УДК 621.187.11

Определение концентрации фосфатов в котловой воде путем измерения электропроводности

Ларин Б.М., доктор техн. наук, Бушуев Е.Н., канд. техн. наук, Тихомирова Ю.Ю., Киет С.В., инженеры

Ивановский государственный энергетический университет[1]

Показано, что невозможно однозначно оценить концентрацию фосфатов по измерению электропроводности котловой воды барабанного котла высокого давления ($p_б$ = 13,8 МПа). Дано описание математической модели ионных равновесий в котловой воде, позволяющей определить концентрации фосфатов и других ионных примесей по измерениям штатных приборов: кондуктометров и pH-метров — в охлажденных пробах питательной и котловой воды.

Снижение допустимых избытков фосфатов, принятое в 15-м издании РД [1], требует их надежного контроля, желательно автоматизированного. Система химико-технологического мониторинга (СХТМ), действующая на многих ТЭС, способна своевременно предоставлять информацию оперативному персоналу о водно-химическом режиме, выполняя контрольные и диагностические функции. В настоящее время отсутствует автоматизированное измерение концентрации фосфатов. Кроме того, не измеряется и концентрация натрия в котловых водах, знание которой расширяет диагностические возможности СХТМ.

Измерение удельной электропроводности (далее электропроводности) проб котловой воды для определения избытка фосфатов давно привлекает внимание специалистов [2—4]. Однозначная линейная зависимость электропроводности от концентрации фосфатов, получаемая для водного раствора фосфата натрия небольших концентраций в лабораторных условиях, отличается от аналогичных зависимостей, полученных для котловых вод в чистых отсеках (ЧО) барабанов котлов разных ТЭЦ (рис. 1). Видно, что даже в небольшом диапазоне концентраций фосфатов 0,5…2,0 мг/л, характерных для чистых отсеков, зависимость $[PO_4^{3-}] = f(\chi)$ однозначно описать невозможно. В частности, это объясняется тем, что при малых значениях избытков фосфатов существенный вклад в электропроводность котловых вод вносят хлориды и карбонаты натрия, а в котловой воде чистого отсека — аммиак. Из-за этого измерение электропроводности не может дать надежную информацию для организации автоматизированного дозирования фосфатов. Традиционно дозирование фосфатов производится пропорционально расходу пара или питательной воды. Корректировка дозировки фосфатов по электропроводности затрудняет автоматическое ведение режима фосфатирования. На рис. 2 показана запись автоматических регистраторов электропроводности теплоносителя в течение суток на промышленном котле при организации движения среды в барабане справа налево. Приведенные данные показывают сложность задачи контроля концентрации фосфатов по измерению электропроводности котловой воды. Более того, по результатам измерения только электропроводности охлажденных проб котловой воды не возможно однозначно определить концентрацию фосфатов.

Данная работа направлена на косвенное определение концентрации фосфатов и ионных примесей котловой воды при использовании штатных приборов автоматизированного химического контроля (кондуктометров и pH-метров) путем разработки математической модели ионных равновесий котловой воды, принципиальная схема реализации которой показана на рис. 3. Разработка этой модели основана на данных автомати-

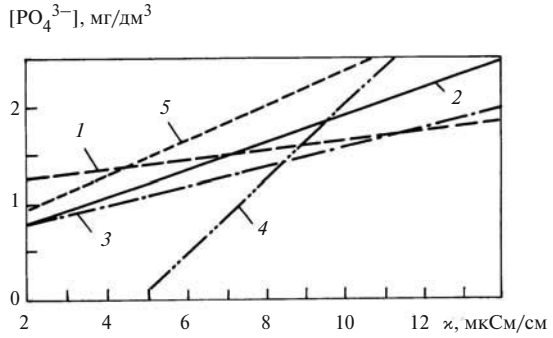

Рис. 1. Зависимость концентрации фосфатов от электропроводности котловой воды чистого отсека различных ТЭС (опытные данные).
1 — ТЭЦ-26 ОАО «Мосэнерго» (1998 г., данные ВТИ); *2* — ТЭЦ-26 ОАО «Мосэнерго» (2005 г., данные авторов); *3* — Саранская ТЭЦ-2 (данные авторов); *4* — Петрозаводская ТЭЦ (2005 г., данные МЭИ); *5* — Ивановская ТЭЦ-3 (2005 г., данные авторов)

[1] 153003, Иваново, Рабфаковская ул., д. 34. ИГЭУ.

