( $\chi$ ) при жестком нормировании показателя электропроводности Н-катионированной пробы  $\chi_{\text{Н}} = 0,3$  мкСм/см [2]. Выход за нормируемый предел показателя  $\chi_{\text{Н}}$  возможен за счет солевых примесей или углекислоты, а также в результате проскока в фильтр Н-колоники кондуктометра, корректирующего ВХР вещества, например органического амина [3, 4]. Разные причины предполагают разные пути решения проблемы. При измерении в конденсате паровой турбины нормируемых показателей  $\chi$ ,  $\chi_{\text{Н}}$  и рН [1] появляется возможность увеличения информативности автоматического химического контроля (АХК) путем анализа ионных равновесий и расчета концентраций некоторых примесей. Для этого необходимо провести исследования физико-химических свойств предельно-разбавленных водных растворов отдельных примесей и их смесей на лабораторном стенде и разработать алгоритм расчетного определения их концентраций с возможностью использования методики в промышленных условиях.

Контроль присосов охлаждающей воды в пар с измерениями  $\chi$ ,  $\chi_{\text{Н}}$  и рН конденсата является одновременно характеристикой водно-химического режима системы обратного (или прямоточного) охлаждения и привлекает в последние годы повышенное внимание [4–7]. Это связано как со значительными присосами охлаждающей воды в конденсирующийся пар на энергоблоках ТЭС и АЭС, так и с появлением на рынке новых реагентов – ингибиторов отложений и коррозии, как правило азот- или фосфорсодержащих органических веществ или их композиций [7–9]. Исследование поведения таких веществ в условиях системы

обратного охлаждения (СОО) является сложной задачей, решение которой зависит от качества добавочной воды, степени концентрирования примесей в циркуляционной воде, дозы вводимых реагентов и экологических требований к продувочной воде, сбрасываемой в природные водоемы. Названные факторы могут изменяться в зависимости от электростанции и вида ВХР. Поэтому для выбора наиболее рационального (или оптимального) водно-химического режима необходимо проводить стендовые исследования, максимально приближенные к конкретным условиям эксплуатации СОО электростанции. Для этого необходимо разработать мобильную установку, на которой можно проводить исследования непосредственно на воде и в условиях работы СОО данной электростанции. Наряду с этим следует отметить необходимость увеличения объема химического контроля качества добавочной и циркуляционной воды, желательно с использованием автоматического химического контроля.

*Методика исследования качества конденсата пара по измерениям удельной электропроводности.* Для моделирования питательной, котловой воды и конденсата пара котлов-утилизаторов энергоблоков ПГУ требуется высокочистая вода с удельной электропроводностью менее 0,2 мкСм/см (в ряде опытов – менее 0,1 мкСм/см). В поток такой «чистой» воды с температурой в пределах 15–35 °С требуется дозировать различные реагенты (аммиак, уксусную или угольную кислоту, едкий натр и др.) для моделирования конкретной среды охлажденных проб водного теплоносителя с последующим измерением в проточной ячейке (без контакта с воздухом) удельной электропроводности и рН прямой и Н-катионированной проб. Полученные значения используются в качестве входных данных расчетного алгоритма концентраций отдельных ионных примесей, отвечающих нормативным требованиям [2]. Для реализации задачи в лабораторных условиях разработан экспериментальный стенд [10]. Лабораторный стенд «Установка обратного осмоса и химического обессоливания» выполнен на основе заводской установки ИСТОК-4М/Е (производство ОАО «Медиана-фильтр» г. Москва). Технологическая схема экспериментального стенда показана на рис. 1.

<sup>1</sup> Правила технической эксплуатации электрических станций и сетей Российской Федерации / Минэнерго России. – М.: СПО ОРГРЭС, 2003; СТО 0238424.27.100.013-2009. Водоподготовительные установки и водно-химический режим ТЭС. Условие создания. Нормы и требования. Стандарт организации. – М.: НП «ИнВЭЛ», 2009. – 93 с.

