РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) RU (11) 2 724 451 (13) C1

(51) МПК
G01N 27/02 (2006.01)
G01N 33/18 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
G01N 27/02 (2020.02); G01N 33/18 (2020.02)

(21)(22) Заявка: **2020100737, 14.01.2020**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
14.01.2020

Дата регистрации:
23.06.2020

Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: **14.01.2020**

(45) Опубликовано: **23.06.2020** Бюл. № **18**

Адрес для переписки:
410000, Саратовская обл., Саратов, Главпочтамт,а/я 73, Куликов Виктор Дмитриевич

(72) Автор(ы):
Тихонов Иван Андреевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):
Тихонов Иван Андреевич (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **RU 2348031 C1, 27.02.2009. RU 2168172 C1, 27.05.2001. RU 2267119 C2, 27.12.2005. JP 2002296268 A, 09.10.2002. US 5696696 A1, 09.12.1997.**

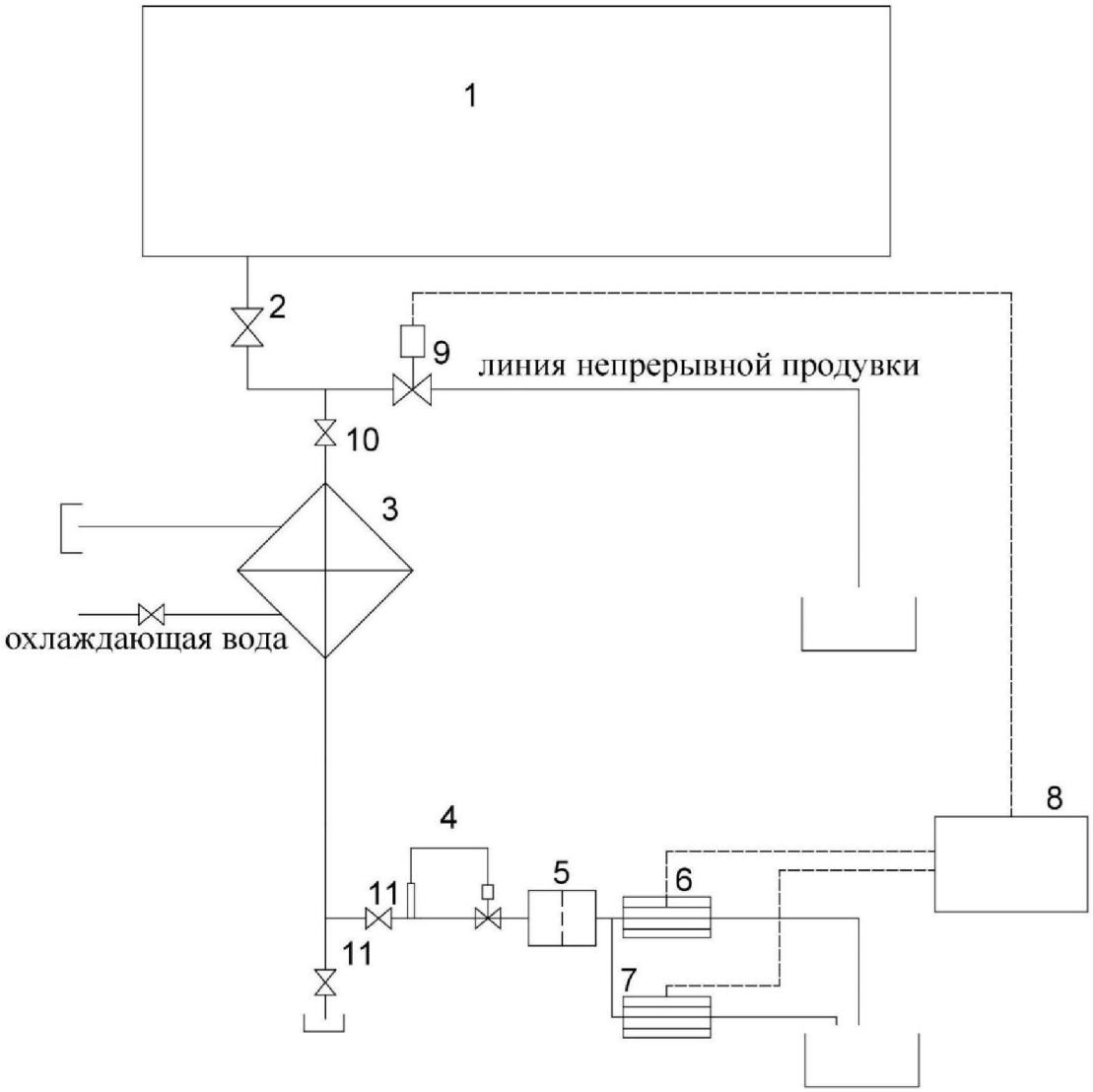
(54) Способ контроля и регулировки водно-химического режима парового котла

(57) Реферат:

Использование: для контроля и регулировки водно-химического режима (ВХР) паровых котлов низкого и среднего давления путем анализа соотношения значения pH и значения удельной электрической проводимости (УЭП) котловой воды с учетом гидролиза карбонатов в котловой воде. Сущность изобретения заключается в том, что способ включает в себя замер в котловой воде УЭП, величины pH и температуры, при этом значения оптимальной УЭП котловой воды, при которой обеспечивается требуемое качество пара, определяют на этапе пусконаладочных работ, затем в установившемся режиме работы парового котла проводят измерение pH и УЭП котловой воды, далее производят расчет значения pH котловой воды при установленной УЭП на основании значений щелочности котловой воды по метилоранжу и фенолфталеину, при этом расчет значения pH котловой воды производят в соответствии с разработанным алгоритмом расчета значения pH раствора карбоната натрия при различных значениях щелочности по фенолфталеину и метилоранжу, при этом измеренное значение pH будет совпадать с рассчитанным при определенной температуре пробы котловой воды, далее все измеренные значения pH приводят к данной температуре, затем задают значение фенолфталеина меньше изначально установленного рабочего на 3,0 ммоль/л, и затем с шагом 1 ммоль/л доводят до значения фенолфталеина больше рабочего на 3 ммоль/л, и задают значение метилоранжа, соответствующее каждому значению фенолфталеина с шагом 0,1 ммоль/л, далее на основании разработанного алгоритма производят расчет значений pH для каждой пары значений фенолфталеин-метилоранж, затем производят аппроксимацию полученных данных и строят график Э=f(pH) зависимости УЭП воды от pH, для этого для каждого значения pH проводят расчет значения УЭП решением системы уравнений, характеризующих УЭП котловой воды как сумму отдельных солей и оснований, входящих в ее состав, с учетом упаривания котловой воды и удалением из нее углекислого

RU 2724451 C1

газа с паром, далее обеспечивают постоянный уровень значения УЭП или значения pH котловой воды путем регулирования непрерывной и периодической продувки парового котла, затем обеспечивают постоянный мониторинг pH и УЭП котловой воды с постоянным сравнением получаемых текущих значений pH и УЭП котловой воды со значениями, определяемыми по функции Э=f(pH), если текущее значение pH котловой воды, при соответствующем текущем значении УЭП, будет меньше на более чем 0,05 ед. pH, чем значение pH, определенное по функции Э=f(pH) при том же значении текущей УЭП, то диагностируют, что в котел попадают соли жесткости и требуется проверка работы системы водоподготовки и качества возвратного конденсата. Технический результат – увеличение степени автоматизации работы парового котла, отсутствие постоянного лабораторного контроля и связанных с этим издержек. 5 з.п. ф-лы, 2 табл., 4 ил.



