

УДК 621.187

Андрей Борисович Ларин

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина», доктор технических наук, профессор кафедры химии и химических технологий в энергетике, Россия, Иваново, телефон (4932) 26-99-32, e-mail: yaandy_81@mail.ru

Борис Михайлович Ларин

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина», доктор технических наук, профессор кафедры химии и химических технологий в энергетике, Россия, Иваново, телефон (4932) 26-99-32

Елена Геннадьевна Ухалова

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина», старший преподаватель кафедры химии и химических технологий в энергетике, Россия, Иваново, телефон (4932) 26-99-32, e-mail: lena.uxalova@mail.ru

Максим Павлович Савинов

АНО ДПО «Техническая академия Росатома», инженер по подготовке персонала атомных станций, Россия, Нововоронеж, телефон (473) 649-20-72, e-mail: max_savinov37@mail.ru

Ксения Владимировна Зотова

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина», ассистент кафедры химии и химических технологий в энергетике, Россия, Иваново, телефон (4932) 26-99-32, e-mail: mikhaylova.ksyu@bk.ru

Станислав Викторович Киет

ООО «НПП ТЕХНОПРИБОР», кандидат технических наук, заместитель генерального директора, Россия, Москва, e-mail: s.kiet@tehnopribor.ru

Расчетно-теоретическое обоснование определения концентрации углекислоты в паре энергетических котлов и парогенераторов

Авторское резюме

Состояние вопроса. Присутствие углекислоты в паре энергетических котлов ведет к повышению коррозионной активности конденсата и характеризуется увеличением удельной электропроводности Н-катионированной пробы, не редко сверх нормативных значений. Химический анализ проб конденсата пара на содержание углекислоты затруднен ввиду малых значений ее концентрации. Удаление углекислоты из пробы конденсата путем дегазации позволяет измерить концентрацию солевых примесей, что является важным показателем, нормируется практически для всех энергетических котлов и может быть представлено значением удельной электропроводности дегазированной пробы.

Материалы и методы. Математические модели для расчета удельной электропроводности дегазированной пробы и концентрации угольной кислоты составлены на основе уравнений из теории растворов электролитов. Используются ранее полученные выражения для расчета концентраций примесей на основе измерения удельной электропроводности прямой и Н-катионированной пробы и pH охлажденных проб.

Результаты. Представлен теоретический метод расчетного определения ряда основных (нормируемых и диагностических) показателей качества пара энергетических котлов, включая концентрацию углекислоты и значение удельной электропроводности дегазированной пробы. Для сравнения расчетных и измеренных концентраций углекислоты выполнены лабораторные исследования предельно разбавленных модельных растворов углекислоты. Показана возможность оценки достоверности расчетных значений концентраций углекислоты в пробе конденсата путем экспериментальных исследований потока углекислотного буферного раствора при использовании промышленного анализатора «Лидер-АПК» «НПП Техноприбор» (г. Москва). Приведен пример определения концентрации углекислоты в потоке буферного раствора по расчетной методике. Проведено сравнение расчетных данных с фактическим содержанием углекислоты в пробе.

Выводы. Представленный метод определения содержания углекислоты, включающий в себя методики расчета концентраций солевых компонентов: хлоридов и гидрокарбонатов натрия и удельной электропроводности дегазированной пробы, может использоваться для оперативных расчетов при измерении в охлажденных пробах удельной электропроводности (χ и χ_n) и pH с учетом методики расчета концентраций примесей, а также для создания на базе «Лидер-АПК» нового анализатора качества питательной воды, пара и конденсата энергетических котлов и парогенераторов.

Ключевые слова: паровые энергетические котлы, парогенераторы, удельная электропроводность, дегазация пробы, углекислотный буферный раствор

Andrey Borisovich Larin

Ivanovo State Power Engineering University, Doctor of Engineering Sciences (Post-doctoral degree), Professor of Chemistry and Chemical Technologies in Power Engineering Department, Russia, Ivanovo, telephone (4932) 26-99-32, e-mail: yaandy_81@mail.ru

Boris Mikhailovich Larin

Ivanovo State Power Engineering University, Doctor of Engineering Sciences (Post-doctoral degree), Professor of Chemistry and Chemical Technologies in Power Engineering Department, Russia, Ivanovo, telephone (4932) 26-99-32

Elena Gennadiyevna Ukhlova

Ivanovo State Power Engineering University, Senior lecturer of Chemistry and Chemical Technologies in Power Engineering Department, Russia, Ivanovo, telephone (4932) 26-99-32, e-mail: lena.uxlova@mail.ru

