

УДК 621.187.11

Разработка математической модели электропроводности технологических вод ТЭС

Бушуев Е.Н., канд. техн. наук

Представлены математическая модель электропроводности водных растворов электролитов, применяемых на ТЭС, и разработанные на ее основе алгоритм и программный продукт, позволяющие с высокой точностью рассчитывать удельную электропроводность технологических вод ТЭС.

Ключевые слова: водоподготовка, электропроводность водных растворов, математическое моделирование.

The development of mathematic model of electrical conduction of technological waters on TPS

The mathematical model of electrical conduction of water solutions such as the condensate and feed-water are given. Algorithm of mathematical model is used for calculation the values of conductivity technological waters with high accuracy.

Keywords: water preparation, electrical conduction of water solutions, mathematical modeling.

Технологические воды и водные растворы, используемые на ТЭС с энергоблоками с давлением рабочей среды более 10,0 МПа, можно классифицировать по видам растворенных электролитов (примесей) и их концентрациям, выражаемым суммарно величиной ионной силы раствора (I , моль/л). Перечень основных водных потоков приведен в табл. 1.

Основные водные потоки можно разделить по показателю «ионная сила раствора» на три группы:

- 1) $I < 10^{-4}$ моль/л;
- 2) $I = 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л;
- 3) $I > 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

К первой группе относятся охлажденные пробы водного теплоносителя основного пароводяного тракта энергоблока, включая котловую воду. Эти воды относятся к предельно разбавленным водным растворам. Они содержат малое количество минеральных примесей и соизмеримое с ними количество органических примесей, в том числе потенциально кислых веществ (ПКВ), образующих слабые органические кислоты при термолитизе в котловой воде и паре. Для блоков с барабанными котлами при высоких содержаниях в теплоносителе аммиака и гидразинаммиачном водно-химическом режиме (ВХР) присутствие ПКВ не сказывается существенно на показателях ВХР, в то время как для блоков с прямоточными котлами и при окислительном ВХР влияние ПКВ на ВХР и, прежде всего, коррозию поверхностей нагрева в зоне конденсации пара (ПВД, ПСГ) может быть существенным. По составу минеральных примесей воды первой группы весьма разнообразны и, имея малую буферность среды, могут значительно изменять величину

pH при небольших изменениях концентраций отдельных примесей. В этом отношении исключение составляет питательная вода барабанных котлов, где содержание аммиака существенно превышает концентрации всех других примесей и обеспечивает поддержание pH в пределах $9,1 \pm 0,1$. Наибольшей сложностью состава характеризуется котловая вода барабанных котлов, ввиду дополнительного дозирования туда растворов фосфата натрия. В расчетах термодинамических и ионных равновесий этих вод активность может быть заменена концентрацией.

Ко второй группе относятся природные (осветленные) и близкие к ним по качеству воды, используемые для приготовления добавочной воды паровых и водогрейных котлов, тепловых сетей, для охлаждения и конденсации пара в конденсаторах паровых турбин. Примеси этих вод соответствуют примесям природных вод. Эти воды представляют собой сильноразбавленные растворы смеси электролитов. В расчетах термодинамических и ионных равновесий в таких водах следует учитывать образование ионных пар, ионную силу и коэффициент активности ионов.

К третьей группе относятся водные растворы реагентов, используемых для поддержания норм ВХР (растворы аммиака и фосфата натрия), и растворы реагентов, используемых для регенерации ионитных фильтров ВПУ (растворы NaCl, H₂SO₄, NaOH). Это разбавленные водные растворы (обычно, монорастворы отдельных электролитов с концентрацией от 0,1 до 1,0 моль/л). При относительной простоте расчета концентрации таких растворов по электропроводности по эмпирическим формулам [1] возникают значительные трудности при смешении таких

растворов (например, в стоках ионитных фильтров).

Как видно из табл. 1 все перечисленные воды имеют весьма определенную физико-химическую характеристику, выражаемую величиной удельной электропроводности.