Фиг. 1

RU 2724451 C1
RU 2724451 C1

RUSSIAN FEDERATION

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 724 451** (13) **C1**

(51) Int. Cl.
G01N 27/02 (2006.01)
G01N 33/18 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC
G01N 27/02 (2020.02); G01N 33/18 (2020.02)

(21)(22) Application: **2020100737, 14.01.2020**

(24) Effective date for property rights:
14.01.2020

Registration date:
23.06.2020

Priority:
(22) Date of filing: **14.01.2020**

(45) Date of publication: **23.06.2020** Bull. № **18**

Mail address:
410000, Saratovskaya obl., Saratov, Glavpochtamt,a/ya 73, Kulikov Viktor Dmitrievich

(72) Inventor(s):
Tikhonov Ivan Andreevich (RU)

(73) Proprietor(s):
Tikhonov Ivan Andreevich (RU)

(54) METHOD FOR CONTROL AND ADJUSTMENT OF WATER-CHEMICAL MODE OF STEAM BOILER

(57) Abstract:

FIELD: measurement.

SUBSTANCE: invention can be used for monitoring and control of water-and-chemical conditions of low- and medium-pressure steam boilers by analyzing ratio of pH value and specific electric conductivity (EC) of boiler water with allowance for hydrolysis of carbonates in boiler water. Essence of the invention consists in that the method includes measurement in boiler water EC, pH and temperature values, wherein values of optimum EC of boiler water, at which required steam quality is provided, is determined at the stage of commissioning works, then in steady-state mode of steam boiler operation pH and EC of boiler water are measured, further calculating the boiler water pH value with the EC set based on the alkalinity values of the boiler water by methyl orange and phenolphthalein, wherein calculation of the boiler water pH value is carried out in accordance with the developed algorithm for calculating the pH value of the sodium carbonate solution with different values of alkalinity by phenolphthalein and methyl orange, wherein the measured pH value will match the calculated temperature of the boiler water sample, then all measured pH values are brought to a given temperature, then the phenolphthalein value is set less than the initially set working value by 3.0 mmol/l, and then with step of 1 mmol/l is brought to a phenolphthalein value greater than the working value by 3 mmol/l, and setting a methyl orange corresponding to each phenolphthalein value with step of 0.1 mmol/l, further, based on the developed algorithm, calculating pH values for each pair of phenolphthalein-methyl orange values, then performing the obtained data approximation and plotting the curve E=f(pH) of the water EC dependence on pH, for this purpose, for each pH value calculation of the EC value is carried out by the solution of the system of equations characterizing EC of boiler water as the sum of separate salts and bases included in its composition, taking into account boiling water evaporation and removal of carbon dioxide with steam from it, further providing constant level of EC value or boiler water pH value by controlling continuous and periodic blowing of steam boiler, then providing continuous monitoring of pH and EC of boiler water with constant comparison of obtained current values of pH and EC of boiler water with values determined by function E= f(pH), if current value of boiler water pH, at corresponding current EC value, will be less by more

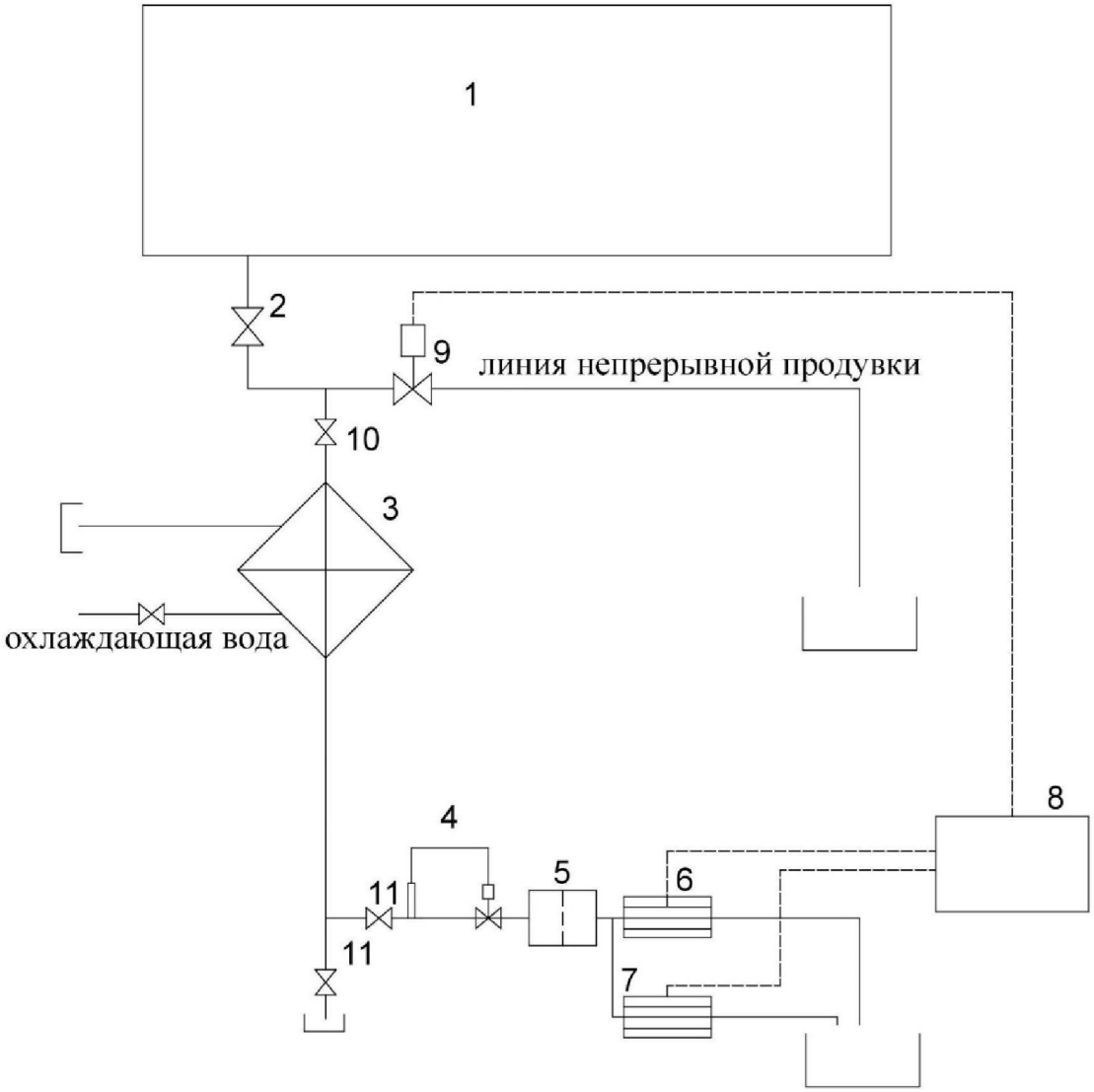
RU 2724451 C1

RU 2724451 C1

than 0.05 units pH than the pH value determined from the function E=f(pH) at the same current EC value, then it is diagnosed that stiffness salts enter the boiler and water treatment system operation and quality of return condensate is required.

EFFECT: higher degree of automation of operation of steam boiler, absence of constant laboratory control and related costs.

6 cl, 2 tbl, 4 dwg



Фиг. 1

RU 2724451 C1

RU 2724451 C1

Область техники

Изобретение относится к области теплоэнергетики и касается вопросов контроля и регулировки водно-химического режима (ВХР) паровых котлов низкого и среднего давления путем анализа соотношения значения pH и значения удельной электрической проводимости (УЭП) котловой воды с учетом гидролиза карбонатов в котловой воде.

