

УДК 621.187.11

## РАСЧЕТНАЯ МЕТОДИКА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕЛИЧИНЫ pH ПО ИЗМЕРЕНИЮ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ИСХОДНОЙ И Н-КАТИОНИРОВАННОЙ ПРОБ

ЛАРИН Б.М., д-р техн. наук, ПИРОГОВ А.И., д-р хим. наук, КОЗЮЛИНА Е.В., канд. техн. наук

Представлена методика автоматического определения величины pH по результатам измерений удельной электропроводности исходной и Н-катионированной проб. Показано преимущество данного метода перед автоматическим измерением величины pH традиционными pH-метрами.

*Ключевые слова:* контроля качества теплоносителя, измерение электропроводности, водно-химический режим.

## CALCULATED METHOD FOR PH MAGNITUDE AUTOMATIC DETERMINING ACCORDING TO THE CONDUCTANCE MEASUREMENTS OF ORIGINAL AND H-CYCLED TEST SAMPLES

E.V. KOZYULINA, Ph.D., B.M. LARIN, Ph.D., A.I. PIROGOV, Ph.D.

The work represents the pH magnitude automatic determining according to the measuring results of specific conductance of original and hydrogen cycled test samples. The authors have shown the advantage of such method compared to the pH magnitude automatic measurement with traditional pH instruments.

*Key words:* checking quality heat of the carrier, conductance measurements, water-chemical mode.

Надежное и точное автоматическое определение величины pH в особо чистых средах, таких как конденсат и питательная вода, является трудной задачей [1–3]. Основная сложность измерения величины pH в особо чистых средах связана с калибровкой pH-метров. Согласно нормам качества питательной воды, пара и конденсата [4] нормируются значения показаний приборов, приведенные к 25 °С. Однако, наряду с температурной компенсацией электродной системы pH-метра, необходимо вносить температурную поправку на характер среды, выражаемую усредненным уравнением:

$$pH_{25} = pH_t + 0,03(t - 25), \quad (1)$$

где  $pH_t$  – значение показателя pH при температуре пробы;  $t$  – температура пробы.

Настройка показаний pH-метра, согласно методическим указаниям [5], должна проводиться по буферным растворам. В условиях сверхчистой воды энергоблоков СКД и вторых контуров энергоблоков АЭС такая настройка не обеспечивает надежных показаний pH-метров, что вынуждает искать другие решения. Это связано с тем, что, во-первых, при калибровке прибора по буферным растворам имеет место контакт пробы с воздухом, что недопустимо, ввиду растворения углекислоты; во-вторых, буферные растворы готовятся, согласно [5], из значительных масс точно измеренных химических веществ, что требует значительных затрат времени и специальных устройств; в-третьих, дозировки буферных растворов изменяют свойства рабочей среды вследствие сильного увеличения минерализации пробы соединениями (химическими веществами) из буферного раствора.

Для контроля качества теплоносителя энергоблоков широко поддержана идея определения величины pH с применением результатов измерения удельной электропроводности исходной и Н-катионированной пробы. В публикациях зарубежных авторов [1, 2] можно встретить такое определение: «Если удельная электропроводность Н-катионированной пробы менее 0,2 мкСм/см, то дополнительное измерение удельной электропроводности Н-катионированной пробы может использоваться для определения pH».

Существует методика определения величины pH с использованием различных графиков [2]. Но использование графиков требует интерполяции, что снижает точность определения величины pH и не всегда отвечает качеству контролируемой среды. В связи с этим встает важная задача разработки расчетной методики или прибора для определения величины pH по результатам измерения удельной электропроводности исходной и Н-катионированной пробы.

Одним из таких решений является анализатор для расчетного определения pH вод типа конденсата на электростанциях по дифференциальному измерению электропроводности до и после Н-катионитного фильтра «FAM Deltacon pH» фирмы «SWAN» (Швейцария) (табл. 1) [6]. В данном случае малонадежное для сверхчистых вод измерение pH заменяется косвенным определением pH по измерению электропроводности пробы и ее Н-фильтра.