Структуру обобщенной математической модели электропроводности раствора электролитов (ММ ЭП), построенную по принципу от простого к сложному, можно представить в виде отдельных блоков (рис. 1) [1], позво-

ляющих дополнять математическое описание новыми уравнениями, учитывающими с ростом концентрации влияние разных факторов: электрических полей других ионов, температуры, вязкости среды и т.д. При этом учет новых факторов сопровождается оценкой верхней границы общей концентрации электролитов, до которой распространяется применимость математической модели.

Дадим краткую характеристику отдельных блоков.

Таблица 1. Химико-технологическая характеристика основных водных потоков на ТЭС

Название потока	Состав электролитов	Ионная сила I, моль/л	Преобладающий электролит	Физико-химическая характеристика среды
Паро-конденсатный тракт блока с прямоточным котлом (СКД), второй контур АЭС	NaCl, NaHCO ₃ , NH ₄ OH, ПКВ	$\leq 1 \cdot 10^{-6}$	NH ₄ OH	$\chi < 0,5$; $\chi_H < 0,2$; pH=7,5–8,5
Паро-конденсатный тракт блока с барабанным котлом (p ₆ >10,0 МПа)	NaCl, NaHCO ₃ , NH ₄ OH, ПКВ	$\leq 5 \cdot 10^{-5}$	NH ₄ OH	$\chi < 10,0$; $\chi_H < 1,0$; pH=9,1±0,1
Котловая вода барабанного котла (p ₆ >10,0 МПа) (чистый отсек)	NaCl, NaHCO ₃ , Na ₂ CO ₃ , NH ₄ OH, Na ₂ HPO ₄	$\leq 5 \cdot 10^{-5}$	Na ₂ HPO ₄	$\chi < 20,0$; $\chi_H < 20,0$; pH=9,0–9,5
Котловая вода барабанного котла (p ₆ >10,0 МПа) (солевой отсек)	NaCl, Na ₂ CO ₃ , NaOH, Na ₂ HPO ₄	$\leq 5 \cdot 10^{-4}$	Na ₂ HPO ₄	$\chi < 60,0$; $\chi_H < 60,0$; pH=10,0–10,5
Добавочная (обессоленная) вода блоков СКД с прямоточным котлом	NaCl, NaHCO ₃ , H ₂ CO ₃	$\leq 1 \cdot 10^{-6}$	NaHCO ₃	$\chi < 0,3$; $\chi_H < 0,3$; pH=6–7
Добавочная (обессоленная) вода блоков СКД с барабанным котлом (p ₆ >10,0 МПа)	NaCl, NaHCO ₃ , H ₂ CO ₃	$\leq 1 \cdot 10^{-5}$	NaHCO ₃	$\chi < 1$; $\chi_H < 1$; pH=6–7
Исходная (природная, осветленная) вода, в том числе охлаждающая, в системы оборотного охлаждения	NaCl, Ca(HCO ₃) ₂ , Na ₂ SO ₄ , Mg(HCO ₃) ₂ ; H ₂ CO ₃ ; ОБ	$10^{-4} - 5 \cdot 10^{-2}$	Ca(HCO ₃) ₂	$\chi = 60-600$; $\chi_H = 60-600$; pH=6–8
Оборотная вода в теплосети	NaCl, NaHCO ₃ , Na ₂ CO ₃ ; ОБ	$10^{-4} - 5 \cdot 10^{-2}$	NaHCO ₃	$\chi = 60-600$; $\chi_H = 60-600$; pH=8–9
Рабочие растворы реагентов, в том числе для регенерации ионитных фильтров: NaCl H ₂ SO ₄ NaOH	NaCl H ₂ SO ₄ NaOH	1,0 – 1,5 0,2 – 0,5 0,7 – 1,0	NaCl H ₂ SO ₄ NaOH	$\chi = 80\ 000-100\ 000$ $\chi = 50\ 000-120\ 000$ $\chi = 150\ 000-200\ 000$
Сточные воды ионитных фильтров (неразбавленные): жесткий сток кислый сток щелочной сток	NaCl, CaCl ₂ , MgCl ₂ H ₂ SO ₄ , CaSO ₄ , MgSO ₄ , Na ₂ SO ₄ NaOH, NaCl, Na ₂ SO ₄ , Na ₂ CO ₃ , Na ₂ SiO ₃	1,0 – 1,5 0,2 – 0,5 0,7 – 1,0	NaCl H ₂ SO ₄ NaOH	$\chi = 80\ 000-100\ 000$ $\chi = 50\ 000-120\ 000$ $\chi = 150\ 000-200\ 000$