Предшествующий уровень техники

Качество или эффективность ВХР работы парового котла определяется множеством параметров работы всей котельной, а также системы сбора и возврата конденсата. Поддержание надлежащего ВХР котла позволит эксплуатировать котел и основное оборудование котельной и пароконденсатного тракта в эффективном и безаварийном режиме. Т.е. не будет происходить коррозия оборудования и трубопроводов или отложения солей жесткости и, соответственно, не будет возникать выхода из строя дорогостоящего оборудования, вызванного этими проблемами. Эффективность ВХР котла или котельной говорит об общей эффективности эксплуатации всей котельной. Чем эффективнее показатели ВХР котельной, тем эффективнее работа всей котельной.

Так, наличие накипи толщиной в 1 мм на поверхности нагрева котла может уменьшить его КПД на 2%, что, соответственно, будет являться причиной перерасхода газа также на 2%. При условии, что затраты на газ составляют около 60-70% себестоимости вырабатываемой котельной теплоты, контроль ВХР приобретает во многом первостепенное значение в работе котельной. При отсутствии контроля ВХР котел может очень быстро потребовать капитального ремонта. Контроль или ведение ВХР парового котла заключается в контроле качества котловой воды. Качество котловой воды паровых котлов контролируется в основном при помощи трех параметров: солесодержание (удельная электрическая проводимость) либо сухой остаток; щелочность (по фенолфталеину и метилоранжу); значение pH. Также контролируются значения фосфатов, сульфитов и т.п. при наличии их дозирования в котловую или питательную воду.

Известен способ определения примесей конденсата, рассчитывающий концентрации ионов водорода по измерению УЭП прямой и Н-катионированной пробы, при этом измеряются значения pH, УЭП пробы, а также УЭП Н-фильтрата пробы после каждой из двух Н-катионитных колонок, вычисляются концентрации ионов водорода, натрия, хлоридов, щелочность, аммиак и углекислота в пробе и определяется потеря рабочей способности Н-катионитной колонки (см. патент РФ на изобретение № 2348031, МПК G01N27/27, опубл. 27.02.2009 г.).

Недостатком данного способа является использование Н-катионитовых колонок, что предъявляет высокие требования к организации процесса Н – катионирования пробы (прежде всего организация постоянной скорости фильтрации). При этом данный способ контроля примесей в воде типа «конденсат» применим только для обессоленного конденсата.

Известен также способ определения pH малобуферных предельно разбавленных водных растворов типа конденсата, предназначенный для автоматического контроля водного теплоносителя на ТЭС и АЭС, включающий последовательные операции подготовки проточной пробы путем охлаждения пробы до 10-50°С и понижения давления до атмосферного, кондуктометрического измерения УЭП (χ^t) и температуры (t) прямой пробы, пропуск пробы через Н-катионитовую колонку, кондуктометрического измерения УЭП ($\chi^t{}_H$) и температуры (t_H) Н-катионированной пробы, приведения измеренных величин УЭП к температуре 25°С (χ, χ_H), проверки на достоверность,

определения разности значений УЭП прямой и Н-катионированной пробы (χ-, χ_H) и расчет значения pH решением системы уравнений ионных равновесий водного раствора (см. патент РФ на изобретение № 2573453, МПК G01N21/27, G01N33/18, опубл. 20.01.2016 г.).

Основной недостаток данного способа — это его применимость только для воды с УЭП не более 10 мкСм/см, т.е. для обессоленной воды, а также использование Н – катионирование пробы.

Известен способ контроля качества конденсата и питательной воды на тепловых электростанциях, включающий измерение УЭП в пробе воды, прошедшей Н-катионитовую колонку, и определение показателей качества воды, при этом одновременно определяют величину pH и УЭП исходной пробы воды с учетом температуры пробы, дополнительно к УЭП измеряют pH в пробе воды, прошедшей Н-катионитовую колонку, при этом измерение pH и УЭП пробы воды, прошедшей Н-катионитовую колонку, проводят с учетом температуры этой пробы, определение показателей качества воды проводят по результатам измерений на ЭВМ с помощью системы уравнений, характеризующей ионные равновесия в исходной пробе воды и в пробе воды, прошедшей Н-катионитовую колонку (см. патент РФ на изобретение № 2168172, МПК G01N33/18, опубл. 27.05.2001 г.).

Недостатками данного способа являются: низкая точность измерения значений pH пробы, пропущенной через Н-катионитовую колонку, при значении УЭП ниже 0,3-0,5 мкСм/см и невысокая точность расчета концентрации натрия, обусловленная ограничениями алгоритма расчета концентраций примесей. Это снижает эффективность контроля качества ВХР парового котла.

Наиболее близким по технической сущности к предложенному изобретению является известный способ контроля показателей качества котловой воды котельных энергетических установок с естественной и многократно принудительной циркуляцией, включающий в себя замер в котловой воде УЭП, величины pH и температуры, по полученным в результате замера параметрам определяют содержание свободной щелочи (щелочное число) и ее УЭП, общее солесодержание в виде разности УЭП замеренной котловой воды и свободной щелочи, пересчитанной на концентрацию солей, и относительную щелочность как отношение концентрации свободной щелочи к сумме концентраций солей и свободной щелочи, и с использованием нормируемых значений этих показателей судят о состоянии водного режима котельных установок (см. патент РФ на изобретение № 2267119, МПК G01N27/02, G01R27/02, опубл. 27.12.2005 г.).

Основным недостатком известного способа является отсутствие возможности контроля за попаданием солей жесткости в котловую воду, т.е. предполагается, что питательная вода всегда соответствует требованиям по жесткости. При этом именно контроль за попаданием солей жесткости в котел и является первоочередной задачей в организации ВХР котельной.

Задачей настоящего изобретения является обеспечение постоянного автоматического контроля качества и регулировки ВХР парового котла, а также увеличение эффективности контроля качества ВХР парового котла.

Техническим результатом, достигаемым при решении настоящей задачи, является существенное увеличение степени автоматизации работы парового котла, отсутствие постоянного лабораторного контроля и связанных с этим издержек.

Указанный технический результат достигается тем, что в способе контроля и регулировки водно-химического режима парового котла, включающим в себя замер в котловой воде УЭП, величины pH и температуры, согласно изобретению,значения

оптимальной УЭП котловой воды, при которой обеспечивается требуемое качество пара, определяют на этапе пуско-наладочных работ, затем в установившемся режиме работы парового котла, проводят измерение pH и УЭП котловой воды, далее производят расчет значения pH котловой воды при установленной УЭП на основании значений щелочности котловой воды по метилоранжу и фенолфталеину, при этом расчет значения pH котловой воды производят в соответствии с разработанным алгоритмом расчета значения pH раствора карбоната натрия при различных значениях щелочности по фенолфталеину и метилоранжу, причем измеренное значение pH будет совпадать с рассчитанным при определенной температуре пробы котловой воды, далее все измеренные значения pH приводят к данной температуре, затем задают значение фенолфталеина меньше изначально установленного рабочего на 3,0 ммоль/л, и затем с шагом 1 ммоль/л доводят до значения фенолфталеина больше рабочего на 3 ммоль/л, и задают значение метилоранжа, соответствующее каждому значению фенолфталеина с шагом 0,1 ммоль/л, далее на основании разработанного алгоритма производят расчет значений pH для каждой пары значений фенолфталеин-метилоранж, затем производят аппроксимацию полученных данных и строят график зависимости УЭП воды от pH Э=f(pH), для этого для каждого значения pH проводят расчет значения УЭП решением системы уравнений, характеризующих УЭП котловой воды как сумму отдельных солей и оснований, входящих в ее состав, с учетом упаривания котловой воды и удалением из нее углекислого газа с паром, далее обеспечивают постоянный уровень значения УЭП или значения pH котловой воды путем регулирования непрерывной и периодической продувки парового котла, затем обеспечивают постоянный мониторинг pH и УЭП котловой воды с постоянным сравнением получаемых текущих значений pH и УЭП котловой воды со значениями определяемыми по функции Э=f(pH), и если текущее значение pH котловой воды, при соответствующем текущем значении УЭП, будет меньше на более чем 0,05 ед. pH, чем значение pH, определенное по функции Э= f(pH) при том же значении текущей УЭП, то диагностируют, что в котел попадают соли жесткости и требуется проверка работы системы водоподготовки и качества возвратного конденсата.