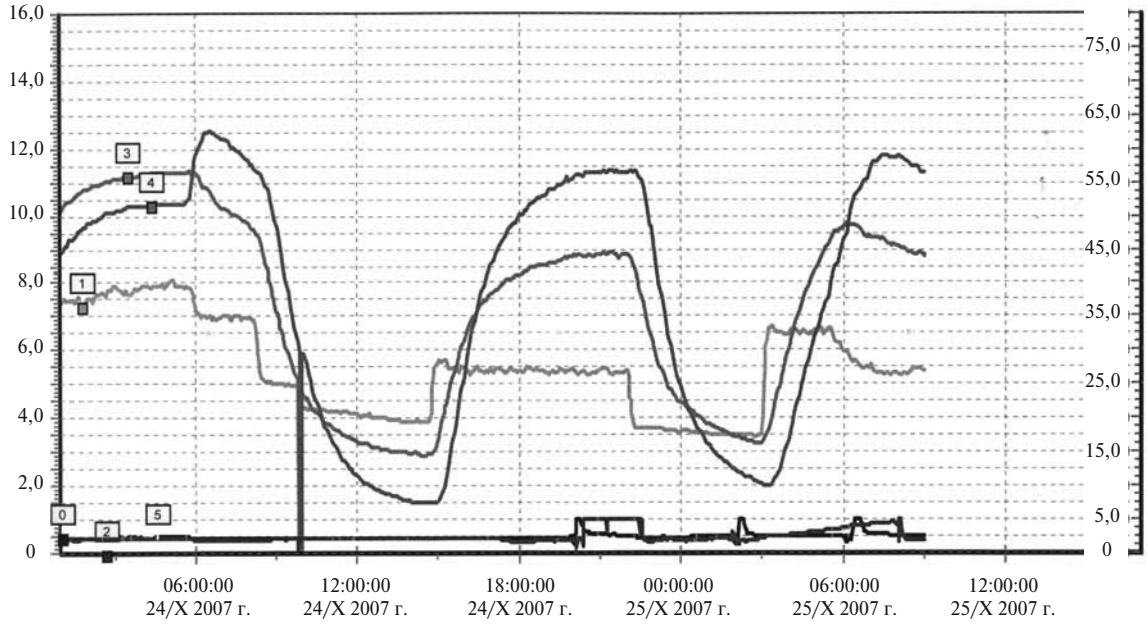

Рис. 2. Изменение удельной электропроводности $\varkappa_{\text{Н}}^{25}$ (при 25 °С) питательной воды, котловой воды и пара барабанного котла ($p_{\text{б}}$ = 13,8 МПа) в период испытаний (данные автоматической записи).

Значение удельной электропроводности, мкСм/см: *0* — питательной воды перед котлом; *1* — в правом чистом отсеке № 1; *2* — в правом чистом отсеке № 2; *3* — в левом чистом отсеке; *4* — в левом солевом отсеке; *5* — перегретого пара за котлом (значение удельной электропроводности точек *0*, *1*, *3*, *5* следует читать по левой оси, точек *2*, *4* — по правой)

ческого измерения электропроводности и pH питательной, котловой воды солевого отсека (СО) и котловой воды чистого отсека.

В составе исходной математической модели (для пробы, охлажденной до 25 °С) ионных равновесий с участием примесей котловой воды рассматриваются следующие уравнения:

• электрической диссоциации слабых электролитов, характеризующиеся соответствующими константами равновесия:

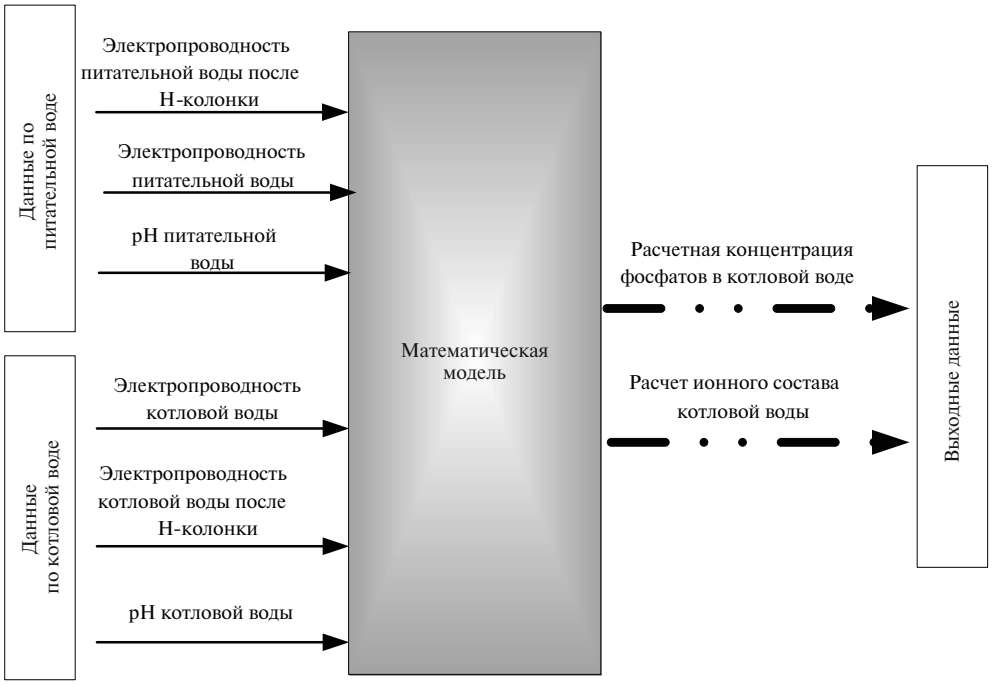

Рис. 3. Принципиальная схема реализации математической модели ионных равновесий котловой воды

$$H_2O \Leftrightarrow H^+ + OH^-;\ K_w = a_{H^+}a_{OH^-} = 1 \cdot 10^{-14}; \quad (1)$$

$$CO_2 + H_2O \Leftrightarrow H^+ + HCO_3^-;$$

$$K_{I}^{H_2CO_3} = \frac{a_{H^+}a_{HCO_3^-}}{C_{H_2CO_3}} = 4{,}5 \cdot 10^{-7}; \quad (2)$$

$$HCO_3^- \Leftrightarrow H^+ + CO_3;$$

$$K_{II}^{H_2CO_3} = \frac{a_{H^+}a_{CO_3^{2-}}}{a_{HCO_3^-}} = 4{,}8 \cdot 10^{-11}; \quad (3)$$

$$NH_4OH \Leftrightarrow NH_4^+ + OH^-;$$

$$K^{NH_4OH} = \frac{a_{NH_4^+}a_{OH^-}}{C_{NH_4OH}} = 1{,}76 \cdot 10^{-5}; \quad (4)$$

$$H_2SiO_3 \Leftrightarrow H^+ + HSiO_3^-;$$

$$K_{I}^{H_2SiO_3} = \frac{a_{H^+}a_{HSiO_3^-}}{C_{H_2SiO_3}} = 2{,}2 \cdot 10^{-10}; \quad (5)$$

$$HSiO_3^- \Leftrightarrow H^+ + SiO_3^{2-};$$

$$K_{II}^{H_2SiO_3} = \frac{a_{H^+}a_{SiO_3^{2-}}}{a_{HSiO_3^-}} = 1{,}6 \cdot 10^{-12}; \quad (6)$$

• гидролиза соли фосфорной кислоты в котловой воде:

$$PO_4^{3-} + H_2O \Leftrightarrow OH^- + HPO_4^{2-};$$

$$\frac{K_w}{K_{III}^{H_3PO_4}} = \frac{a_{OH^-}a_{HPO_4^{2-}}}{a_{PO_4^{3-}}}; \quad (7)$$

$$HPO_4^{2-} + H_2O \Leftrightarrow OH^- + H_2PO_4^-;$$

$$\frac{K_w}{K_{II}^{H_3PO_4}} = \frac{a_{OH^-}a_{H_2PO_4^-}}{a_{HPO_4^{2-}}}; \quad (8)$$

$$H_2PO_4^- + H_2O \Leftrightarrow OH^- + H_3PO_4;$$

$$\frac{K_w}{K_{II}^{H_3PO_4}} = \frac{a_{OH^-}a_{HPO_4^{2-}}}{a_{H_3PO_4}}; \quad (9)$$

• электронейтральности:

$$[Na^+] + [NH^+_4] + [H^+] = [OH^-] + [Cl^-] + [HCO^-_3] + 2[CO_3^{2-}] + [HSiO_3^-] + 2[SiO_3^{2-}] + [H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] + 3[PO_4^{3-}]; \quad (10)$$