Примечание: χ , χ_H – удельная электропроводность прямой и H-катионированной пробы соответственно, мкСм/см; ОБ – органические вещества.

Группы вод, классифицированные по ионной силе раствора



Рис. 1. Структура математической модели электропроводности водного раствора электролитов

Блок 1. В основе ММ лежит уравнение электропроводности

$$1000\chi = \sum_{i=1}^n (\lambda_i C_{эк,i}), \quad (1)$$

где χ – удельная электропроводность раствора, См/см, n – общее число видов ионов, присутствующих в растворе; λ_i – эквивалентная электропроводность i -го иона, См·см²/г-экв; $C_{эк,i}$ – эквивалентная концентрация i -го иона, г-экв/л.

Для сильноразбавленных растворов можно принять

$$\lambda_i = \lambda_{0,i},$$

где $\lambda_{0,i}$ – эквивалентная электропроводность i -го иона в бесконечно разбавленном растворе, См·см²/г-экв.

Тогда зависимость (1) примет наиболее простой для расчетов вид:

$$1000\chi = \sum_{i=1}^n (\lambda_{0,i} C_{эк,i}).$$

Блок 2. Опыт показывает, что с изменением температуры на 1 °С удельная электропроводность раствора изменяется на 1,5–2,0 % [2]. Такое отклонение электропроводности находится в пределах точности кондуктометрических измерений и даёт допустимую ошибку в измерении температуры, т.е. $(\Delta t)_{доп} = \pm 1$ °С. Такое ограничение является весьма важным, особенно для промышленных измерений.

Обычно реализуется приведение измеренной величины удельной электропроводности к стандартной температуре 25 °С. Такое приведение может осуществляться по уравнению [2]

$$\chi_{25} = \frac{\chi_t}{1 + \alpha'(t - 25) + \beta'(t - 25)^2}, \quad (2)$$

где $\beta' = 0,0163 \cdot (\alpha'' - 0,0174)$; χ_t – измеренная удельная электропроводность водного раствора при температуре t °С; $\alpha'_{NaOH} = 0,0190$; $\alpha'_{NaCl} = 0,0227$; $\alpha'_{Na_2SO_4} = 0,0234$; $\alpha'_{H_2SO_4} = 0,0170$; $\alpha'' = 0,0164$ – для сильных кислот, $\alpha'' = 0,0190$ – для щелочей; $\alpha'' = 0,0220$ – для солей.

В этом случае все расчётные значения, в частности λ_i , определяются для температуры 25 °С (298 К).

В связи с тем, что зависимость (2) является эмпирической и, кроме того, технологические воды представляют собой смесь электролитов, приведение удельной электропроводности ведет к увеличению погрешности. Так, кондуктометры фирмы «Техноприбор» определяют удельную электропроводность при температуре пробы с максимальной погрешностью 1,5 %, а приведенный к температуре 25 °С показатель – 3 % [3].

Блок 3. С ростом концентрации от бесконечно разбавленного раствора до значений 3–4 мг-экв/л для 1,1-валентного электролита типа NaCl, HNO₃, NaOH и т.д. или 1–2 мг-экв/л для 2,1-валентного электролита типа CaCl₂ или 1,2-валентного электролита типа Na₂SO₄ эквивалентные электропроводности ионов λ_i отличаются от предельных значений $\lambda_{0,i}$ и вычисляются по уравнению Онзагера [4]:

$$\lambda_i = \lambda_{0,i} - (\alpha\lambda_{0,i} + \beta)\sqrt{\Gamma}, \quad (3)$$

где α – фактор релаксационного торможения i -го иона; β – фактор электрофоретического торможения i -го иона; $\Gamma = \sum (C_i z_i^2)$ – суммар-

ная ионная концентрация в растворе электролита, моль/л.