Maxim Pavlovich Savinov

ANO DPO "Technical Academy of Rosatom", Engineer for training personnel at nuclear power plants, Russia, Novovoronezh, telephone (473) 649-20-72, e-mail: max_savinov37@mail.ru

Kseniya Vladimirovna Zotova

Ivanovo State Power Engineering University, Teaching Assistant of Chemistry and Chemical Technologies in Power Engineering Department, Russia, Ivanovo, telephone (4932) 26-99-32, e-mail: mikhaylova.ksyu@bk.ru

Stanislav Viktorovich Kiet

LLC "NPP TECHNOPRIBOR", Candidate of Engineering Sciences, (PhD), Deputy General Director, Russia, Moscow, e-mail: s.kiet@tehnopribor.ru

Computational and theoretical justification to determine the concentration of carbon dioxide in the steam of power boilers and steam generators

Abstract

Background. The presence of carbon dioxide in the steam of power boilers increases the corrosive activity of condensate and is characterized by an increase of the specific electrical conductivity of the H⁺- cationic sample, often above the standard values. Chemical analysis of steam condensate samples for carbon dioxide content is difficult due to small values of its concentration. The removal of carbon dioxide from the condensate sample by degassing makes it possible to measure the concentration of salt impurities, which is an important indicator. It is standardized for almost all power boilers and can be represented by the value of the specific electrical conductivity of the degassed sample.

Materials and methods. Mathematical models to calculate the specific electrical conductivity of a degassed sample and the concentration of carbonic acid are based on equations of the theory of electrolyte solutions. Previously obtained expressions have been used to calculate the concentrations of impurities based on measurements of the specific electrical conductivity of direct and H⁺-cationic samples, and pH in cooled samples.

Results. This paper presents a theoretical method to calculate the determination of a number of basic (standardized and diagnostic) quality indicators of steam of power boilers, including the concentration of carbon dioxide and the value of the specific electrical conductivity of the degassed sample. To compare calculated and measured concentrations of carbon dioxide, laboratory studies of extremely dilute model solutions of carbon dioxide have been carried out. The authors have shown the possibility to assess the reliability of calculated values of carbon dioxide concentrations in a condensate sample by experimental studies of the flow of carbon dioxide buffer solution using the industrial analyzer "Lider-APK" of "NPP Technopribor" (Moscow). An example to determine the concentration of carbon dioxide in a flow of the buffer solution using a calculation method is given. A comparison of the calculated data and the actual carbon dioxide content in the sample has been carried out.

Conclusions. The presented method to determine the carbon dioxide content includes methods to calculate the concentrations of salt components: chlorides and sodium sodium hydrogen carbonate and the specific electrical conductivity of a degassed sample. The presented method can be used for operational calculations when measuring specific electrical conductivity (χ and χ_H) and pH in cooled samples, as well as for creation of a new analyzer of the quality of feed water, steam and condensate of power boilers and steam generators on the basis of "Lider-APK".

Key words: steam power boilers, steam generators, carbon dioxide concentration in steam, calculation method for sample degassing

DOI: 10.17588/2072-2672.2025.6.010-016

Введение. Коррозия подогревателей и испарительных поверхностей парогазовых установок (ПГУ) часто связана с содержанием в конденсате пара растворенной углекислоты в расчете на CO₂ [1, 2]. Углекислотная коррозия может быть в значительной степени устранена за

счет уменьшения количества свободной углекислоты в паре, отвода неконденсирующихся газов из парового пространства подогревателей и испарителей; обработки питательной воды аммиаком. Концентрации примесей пара, включая расчетное определение pH, концентрации

подщелачивающего агента, углекислоты и соле-содержания могут быть определены путем измерения удельной электропроводности (УЭП) прямой и Н-катионированной пробы (χ и $\chi_{\text{Н}}$) и pH охлажденных проточных проб по методике, изложенной в [3]. Еще одним способом использования измерений электропроводности и pH является расчетное определение концентраций углекислоты и удельной электропроводности дегазированной пробы конденсата пара ($\chi_{\text{Н,д}}$). Такая задача особенно актуальна для энергоблоков ПГУ малой и средней мощности (до 150 МВт) в связи с высоким содержанием углекислоты в их питательной воде и паре, увеличивающим сверх нормативного значения удельную электропроводность Н-катионированной пробы. Наблюдается ухудшение качества пара энерготехнологических котлов с давлением 4 МПа и менее, где концентрация углекислоты может достигать значений 2000 мкг/дм³ и более¹. В связи с этим важной задачей организации химического контроля на ТЭС на основе измерения электропроводности становится определение концентрации коррозионно-опасной углекислоты и истинного солесодержания пара по величине $\chi_{\text{Н,д}}$. Применявшаяся ранее диаграмма Мостофина, изображенная на рис. 1, позволяет определить концентрацию углекислоты и значение УЭП по измеренной концентрации аммиака либо концентрации углекислоты и аммиака по измеренным значениям УЭП (χ^{25}) и pH [4, 5].