• электропроводности:

$$1000\chi = \lambda_{H^+}[H^+] + \lambda_{Na^+}[Na^+] + \lambda_{OH^-}[OH^-] + \lambda_{NH_4^+}[NH_4^+] + \lambda_{Cl^-}[Cl^-] + 2\lambda_{CO_3^{2-}}[CO_3^{2-}] + \lambda_{HCO_3^-}[HCO_3^-] + \lambda_{H_2PO_4^-}[H_2PO_4^-] + 2\lambda_{HPO_4^{2-}}[HPO_4^{2-}] + 3\lambda_{PO_4^{3-}}[PO_4^{3-}] + \lambda_{HSiO_3^-}[HSiO_3^-] + 2\lambda_{SiO_3^{2-}}[SiO_3^{2-}]. \quad (11)$$

При использовании метода Н-катионирования пробы воды система дополняется уравнениями Н-катионированной пробы при следующих допущениях:

равновесие диссоциации бикарбонатов по уравнению (3) в Н-катионированной пробе сильно смещено влево, поэтому можно пренебречь существованием в такой пробе ионов CO_3^{2-} и расчетом их концентрации;

при ионном обмене на Н-катионите практически все катионы Na^+ заменяются на катионы H^+; все формы солей фосфатов натрия переходят в фосфорную кислоту, диссоциированную по первой ступени;

• диссоциации слабых электролитов в Н-фильтрате:

$$H_2O \Leftrightarrow H^+ + OH^-;\ K_w = a^H_{H^+}a^H_{OH^-} = 1 \cdot 10^{-14}; \quad (12)$$

$$H_2CO_3 \Leftrightarrow H^+ + HCO_3^-;$$

$$K_{I}^{H_2CO_3} = \frac{a^H_{H^+}a^H_{HCO_3^-}}{C^H_{H_2CO_3}} = 4{,}5 \cdot 10^{-7}; \quad (13)$$

$$H_3PO_4 \Leftrightarrow H^+ + H_2PO_4^-;$$

$$K_{I}^{H_3PO_4} = \frac{a^H_{H^+}a^H_{H_2PO_4^-}}{C^H_{H_3PO_4}} = 7{,}5 \cdot 10^{-3}; \quad (14)$$

• электронейтральности для Н-фильтрата:

$$[H^+]_H = [Cl^-]_H + [H_2PO^-_4]_H + [HCO^-_3]_H; \quad (15)$$

• электропроводности для Н-фильтрата:

$$1000\varkappa_H = \lambda_{H^+}[H^+] + \lambda_{Cl^-}[Cl^-] + \lambda_{H_2PO_4^-}[H_2PO_4^-] + \lambda_{HCO_3^-}[HCO_3^-]. \quad (16)$$

Концентрация ионов водорода в анализируемой воде связана с показателем pH:

$$\text{pH} = -\lg a_{H^+}. \qquad (17)$$

В уравнения (1)—(17) входят следующие величины: pH — значение водородного показателя в анализируемой воде; $\varkappa$, $\varkappa_H$ — электропроводности анализируемой воды и ее Н-фильтрата, мкСм/см; $[H^+]$, $[NH_4^+]$, $[HCO_3^-]$, $[CO_3^{2-}]$, $[OH^-]$, $[PO_4^{3-}]$, $[HPO_4^{2-}]$, $[H_2PO_4^-]$, $[HSiO_3^-]$, $[SiO_3^{2-}]$ — концентрация ионов в анализируемой воде, моль/дм^3; $[Na^+]$ — суммарная концентрация катионов натрия, кальция, магния в анализируемой воде в пересчете на ионы натрия, моль/дм^3; a_{H^+}, a_{OH^-}, $a_{HCO_3^-}$, … — активности соответствующих ионов, моль/дм^3; $[Cl^-]$ — суммарная концентрация анионов сильных кислот в пересчете на хлорид-ионы, моль/дм^3; $[H^+]_H$, $[HCO_3^-]_H$, $[Cl^-]_H$, $[H_2PO_4^-]_H$ — концентрации соответствующих ионов в Н-фильтрате, моль/дм^3; K_w, $K_I^{H_2CO_3}$, $K_{II}^{H_2CO_3}$, K^{NH_4OH}, $K_I^{H_3PO_4}$, $K_{II}^{H_3PO_4}$, $K_{III}^{H_3PO_4}$, $K_I^{H_2SiO_3}$, $K_{II}^{H_2SiO_3}$ — термодинамические константы ионных равновесий воды, углекислоты по первой и второй ступеням, аммиака, фосфорной кислоты по первой, второй и третьей ступеням соответственно, кремниевой кислоты по первой и второй ступеням; λ_{H^+}, λ_{Na^+}, λ_{OH^-}, … — эквивалентные электропроводности соответствующих ионов, См · см^2/г-экв.