Таблица 1. Результаты определения величины pH с помощью прибора «FAM Deltacon pH»

$\chi$ , мкСм/см	$\chi_H$ , мкСм/см	pH <sub>ИЗМ</sub>	pH <sub>РАСЧ</sub>
12,90	18,30	9,50	9,47
0,64	1,83	7,50	7,60
0,60	1,83	7,20	7,40

При этом предъявляются повышенные требования к точности измерения электропроводности и к составу примесей рабочей среды. Как записано в техническом описании прибора, проба должна содержать в качестве примеси в основном NaCl, а при значении pH <8 концентрация примеси (NaCl) в пробе должна быть значительно меньше концентрации подщелачивающего агента (NH<sub>3</sub>). В реальных условиях работы энергоблоков на ГРЭС и особенно на ТЭЦ качество конденсата и питательной воды может меняться в широких пределах, включая общую минерализацию, концентрацию аммиака и углекислоты. При этом концентрация бикарбонатов (NaHCO<sub>3</sub>), определяемая общей щелочностью, не меньше, а иногда и много больше концентрации хлоридов (NaCl). Расчет pH по измерению удельной электропроводности исходной и Н-катионированной пробы в этом случае может давать большую ошибку.

ку. Анализ полученных результатов (табл. 1) показал, что уже в третьем случае наблюдается отклонение величины на 0,2 единицы рН.

Существует методика расчетного определения примесей вод типа конденсата по измерению электропроводности и рН пробы и ее Н-фильтрата [7, 8]. Используя эту методику были рассчитаны значения рН среды для различных значений  $\chi$ ,  $\chi_H$  и щелочности воды. Анализ полученных зависимостей (см. рисунок) показал, что в диапазоне реальных значений электропроводности конденсата и питательной воды барабанных котлов с давлением 13,8 МПа (ТЭЦ) на значение рН среды большое влияние оказывает, наряду с дозировками аммиака, концентрация бикарбонатов, определяющая общее содержание форм диссоциации углекислоты в воде. Так, концентрация бикарбонатов изменялась (росла) в первом и третьем случаях в пределах 0,5-4,0 мкг-экв/дм<sup>3</sup>, во втором случае – 0,5-10 мкг-экв/дм<sup>3</sup>, а в четвертом случае – 0,5-50 мкг-экв/дм<sup>3</sup>. Используя для расчета рН только удельные электропроводности исходной и Н-катионированной пробы без учета концентрации бикарбонатов (или щелочности воды), можно получить сильно отличающиеся результаты, особенно для случая 4.

В Ивановском государственном энергетическом университете разработана расчетная методика определения величины рН по результатам измерений удельных электропроводностей исходной и Н-катионированной проб.

В основе расчетной методики лежат следующие уравнения:

- уравнения, описывающие диссоциацию слабых электролитов в анализируемой воде:

$$[H^+] [OH^-] = K_w; \quad (2)$$

$$[H^+] [HCO_3^-] = K_I [H_2CO_3]; \quad (3)$$

$$[H^+] [CO_3^{2-}] = K_{II} [HCO_3^-]; \quad (4)$$

$$[NH_4^+] [OH^-] = K_{NH_4OH} [NH_4OH]; \quad (5)$$

- уравнение электронейтральности для анализируемой воды

$$[H^+] + [Na^+]_{\text{усл}} + [NH_4^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [Cl^-]_{\text{усл}}; \quad (6)$$

- уравнение электропроводности для анализируемой воды

$$1000\chi = \lambda_{H^+} [H^+] + \lambda_{Na^+} [Na^+]_{\text{усл}} + \lambda_{NH_4^+} [NH_4^+] + \lambda_{OH^-} [OH^-] + \lambda_{HCO_3^-} [HCO_3^-] + 2\lambda_{CO_3^{2-}} [CO_3^{2-}] + \lambda_{Cl^-} [Cl^-]_{\text{усл}}; \quad (7)$$

- концентрация ионов водорода в анализируемой воде связана с показателем рН:

$$pH = -\lg[H^+]; \quad (8)$$

- уравнения, описывающие диссоциацию слабых электролитов в Н-фильтрате:

$$[H^+]_H [OH^-]_H = K_w; \quad (9)$$

$$[H^+]_H [HCO_3^-]_H = K_I [H_2CO_3]_H; \quad (10)$$

$$[H^+]_H [CO_3^{2-}]_H = K_{II} [HCO_3^-]_H; \quad (11)$$

- уравнение электронейтральности для Н-фильтрата

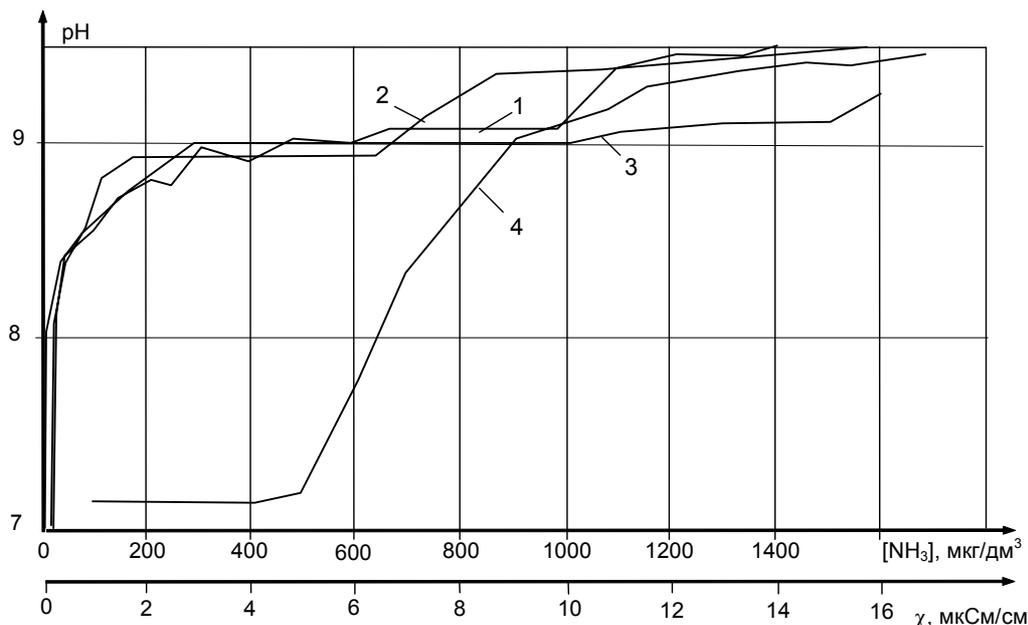
$$[H^+]_H + [Na^+]_H = [HCO_3^-]_H + [CO_3^{2-}]_H + [Cl^-]_{\text{усл}}; \quad (12)$$

- уравнение электропроводности для Н-фильтрата

$$1000\chi_H = \lambda_{H^+} [H^+]_H + \lambda_{Na^+} [Na^+]_H + \lambda_{HCO_3^-} [HCO_3^-]_H + \lambda_{CO_3^{2-}} [CO_3^{2-}]_H + \lambda_{Cl^-} [Cl^-]_{\text{усл}}; \quad (13)$$

- балансовое уравнение форм состояния углекислоты

$$[H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = [H_2CO_3]_H + [HCO_3^-]_H + [CO_3^{2-}]_H. \quad (14)$$



Расчетные значения показателя рН вод типа конденсата в зависимости от концентрации аммиака и удельной электропроводности пробы при значениях удельной электропроводности Н-катионированной пробы (и общей щелочности): 1 – 0,5 мкСм/см ( $\Sigma_0 = 0,5-4,0$  мкг-экв/дм<sup>3</sup>); 2 – 0,6 ( $\Sigma_0 = 0,5-10,0$  мкг-экв/дм<sup>3</sup>); 3 – 0,9 ( $\Sigma_0 = 0,5-4,0$  мкг-экв/дм<sup>3</sup>); 4 – 1,0 ( $\Sigma_0 = 0,5-50,0$  мкг-экв/дм<sup>3</sup>)

Решение системы уравнений (2)–(14) проводится в рамках некоторых допущений, характерных для питательной воды энергетического котла.

Разработанная методика дала положительные результаты при опытно-промышленной эксплуатации на Ивановской ТЭЦ-3, Костромской ГРЭС и Конаковской ГРЭС. Анализ полученных результатов измерений и расчетов (табл. 2–4) показывает, что расчетная методика адекватно реагирует на изменение концентраций примесей теплоносителя. Разница между измеренной величиной рН и расчетной величиной находится в пределах допустимой погрешности измерения (в пределах 2%). В то время как погрешность в определении величины рН с помощью прибора «FAM Deltoscon рН» превышает 2 %. Следует также отметить, что при эксплуатации прибора предъявляются повышенные требования к составу примесей рабочей среды. Реализовать эти требования достаточно сложно, в связи с этим эксплуатация прибора вызывает определенные сложности.

Таблица 2. Результаты определения величины рН по измерению удельной электропроводности исходной и Н-катионированной пробы на Ивановской ТЭЦ – 3

t, °C	$\chi_{\text{с}}$ , мкСм/см	$\chi_{\text{Н}}$ , мкСм/см	pH <sub>изм</sub>	pH <sub>расч</sub>
28	5,50	0,600	9,05	9,08
31	4,85	0,816	8,95	8,84
27	6,44	0,857	9,09	9,16
30	4,72	0,835	8,94	8,85
30	5,49	0,700	9,00	8,98
27	5,00	0,580	9,03	9,07
30	4,98	0,869	8,93	8,88
28	5,58	0,609	9,05	9,08
32	5,09	0,871	8,91	8,82
30	6,44	0,857	9,09	9,05
30	7,66	0,770	9,17	9,26
31	5,93	0,891	8,95	8,95
30	5,62	0,705	9,00	9,00
34	5,93	0,763	8,89	8,86
30	6,82	0,702	9,07	9,11
33	7,10	0,714	9,00	9,01