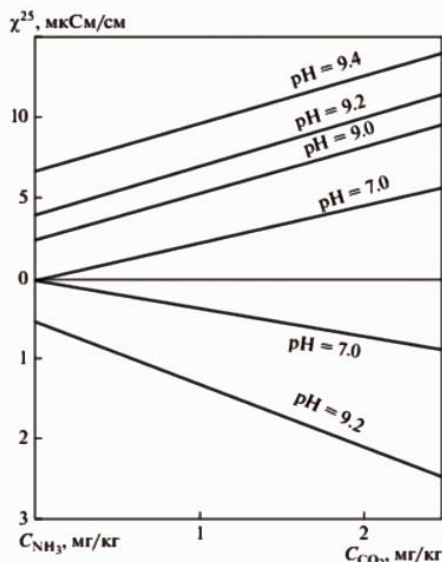


Рис. 1. Удельная электропроводность и значения pH водных растворов $\text{NH}_3 + \text{CO}_2$ при $T = 298 \text{ K}$

Однако значение УЭП в данном случае определяется только по содержанию аммиака и

углекислоты и не учитывает присутствия в пробе конденсата пара растворенных солей (рис. 1). Это дает значительную ошибку в определении концентрации CO_2 , особенно для котлов-утилизаторов и энергетических котлов среднего и низкого давлений, и не может применяться в системах химико-технологического мониторинга. Возможность расчетного определения ионных примесей водного теплоносителя по измерениям электропроводности и pH в охлажденных потоках проб дает основание для создания нового автоматического анализатора качества воды и пара.

Методы исследования. Целью настоящего исследования является разработка расчетного метода для оперативного химического контроля с использованием промышленного автоматического анализатора качества пара, конденсата и питательной воды паровых котлов, котлов-утилизаторов ПГУ и технологических котлов промышленных предприятий широкого диапазона рабочих параметров. При этом решаются следующие задачи.

1. Разработка методики расчета концентраций примесей конденсата пара и питательной воды, включая концентрацию углекислоты и УЭП дегазированной пробы, для паровых котлов и парогенераторов в широком диапазоне их теплотехнических параметров и для разного качества добавочной воды.

2. Проведение лабораторно-стендовых исследований достоверности расчетной методики. В этом случае дегазации подвергается Н-катионированная проба, поскольку в фильтрате после Н-колонки образуется слабокислая среда, что способствует переводу углекислоты из ионной формы в молекулярную (на 50–80 %), а также исключению влияния на электропроводность растворенных солей и растворенного аммиака. Дегазацию предполагается проводить барботажом (продуванием) азотом или вакуумированием (вскипанием) при доле остаточной свободной углекислоты $K = 0,01 \div 0,50$. При этом концентрация свободной углекислоты в дегазированной пробе рассчитывается по формуле

$$[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{Н,д}} = (0,01 \div 0,50) \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{Н}}, \quad (1)$$

где $[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{Н}}$ – концентрация свободной углекислоты в Н-катионированной пробе до дегазации.

3. Разработка алгоритма и программного продукта, реализующего расчетную методику определения качества пара и конденсата паровых котлов и котлов-утилизаторов ПГУ среднего, высокого и сверхвысокого давлений в пределах реальных границ измеряемых параметров.

Новая расчетная методика основана на разработанной математической модели ионных

¹ РД 24.032.01-91. «Методические указания. Нормы качества питательной воды и пара, организации ВХР и ХК паровых стационарных котлов-утилизаторов и энерготехнологических котлов. Допустимые значения параметров»; СТО 70238424.27.100.013-2009. Водоподготовительные установки и водно-химический режим ТЭС. Условие создания. Нормы и требования. Стандарт организации. – М.: НП «ИнВЭЛ», 2009.

равновесий, представленной в [3]. Расчет УЭП, pH и концентрации уголекислоты в дегазированной пробе выполняется после получения результатов расчета показателей качества пара и конденсата до дегазации по методике [6], где определяются следующие величины: эмпирический параметр n , равный отношению $\frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{H}}}{[\text{Cl}^-]_{\text{H}}}$;

концентрации в мкг/дм³: $[\text{Cl}^-]$; $[\text{Na}^+]$; $[\text{NH}_3]$; $\sum \text{CO}_2$; солесодержание в пересчете на концентрацию NaCl.