Для решения представленной системы уравнений вводятся следующие допущения, обоснованные лабораторными опытами на модельных растворах и опытами на котловых водах.

1. Жесткость котловой воды при наличии избытка фосфатов принимается равной нулю.

2. Концентрация анионов сильных кислот указывается в пересчете на хлорид-ионы. Концентрация этих ионов в Н-катионированной пробе равна их концентрации в пробе, направляемой на Н-катионирование.

3. Степень диссоциации углекислоты и степень гидролиза фосфатов по первой ступени в охлажденной пробе котловой воды принимаются равными 100 %.

4. С учетом значений констант диссоциации фосфорной и угольной кислот по первой ступени, равных соответственно $7{,}5 \cdot 10^{-3}$ и $4{,}5 \cdot 10^{-7}$, степень диссоциации этих кислот в условиях Н-катионированной пробы принимается равной 100 % для фосфорной кислоты и 0 % для угольной кислоты.

5. Котловые воды котлов высокого давления ($p_б$ = = 13,8 МПа) являются сильно разбавленными растворами ($\varkappa_{ЧО}$ < 20 мкСм/см, $\varkappa_{CO}$ < 100 мкСм/см). При этом следует пренебречь существованием в этих растворах ионных пар типа $[Na_2HPO_4^0]$, $[Na_3PO_4^0]$, $[NaOH^0]$, $[Na_2CO_3^0]$, т.е. концентрации таких ионных пар следует принять равными нулю. Активности ионов в уравнениях можно заменить их концентрациями.

6. Предполагается, что ионные формы диссоциации кремниевой кислоты и ее соединений отсутствуют.

Решение системы уравнений, лежащих в основе математической модели, производится последовательным расчетом ионных равновесий сначала для питательной воды, затем для котловой воды солевого отсека и далее — котловой воды чистого отсека. Для обеспечения однозначности решения введены следующие внутренние параметры настройки, определяемые в лабораторных и промышленных опытах:

$K_к$ — коэффициент концентрирования анионов сильных кислот питательной воды в солевом отсеке, первоначальное значение которого принимается равным 10:

$$K_к = \frac{[Cl^-]_{к.в}}{[Cl^-]_{п.в}}, \qquad (18)$$

где индексы «к.в» и «п.в» относятся к котловой и питательной воде;

$K_{к.к}$ — коэффициент концентрирования растворимых примесей в солевом отсеке по отношению к чистому отсеку котла:

$$K_{к.к} = \frac{\varkappa_H^{CO}}{\varkappa_H^{ЧО}}; \qquad (19)$$

n — отношение концентрации бикарбонатов и суммарной концентрации анионов сильных кислот, выраженной в пересчете на хлорид-ионы в Н-катионированной пробе питательной воды. Первоначальное значение принимается равным единице.

При этом система уравнений математической модели ионных равновесий становится разрешимой и, например, для котловой воды солевого отсека принимает следующий вид:

$$[Na^+] = [OH^-] + 2[HPO_4^{2-}] + [Cl^-] + \left(2 + \frac{10^{-\text{pH}}}{K_{II}^{H_2CO_3}}\right)[CO_3^{2-}]; \qquad (20)$$

$$[OH^-] = b_2[HPO_4^{2-}] + \frac{10^{-\text{pH}}}{K_{II}^{H_2CO_3}}[CO_3^{2-}],$$

где b_2 — коэффициент, характеризующий присутствие во вводимом в барабан котла рабочем растворе кислых фосфатов Na_2HPO_4 или избытка щелочи NaOH. Первоначальное значение равно единице;

$$1000\varkappa = \lambda_{Na^+}[Na^+] + \lambda_{OH^-}[OH^-] +$$

$$+ \lambda_{HPO_4^{2-}} 2[HPO_4^{2-}] + \lambda_{Cl^-}[Cl^-] +$$

$$+ \left(2\lambda_{CO_3^{2-}} + \lambda_{HCO_3^-}\frac{10^{-pH}}{K_{II}^{H_2CO_3}}\right)[CO_3^{2-}];$$

$$1000\varkappa_H = (\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-})[Cl^-] +$$

$$+ \left(\lambda_{H^+} + \lambda_{H_2PO_4^-}\right)[H_2PO_4^{2-}];$$

$$\left(1 + \frac{10^{-pH}}{K_{II}^{H_2CO_3}}\right)[CO_3^{2-}] = [Cl^-]\frac{[HCO_3^-]_{п.в}}{2[Cl^-]_{п.в}},$$

где $[HCO_3^-]_{п.в}$, $[Cl^-]_{п.в}$ — концентрации бикарбонатов и хлоридов в питательной воде, определяемые по измерениям $\varkappa_{п.в}$, $\varkappa_{H,\,п.в}$ и $pH_{п.в}$ [5, 6].