Таблица 3. Результаты определения величины рН по измерению удельной электропроводности исходной и Н-катионированной пробы на Костромской ГРЭС

t, °C	$\chi_{\text{с}}$ , мкСм/см	$\chi_{\text{Н}}$ , мкСм/см	pH <sub>изм</sub>	pH <sub>расч</sub>
22	0,433	0,186	7,30	7,22
22	0,435	0,186	7,38	7,25
22	0,448	0,183	7,37	7,44
22	0,449	0,180	7,49	7,49
22	0,451	0,179	7,84	7,52
22	0,452	0,176	7,74	7,56
22	0,453	0,175	7,51	7,58

Ларин Борис Михайлович,  
 ГОУВПО «Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина»,  
 доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой химии и химических технологий в энергетике,  
 телефон (4932) 26-99-32,  
 e-mail: admin@xhte.ispu.ru

Таблица 4. Результаты определения величины рН по измерению удельной электропроводности исходной и Н-катионированной пробы на Конаковской ГРЭС (блок №1)

$\chi_{\text{с}}$ , мкСм/см	$\chi_{\text{Н}}$ , мкСм/см	pH <sub>изм</sub>	pH <sub>расч</sub>
0,164	0,187	6,83	6,58
0,163	0,188	6,84	6,57
0,159	0,189	6,84	6,59
0,157	0,182	6,84	6,59
0,155	0,182	6,84	6,60
0,154	0,180	6,84	6,60
0,150	0,179	6,84	6,62
0,148	0,178	6,84	6,62

### Заключение

В целом промышленная проверка расчетной методики определения величины рН по результатам измерений удельной электропроводности исходной и Н-катионированной пробы дала положительные результаты при испытании в промышленных условиях на энергоблоках с прямоточными и барабанными котлами. Испытания показали, что расчетная методика адекватно отражает состояние водно-химического режима и с достаточной точностью позволяет рассчитывать величину рН в широких диапазонах характеристик ВХР.

Данная методика расширяет возможности и усиливает оперативный химический контроль питательной воды и турбинного конденсата за счет применения минимального количества надежных измерений для определения величины рН. Таким образом, внедрение расчетной методики обеспечит повышение надежности и информативности химического контроля водно-химического режима и может быть рекомендовано для использования в промышленных условиях ТЭС в составе АСУ ТП энергоблока.

### Список литературы

1. VGB-Richtlinie für Kesselspeisewasser, Kesselwasser und Dampf von Dampferzeugern über 68 bar zulässigen Betriebsdruck. – VGB Kraftwerkstechnik GmbH, 1988.
2. Paranjape S.M. Method to check secondary system pH, specific and cation conductivities vor PWR nuclear power plants. – Ultrapure water, 1988, 5 (12).
3. Патент РФ 2244294. Способ калибровки рН-метров / Бушуев Е.Н., Козюлина Е.В., Ларин Б.М. и др. // Изобретения. – 2005.
4. РД 34.20.501-95. Правила технической эксплуатации электрических станций и сетей (15 издание). – М., 1996.
5. РД 34.37.308-90. Методические указания по определению рН питательной воды прямоточных котлов СКД в пределах от 8,0 до 10,0 лабораторными рН-метрами. – М., 1991. – С. 13.
6. Анализатор примесей «FAM Deltoscon рН». Технические данные №23.14. Представительство: Техноприбор.
7. Ларин Б.М., Бушуев Е.Н., Козюлина Е.В. Повышение информативности мониторинга водного режима конденсатно-питательного тракта энергоблока // Теплоэнергетика. – 2003. – №7. – С. 2–7.
8. Промышленные испытания методики расчета примесей конденсата и питательной воды барабанного котла СВД / Б.М. Ларин, Е.Н. Бушуев, М.Ю. Опарин и др. // Вестник ИГЭУ. – 2002. – Вып.1. – С. 47–51.

Пирогов Александр Иванович,  
ГОУВПО «Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина»,  
доктор химических наук, профессор кафедры химии и химических технологий в энергетике,  
телефон (4932) 26-99-32,  
e-mail: admin@xxte.ispu.ru

Козюлина Екатерина Владимировна,  
ГОУВПО «Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина»,  
кандидат технических наук, доцент кафедры химии и химических технологий в энергетике,  
телефон (4932) 26-99-32,  
e-mail: kev@tef.ispu.ru