Порядок расчета. Расчет производится в несколько этапов.

1. *Расчет концентраций ионных примесей Н-катионированной пробы до дегазации (моль/дм³ или М):*

$$[\text{HCO}_3^-]_{\text{H}} = n \cdot [\text{Cl}^-], \quad (2)$$

где $[\text{Cl}^-]$, n – определяются по методике [6];

$$[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{H}} = \frac{\sum \text{CO}_2}{44} \cdot 10^{-6} - [\text{HCO}_3^-]_{\text{H}}, \quad (3)$$

где $\sum \text{CO}_2$ – суммарная концентрация форм уголекислоты, мкг/дм³;

$$[\text{H}^+]_{\text{H}} = \frac{4,5 \cdot 10^{-7} [\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{H}}}{[\text{HCO}_3^-]_{\text{H}}}, \text{ моль/дм}^3; \quad (4)$$

$$\text{pH}_{\text{расч}} = -\lg[\text{H}^+]_{\text{H}}; \quad (5)$$

2. *Расчет концентраций примесей после дегазации*

– сдвиг уголекислотного равновесия после дегазации:

$$X = B - \sqrt{B^2 - \left([\text{H}^+]_{\text{H}} [\text{HCO}_3^-]_{\text{H}} - 4,5 \cdot 10^{-7} [\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{H}} \cdot K \right)}, \quad (6)$$

где $B = 0,5([\text{HCO}_3^-]_{\text{H}} + [\text{H}^+]_{\text{H}} + 4,5 \cdot 10^{-7})$; X – сдвиг уголекислотного равновесия, моль/дм³, $0 < X < [\text{H}^+]_{\text{H}}$ согласно реакции



– концентрации ионов после дегазации:

$$[\text{H}^+]_{\text{д}} = [\text{H}^+]_{\text{H}} - X; \quad (7)$$

$$\text{pH}_{\text{д}} = -\lg[\text{H}^+]_{\text{д}}; \quad (8)$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{д}} = [\text{Cl}^-]_{\text{H}}; \quad (9)$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{д}} = (K \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{H}} + X); \quad (10)$$

$$[\text{HCO}_3^-]_{\text{д}} = ([\text{HCO}_3^-]_{\text{H}} - X); \quad (11)$$

– суммарная концентрация форм уголекислоты, мкг/дм³:

$$[\sum \text{CO}_2]_{\text{д}} = ([\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{д}} + [\text{HCO}_3^-]_{\text{д}}) \cdot 10^6 \cdot 44; \quad (12)$$

3. *Расчет удельной электропроводности дегазированной пробы (выполняется по программе [7]).*

4. *Вывод результатов расчета:*

$$\text{pH}_{\text{д}}, [\sum \text{CO}_2]_{\text{д}}, \chi_{\text{H,д}}.$$

Теоретические результаты исследований. Для обоснования правильности результатов расчета концентрации уголекислоты необходимо сравнить расчетные и измеренные значения для реального энергетического объекта.

Пример 1. Расчет концентрации уголекислоты и удельной электропроводности дегазированной пробы конденсата пара барабана высокого давления ПГУ-110 ($\chi_{\text{H,д}}$) на примере Прегольской ТЭС (энергоблок №2, данные по АХК за 2022 год).

Измеренные значения удельной электропроводности прямой χ и Н-катионированной χ_{H} проб и значения pH составили:

$$\chi = 3,4 \text{ мкСм/см}; \chi_{\text{H}} = 0,73; \text{pH} = 9,05.$$

Расчет по программе [6] дает следующие значения: $n = 1$; $[\text{Cl}^-] = 0,89 \text{ мкМ}$;

$$[\text{HCO}_3^-] = 4,27 \text{ мкМ}; \text{pH} = 9,02;$$

$$[\text{NH}_3] = 410 \text{ мкг/дм}^3; \sum \text{CO}_2 = 188 \text{ мкг/дм}^3.$$

Последовательность расчета следующая:

1. *Расчет концентраций примесей в фильтрате Н-колони (моль/дм³, или М):*

$$[\text{Cl}^-]_{\text{H}} = 0,89 \cdot 10^{-6}; [\text{HCO}_3^-]_{\text{H}} = 0,89 \cdot 10^{-6};$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{H}} = 3,38 \cdot 10^{-6} \text{ М};$$

$$[\text{H}^+]_{\text{H}} = 1,69 \cdot 10^{-6} \text{ М}; \text{pH}_{\text{H}} = 5,77.$$