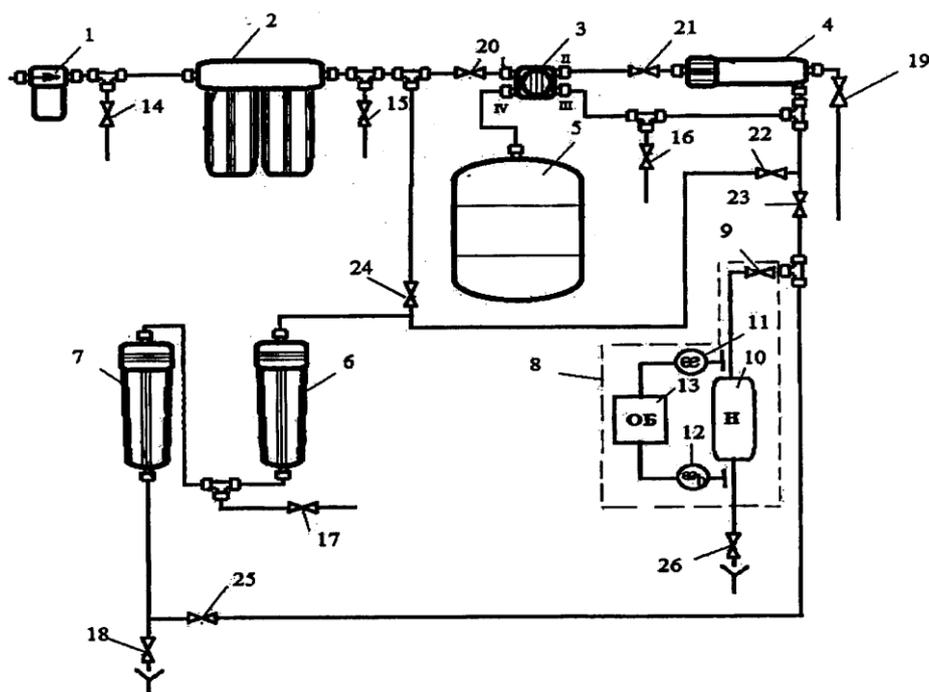


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментального стенда: 1 – питательный насос; 2 – механический фильтр; 3 – четырехходовой переключатель потока; 4 – мембранный обратноосмотический фильтр; 5 – накопительный бак; 6 – Н-катионитный фильтр; 7 – ОН-анионитный фильтр; 8 – автоматический измерительный блок; 9 – кран, регулирующий расход пробы; 10 – Н-катионитная колонка; 11 – первый датчик электропроводности; 12 – второй датчик электропроводности; 13 – обрабатывающий блок; 14–18 – задвижки отбора пробы жидкости; 19–26 – задвижки

Исходная вода под давлением питательного насоса 1 прокачивается последовательно через механический фильтр 2 и через четырехходовой переключатель потока 3, поступает в мембранный обратноосмотический фильтр 4, где разделяется на пермеат и концентрат. Концентрат при открытой задвижке 19 сбрасывается в дренаж или идет на лабораторный анализ. Пермеат при закрытой задвижке 23 собирается в накопительном баке 5, а при открытой задвижке 22 поступает последовательно в Н-катионитный фильтр 6 и в ОН-анионитный фильтр 7, затем в автоматический измерительный блок 8. Посредством задвижек отбора пробы 14, 15, 16, 17 и 18 отбирают пробы воды для лабораторного анализа, результаты автоматического анализа получают с обрабатывающего блока 13. Очищенную воду при открытой задвижке 22 и закрытой задвижке 23 постепенно накапливают в накопительном баке 5. Подачу очищенной воды через мембранный обратноосмотический фильтр 4 или из накопительного бака 5 осуществляют посредством четырехходового переключателя потока 3. Особенностью установки является использование измерительного блока 8. Например, результаты измерений

удельной электропроводности обессоленной воды составили:  $\chi^{25} = 0,15$  мкСм/см (показания датчика электропроводности 11 – проба воды до Н-катионитной колонки);  $\chi_{\text{Н}}^{25} = 0,24$  мкСм/см (показания датчика электропроводности 12 – проба воды после Н-катионитной колонки).

Обработка данных автоматическим обрабатывающим блоком 13 по способу определения рН малобufferных предельно разбавленных водных растворов типа конденсата (патент на изобретение RU №2573453, 2016 г.) [11] дала следующие результаты:

- значение рН = 6,73;
- концентрация хлорид-иона  $[\text{Cl}^-] = 15,4$  мкг/дм<sup>3</sup>;
- концентрация гидрокарбонат-иона  $[\text{HCO}_3^-] = 20,5$  мкг/дм<sup>3</sup>;
- концентрация натрия  $[\text{Na}^+] = 15,6$  мкг/дм<sup>3</sup>.

Представленная лабораторная установка может использоваться для решения широкого круга задач. Здесь представлена задача определения рН, концентрации этаноламина (ЭТА) и аммиака в конденсате пара по измерениям удельной электропроводности прямой ( $\chi$ ) и Н-катионированной ( $\chi_{\text{Н}}$ ) пробы.