Решение такой системы уравнений производится методом итерационных приближений с учетом (изменением) коэффициентов концентрирования примесей по критерию электронейтральности ионов, выраженному уравнением (20). Схема расчетного алгоритма представлена на рис. 4.

Проверка разработанного алгоритма расчета ионных равновесий в котловой воде проводилась для барабанного котла ТГМЕ-296ХЛ Печорской ГРЭС (энергоблок № 5), котла ТГМЕ-96Б ТЭЦ-26 ОАО «Мосэнерго» (энергоблок с турбиной ПТ-80-130) и барабанного котла ТП-87 Ивановской ТЭЦ-3 с поперечными связями. Цель испытаний — получение опытных и расчетных значений концентрации фосфатов в котловой воде в режиме штатной работы энергоблока (Печорская ГРЭС) и в режиме переменных дозировок фосфатов в котловую воду и аммиака в питательную воду (Ивановская ТЭЦ-3, ТЭЦ-26). Результаты испытаний для ТЭЦ-26 ОАО «Мосэнерго» приведены в табл. 1, 2 и на рис. 5.

Электропроводность котловой воды солевого отсека измерялась примерно через каждые 2 ч и сначала уменьшалась в течение эксперимента (одни сутки) от 62 до 6,3 мкСм/см, а затем увеличивалась до 50 мкСм/см (см. табл. 1).

Наряду с концентрацией фосфатов (концентрация ионов $[HPO_4^{2-}]$ в пересчете на $[PO_4^{3-}]$) рассчитаны

Таблица 1. Результаты измерений pH, электропроводности, концентрации фосфатов в котловой воде солевого отсека котла ТГМЕ-96Б за период 14—15/XI 2005 г.

Результаты измерений приборами автоматического химического контроля			Результаты определения $[PO_4^{3-}]$ с помощью химического анализа, мг/дм^3
$\varkappa$, мкСм/см	$\varkappa_H$, мкСм/см	pH	
62,28	38,63	10,41	7,32
35,80	23,63	9,98	4,74
16,73	12,70	9,47	3,09
10,87	7,27	8,34	1,0
6,30	5,0	8,24	0,55
32,9	21,01	9,71	3,26
50,76	30,84	9,26	6,58

Таблица 2. Результаты расчета концентраций (мг/дм^3) примесей для котловой воды солевого отсека по данным измерений

$[OH^-]$	$[CO_3^{2-}]$	$[Na^+]$	$[Cl^-]$	$[PO_4^{3-}]$
2,04	2,52	9,32	0,45	8,18
1,25	0,79	5,42	0,52	4,28
0,63	0,07	2,42	0,12	2,78
0,43	0,01	1,53	0,17	1,29
0,24	0,005	0,92	0,05	1,09
1,22	0,58	4,77	0,70	3,11
1,80	1,05	7,83	0,45	6,27

суммарная концентрация анионов сильных кислот в пересчете на хлорид-ионы, карбонаты, гидраты, натрий (см. табл. 2). Результаты расчетов показывают, что значения концентрации фосфатов, полученные по измерениям электропроводности и pH, соответствуют значениям концентраций фосфатов, определенным в лаборатории химическим анализом, как для стационарного режима работы, так и для режимов переменных дозировок реагентов. Наибольшие отклонения результатов расчетных определений получены при малых концентрациях фосфатов в условиях включения насоса-дозатора фосфатов для увеличения избытка фосфатов в котловой воде.