Мониторинг качества котловой воды осуществляется непрерывно по двум параметрам pH и УЭП.

Качество котловой воды определяется функцией вида Э=f(pH),

где Э – УЭП котловой воды, мкСм/см;

pH - значение pH котловой воды, ед. pH.

Расчет значения pH котловой воды проводится на основании следующей системы уравнений при использовании в качестве исходных данных значение щелочности по фенолфталеину и метилоранжу

$Ф=CO_3+OH^{связан}+OH^{свобод}$, (1)

Ф – щелочность котловой воды по фенолфталеину, моль/л;

CO_3 – концентрация карбоната натрия в котловой воде, моль/л;

$OH^{связан}$ - концентрация «связанного» гидрата натрия, полученная в результате гидролиза карбоната натрия, моль/л;

$OH^{свобод}$ - концентрация «свободного» гидрата натрия, не связанная с карбонатом натрия, моль/л;

$OH= OH^{связан}+OH^{свобод}$,

OH – общая концентрация гидрата натрия в котловой воде, моль/л;

$M=HCO_3^{связан}+HCO_3^{свобод}+CO_3$, (2)

М – щелочность котловой воды по метилоранжу (рассчитывается как общая щелочность минус щелочность по фенолфталеину), моль/л;

$HCO_3^{связан}$ – концентрация «связанного» бикарбоната натрия, полученная в результате гидролиза карбоната натрия, моль/л;

$HCO_3^{свобод}$ – концентрация «свободного» бикарбоната натрия, не связанная с гидролизом карбоната натрия, моль/л;

$$pH = 10{,}328 + Lg\left[\frac{[CO_3 + OH^{связан} + OH^{свобод}]}{[HCO_3^{связан} + HCO_3^{свобод}]}\right], (3)$$

$$OH_{pH} = 10^{(pH-14)}, \text{ моль/л}, (4)$$

$$OH_{pH} = OH^{связан} + OH^{свобод}, \text{моль/л}, (5)$$

$$OH^{связан} = HCO_3^{связан}, \text{ моль/л}, (6)$$

pH – значение pH котловой воды, ед. pH;

10,328 – значение отрицательного логарифма константы диссоциации угольной кислоты по 2-й стадии;Lg – десятичный логарифм;

OH_{pH} – концентрация гидрата натрия в котловой воде, рассчитанная исходя из ионного произведения воды, моль/л.

Расчет значения УЭП от pH производится на основании следующих уравнений

$Э= OH^3*40/0{,}17+HCO_3*84+CO_3*106/0{,}6+К_у*Э_{ин}$, мкСм/см, (7)

где OH^3, HCO_3, CO_3 – концентрации гидрата, бикарбоната и карбоната натрия, соответствующие полученному значению pH котловой воды по разработанному алгоритму, ммоль/л;

40 – молярная масса гидрата натрия, г/моль;

0,17 – коэффициент пересчета УЭП раствора гидрата натрия в солесодержание (СТП 34.37.302 (РД 34.37.302) Методические указания по применению кондуктометрического контроля для ведения водного режима электростанций: МУ 34-70-114-85. ПО Союзтехэнерго, Тулэнерго. Утв. Минэнерго СССР 23.08.1985 г. Введ. с 01.01.1986 г.);

84 – молярная масса бикарбоната натрия, г/моль;

106 – молярная масса карбоната натрия, г/моль;

0,6 – коэффициент пересчета УЭП раствора карбоната натрия в солесодержание;

$Э_{ин}$ – УЭП солей хлорида и сульфата натрия питательной воды, мкСм/см

$Э_{ин} = Э_{пит}- Щ_{пит}*84/0{,}95$, мкСм/см, (8)

$Э_{пит}$ – УЭП питательной воды, мкСм/см;

84 – молярная масса бикарбоната натрия, г/моль;

0,95 – коэффициент пересчета УЭП раствора бикарбоната натрия в солесодержание при УЭП раствора до 700 мкСм/см (если УЭП раствора свыше 700 мкСм/см, то коэффициент пересчета берется равным 1);

$К_у$ – коэффициент упаривания,

$К_у=(Ф+М)/Щ_{пит}$, (9)

$Щ_{пит}$ – щелочность питательной воды, ммоль/л.

Измеренные значения pH котловой воды соответствуют реальному количеству в воде гидратов и карбонатов только при определенной температуре пробы в диапазоне 8-20°С, которую определяют на этапе пуско-наладочных работ. При этом если

температура пробы в процессе работы котла отличается от изначально определенной, то измеренное значение pH пробы котловой воды необходимо пересчитывать с учетом температуры пробы по уравнению

$pH_t=k*(T_{пр}-T)+pH$, (10)

где pH – измеренный pH котловой воды равный рассчитанному pH по разработанному алгоритму при температуре T;

T – температура пробы котловой воды, при которой измеренный и расчетный pH равны, °C;

$T_{пр}$ – температура пробы, при которой производится измерение значения pH (pH_t), °C;

k - коэффициент наклона линейного графика зависимости значения pH от температуры пробы котловой воды $k=(pH_t – pH)/(T_{пр}-T)$.

Постоянный автоматический мониторинг значения pH и УЭП котловой воды по предлагаемому способу позволит осуществлять постоянное автоматическое сравнение текущих измеряемых параметров с эталонными параметрами, рассчитанными на основании предлагаемой системы уравнений (1)-(10), что обеспечит постоянный автоматический контроль и регулировку ВХР парового котла, увеличение степени автоматизации работы парового котла, отсутствие постоянного лабораторного контроля и связанных с этим издержек.

Для обеспечения автоматического контроля и регулировки ВХР парового котла необходимо применить систему постоянного мониторинга трех параметров котловой воды: УЭП, значения pH и температуры. На основании сравнения этих параметров, которые будут отслеживаться в процессе работы котла при помощи соответствующих измерительных датчиков и контроллера, системой контроля будет делаться вывод о соответствии параметров ВХР требуемым. В случае несоответствия параметров ВХР требуемым, система контроля будет выдавать предупреждение о необходимости дополнительной проверки питательной воды и конденсата для определения причин ухудшения параметров ВХР. Так как мониторинг параметров ВХР ведется в автоматическом режиме, это позволяет не производить множество химических анализов подпиточной, питательной, котловой воды и конденсата. Это позволяет контролировать ВХР без постоянного лабораторного контроля, что значительно уменьшает издержки, связанные с лабораторным контролем. При этом, за счет постоянного (непрерывного) мониторинга параметров котловой воды можно гораздо оперативнее реагировать на возможное ухудшение ВХР и быстрее определять и устранять причины ухудшения ВХР парового котла.