Вывод уравнения расчета рН конденсата пара и питательной воды по измерениям удельной электропроводности ( $\chi$  и  $\chi_H$ ) состоит из ряда преобразований обобщенной системы уравнений [12].

Способ основан на расчете ионных равновесий в потоке пробы конденсата или питательной воды, проходящей через кондуктометрические датчики до Н-катионитовой колонки ( $\chi$ ) и после нее ( $\chi_H$ ). При значениях  $\text{pH} \geq 9,0$  в условиях дозирования аммиака может быть использовано простое расчетное выражение

$$\text{pH} = -\lg(2,72 \cdot 10^{-9}/\chi), \quad (1)$$

полученное без учета углекислоты и солевых примесей питательной воды, концентрация которых может быть определена в расчете на  $\text{NaCl}$  ( $\text{мкг/дм}^3$ ) выражением

$$C_{\text{NaCl}} = 137 \cdot (\chi_H - 0,056). \quad (2)$$

При дозировании аммиака в питательную воду значение рН во всем возможном диапазоне может определяться выражением, учитывающим солевую составляющую:

$$\text{pH} = 8 + \lg(3,68 \cdot \chi - 1,1 \cdot \chi_H - 1,9 \cdot \chi_H^2), \quad (3)$$

где  $\chi$  и  $\chi_H$  – значение удельной электропроводности в охлажденном потоке пробы до Н-колонки и после нее, приведенные к температуре 25 °С,  $\text{мкСм/см}$ .

Отмеченное выше иллюстрируется данными табл. 1, полученными при проведении опытов на лабораторном стенде.

Измерения значений рН лабораторным рН-метром с проточной ячейкой при калибровке в потоке обессоленной воды дали в первом опыте значение  $\text{pH} = 9,47$ , в опыте №3 –  $\text{pH} = 7,99$ .

Концентрация аммиака ( $\text{мкг/дм}^3$ ) в этом случае может быть определена выражением

$$C_{\text{NH}_3} = 62,6 \cdot \chi + 13,1 \cdot \chi^2. \quad (4)$$

В отсутствии подщелачивающего агента расчет рН по измерениям  $\chi$  и  $\chi_H$  усложняется необходимостью учета сво-

бодной и связанной углекислоты, наряду с солевой компонентой.

Изложенный способ реализован в конструкции нового автоматического анализатора примесей конденсата и питательной воды «Лидер-АПК» и проверен в условиях эксплуатации на Петрозаводской ТЭЦ и Костромской ГРЭС.

В условиях дозирования в питательную воду этаноламина (ЭТА) и аммиака ( $\text{NH}_3$ ) можно отметить следующее.

Согласно [3], при измерениях в охлажденных пробах при температурах, близких к 25 °С, имеем следующие значения констант диссоциации:

– аммиак ( $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ) –  $K_d = 1,76 \cdot 10^{-5}$  ( $\text{pK} = 4,755$ );

– этаноламин ( $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ ) –  $K_d = 1,80 \cdot 10^{-5}$  ( $\text{pK} = 4,75$ ).

Это означает, что концентрации ионов  $\text{OH}^-$ , а следовательно, рН, сильно-разбавленных водных растворов равных концентраций будут одинаковыми (при  $t = 25$  °С) при примерно равном вкладе ионов в измеренную величину удельной электропроводности ( $\chi$ ).

Согласно [4], в условиях «котловой воды» парогенератора при температурах, близких к 300 °С, коэффициент распределения примеси между паром и водой составляет:

– аммиак –  $K_p = 3,23$ ;

– этаноламин –  $K_p = 0,66$ .

То есть, реальные концентрации в «котловой воде солевого отсека» составляют:

– аммиак – около 10 % от суммарно возможной (вода+пар) концентрации;

– этаноламин – около 90 %.

Последнее означает, что в котловой воде останется в основном этаноламин в суммарной концентрации (с остатками аммиака), примерно равной концентрации ЭТА упаренной питательной воды, а в паре будет аммиак и ЭТА в суммарной концентрации, определяемой условиями парообразования в парогенераторе.