Для 2,2-валентных электролитов типа $MgSO_4$ концентрационный предел применения предельного закона Онзагера составляет 0,02–0,03 мг-экв/л.

Факторы α и β определяются согласно классической теории растворов электролитов [5]:

$$\alpha = \frac{1,97 \cdot 10^6}{(\varepsilon T)^{3/2}} W_i; \quad (4)$$

$$\beta = \frac{28,98 \cdot |z_i|}{\eta(\varepsilon T)^{1/2}}, \quad (5)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость среды, Ф/м; T – температура раствора, К; W_i – множитель, определяемый для случая, когда в растворе находится один электролит, диссоциирующий на два вида ионов; η – динамическая вязкость среды, кг/(м·с).

Математическое описание процесса электропроводности водного раствора электролита в этом случае состоит из уравнений (1) и уравнения

$$\lambda_i = \lambda_{0,i} - \left[\frac{1,97 \cdot 10^6}{(\varepsilon T)^{3/2}} \lambda_{0,i} W_i + \frac{28,98 |z_i|}{\eta(\varepsilon T)^{1/2}} \right] \sqrt{\Gamma}. \quad (6)$$

Переходя от концентрации электролита (С) к суммарной ионной концентрации в растворе (Γ), область применения уравнения (6) можно определить величиной $\Gamma = \sum (C_i z_i^2) = (1-3) \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Блок 4. В практике часто приходится иметь дело с разбавленными водными растворами смесей электролитов. Таковыми являются большинство технологических вод ТЭС.

Профессором Б.М. Лариным предложен упрощенный метод расчета множителя W_i [6]. Суть метода состоит в определении W_i в виде среднего (взвешенного) частных значений $W_{i,j}$:

$$W_i^{cp} = \sum_{j=1}^S (\mu_j W_{i,j}), \quad (7)$$

где $W_{i,j}$ – множитель в уравнении Онзагера [6] для каждого i -го вида ионов, например катиона, при последовательном сочетании со всеми j -ми видами противоионов (анионов); $\mu_j = C_j z_j^2 / \sum (C_j z_j^2)$ – относительная ионная концентрация i -го иона в смеси всех противоионов; C_j – молярная концентрация j -го иона, моль/л; z_j – валентность j -го иона.

Такой подход правомерен для растворов, содержащих ионы с несильно отличающимися подвижностями, к числу которых можно отнести природные и многие технологические воды на ТЭС. Условность расчета заключается в том, что всякий i -й раз расчета рассматривается псевдоразтвор, содержащий все j -е противоионы, например анионы, и лишь один i -й ион (катион).

Блок 5. Минерализация большинства природных водоисточников России, дающих исходную воду для ТЭС, не превышает 10 мг-экв/л. Однако такая минерализация выходит за пределы действия предельного закона Онзагера. Положение может быть исправлено и расчет удельной электропроводности по известным концентрациям ионов может выполняться по уравнениям (1) и (3), если в систему ввести учет реальных размеров ионов, участвующих в переносе электрического тока в растворе. Такая процедура реализуется путем расчета подвижностей (эквивалентной электропроводности) ионов по уравнению Робинсона–Стокса, которое можно записать в виде

$$\lambda_i = \lambda_{0,i} - \frac{\alpha \lambda_{0,i} + \beta}{1 + a x_1} \sqrt{\Gamma}, \quad (8)$$