Краткое описание чертежей

Сущность изобретения поясняется чертежами, где на фиг. 1 показана технологическая схема системы автоматического контроля и регулировки ВХР парового котла; на фиг. 2 - блок-схема алгоритма расчета значения pH раствора карбоната натрия при различных значениях щелочности по фенолфталеину и метилоранжу; на фиг. 3 графически представлен расчет значения pH по щелочности в соответствии с разработанным алгоритмом (фиг. 2); на фиг. 4 представлен график зависимости УЭП котловой воды от значения pH. Позиции на чертеже (фиг. 1) обозначают следующее: 1 – паровой котел; 2 – запорный вентиль; 3 – холодильник пробы; 4 – датчик температуры с отсечным клапаном; 5 – фильтр тонкой очистки; 6 – проточный датчик pH; 7 – проточный датчик УЭП; 8 – контроллер; 9 – автоматический регулирующий клапан непрерывной продувки котла; 10 – регулирующий вентиль; 11 – запорный

вентиль.

Подробное описание изобретения

Предложенный способ контроля и регулировки ВХР парового котла осуществляют следующим способом.

Способ содержит следующие стадии. Котловая вода с линии непрерывной продувки парового котла 1, проходя запорный вентиль 2, поступает в водо-водяной холодильник пробы 3, в котором осуществляется охлаждение котловой воды до 10-30°С за счет подвода охлаждающей воды. Затем охлажденная проба котловой воды проходит датчик температуры 4 с отсечным клапаном. В случае если проба воды превышает 50°С, клапан автоматически закрывается для предотвращения повреждения проточных датчиков pH и УЭП. Затем проба котловой воды проходит через фильтр тонкой очистки 5 и параллельно поступает на проточный датчик pH 6 с датчиком температуры и на проточный датчик УЭП 7. Измеренные значения pH, УЭП и температуры котловой воды фиксируются контроллером 8 автоматической продувки котла и сравниваются со значениями pH и УЭП котловой воды, которые заранее заданы в контроллере в виде функции зависимости УЭП воды от pH, т.е. Э=f(pH), которые характерны для котловой воды, в которую не попадают соли жесткости с подпиточной водой или конденсатом. Контроллер также поддерживает постоянное значение УЭП или pH котловой воды при помощи продувки части котловой воды при помощи автоматического регулирующего клапана 9 непрерывной продувки котла. Подача пробы котловой воды на систему контроля и регулировки ВХР осуществляется при помощи регулирующего вентиля 10. При помощи запорных вентилей 11 осуществляется продувка пробоотборной линии.

Погрешность в измерении значения pH должна составлять не более 0,01 ед. pH. Погрешность в измерении значения УЭП должна составлять не более 1% от измеренного значения. Для получения более достоверных сведений все измерения и расчеты необходимо производить с точностью до 2-х знаков после запятой.

Основной параметр качества котловой воды в данном способе контроля и регулировки ВХР парового котла является функция вида Э=f(pH), т.е. зависимости УЭП воды от pH, которую надо ввести в контроллер на этапе пуско-наладочных работ. Фактически это функция зависимости значений УЭП котловой воды от значений pH котловой воды, значения которой получаются при работе котла на полностью умягченной воде. Значения pH и УЭП данной функции зависят от ионного состава питательной воды, коэффициента упаривания котловой воды и давления в котле.

Точность контроля ВХР по данному способу зависит от соотношения величины щелочности исходной воды к хлоридам и сульфатам. Чем стабильнее данное соотношение в исходной воде, тем более меньшие значения солей жесткости, поступающие в котел, могут быть обнаружены. Если котельная использует в качестве подпиточной воды источники с разным соотношением щелочности к хлоридам и сульфатам (например, поверхностный источник или артезианская скважина), то необходимо для каждого источника воды делать свою наладку ВХР по представленной ниже методике.

Значение pH от УЭП котловой воды рассчитывают на основании значений щелочности котловой воды по фенолфталеину и метилоранжу.

Расчет значения pH котловой воды производят, используя следующую систему уравнений

$$Ф=CO_3+OH^{связан}+OH^{свобод}, \quad (1)$$

где Ф – щелочность котловой воды по фенолфталеину, моль/л;

CO_3 – концентрация карбоната натрия в котловой воде, моль/л;

$OH^{связан}$ - концентрация «связанного» гидрата натрия, полученная в результате гидролиза карбоната натрия, моль/л;

$OH^{свобод}$ - концентрация «свободного» гидрата натрия, не связанная с карбонатом натрия, моль/л;

$OH = OH^{связан} + OH^{свобод}$,

OH – общая концентрация гидрата натрия в котловой воде, моль/л;

$M = HCO_3^{связан} + HCO_3^{свобод} + CO_3$, (2)

M – щелочность котловой воды по метилоранжу (рассчитывается как общая щелочность минус щелочность по фенолфталеину), моль/л;

$HCO_3^{связан}$ – концентрация «связанного» бикарбоната натрия, полученная в результате гидролиза карбоната натрия, моль/л;

$HCO_3^{свобод}$ – концентрация «свободного» бикарбоната натрия, не связанная с гидролизом карбоната натрия, моль/л;

$$pH = 10{,}328 + Lg\left[\frac{[CO_3 + OH^{связан} + OH^{свобод}]}{[HCO_3^{связан} + HCO_3^{свобод}]}\right], (3)$$

$$OH_{pH} = 10^{(pH-14)}, \text{ моль/л}, (4)$$

$$OH_{pH} = OH^{связан} + OH^{свобод}, \text{моль/л}, (5)$$

$$OH^{связан} = HCO_3^{связан}, \text{ моль/л}, (6)$$

pH – значение pH котловой воды, ед. pH;

10,328 – значение отрицательного логарифма константы диссоциации угольной кислоты по 2-й стадии;

OH_{pH} – концентрация гидрата натрия в котловой воде, рассчитанная исходя из ионного произведения воды, моль/л.

Соотношение концентраций бикарбонатов, карбонатов и гидратов в воде зависит от значения pH котловой воды и определяется уравнением (3). При этом должно соблюдаться условие, что количество гидрата рассчитанного по уравнению (4) должно быть равно сумме связанного и свободного гидрата уравнение (5), входящих в состав уравнения (3). При этом связанный гидрат и связанный бикарбонат, полученные при гидролизе карбоната, могут переходить обратно в карбонат. Свободный гидрат и свободный бикарбонат могут переходить в карбонат, т.е. становиться частью карбоната, только при условии их связывания друг другом. Связанные гидрат и бикарбонат всегда равны между собой в молях, т.е. имеют одинаковые мольные концентрации уравнение (6). В воде со значением pH до 10,3 присутствуют как свободный, так и связанный бикарбонат и только связанный гидрат, а в воде с pH более 10,3 свободный бикарбонат отсутствует и начинает появляться свободный гидрат.

В соответствии с системой уравнений (1)-(6) для расчета значения pH котловой воды необходимо провести анализы котловой воды на щелочность по фенолфталеину и метилоранжу и измерить температуру пробы.

Затем для расчета значения pH котловой воды используется разработанный алгоритм, представленный на фиг. 2, где показана блок-схема алгоритма расчета значения pH раствора карбоната натрия при различных значениях щелочности по фенолфталеину и метилоранжу.