Таблица 1. Расчетные значения рН потока воды с дозировкой аммиака по измерениям удельной электропроводности прямой и Н-катионированной пробы

№ опыта	Измеренные значения		Расчетные значения	
	$\chi^{25}$ , $\text{мкСм/см}$	$\chi_H^{25}$ , $\text{мкСм/см}$	рН (формула 1)	рН (формула 3)
1	8,04	0,19	9,47	9,47
2	2,04	0,258	8,87	8,85
3	0,28	0,08	8,01	7,97

Таким образом, измеряя удельную электропроводность  $\chi$  и  $\chi_{\text{H}}$  в охлажденных пробах по методике ИГЭУ, можно рассчитать: рН и суммарную концентрацию ( $\text{NH}_3+\text{ЭТА}$ ) в питательной воде и паре; рН и концентрацию аммиака, равную в пределах 10 %-го отклонения; концентрации аммиака в питательной воде. Такая зависимость заложена в расчетную часть анализатора «Лидер-АПК» [11].

Возможность использования анализатора «Лидер-АПК» для контроля концентраций аммиака, этаноламина и раствора их смеси, приготовленных на глубокообессоленной воде ( $\chi_{\text{H}_2\text{O}}^{25} < 0,1$  мкСм/см), проверялась в лабораторных условиях на мембранно-ионообменном стенде (рис. 1). Некоторые результаты приведены в табл. 2.

Анализ полученных результатов (табл. 2) показывает, что в монорастворах аммиака и этаноламина и в растворе их смеси возможно косвенное (расчетное) определение их концентраций (для раствора смеси  $\text{NH}_3+\text{ЭТА}$  в пересчете на аммиак) по измерениям удельной электропроводности прямой и Н-катионированной пробы с ошибкой менее 10 %, что можно считать приемлемым для условий оперативного химического контроля.

*Методика исследования качества циркуляционной воды системы оборотного охлаждения конденсатора паровой турбины.* Методика исследований эффективности водно-химических режимов СОО конденсаторов паровых турбин и использован-

ная установка представлены в [13]. Особенностью установки является ее мобильность и возможность использования непосредственно в производственных условиях при питании той же водой, которая используется для восполнения потерь циркуляционной воды системы электростанции.

Во время всех стендовых испытаний должен осуществляться периодический контроль качества оборотной и подпиточной воды по следующим показателям: рН; удельная электропроводность; жесткость общая; жесткость кальциевая; щелочность общая; щелочность по фенолфталеину; содержание общего железа, хлоридов, сульфатов, меди, органических фосфатов и др.

Большой объем химического контроля качества добавочной и циркуляционной воды ограничивает оперативность исследований и требует больших трудозатрат. Возможность сокращения лабораторного химического контроля (ЛХК) может быть получена за счет дополнения к означенным приборным измерениям электропроводности ( $\chi$ ) и рН показателя  $\chi_{\text{H}}$  – удельной электропроводности Н-катионированной пробы. При кратковременных включениях Н-колоники в поток пробы (до 10–15 минут) и объеме катионита 1,0–1,5 л измерения показателя  $\chi_{\text{H}}$  реализуются в течение всего эксперимента без замены (регенерации) катионита в Н-колонке. В этом случае может быть использован метод косвенного (расчетного) определения концентраций ионогенных примесей [12, 14].

Таблица 2. Расчетные определения рН и концентраций модельных растворов аммиака ( $\text{NH}_3$ ), этаноламина (ЭТА) и их смеси ( $\text{NH}_3+\text{ЭТА}$ ) в пересчете на  $\text{NH}_3$  по измерениям электропроводности прямой ( $\chi$ , мкСм/см) и Н-катионированной ( $\chi_{\text{H}}$ , мкСм/см) пробы

Вещество	Концентрация модельных растворов		Измерения удельной электропроводности		Расчет по методике «Лидер-АПК»		
	мкг/дм <sup>3</sup>	мкмоль/дм <sup>3</sup> (сумма)	$\chi^{25}$	$\chi_{\text{H}}^{25}$	рН	Концентрация модельных растворов	
						мкг/дм <sup>3</sup>	мкмоль/дм <sup>3</sup> (сумма)
$\text{NH}_3$	305	17,9	2,85	0,308	8,96	301	17,7
	610	35,9	4,52	0,363	9,22	571	33,6
ЭТА	517	8,48	1,64	0,325	8,75	524	8,59
	1034	17,0	2,87	0,342	8,95	1087	17,8
	4136	67,8	7,13	0,409	9,42	4194	68,8
$\text{NH}_3+\text{ЭТА}$	732+413	49,8	5,48	0,377	9,25	На $\text{NH}_3$	45,6
	1472+1664	113,9	9,98	0,398	9,58	770 1952	114,8