2. *Расчет сдвига уголекислотного равновесия X по (6). Принимаем $K = 0,1$, тогда*

$$B = 1,515 \cdot 10^{-6} \text{ М}; X = 0,352 \cdot 10^{-6} \text{ М}.$$

3. *Расчет концентраций ионных примесей после дегазации пробы:*

$$[\text{H}^+]_{\text{д}} = [\text{H}^+]_{\text{H}} - X = 1,34 \cdot 10^{-6} \text{ М}; \text{pH}_{\text{д}} = 5,87;$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{д}} = 0,89 \cdot 10^{-6} \text{ М}; [\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{д}} = 0,69 \cdot 10^{-6} \text{ М};$$

$$[\text{HCO}_3^-]_{\text{д}} = 0,54 \cdot 10^{-6} \text{ М};$$

$$[\sum \text{CO}_2]_{\text{д}} = ([\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{д}} + [\text{HCO}_3^-]_{\text{д}}) \cdot 10^6 \cdot 44 = 54,0 \text{ мкг/л}.$$

4. Расчет удельной электропроводности дегазированной пробы:

$$\chi_{Н,д} = 3,498 \cdot 10^5 \cdot 1,34 \cdot 10^{-6} + 7,64 \cdot 10^4 \cdot 0,89 \cdot 10^{-6} + 4,5 \cdot 10^4 \cdot 0,54 \cdot 10^{-6} = 0,53 \text{ мкСм/см.}$$

Пример 2. То же условие, что и в примере 1, но при $K = 0,01$.

Тогда в размерности величин по примеру 1 получим:

$$X = 0,709 \cdot 10^{-6} \text{ М;}$$

$$[H^+]_д = 9,81 \cdot 10^{-7} \text{ М;}$$

$$pH_д = 6,01;$$

$$[Cl^-]_д = 0,89 \cdot 10^{-6} \text{ М;}$$

$$[H_2CO_3]_д = 0,743 \cdot 10^{-6} \text{ М;}$$

$$[HCO_3^-]_д = 0,181 \cdot 10^{-6} \text{ М;}$$

$$\chi_{Н,д} = 3,498 \cdot 10^5 \cdot 9,81 \cdot 10^{-7} + 7,64 \cdot 10^4 \cdot 0,89 \cdot 10^{-6} + 4,5 \cdot 10^4 \cdot 0,181 \cdot 10^{-6} = 0,42 \text{ мкСм/см.}$$

Сравнение результатов расчета по примерам 1 и 2 показывает, что при повышении эффекта дегазации, выражаемого уменьшением K от 0,1 (пример 1) до 0,01 (пример 2), расчетное значение удельной электропроводности дегазированной пробы уменьшается от 0,53 до 0,42 мкСм/см. При норме показателя «удельная электропроводность Н-катионированной пробы» $\chi_{Н,д} = 0,5 \text{ мкСм/см}$

нормативное значение дегазированной пробы достигается лишь при значении $K = 0,01$.

Таким образом могут быть рассчитаны концентрации ионных примесей и уголекислоты в конденсированной пробе пара энергетического котла по измерениям χ , χ_n и pH, реализуемым автоматическим анализатором «Лидер-АПК» НПП «Техноприбор» (г. Москва). Методика расчета положена в основу программы для ЭВМ [7] и может использоваться для решения широкого круга задач по оценке качества пара, а также для разработки промышленного анализатора непрерывного действия. В этом случае требуется проведение стендовых исследований по оценке достоверности расчетной методики.

Опытные результаты исследований.

Ввиду сложности аналитического измерения концентрации уголекислоты в предельно разбавленных растворах, достоверность определения ее концентрации в пробе конденсата пара может быть достигнута экспериментально-расчетным методом на базе анализатора «Лидер-АПК» при известной концентрации уголекислоты в пробе. Для этого была использована лабораторная установка (рис. 2) и уголекислотный буферный раствор, содержащий в равных концентрациях гидрокарбонат натрия, хлорид натрия и угольную кислоту. Такой раствор принят для калибровки анализатора «Лидер-АПК» по измерению pH [8]. В данном случае решается задача сравнения расчетного значения концентрации уголекислоты, полученного по представленной выше методике, с фактическим значением согласно условию приготовления раствора.