Выполнена статистическая обработка массивов результатов измерений и результатов расчетов с определением, в конечном итоге, относительной погрешности

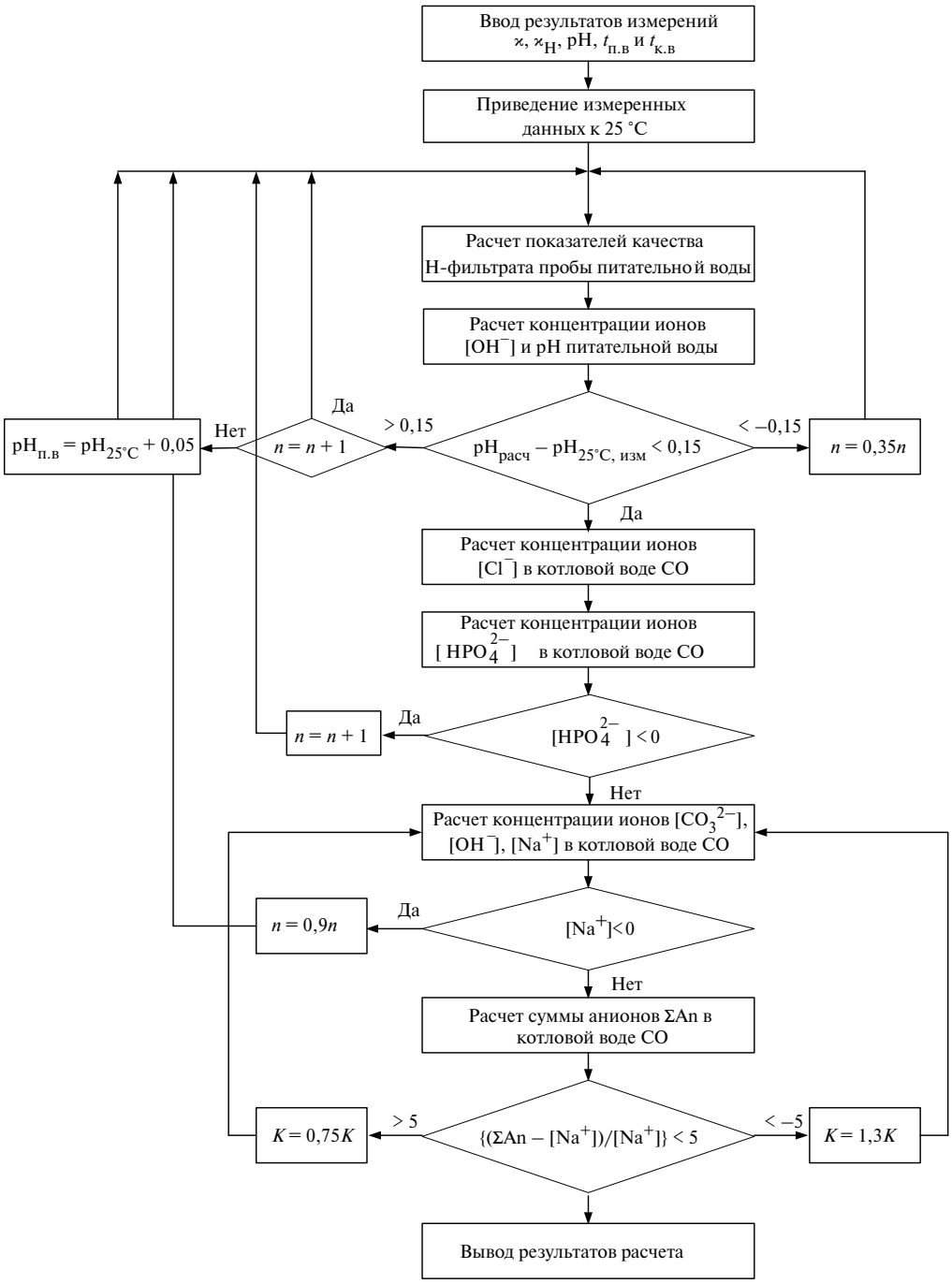

Рис. 4. Блок-схема алгоритма расчета показателей качества котловой воды солевого отсека барабанного котла

расчета концентрации фосфатов. Доверительный интервал существования относительной погрешности расчета концентрации фосфатов для уровня доверительной вероятности 0,95 составляет 8,91…13,34 % для солевого и 11,58…16,34 % для чистого отсека.

Полученные в ходе промышленных испытаний данные позволили дать оценку состояния водно-химического режима котла с использованием диаграммы состояния (рис. 6). На диаграмме показана зона (заштрихована) для нормируемых параметров качества котловой воды (pH и избытка фосфатов), в которую в основном укладываются данные измерений для ЧО барабанов котлов Печорской ГРЭС и Ивановской ТЭЦ-3. Некоторые значения, полученные в ходе испытаний на ТЭЦ-26, выходят за установленные границы. Это свидетельствует о нарушении соотношения щелочность — фосфаты в котловой воде. Однако с помощью такой диаграммы нельзя получить представление о