где $(\alpha \lambda_{0,i} + \beta)$ – суммарный фактор торможения движению иона в растворе, в точности равный таковому в уравнении Онзагера (3); $(1 + a x_1)$ – фактор учета размера взаимодействующих ионов, причем a – средний диаметр ионов или расстояние наибольшего сближения ионов в растворе (в сантиметрах, обычно $(3-8) \cdot 10^{-8}$ см); x_1 – величина, обратная среднему радиусу ионной атмосферы, cm^{-1} :

$$x_1 = \sqrt{\frac{8\pi N e^2}{1000 \varepsilon k T}} \sqrt{\Gamma} \approx \frac{35,57 \cdot 10^8}{(\varepsilon T)^{1/2}} \sqrt{\Gamma}, \quad (9)$$

где N – число Авогадро; e – заряд электрона; k – постоянная Больцмана.

Чем ближе раствор к бесконечно разбавленному, тем меньше произведение $a x_1$, и для бесконечно разбавленного раствора справедливо

$$a x_1 \rightarrow 0 \quad \text{и} \quad (1 + a x_1) \cong 1,$$

т.е. с разбавлением раствора уравнение Робинсона–Стокса плавно переходит в уравнение Онзагера, в котором отдельные ионы рассматриваются как точечные заряды.

Блок 6. Строго говоря, в пределах концентраций до 1 ммоль/л полностью диссоциирующими можно считать лишь 1,1-валентные ионы типа $NaCl$, HCl и некоторые другие. Такие электролиты, как H_2SO_4 , Na_2SO_4 , $CaCl_2$, $MgCl_2$, часто встречающиеся в технологических водах ТЭС и называемые 1,2-валентными (или 2,1-валентными), полностью диссоциируют лишь в сильно разбавленных растворах. С ростом концентрации все в большей степени начинают проявляться силы межмолекулярного взаимодействия, приводящие к образованию комплексных ионов типа HSO_4^- , $NaSO_4^-$, $CaCl^+$, $MgCl^+$. Такие связи не являются прочными, однако с разрушением (диссоциацией) одних возникают другие ассоциаты. При этом среднестатистическая концентрация ассоциатов сохраняет устойчивое значение, выражаемое

измеренной величиной удельной электропроводности.

Присутствующие в природной воде сильные электролиты диссоциируют на ионы, часть которых образует ионные пары: CaSO_4^0 , MgSO_4^0 , MgCO_3^0 , CaOH^+ , CaHCO_3^+ , MgHCO_3^+ , NaSO_4^- , HSO_4^- и т.д. Концентрация ионных пар зависит от состава минеральных примесей и может быть значительной при большой концентрации сульфатов и карбонатов. Причём для вод с низким солесодержанием (например, турбинный конденсат) концентрации ионных пар пренебрежимо малы. Однако для вод типа природных концентрации ионных пар могут быть значительны и их необходимо учитывать [7].

Так, например, балансовое уравнение по концентрации иона кальция с учетом образования ионных пар записывается в следующем виде:

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{и}} + \frac{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{и}}[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{и}}}{K'_{\text{CaSO}_4}} + \frac{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{и}}[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{и}}}{K'_{\text{CaCO}_3}} + \frac{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{и}}[\text{OH}^-]_{\text{и}}}{K'_{\text{CaOH}^+}} + \frac{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{и}}[\text{HCO}_3^-]_{\text{и}}}{K'_{\text{CaHCO}_3^+}}; \quad (10)$$

где $[\text{Ca}^{2+}]$ – общая концентрация иона кальция, моль/л; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{и}}$, $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{и}}$, $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{и}}$, $[\text{OH}^-]_{\text{и}}$, $[\text{HCO}_3^-]_{\text{и}}$ – истинно ионные концентрации соответствующих ионов, моль/л; K'_{CaSO_4} ,

K'_{CaCO_3} , K'_{CaOH^+} , $K'_{\text{CaHCO}_3^+}$ – концентрационные константы нестойкости (диссоциации) соответствующего комплекса – ионной пары.

Блок 7. Вязкость раствора электролита влияет на скорость движения иона. Это влияние начинает ощущаться при концентрации электролита в водном растворе (или суммарной концентрации электролитов) более 0,1 г-экв/л.