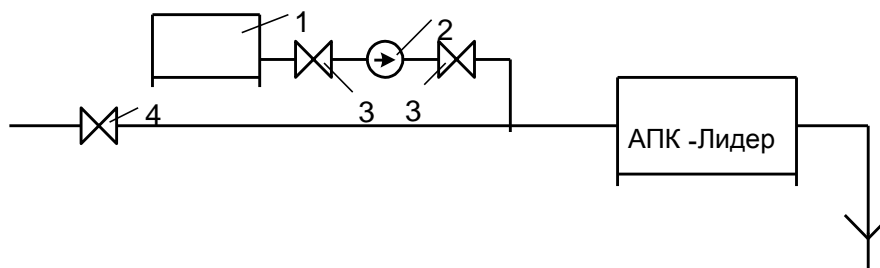


Рис. 2. Схема установки для калибровки «Лидер-АПК» по pH: 1 – бак с калибровочным раствором ($V = 2 \text{ л}$); 2 – микронасос-дозатор ($Q = 1\text{--}2 \text{ л/ч}$); 3 – краны на линии подачи калибровочного раствора; 4 – кран на линии потока пробы

Согласно нормам² и правилам эксплуатации приборов автоматического химического контроля качества водного теплоносителя на ТЭС, калибровка производится в потоке пробы воды при следующих показателях:

- расход пробы $30 \pm 5 \text{ л/ч}$;
- температура пробы $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$;
- расход калибровочного раствора $1 \pm 0,1 \text{ л/ч}$;
- удельная электропроводность пробы

$$\chi^{25} \leq 0,5 \text{ мкСм/см.}$$

Рабочий диапазон анализатора «Лидер-АПК» по pH – в пределах от 6,0 до 10,0 ед. pH, по удельной электропроводности – от 0,06 до 10,0 мкСм/см. Удельная электропроводность потока буферного раствора (рис. 2, линия крана 4) должна иметь значение не более 0,3 мкСм/см. Раствор готовится непосредственно перед операцией калибровки по приведенной ниже методике.

В [8] описан способ калибровки анализатора «Лидер-АПК» по pH с применением уголекислотного буферного раствора, содержащего

² СТО 70238424.27.100.013-2009. Водоподготовительные установки и водно-химический режим ТЭС. Условие создания. Нормы и требования. Стандарт организации. – М.: НП «ИнВЭЛ», 2009.

NaHCO_3 , H_2CO_3 и NaCl при соотношении концентраций 1:1:1. В этом случае в диапазоне концентраций $3 \cdot 10^{-6} \div 3 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, соответствующим значениям удельной электропроводности потока контролируемой пробы $1 \div 10$ мкСм/см, значение pH изменяется от 6,38 до 6,31, т.е. является малоизменяемым и пригодным для калибровки анализатора (или другого pH-метра, работающего на сверхчистых водных средах типа конденсата и питательной воды). Измеряя УЭП калибровочного углекислотного буферного раствора и зная его pH и концентрацию углекислоты, по уравнениям, приведенным ниже, определяется расчетная концентрация угольной кислоты по измеренному значению УЭП, после чего полученное значение сравнивается с заведомо известным значением концентрации углекислоты.

Порядок операций включает следующие шаги:

1) бачок заполняется калибровочным раствором;

2) поток пробы воды подается на датчики χ и χ_{H} с пропуском через H-колонку на анализаторе «Лидер-АПК» и проверяются характеристики пробы воды на соответствие требованиям;

3) включается насос-дозатор и устанавливается расход калибровочного раствора в соответствии с требованиями.

Измеренное значение удельной электропроводности (χ , мкСм/см) прямой пробы углекислотного буферного раствора, приведенное к 25 °С, используется для расчета концентрации свободной, или равновесной, концентрации углекислоты $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ в мкМ (10^{-6} моль/дм³):

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = 4,523 \cdot \chi - 1,244, \quad (13)$$

или в расчете на концентрацию CO_2 (мкг/дм³):

$$[\text{CO}_2] = 199 \cdot \chi - 54,7, \text{ мкг/дм}^3. \quad (14)$$

Суммарная концентрация (ΣCO_2) свободной и связанной углекислоты в пробе буферного раствора, мкМ (10^{-6} моль/дм³), рассчитывается по уравнению

$$\Sigma \text{CO}_2 = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] = 9,05 \cdot \chi - 1,59, \quad (15)$$

или в расчете на концентрацию CO_2 (мкг/дм³):

$$\Sigma \text{CO}_2 = 398 \cdot \chi - 70. \quad (16)$$

Представленные выражения получены в результате решения уравнения электропроводности:

$$1000 \cdot \chi = 349,8 \cdot 10^{-\text{pH}} + 50,1 \cdot [\text{Na}^+] + 76,4 \cdot [\text{Cl}^-] + 44,5 \cdot [\text{HCO}_3^-], \quad (17)$$