Анализ ионных равновесий в добавочной и циркуляционной воде позволяет представить результат преобразования математического описания в следующем виде:

$$[\text{Cl}^-]_{\text{усл}} = \frac{1000 \cdot \chi_{\text{H}}}{(\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-})}; \quad (5)$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{1000 \cdot \chi}{(\lambda_{\text{ср}} + \lambda_{\text{HCO}_3^-})} - [\text{Cl}^-]_{\text{усл}}; \quad (6)$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = 2,2 \cdot 10^{6-\text{pH}} \cdot [\text{HCO}_3^-]; \quad (7)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 4,8 \cdot 10^{\text{pH}-11} \cdot [\text{HCO}_3^-]; \quad (8)$$

$$\text{Щ}_0 = ([\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + 10^{\text{pH}-14}) \cdot 10^3, \quad (9)$$

где  $[\text{Cl}^-]_{\text{усл}} = [\text{Cl}^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$  – суммарная концентрация хлоридов и сульфатов в воде, моль/дм<sup>3</sup>;  $[\text{HCO}_3^-]$ ,  $[\text{CO}_3^{2-}]$ ,  $[\text{H}_2\text{CO}_3]$  – формы диссоциации углекислоты по первой и второй ступеням и концентрация «свободной» углекислоты, моль/дм<sup>3</sup>;  $\chi$ ,  $\chi_{\text{H}}$  – измеренные при 25 °С значения удельной электропроводности прямой и Н-катионированной пробы, См/см;  $\lambda_{\text{H}^+}$ ,  $\lambda_{\text{Cl}^-}$ ,  $\lambda_{\text{HCO}_3^-}$ ,  $\lambda_{\text{ср}}$  – эквивалентные электропроводности ионов  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  и среднее значение подвижностей ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Oм}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}(\text{эkv})^{-1}$ , при температуре 25 °С и фактической ионной силе водного раствора.

Значения  $\lambda_i$  могут быть определены согласно [12] или опытным путем по значению подвижности  $\lambda_{0i}$  предельно разбавленных растворов ( $\lambda_{0,\text{H}^+} = 349,8$ ,  $\lambda_{0,\text{Cl}^-} = 76,4$ ,  $\lambda_{0,\text{HCO}_3^-} = 44,5$ ,  $\lambda_{0,\text{ср}} = 70$ ) с учетом их изменения с ростом ионной силы (концентрации) согласно закону Кольрауша:  $\lambda_i = \lambda_{0,i} - a \cdot \sqrt{C}$ .

При измерениях по методикам лабораторного химического контроля (ЛХК) значений общей жесткости ( $\text{Ж}_0$ ) и кальциевой жесткости ( $\text{Ж}_{\text{Ca}}$ ) в добавочной (д) и циркуляционной (ц) воде могут быть оперативно определены основные показатели качества

ведения ВХР СОО:  $K_y^{\text{Cl}} = \frac{[\text{Cl}^-]_{\text{ц}}}{[\text{Cl}^-]_{\text{д}}}$  – коэффициент упаривания по хлоридам (и сульфатам) в циркуляционной воде ( $[\text{Cl}^-]_{\text{ц}}$ ) по от-

ношению к добавочной воде ( $[\text{Cl}^-]_{\text{д}}$ );

$K_y^{\text{Ж}_{\text{Ca}}} = \frac{\text{Ж}_{\text{Ca,ц}}}{\text{Ж}_{\text{Ca,д}}}$  – коэффициент упаривания по

кальциевой жесткости;  $T = \frac{K_y^{\text{Ж}_{\text{Ca}}}}{K_y^{\text{Cl}}} \cdot 100\%$  – по-

казатель «транспорт кальция»;  $\Delta\text{Ж}_0 = (\text{Ж}_0)_{\text{ц,расч}} - \text{Ж}_{0,\text{ц}}$  – показатель надежности водно-химического режима, отвечающий условию  $\Delta\text{Ж}_0 < 0,3$  мг-эkv/дм<sup>3</sup>,  $(\text{Ж}_0)_{\text{ц, расч}} = K_y^{\text{Cl}} \cdot \text{Ж}_{0,\text{д}}$ . Расчет технологических показателей приведен в [13].

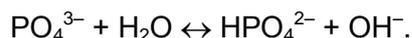
Возможность использования измерения удельной электропроводности прямой ( $\chi$ , мкСм/см) и Н-катионированной ( $\chi_{\text{H}}$ , мкСм/см) пробы для контроля качества добавочной воды СОО проверялась на лабораторном стенде в разбавленных растворах смеси электролитов  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  и  $\text{NaCl}$ .