В этом случае в математическую модель электропроводности вводится корректирующее уравнение

$$\lambda_i = \frac{\eta_0}{\eta} (\lambda_i)_{pp} = \frac{1}{\tilde{\eta}} (\lambda_i)_{pp}, \quad (11)$$

где η_0 , η – динамическая вязкость соответственно чистой воды и водного раствора при температуре среды, кг/(м·с); $\tilde{\eta}$ – относительная динамическая вязкость водного раствора; $(\lambda_i)_{pp}$ – подвижность (эквивалентная электропроводность) иона в разбавленном водном растворе, определяемая по уравнению (8) с учетом истинно растворенных электролитов, См·см²/г-экв.

Тогда уравнение расчета подвижности ионов можно записать в виде

$$\lambda_i = \frac{1}{\tilde{\eta}} \left(\lambda_{0,i} - \frac{\alpha \lambda_{0,i} + \beta}{1 + a x_1} \sqrt{F} \right). \quad (12)$$

В сильно разбавленных водных растворах электролитов разница между η и η_0 исчезающе мала и тогда $\tilde{\eta} \rightarrow 1$. С ростом концентрации электростатические взаимодействия заряженных ионов между собой и с полярными диполями воды сказываются все сильнее, увеличивая вязкость среды, т.е. $\tilde{\eta} > 1$.

Относительная динамическая вязкость раствора электролита определяется по видоизмененному уравнению Джонса–Дола, с уточненными профессором Б.М. Лариным, коэффициентами при втором и третьем слагаемых классического уравнения [8]:

$$\tilde{\eta} = 1 + A\sqrt{C} + 0,92BC + 0,125(|z_+| + |z_-|)BC^2. \quad (8)$$

Параметр А определяется по теории электростатических взаимодействий Фалькенгагена в виде

$$A = \frac{\beta}{80(|z_+| + |z_-|)^2} \left(\frac{\lambda_{0,1}z_1^2 + \lambda_{0,2}z_2^2}{\lambda_{0,1}\lambda_{0,2}} - \frac{4\delta^2}{\lambda_{0,1}\lambda_{0,2}} \right), \quad (14)$$

где δ – параметр средней предельной подвижности ионов электролита:

$$\delta = \frac{|z_2|\lambda_{0,1} - |z_1|\lambda_{0,2}}{\sqrt{\lambda_{0,1} + \lambda_{0,2}} + \sqrt{\lambda_{0,1} + \lambda_{0,2} + \lambda_{0,1} \left| \frac{z_2}{z_1} \right| + \lambda_{0,2} \left| \frac{z_2}{z_1} \right|}}.$$

Для расчета средних ионных коэффициентов активности в математической модели используется уравнение Е.М. Кузнецовой [8].

Блок 8. В классической теории растворов электролитов [4, 5] отмечается, что для растворов повышенной концентрации в ряде случаев удавалось расширить область действия предельного закона Онзагера (3) путем перехода к зависимости $\lambda_i = f(\Gamma)$ по закону кубического корня. С учетом этого уравнение (8) можно записать в виде, позволяющем распространить эту зависимость на широкий круг водных растворов электролитов:

$$\lambda_i = \frac{1}{\tilde{\eta}} \left(\lambda_{0,i} - \frac{\alpha \lambda_{0,i} + \beta}{1 + a x_1} \sqrt{\Gamma} \right), \quad (14)$$

где $n = \begin{cases} 2, & \text{если } \Gamma < 1, \\ 3, & \text{если } \Gamma \geq 1. \end{cases}$

Блок 9. В состав константного обеспечения ММ входят:

- $\lambda_{0,i}^{25}$, $\lambda_{0,j}^{25}$ – эквивалентные электропроводности (предельные подвижности) катионов (i) и анионов (j) в бесконечно разбавленном водном растворе при $t = 25^\circ\text{C}$, См·см²/г-экв;

- $K_{i,j}$ – термодинамические константы диссоциации (нестойкости) слабых электролитов и ионных пар при $T = 298\text{ K}$;

• $a_{i,j}$ – расстояния наибольшего сближения ионов (или средний диаметр взаимодействующих гидратированных ионов), см.