где $[\text{Cl}^-]$ – концентрация хлоридов, мкМ:

$$[\text{Cl}^-] = 4,523 \cdot \chi - 1,783 \cdot 10^{-\text{pH}}. \quad (18)$$

Тогда

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = 4,523 \cdot \chi - 2,783 \cdot 10^{-\text{pH}}, \text{ мкМ}. \quad (19)$$

При теоретическом значении pH буферного раствора 6,35 получим:

$$[\text{Cl}^-] = 4,523 \cdot \chi - 0,797 \text{ мкМ} (10^{-6} \text{ моль/дм}^3) \quad (20)$$

при условии измерения удельной электропроводности χ в мкСм/см в буферном растворе, где:

$$[\text{Na}^+] = 2 \cdot [\text{Cl}^-]; [\text{HCO}_3^-] = [\text{Cl}^-] + [\text{H}^+]; \quad (21)$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{Cl}^-] - [\text{H}^+]; \quad (22)$$

pH = 6,35.

Пример 3. Углекислотный буферный раствор приготовлен по приведенной выше методике и содержит

$$[\text{NaHCO}_3] = [\text{NaCl}] = [\text{H}_2\text{CO}_3] = 3,33 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3.$$

Измеренные анализатором «Лидер-АПК» значения удельной электропроводности и pH, приведенные к 25 °С, составили: $\chi = 0,92$ мкСм/см; $\chi_{\text{H}} = 1,73$ мкСм/см; pH = 6,38.

Расчет по представленным выше выражениям дает следующие результаты:

$$[\text{Cl}^-] = 4,523 \cdot 0,92 - 0,797 \text{ мкМ}$$

(или $10^{-6} \cdot 3,36$ моль/дм³);

$$\Sigma \text{CO}_2 = 9,05 \cdot 0,92 - 1,59 = 6,73 \text{ мкМ}$$

(или $\Sigma \text{CO}_2 = 398 \cdot 0,92 - 70 = 296,2$ мкг/дм³).

В результате расчета по изложенному выше алгоритму получаем: $[\text{Cl}^-] = 3,42$ мкМ;

$[\text{HCO}_3^-] = 3,56$ мкМ; $\Sigma \text{CO}_2 = 6,86$ мкМ или 301,7 мкг/дм³; pH = 6,31.

Имея в виду, что алгоритм на базе анализатора «Лидер-АПК» предусматривает итерационный характер вычислений с остановкой расчета при разности значений pH $\Delta \text{pH} = |\text{pH}_{\text{расч}} - \text{pH}_{\text{изм}}| < 0,1$, можно отметить, что полученный результат расчета ΣCO_2 по алгоритму на базе анализатора «Лидер-АПК» отличается от фактического значения ΣCO_2 буферного раствора менее чем на 10 % и может считаться приемлемым для оперативного химического контроля качества пара энергетических котлов.

Опытным путем показано, что изменение концентрации буферного раствора не влияет существенно на результат определения концентрации CO_2 . Расхождение между фактическими и расчетными значениями концентрации углекислоты составляет ошибку методики и определяется отклонениями в дозировке рабочего рас-

твора, в ошибках измерений, а также определяется итерационной методикой расчета. Предложенный расчетный метод может использоваться для калибровки нового анализатора по величине концентрации углекислоты.

Выводы. Таким образом, предложенный метод расчетного определения ряда нормируемых и диагностических показателей качества пара энергетических котлов, включая концентрацию углекислоты и удельную электропроводность дегазированной пробы, помог решить следующие задачи:

1. Разработана методика расчета концентраций солевых компонентов: хлоридов и гидрокарбонатов натрия, концентрации углекислоты и удельной электропроводности дегазированной пробы на базе измерений удельной электропроводности (χ и χ_H) и pH конденсированных и проточных проб пара.

2. Проведены лабораторно-стендовые исследования достоверности расчетной методики с использованием углекислотного буферного раствора, разработанного применительно к условиям конденсата пара энергетических установок, показавшие адекватность расчетных концентраций углекислоты их фактическим значениям в пределах 10 %-го отклонения.

3. Подготовлена программа [7] и предложена разработка нового анализатора качества питательной воды и пара с использованием расчетного метода на базе предыдущей разработки анализатора «Лидер-АПК».