Такой случай может иметь место при восполнении потерь циркуляционной воды маломинерализованной водой с добавкой продувки котловой воды солевого отсека. Алгоритм расчета основан на следующем.

В исходной пробе  $\text{NaCl}$  и  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  как сильные электролиты диссоциируют полностью по реакциям:



Гидролиз ионов  $\text{PO}_4^{3-}$  идет почти на 100 % по реакции



Тогда равновесные концентрации ионов соответственно равны, моль/дм<sup>3</sup>:

$$C_{\text{Cl}^-}^{\text{p}} = C_{\text{NaCl}};$$

$$C_{\text{HPO}_4^{2-}}^{\text{p}} = C_{\text{PO}_4^{3-}}^{\text{исх}};$$

$$C_{\text{Na}^+}^{\text{p}} = C_{\text{NaCl}}^{\text{исх}} + 3 \cdot C_{\text{PO}_4^{3-}}^{\text{исх}};$$

$$C_{\text{OH}^-}^{\text{p}} = C_{\text{PO}_4^{3-}}^{\text{исх}}.$$

Уравнение электронейтральности имеет вид

$$C_{\text{Na}^+}^{\text{p}} = C_{\text{Cl}^-}^{\text{p}} + 2 \cdot C_{\text{HPO}_4^{2-}}^{\text{p}} + C_{\text{OH}^-}^{\text{p}} = C_{\text{NaCl}}^{\text{исх}} + 3 \cdot C_{\text{PO}_4^{3-}}^{\text{исх}}. \quad (10)$$

Уравнение электропроводности имеет вид

$$1000 \cdot \chi = \lambda_{\text{Na}^+} (C_{\text{NaCl}}^{\text{исх}} + 3C_{\text{PO}_4^{3-}}^{\text{исх}}) + \lambda_{\text{Cl}^-} C_{\text{NaCl}}^{\text{исх}} + \lambda_{\text{HPO}_4^{2-}} \cdot 2 C_{\text{PO}_4^{3-}}^{\text{исх}} + \lambda_{\text{OH}^-} \cdot 3 C_{\text{PO}_4^{3-}}^{\text{исх}}. \quad (11)$$

В Н-катионированной пробе ионы  $\text{Na}^+$  обмениваются на ионы  $\text{H}^+$ , тогда концентрация ионов водорода с учетом перехода  $\text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^-$  составит  $C_{\text{H}^+, \text{H}} = C_{\text{Na}^+}^{\text{D}} = C_{\text{NaCl}}^{\text{ИСК}} + C_{\text{PO}_4^{3-}}^{\text{ИСК}}$ .

При  $K_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 7,5 \cdot 10^{-3}$  получается соотношение  $\frac{7,5 \cdot 10^{-3}}{2,41 \cdot 10^{-5}} = \frac{C_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}^{\text{D}}}{C_{\text{H}_3\text{PO}_4}^{\text{D}}} = 311 \gg 100$ .

В этом случае диссоциацию  $\text{H}_3\text{PO}_4$  можно считать полной по 1 ступени.

Тогда

$$1000 \cdot \chi_{\text{H}} = \lambda_{\text{H}^+} C_{\text{H}^+, \text{H}}^{\text{D}} + \lambda_{\text{Cl}^-} C_{\text{NaCl}}^{\text{ИСК}} + \lambda_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} C_{\text{PO}_4^{3-}}^{\text{ИСК}} \quad (12)$$

В табл. 3 представлены результаты измерений и расчета удельной электропроводности проб воды по известным концентрациям  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  и  $\text{NaCl}$ .

Таблица 3. Результаты измерений и расчета электропроводности при дозировании в пробу смеси электролитов  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  и  $\text{NaCl}$

Концентрация электролитов		Измеренные значения		Расчетные значения	
$\text{Na}_3\text{PO}_4$ , мг/дм <sup>3</sup>	$\text{NaCl}$ , мг/дм <sup>3</sup>	$\chi$ , мкСм/см	$\chi_{\text{H}}$ , мкСм/см	$\chi$ , мкСм/см	$\chi_{\text{H}}$ , мкСм/см
0,52	1,09	3,41	6,52	4,89	10,05
2,27	1,12	11,60	18,21	13,48	17,38
5,59	1,10	23,43	28,88	29,60	30,72
5,85	3,46	29,39	46,16	35,97	48,96

Обратный расчет концентраций солевых примесей по измеренным значениям  $\chi$ ,  $\chi_{\text{H}}$  и pH возможен для приведенного примера и более сложных растворов при известном составе солевых компонентов и значениях эквивалентных электропроводностей отдельных ионов.