На этапе пуско-наладочных работ необходимо вывести паровой котел на рабочий

режим и обеспечить питание котла водой, отвечающей требованиям завода изготовителя котла. Затем необходимо установить непрерывную продувку котла для поддержания постоянного значения УЭП или pH котловой воды. После достижения рабочего значения УЭП котловой воды необходимо провести измерения котловой воды на щелочность по фенолфталеину и метилоранжу, значение pH, а также измерить температуру пробы котловой воды. Затем на основании разработанного алгоритма (фиг. 2), произвести расчет значения pH котловой воды. Рассчитанное значение pH котловой воды должно совпадать с измеренным значением pH котловой воды при определенной температуре пробы. Температура пробы при равенстве рассчитанного и измеренного pH котловой воды будет находиться в пределах от 8 до 22°С. Чем больше будет ионная сила котловой воды, тем ниже будет температура, при которой измеренный и расчетный pH будут равны, и наоборот. Затем необходимо произвести измерение pH пробы котловой воды при 10 и 30°С. Полученные значения необходимо аппроксимировать в виде линейной зависимости по трем точкам. В результате необходимо получить уравнение графика зависимости pH от температуры следующего вида:

$pH_t=k*(T_{пр}-T)+pH$, (10)

где pH – измеренный pH котловой воды равный рассчитанному pH по разработанному алгоритму (фиг. 2) при температуре T;

T – температура пробы котловой воды, при которой измеренный и расчетный pH равны, °С;

$T_{пр}$ – температура пробы, при которой производится измерение значения pH (pH_t) (10-30°С);

k- коэффициент наклона линейного графика зависимости значения pH от температуры пробы котловой воды $k=(pH_t - pH)/(T_{пр}-T)$.

Подставляя в уравнение (10) значение pH_t пробы котловой воды при температуре $T_{пр}$ отличной от температуры T, при которой расчетный и измеренный pH равны, определяется коэффициент k. Полученное значение k позволяет привести измеренное значение pH котловой воды к температуре $T_{пр}$ и, соответственно, исключить влияние температуры пробы котловой воды, отличной от $T_{пр}$, на измерение pH.

Далее необходимо определить значения pH котловой воды (определяемое при температуре T) от УЭП котловой воды в диапазоне ± 300 мкСм/см от установленного значения УЭП котловой воды. Для этого необходимо определить (рассчитать) минимум три значения pH котловой воды и соответствующие им три значения УЭП котловой воды.

Расчет значения pH котловой воды производят в соответствии с разработанным алгоритмом (фиг. 2), при этом задавая значение Ф меньше рабочего (изначально установленного) на 3,0 ммоль/л, и затем с шагом 1 ммоль/л доводят до значения Ф больше рабочего на 3 ммоль/л. При этом значение М задают соответственно каждому заданному значению Ф с шагом 0,1 ммоль/л.

Необходимо учесть, что значение М с шагом 0,1 ммоль/л может не соответствовать значению Ф с шагом 1,0 ммоль/л на рабочем котле при определенных условиях (при значении Ф менее 10 ммоль/л и высоком коэффициенте упаривания котловой воды). В этом случае необходимо провести замеры Ф и М на рабочем котле для нескольких значений УЭП котловой воды (изменяя значение УЭП уменьшением или увеличением непрерывной продувки) и по полученным значениям Ф и М произвести расчет значение pH котловой воды по разработанному алгоритму (фиг. 2).

Расчет значения УЭП проводят с помощью системы уравнений (7)-(9), характеризующих УЭП котловой воды как сумму УЭП отдельных солей и оснований, входящих в ее состав, с учетом упаривания котловой воды и удалением из нее углекислого газа с паром. Расчет УЭП котловой воды (Э) для каждого значения pH производят по уравнению

$Э= OH^3*40/0,17+HCO_3*84+CO_3*106/0,6+К_у*Э_{ин}$, мкСм/см, (7)

где OH^3, HCO_3, CO_3 – концентрации гидрата, бикарбоната и карбоната натрия, соответствующие полученному значению pH котловой воды по разработанному алгоритму (фиг. 2), ммоль/л;

40 – молярная масса гидрата натрия, г/моль;

0,17 – коэффициент пересчета УЭП раствора гидрата натрия в солесодержание;

84 – молярная масса бикарбоната натрия, г/моль;

106 – молярная масса карбоната натрия, г/моль;

0,6 – коэффициент пересчета УЭП раствора карбоната натрия в солесодержание;

$Э_{ин}$ – УЭП солей хлорида и сульфата натрия питательной воды, мкСм/см;

$Э_{ин} = Э_{пит}- Щ_{пит}*84/0,95$, мкСм/см, (8)

$Э_{пит}$ – УЭП питательной воды, мкСм/см;

84 – молярная масса бикарбоната натрия, г/моль;

0,95 – коэффициент пересчета УЭП раствора бикарбоната натрия в солесодержание при УЭП раствора до 700 мкСм/см (если УЭП раствора свыше 700 мкСм/см, то коэффициент пересчета берется равным 1);

$К_у$ – коэффициент упаривания;

$К_у=(Ф+М)/Щ_{пит}$, (9)

$Щ_{пит}$ – щелочность питательной воды, ммоль/л.

Измерение УЭП производится при помощи датчика УЭП с трансмиттером. Трансмиттер выдает токовый сигнал в диапазоне от 4 до 20 мА. Значение силы тока в 4 мА соответствует нулевому значению УЭП. Значение силы тока в 20 мА соответствует значению УЭП 19999 мкСм/см. В датчик УЭП встроен датчик температуры для автоматической температурной компенсации значения УЭП.

Определив не менее трех значений pH, и соответствующих им значений УЭП котловой воды, проводят их аппроксимацию и в результате получают уравнение зависимости УЭП от pH (функция вида Э=f(pH)). Данную функцию вводят в контроллер. Допустимый диапазон отличия значения pH от УЭП 0,05 ед. pH. Измеренное значение pH необходимо пересчитывать в соответствии с уравнением (10) для учета температуры пробы $Т_{пр}$ отличной от Т.

В процессе работы парового котла УЭП котловой воды поддерживается на одном уровне. При этом значение pH также будет поддерживаться на одном уровне. В случае изменения УЭП значение pH также должно изменяться в соответствии с заранее введенной зависимостью УЭП от pH.

Если в процессе работы парового котла значение pH котловой воды начинает уменьшаться при неизменном значении УЭП, то это говорит о том, что в котловой воде присутствуют соли жесткости и возможно осуществление процессов шламо- и накипеобразования. Чем больше уменьшается значение pH по отношению к УЭП в процессе работы котла, тем больше солей жесткости попадает в котел. После устранения причины попадания солей жесткости в котловую воду, через определенное время, значение pH котловой воды будет соответствовать УЭП по функции Э=f(pH).

При наличии солей жесткости в котловой воде происходит уменьшение pH котловой воды из-за того, что часть карбоната не гидролизируется в котловой воде с повышением pH, а выпадает в осадок с кальцием ($CaCO_3$) (уравнение (11)) или магнием ($MgOH_2$) (уравнение (12))

$$Ca(HCO_3)_2 + NaOH \rightarrow CaCO_3 \downarrow + NaHCO_3 + H_2O, \quad (11)$$

$$Mg(HCO_3)_2 + 2NaOH \rightarrow Mg(OH)_2 \downarrow + 2NaHCO_3 . \quad (12)$$

Как видно, в реакции (уравнение (11)) гидрат натрия связывает водород бикарбоната кальция в воду, при этом бикарбонат становится карбонатом и выпадает в осадок в виде карбоната кальция. Остающийся в котловой воде бикарбонат натрия после удаления углекислоты с паром вновь становиться гидратом натрия. Реакция (уравнения (11) и (12)) протекает достаточно быстро даже в воде при низкой температуре, не говоря уже о мгновенном протекании при температуре воды в котле.