Значения перечисленных данных представлены в справочной литературе [4, 5].

Действие представленной ММ распространяется на монорастворы и растворы смесей электролитов при суммарной ионной концентрации, выражаемой величиной $\Gamma = \sum C_i z_i^2$, в пределах от бесконечно разбавленных растворов до значений $\Gamma=(2-3)$ моль/л. Ее применимость также ограничивается диапазоном температур от 10 до 50 °С.

Представленная выше ММ была использована для разработки алгоритма и программного продукта по расчету удельной электропроводности водных растворов электролитов.

При этом решается прямая вычислительная задача: по известному ионному со-

ставу технологической воды рассчитать значение удельной электропроводности раствора, т.е.

$$\chi_{расч} = \chi(C_{H^+}, C_{Ca^{2+}}, C_{Mg^{2+}}, C_{Na^+}, C_{K^+}, C_{SO_4^{2-}}, C_{Cl^-}, C_{HCO_3^-}, t). \quad (15)$$

Концентрация ионов OH^- не задается, ибо находится по известной концентрации ионов H^+ из ионного произведения воды.

В табл. 2 представлены опытные и расчетные значения удельной электропроводности водных растворов смеси электролитов: солей, соли и щелочи, соли и кислоты. Отклонение расчетных и опытных значений χ в широком диапазоне исследованных концентраций лежит в пределах 3–4 %, что отвечает точности кондуктометрических измерений удельной электропроводности промышленных систем.

Таблица 2. Удельная электропроводность растворов смесей электролитов при температуре 25 °С

Смесь электролитов	Концентрация, моль/л	χ , мСм/см		Относительное отклонение, %
		Опыт	Расчёт	
Na ₂ SO ₄ +NaCl+MgSO ₄	0,005+0,01+0,005	2,95	2,90	-1,7
NaCl+Na ₂ SO ₄	0,05+0,025	9,82	9,78	-0,4
Na ₂ SO ₄ +MgSO ₄	0,025+0,025	7,30	7,21	-1,2
Na ₂ SO ₄ +MgSO ₄	0,0625+0,0625	15,8	15,3	+3,1
NaCl+Na ₂ SO ₄	0,125+0,0625	22,3	22,7	+1,8
Na ₂ SO ₄ +MgSO ₄	0,125+0,125	27,6	26,7	-3,2
Na ₂ SO ₄ +MgSO ₄	0,1875+0,1875	38,6	37,1	-3,9
NaCl+Na ₂ SO ₄	0,375+0,1875	58,0	56,4	-2,7
Na ₂ SO ₄ +MgSO ₄	0,25+0,25	47,8	45,9	-3,9
NaCl+Na ₂ SO ₄	0,5+0,25	72,1	71,6	-0,7
NaCl+NaOH	0,2+0,16	55,1	52,4	-4,9
NaCl+NaOH	0,2+0,48	115,8	115,2	-0,5
NaCl+NaOH	0,2+0,8	171,1	177,1	+3,5
NaCl+NaOH	0,6+0,48	144,0	145,5	+1,0
NaCl+NaOH	0,8+0,16	100,1	100,5	+0,4
Na ₂ SO ₄ +NaOH	0,1+0,48	111,6	110,6	-0,9
Na ₂ SO ₄ +NaOH	0,1+0,8	167,5	172,7	+3,1
Na ₂ SO ₄ +NaOH	0,3+0,32	99,6	99,6	0
Na ₂ SO ₄ +H ₂ SO ₄	0,1+0,25	101,1	103,6	+2,5
Na ₂ SO ₄ +H ₂ SO ₄	0,25+0,1	57,9	58,6	+1,2
Na ₂ SO ₄ +H ₂ SO ₄	0,25+0,25	101,0	103,0	+2,0
MgSO ₄ +H ₂ SO ₄	0,05+0,15	65,0	65,6	+0,9
MgSO ₄ +H ₂ SO ₄	0,05+0,25	104,6	103,9	-0,7
MgSO ₄ +H ₂ SO ₄	0,1+0,15	63,6	64,5	+1,4
MgSO ₄ +H ₂ SO ₄	0,1+0,25	102,0	100,3	-1,7