**Выводы.** Приведенная методика позволяет использовать представленные установки для исследования качества воды и состояния водно-химического режима как конденсата отработанного пара, так и охлаждающей воды в конденсаторах паровых турбин ТЭС.

Использование приборных измерений удельной электропроводности и pH позволяет сократить объем лабораторного химического контроля водных сред, повысить оперативность и информативность результатов измерений.

#### Список литературы

1. **Мостофин А.А.** Влияние температуры на определение pH и  $\text{CO}_2$  в питательной воде прямоточных парогенераторов // Водоподготовка, водный режим и химконтроль на паросиловых установках: сб. ст. Вып. 6. – М.: Энергия, 1978. – С. 195–199.
2. **Воронов В.Н., Петрова Т.И.** Совершенствование водно-химических режимов и химконтроля на тепловых электростанциях // Теплоэнергетика. – 2010. – № 7. – С. 2–6.
3. **Galt K.J.** Etanolamine Experience at Koeberg Nuclear Power Station. South Africa. Int.

Conf. Water Chemistry in Nuclear Reactor Systems. Chimie. 2002. – Avignon, 2002.

4. **Репин Д.А., Петрова Т.И.** Влияние ОЭДФК и Хеламина на работу катионитных фильтров // XV Междунар. науч.-техн. конф. студентов и аспирантов: тез. докл. – М., 2009. – Т. 3. – С. 172–173.

5. **Петрова Т.И., Репин Д.А.** Факторы, влияющие на работу оборотных систем охлаждения тепловых электростанций // Вестник МЭИ. – 2009. – № 1. – С. 106–111.

6. **Бондарь Ю.Ф.** Оптимизация водно-химического режима оборотных систем охлаждения с градирнями // Энергосбережение и водоподготовка. – 2008. – № 3. – С. 8–10.

7. **Некоторые** особенности и свойства комплексных реагентов на основе аминов и водно-химический режим / С.Ю. Суслов, А.В. Кирилина, И.А. Сергеев и др. // Энергетик. – 2013. – № 2.

8. **Современное** состояние разработок биоразлагаемых ингибиторов солеотложений для различных систем водопользования / К.И. Попов, Н.Е. Ковалева, Г.Я. Рузакова и др. // Теплоэнергетика. – 2016. – № 2. – С. 46–53.

9. **Silhanek J.** Comparisons of the most important chemical databases – SciFinder and Reaxys database systems // Chemicke Listy. – 2014. – Vol. 108, № 1. – P. 83–90.

10. **Пат. 2658020** Российская Федерация. Лабораторная установка обратного осмоса и химического обессоливания / А.Б. Ларин, Д.С. Трухин, А.Я. Сорокина, Н.В. Власов; опубл. 19.06.2018; Бюл. № 17.

11. **Измерение** pH в условиях сверхчистой среды конденсата и питательной воды энергоблоков / А.Б. Ларин, Б.М. Ларин, А.Я. Со-

рокина, С.В. Кьет // Теплоэнергетика. – 2018. – № 11. – С. 97–102.

12. Ларин Б.М., Бушуев Е.Н. Основы математического моделирования химико-технологических процессов обработки теплоносителя на ТЭС и АЭС. – М.: Изд. дом МЭИ, 2009.

13. Козловский В.В., Ларин А.Б. Методика исследования состояния водного режима системы оборотного охлаждения на ТЭС // Вестник ИГЭУ. – 2019. – Вып. 3. – С. 14–21.

14. Свидетельство РФ о государственной регистрации программы для ЭВМ №2015610800. Расчет удельной электропроводности и технологических вод ТЭС / Е.Н. Бушуев, Б.М. Ларин, А.Б. Ларин; заявл. 20.11.2014.; опубл. 20.02.2015.

### References

1. Mostofin, A.A. Vliyaniye temperatury na opredeleniye pH i CO<sub>2</sub> v pitatel'noy vode pryamotoknykh parogeneratorov [Influence of temperature on determination of pH and CO<sub>2</sub> in feed water of straight-flow steam generators]. *Sbornik statey «Vodopodgotovka, vodnyy rezhim i khimkontrol' na parosilovykh ustanovkakh»*. Vypusk 6 [Collection of articles «Water treatment, water regime and chemical control on steam power plants», issue 6]. Moscow: Energiya, 1978, pp. 195–199.