Соответственно, часть солей определяющих pH котловой воды будет выпадать в осадок и уменьшать УЭП котловой воды. Для того, чтобы УЭП котловой воды оставалась на эталонном уровне, а не уменьшалась из-за выпадения в осадок солей жесткости, продувка котла будет уменьшаться. Это обеспечит более высокий коэффициент упаривания котловой воды и поддержит УЭП на заранее установленном уровне. При этом карбонатные соли, которые выпадают в осадок, заменяются хлоридами и сульфатами и, соответственно, значение pH котловой воды станет меньше.

Чем выше точность измерения значения pH и УЭП котловой воды, тем более маленькие концентрации солей жесткости можно будет определить в котловой воде в соответствии с предложенным способом.

Достоинством предложенного способа является возможность его достаточно простой автоматизации и, соответственно, проведение постоянного непрерывного контроля и регулировки ВХР парового котла.

Недостатком данного способа является то, что он требует довольно точного производства измерений pH и УЭП. Точность измерения pH должна быть 0,01 ед. pH. Чем меньше точность измерения pH, тем больше солей жесткости, которые, возможно, находятся в котле, могут быть не обнаружены. Способ применим только при наличии в питательной воде бикарбонатов.

Изобретение иллюстрируется следующим примером

Применение предлагаемого способа контроля и регулировки ВХР парового котла низкого давления. В котельной установлен паровой котел Vitomax 200-HS производительностью по пару 4 т/час и рабочим давлением 11 бар. Питание парового котла осуществляется глубоко умягченной водой и конденсатом. Химический состав умягченной воды представлен в таблице 1.

Таблица 1

Показатель	Единица измерения	Значение
Общая жесткость	мг-экв/л	0,02
Общая щелочность	мг-экв/л	2,5
Хлориды	мг/л	25
Сульфаты	мг/л	98
Натрий+калий	мг/л	2
УЭП	мкСм/см	454
Кремний (в виде H_4SiO_4)	мг/л	отсутствует
Железо растворенное	мг/л	0,1
Окисляемость	мг O_2/л	4,8
Растворенный кислород	мг/л	10,2

Свободная углекислота	мг/л	12,5
Значение pH	ед. pH	6,9-7,1

Химический состав конденсата представлен в таблице 2.

Таблица 2		
Показатель	Единица измерения	Значение
Общая жесткость (изначальная)	мг-экв/л	0,02
Общая жесткость (на момент проскока жесткости)	мг-экв/л	0,28
Общая щелочность	мг-экв/л	0,2
Хлориды	мг/л	3,0
Сульфаты	мг/л	4,0
Натрий+калий	мг/л	5
УЭП	мкСм/см	32
Кремний (в виде H_4SiO_4)	мг/л	отсутствует
Железо растворенное	мг/л	1,6
Окисляемость	мг O_2/л	--
Растворенный кислород	мг/л	1,1
Свободная углекислота	мг/л	28,0
Значение pH	ед. pH	6,0

Возврат конденсата составляет около 50-55%.

На момент пуско-наладочных работ жесткость конденсата была 0,02 мг-экв/л, т.е. соответствовала нормативу. Щелочность питательной воды была 1,2 мг-экв/л, УЭП – 246 мкСм/см.

В результате пуско-наладочных работ было установлено значение УЭП котловой воды 3120 мкСм/см путем регулировки непрерывной и периодической продувки котла. Данное значение УЭП измерялось автоматически путем непрерывной протечки охлажденной котловой воды через электрод кондуктометра. Значение pH котловой воды при этом составило 11,91 при температуре 18°С. При данном значении УЭП (Э= 3120 мкСм/см) была определена щелочность котловой воды в соответствии с ГОСТ 31957-2012. Были получены следующие показания: Ф=8,8 мг-экв/л, М=0,7 мг-экв/л.В соответствии с разработанным алгоритмом (фиг. 2), был произведен расчет значения pH котловой воды. Расчет значения pH по щелочности, в соответствии с разработанным алгоритмом, графически представлен на фиг. 3, где (3) – график зависимости ОН от pH, построенный по расчету уравнения (3); (4) – график зависимости ОН от pH, построенный по расчету уравнения (4).

Как видно из фиг. 3, в результате расчета получено равенство значений pH и ОН, рассчитанное при помощи уравнений (3) и (4), при значении pH равному 11,92. Это практически соответствует измеренному значению pH котловой воды равному 11,91 при температуре 18°С.

Было проведено измерение значения pH котловой воды при температуре 22°С. Значение pH составило 11,80. Затем был рассчитан коэффициент k в уравнении (10)

$k=(pH_t - pH)/(T_{пр}-T)=(11,8-11,91)/(22-18)= -0,028.$

Уравнение (10) позволяет получить значение pH котловой воды, отражающее реальное количество гидратов и карбонатов в котловой воде при любой температуре пробы.

К примеру, температура пробы 32°С. Рассчитанное значение pH при данной температуре по уравнению (10) равно:

$pH_t= -0,0288(32-18) +11,91=11,52.$

Данное значение pH_t соответствует измеренному значению при температуре 32°С.

Затем на основании уравнений (7)-(9) было рассчитано значение УЭП котловой воды

$Э= OH^3*40/0,17+HCO_3*84+CO_3*106/0,6+К_у*Э_{ин}=$

$=8,31*10/0,17+0,21*84+0,489*106/0,6+7,9*140=3165$ мкСм/см;

$К_у=(8,8+0,7)/1,2=7,9$;

$Э_{ин}= Э_{пит}- Щ_{пит}*84/0,95=246-1,2*84/0,95=140$мкСм/см.

Рассчитанное значение УЭПкотловой воды равно 3165 мкСм/см, что довольно близко к измеренному значению 3120 мкСм/см.

Затем, для данного состава питательной воды были рассчитаны значения pH котловой воды по разработанному алгоритму (фиг. 2) и соответствующие им значения УЭП по уравнениям (7)-(9). Для расчета задавались следующими значениями Ф = 5,8; 6,8; 7,8; 9,8; 10,8; 11,8 и соответствующими значениями М = 0,4; 0,5; 0,6; 0,8; 0,9; 1,0. Затем по рассчитанным значениям pH и Э был построен график зависимости Э=f(pH). График зависимости УЭП котловой воды от pH представлен на фиг. 4.

Через некоторое время стало наблюдаться ухудшение качества конденсата. Жесткость конденсата выросла от 0,02 мг-экв/л до 0,32 мг-экв/л. При этом жесткость питательной воды выросла до 0,2 мг-экв/л при условии возврата 50-55% конденсата.

В результате начало падать значение УЭП котловой воды за счет выпадения солей жесткости в шлам. Но за счет уменьшения непрерывной продувки коэффициент упаривания котловой воды вырос, что поддержало значение УЭП котловой воды на уровне 3120 мкСм/см. При этом упало значение pH котловой воды за счет уменьшения количества карбоната участвующего в гидролизе. Часть гидрата в соответствии с уравнением химической реакции (11) ушло на переход бикарбоната в карбонат и, соответственно, карбонат выделился в твердую фазу в виде карбоната кальция, при этом увеличилась концентрация бикарбоната натрия в котловой воде.