Представленная ММ может быть использована для расчета концентрации иона электролита по измеренной электропроводности. При этом решается обратная вычислительная задача: по неполному известному ионному составу технологической воды и удельной электропроводности раствора рассчитать значение концентрации неизвестного иона, т.е.

$$C_i = \chi(\chi_{изм}, C_1, C_2, \dots, C_{n-1}, t). \quad (16)$$

Наиболее просто эта задача решается для монорастворов. Для нахождения концентрации электролита по измеренному значению удельной электропроводности необходимо решить уравнение

$$\chi(C_i, C_j, t) - \chi_{изм} = 0, \quad (17)$$

где $i \in Kt$; $j \in An$; $C_{эк, i} = C_{эк, j} = C_{эк, эл}$ – эквивалентная концентрация электролита, г-экв/л.

Уравнение (17) может быть решено стандартным численным методом [9]. Функция $\chi(C, t)$ является монотонно возрастающей при увеличении концентрации электролита, поэтому в области допустимых значений ($C > 0$) имеется только один корень этого уравнения.

Рассмотренная математическая модель была использована при составлении модели по расчету ионных примесей по измеренным показателям удельной электропроводности прямой и Н-катионированной пробы для вод

типа конденсат, питательной и котловых вод энергетических котлов ТЭС [10].

Таким образом, разработанная математическая модель позволяет с высокой точностью рассчитывать как удельную электропроводность технологических вод по известному ионному составу, так и показатели качества теплоносителя по измерениям электропроводности и pH.

Список литературы

1. **Ларин Б.М., Бушуев Е.Н.** Основы математического моделирование химико-технологических процессов обработки теплоносителя на ТЭС и АЭС / Иван. гос. энерг. ун-т. – Иваново, 2007.
2. **МУ 34-70-114-85** Методические указания по применению кондуктометрического контроля для ведения водного режима электростанций. – М., 1986.
3. **Приборы** химического контроля. Каталог фирмы «Техноприбор». – М., 2007.

4. **Харнед Г., Оуэн Б.** Физическая химия растворов электролитов. – М.: Изд-во ин. лит., 1952.
5. **Робинсон Р., Стокс Р.** Растворы электролитов. – М.: Изд-во ин. лит., 1963.
6. **Ларин Б.М.** Технологическое обеспечение автоматического химического контроля и диагностики для установок обессоливания природной воды на ТЭС: Дис... д-ра техн. наук. – Иваново, 1991.
7. **Васина Л.Г., Говерт А.А., Богловский А.В.** Константы диссоциации ионных пар для расчета процессов водоподготовки: Сб. тр. ин-та ВОДГЕО. – М., 1980. – С. 51–53.
8. **Кузнецова Е.М., Дакар Г.М.** Вывод уравнения для концентрационного коэффициента активности сильных электролитов любого валентного типа в смешанных растворах с любым числом компонентов // Журнал физической химии. – 1986. – № 6. – Т. 60. – С. 1528–1531.
9. **Амосов А. А., Дубинский Ю.А., Копченова Н.В.** Вычислительные методы для инженеров. – М.: Изд-во МЭИ, 2003.
10. **Ларин Б.М., Бушуев Е.Н., Тихомирова Ю.Ю.** Определение концентрации фосфатов в котловой воде путем измерения электропроводности // Теплоэнергетика. – 2008. – № 7. – С. 21–27.

Бушуев Владимир Николаевич,
Ивановский государственный энергетический университет,
кандидат технических наук, доцент кафедры химии и химических технологий в энергетике,
bushuevEN@mail.ru