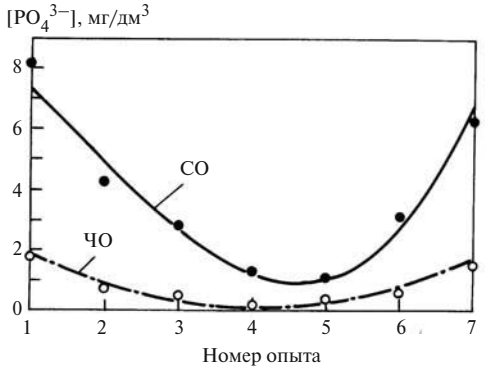

Рис. 5. Динамика изменения концентрации фосфатов (расчетные значения) в котловых водах солевого и чистого отсеков барабанного котла № 5 ТЭЦ-26 ОАО «Мосэнерго» в период испытаний

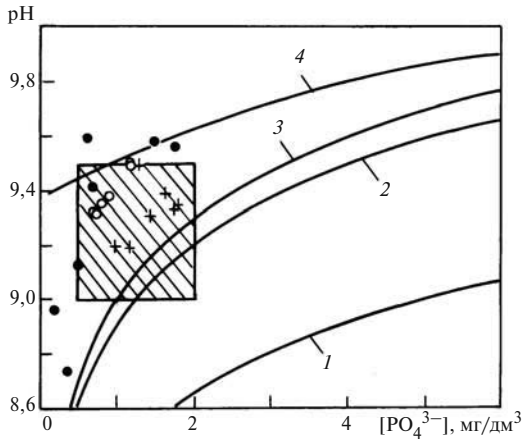

Рис. 6. Диаграмма состояния водных режимов с указанием зоны действующих норм РД (для pH и избытка фосфатов). *1* — зависимость pH котловой воды от содержания фосфатов при мольном соотношении $[Na^+]/[PO_4^{3-}] = 2{,}8$; *2* — то же при $[Na^+]/[PO_4^{3-}] = 2{,}2$; *3* — то же при $[Na^+]/[PO_4^{3-}] = 3{,}0$; *4* — то же при избытке NaOH 1 мг/дм^3; ● — ТЭЦ-26 ОАО «Мосэнерго»; + — Печорская ГРЭС; ○ — Ивановская ТЭЦ-3

нарушении требований к качеству котловой воды по ее солесодержанию. Для контроля за развитием таких нарушений водно-химического режима целесообразно использовать представленный здесь метод косвенного определения концентрации фосфатов и ионных примесей в котловой воде.

Выводы

1. Целесообразно проводить непрерывный химический контроль концентрации фосфатов и ионных примесей котловой воды на базе измерений электропроводности и pH для повышения эффективности управления водно-химическим режимом барабанных котлов ($p_б > 10$ МПа).

2. Разработана математическая модель ионных равновесий в охлажденной пробе котловой воды. Предложен алгоритм расчета концентрации фосфатов и ионных примесей котловой воды по измерениям электропроводности $\varkappa$, $\varkappa_H$ и pH как питательной, так и котловой воды. Алгоритм проверен при анализе качества котловых вод нескольких электростанций.

3. Разработанный метод рекомендуется использовать в системах автоматизированного химического контроля для непрерывного мониторинга фосфатного водно-химического режима энергетических котлов.

Список литературы

1. **РД 34.20.501-45.** Правила технической эксплуатации электрических станций и тепловых сетей. 15-е изд. М.: СПО ОРГРЭС, 1995.

2. **Стырикович М.А., Мартынова О.И., Миропольский З.Л.** Процессы генерации пара на электростанциях. М.: Энергия, 1969.

3. **Emory H. Hill**, **Pobert D.** Bartholomew Rigorous calculation of sodium-to-phosphate mole ratios for phosphate treatment programs // Power Plant Chemistry. 2006. № 8 (9). P. 526—536.

4. **Исследование** влияния концентрации фосфатов в котловой воде на электропроводность и pH / Т.И. Петрова, В.И. Кашинский, А.Е. Верховский и др. // Теплоэнергетика. 2007. № 7. С. 6—9.

5. **Патент РФ № 2168172.** Способ контроля качества конденсата и питательной воды // Н.А. Еремина, С.В. Киет, А.Н. Коротков и др. / / Изобретения. 2002. № 13.

6. **Косвенный** метод определения концентрации потенциально-кислых веществ в питательной воде прямоточных котлов / Б.М. Ларин, Е.Н. Бушуев, А.Б. Ларин и др. // Теплоэнергетика. 2008. № 4. С. 48—51.