Список литературы

1. Воронов В.Н., Петрова Т.И. Водно-химические режимы ТЭС и АЭС. – М.: Изд. дом МЭИ, 2009. – 240 с.
2. Богачев А.Ф., Радин Ю.А., Герасименко О.Б. Особенности эксплуатации и повреждаемость котлов-утилизаторов бинарных парогазовых установок. – М.: Энергоатомиздат, 2008. – 232 с.
3. Ларин Б.М., Ларин А.Б., Савинов М.П. Расчетное определение качества пара энергетических котлов по измерению удельной электрической проводимости и pH // Теплоэнергетика. – 2021. – № 5. – С. 63–71.
4. Мостофин А.А. Расчет значений pH и удельной электропроводности водных растворов NH_3 и CO_2 // Водоподготовка, водный режим и химконтроль на паросиловых установках. Вып. 2. – М.; Л.: Энергия, 1966. – С. 178–187.
5. Мостофин А.А. Влияние температуры на определения pH и CO_2 в питательной воде прямоточных парогенераторов // Водоподготовка, водный режим и химконтроль на паросиловых установках. Вып. 6. – М.: Энергия, 1978. – С. 195–199.
6. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2021663182 Российская Федерация. Программа для определения показателей качества пара энергетических котлов и парогенераторов по измерению удельной электропроводности и pH конденсированной пробы / Б.М. Ларин,

А.Б. Ларин, Е.Н. Бушуев, М.П. Савинов; опубл. 12.08.2021, Бюл. № 8.

7. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2022680268 Российская Федерация. Программа расчета удельной электропроводности дегазированной пробы конденсата водяного пара / А.Б. Ларин, Е.Н. Бушуев, С.В. Кийет, М.П. Савинов; опубл. 28.10.2022, Бюл. № 11.

8. Пат. РФ на изобретение № 2659333. Способ калибровки pH-метров / Б.М. Ларин, А.Б. Ларин, В.Г. Кийет, С.В. Кийет, заявка от 14.07.2017; опубл. 29.06.2018, Бюл. №19.

References

1. Voronov, V.N., Petrova, T.I. *Vodno-khimicheskie rezhimy TES i AES* [Water-chemical modes of thermal power plants and nuclear power plants]. Moscow: Izdatel'skiy dom MEI, 2009. 240 p.
2. Bogachev, A.F., Radin, Yu.A., Gerasimenko, O.B. *Osobennosti ekspluatatsii i povrezhdaemost' kotlov–utilizatorov binarnykh parogazovykh ustanovok* [Features of operation and damage to recovery boilers of binary combined-cycle gas installations]. Moscow: Energoatomizdat, 2008. 232 p.
3. Larin, B.M., Larin, A.B., Savinov, M.P. *Teploenergetika*, 2021, no. 5, pp. 63–71.
4. Mostofin, A.A. Raschet znacheniy pH i udel'noy elektroprovodnosti vodnykh rastvorov NH_3 i CO_2 [Calculation of pH values and specific electrical conductivity of aqueous solutions NH_3 and CO_2]. *Vodopodgotovka, vodnyy rezhim i khimkontrol' na parosilovykh ustanovkakh*. Vyp. 2 [Water treatment, water regime and chemical control at steam power plants. Issue 2]. Moscow; Leningrad: Energiya, 1966, pp. 178–187.
5. Mostofin, A.A. Vliyaniye temperatury na opredeleniya pH i CO_2 v pitatel'noy vode pryamotchnykh parogeneratorov [Influence of temperature on the determination of pH and CO_2 in feed water of direct-flow steam generators]. *Vodopodgotovka, vodnyy rezhim i khimkontrol' na parosilovykh ustanovkakh*. Vyp. 6 [Water treatment, water regime and chemical control at steam power plants. Issue 6]. Moscow: Energiya, 1978, pp. 195–199.
6. Larin, B.M., Larin, A.B., Bushuyev, E.N., Savinov, M.P. *Programma dlya opredeleniya pokazateley kachestva para energeticheskikh kotlov i parogeneratorov po izmereniyu udel'noy elektroprovodnosti i pH kondensirovannoy proby* [A program for determining steam quality indicators of power boilers and steam generators by measuring the electrical conductivity and pH of a condensed sample]. *Svidetel'stvo o gosudarstvennoy registratsii programmy dlya EVM v RF* [Certificate of state registration of computer program in Russian Federation]. No. 2021663182, 2021.
7. Larin, A.B., Bushuyev, E.N., Kiyet, S.V., Savinov, M.P. *Programma rascheta udel'noy elektroprovodnosti degazirovannoy proby kondensata vodyanogo para* [Program for calculating the electrical conductivity of a degassed sample of water vapor condensate]. *Svidetel'stvo o gosudarstvennoy registratsii programmy dlya EVM v RF* [Certificate of state registration of computer program in Russian Federation]. No. 2022680268, 2022.
8. Larin, B.M., Larin, A.B., Kiyet, V.G., Kiyet, S.V. *Sposob kalibrovki pH-metrov* [pH meter calibration method]. Patent RF, no. 2659333, 2018.