2. Voronov, V.N., Petrova, T.I. Sovershenstvovaniye vodno-khimicheskikh rezhimov i khimkontrolya na teplovykh elektrostantsiyakh [Improvement of water-chemical modes and chemical control at thermal power plants]. *Teploenergetika*, 2010, no. 7, pp. 2–6.

3. Galt, K.J. Etanolamine Experience at Koeberg Nuclear Power Station. South Africa. Int. Conf. Water Chemistry in Nuclear Reactor Systems. Chimie. 2002. Avignon, 2002.

4. Repin, D.A., Petrova, T.I. Vliyaniye OEDFK i Khelamina na rabotu kationitnykh fil'trov [Influence of OEDFC and Chelamine on the work of cationic filters]. *Tezisy dokladov XV Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii studentov i aspirantov* [Abstracts of the XV International scientific and technical conference of students and postgraduates]. Moscow, 2009, vol. 3, pp. 172–173.

5. Petrova, T.I., Repin, D.A. Faktory, vliyayushchie na rabotu oborotnykh sistem okhlazhdeniya teplovykh elektrostantsiy [Factors affecting the operation of circulating cooling systems of thermal power plants]. *Vestnik MEI*, 2009, no. 1, pp. 106–111.

6. Bondar', Yu.F. Optimizatsiya vodno-khimicheskogo rezhima oborotnykh sistem okhlazhdeniya s gradirnyami [Optimization of water-

chemical regime of circulating cooling systems with cooling towers]. *Energoberezhenie i vodopodgotovka*, 2008, no. 3, pp. 8–10.

7. Suslov, S.Yu., Kirilina, A.V., Sergeev, I.A., Sokolova, E.A., Suslov, I.S., Suslov, P.S. Nekotorye osobennosti i svoystva kompleksnykh reagentov na osnove aminov i vodno-khimicheskiy rezhim [Some features and properties of complex reagents based on amines and water-chemical regime]. *Energetik*, 2013, no. 2.

8. Popov, K.I., Kovaleva, N.E., Ruzakova, G.Ya., Kombarova, S.P., Larchenkov, V.E. Sovremennoye sostoyaniye razrabotok biorazlagaemykh ingibitorov soleotlozheniy dlya razlichnykh sistem vodopol'zovaniya [Current state of development of biodegradable salt deposition inhibitors for various water use systems]. *Teploenergetika*, 2016, no. 2, pp. 46–53.

9. Silhanek, J. Comparisons of the most important chemical databases-SciFinder and Reaxys database systems. *Chemicke Listy*, 2014, vol. 108, no. 1, pp. 83–90.

10. Larin, A.B., Trukhin, D.S., Sorokina, A.Ya., Vlasov, N.V. *Laboratornaya ustanovka obratnogo osmosa i khimicheskogo obessolivaniya* [Laboratory installation of reverse osmosis and chemical desalination]. Patent RF, no. 2658020, 2018.

11. Larin, A.B., Larin, B.M., Sorokina, A.Ya., Kiet, S.V. Izmereniye pH v usloviyakh sverkhchistoy srede kondensata i pitatel'noy vody energoblokov [Measurement of pH in the conditions of ultra-pure medium of condensate and feed water of power units]. *Teploenergetika*, 2018, no. 11, pp. 97–102.

12. Larin, B.M., Bushuev, E.N. *Osnovy matematicheskogo modelirovaniya khimiko-tekhnologicheskikh protsessov obrabotki teplonositelya na TES i AES* [Fundamentals of mathematical modeling of chemical and technological processes of heat carrier treatment at TPP and NPP]. Moscow: Izdatel'skiy dom MEI, 2009.

13. Kozlovskiy, V.V., Larin, A.B. Metodika issledovaniya sostoyaniya vodnogo rezhima sistemy oborotnogo okhlazhdeniya na TES [Methodology for studying the state of the water regime of the circulating cooling system at TPP]. *Vestnik IGEU*, 2019, issue 3, pp. 14–21.

14. Bushuev, E.N., Larin, B.M., Larin, A.B. *Raschet udel'noy elektroprovodnosti i tekhnologicheskikh vod TES* [Calculation of specific electrical conductivity and process water of TPP]. Svidetel'stvo RF o gosudarstvennoy registratsii programmy dlya EVM [Certificate of the Russian Federation on state registration of computer programs], no. 2015610800, 2015.