В результате щелочность котловой воды по фенолфталеину составила 7,4 ммоль/л, по метилоранжу – 1,6 ммоль/л. Значение pH котловой воды составило 11,79 при температуре пробы 18°С. При этом значение УЭП котловой воды находилось на уровне 3210 мкСм/см. В соответствии с графиком зависимости вида Э=f(H) на фиг. 4 для данного котла при глубоко умягченной питательной воде значение pH должно быть равно 11,91 при температуре 18°С. В действительности значение pH уменьшилось на 0,12 ед. pH (11,91-11,79), при этом УЭП осталась такой же. Это говорит о том, что в котел поступают соли жесткости. Дальнейшее проведение химических анализов на жесткость подпиточной воды и конденсата показало, что жесткость конденсата повышена (0,32 мг-экв/л) из-за попадания жесткой сетевой воды в конденсат через поврежденный теплообменник.

Необходимо учесть, что щелочность котловой воды по метилоранжу включает не только бикарбонат натрия, но и карбонат кальция, который находится в котловой воде в виде взвеси и не участвует в формировании значения pH. Взвесь карбоната кальция определяется при анализе пробы котловой воды при метилоранже, когда в результате титрования соляной кислотой падает pH пробы и начинается растворение карбоната кальция.

При увеличении количества солей карбонатной жесткости, попадающих в котел с подпиточной водой или конденсатом, значение pH уменьшится еще больше и будет наблюдаться значительное отличие от значений определяемых функцией Э=f(pH) для полностью умягченной питательной воды.

Настоящее изобретение не ограничено описанным выше примером, приведенным лишь в качестве иллюстрации конкретного варианта его осуществления.

Предложенная простая технология контроля и регулировки ВХР паровых котлов низкого и среднего давления позволяет получить значительный экономический эффект эксплуатации котельной путем контроля отложения солей жесткости на поверхностях нагрева котла, а также за счет отсутствия необходимости обеспечения постоянного лабораторного контроля ВХР. При этом технология позволяет обеспечить постоянный (беспрерывный) контроль ВХР котла, что позволяет моментально определять возможные неисправности в работе всего ВХР котельной с учетом систем водоподготовки и возврата конденсата и своевременно принимать необходимые меры.

(57) Формула изобретения

1. Способ контроля и регулировки водно-химического режима парового котла, включающий в себя замер в котловой воде удельной электрической проводимости (УЭП), величины pH и температуры, отличающийсятем, что значения оптимальной УЭП котловой воды, при которой обеспечивается требуемое качество пара, определяют на этапе пусконаладочных работ, затем в установившемся режиме работы парового котла проводят измерение pH и УЭП котловой воды, далее производят расчет значения pH котловой воды при установленной УЭП на основании значений щелочности котловой воды по метилоранжу и фенолфталеину, при этом расчет значения pH котловой воды производят в соответствии с разработанным алгоритмом расчета значения pH раствора карбоната натрия при различных значениях щелочности по фенолфталеину и метилоранжу, при этом измеренное значение pH будет совпадать с рассчитанным при определенной температуре пробы котловой воды, далее все измеренные значения pH приводят к данной температуре, затем задают значение фенолфталеина меньше изначально установленного рабочего на 3,0 ммоль/л, и затем с шагом 1 ммоль/л доводят до значения фенолфталеина больше рабочего на 3 ммоль/л, и задают значение метилоранжа, соответствующее каждому значению фенолфталеина с шагом 0,1 ммоль/л, далее на основании разработанного алгоритма производят расчет значений pH для каждой пары значений фенолфталеин-метилоранж, затем производят аппроксимацию полученных данных и строят график Э=f(pH) зависимости УЭП воды от pH, для этого для каждого значения pH проводят расчет значения УЭП решением системы уравнений, характеризующих УЭП котловой воды как сумму отдельных солей и оснований, входящих в ее состав, с учетом упаривания котловой воды и удалением из нее углекислого газа с паром, далее обеспечивают постоянный уровень значения УЭП или значения pH котловой воды путем регулирования непрерывной и периодической продувки парового котла, затем обеспечивают постоянный мониторинг pH и УЭП котловой воды с постоянным сравнением получаемых текущих значений pH и УЭП котловой воды со значениями, определяемыми по функции Э=f(pH), и если текущее значение pH котловой воды, при соответствующем текущем значении УЭП, будет меньше на более чем 0,05 ед. pH, чем значение pH, определенное по функции Э=f(pH) при том же значении текущей УЭП, то диагностируют, что в котел попадают соли жесткости и требуется проверка работы системы водоподготовки и качества возвратного конденсата.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что мониторинг качества котловой воды осуществляют непрерывно по двум параметрам pH и УЭП.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что качество котловой воды определяется функцией вида Э=f(pH),

где Э – УЭП котловой воды, мкСм/см;

pH – значение pH котловой воды, ед. pH.

4. Способ по п. 1, отличающийся тем, что расчет значения pH котловой воды проводят на основании системы уравнений, в которой в качестве исходных данных используют значение щелочности по фенолфталеину и метилоранжу

$Ф=CO_3+OH^{связан}+OH^{свобод}$,

Ф – щелочность котловой воды по фенолфталеину, моль/л;

CO_3 – концентрация карбоната натрия в котловой воде, моль/л;

$OH^{связан}$ – концентрация «связанного» гидрата натрия, полученная в результате гидролиза карбоната натрия, моль/л;

$OH^{свобод}$ – концентрация «свободного» гидрата натрия не связанная с карбонатом натрия, моль/л;

$OH= OH^{связан}+OH^{свобод}$,

OH – общая концентрация гидрата натрия в котловой воде, моль/л;

$M=HCO_3^{связан}+HCO_3^{свобод}+CO_3$,

M – щелочность котловой воды по метилоранжу (рассчитывается как общая щелочность минус щелочность по фенолфталеину), моль/л;

$HCO_3^{связан}$ – концентрация «связанного» бикарбоната натрия, полученная в результате гидролиза карбоната натрия, моль/л;

$HCO_3^{свобод}$ – концентрация «свободного» бикарбоната натрия, не связанная с гидролизом карбоната натрия, моль/л;

$$pH = 10{,}328 + Lg\left[\frac{[CO_3+OH^{связан}+OH^{свобод}]}{[HCO_3^{связан}+HCO_3^{свобод}]}\right],$$

$OH_{pH} = 10^{(pH-14)}$, моль/л,

$OH_{pH} = OH^{связан} + OH^{свобод}$, моль/л,

$OH^{связан} = HCO_3^{связан}$, моль/л,

pH – значение pH котловой воды, ед. pH;

10,328 – значение отрицательного логарифма константы диссоциации угольной кислоты по 2-й стадии;

OH_{pH} – концентрация гидрата натрия в котловой воде рассчитанная исходя из ионного произведения воды, моль/л.

5. Способ по п. 1, отличающийся тем, что расчет значения УЭП от pH производят на основании уравнений

$Э= OH^3*40/0{,}17+HCO_3*84+CO_3*106/0{,}6+K_у*Э_{ин}$, мкСм/см,

где OH^3, HCO_3, CO_3 – концентрации гидрата, бикарбоната и карбоната натрия, соответствующие полученному значению pH котловой воды по разработанному алгоритму, ммоль/л;

40 – молярная масса гидрата натрия, г/моль;

0,17 – коэффициент пересчета УЭП раствора гидрата натрия в солесодержание;

84 – молярная масса бикарбоната натрия, г/моль;

106 – молярная масса карбоната натрия, г/моль;

0,6 – коэффициент пересчета УЭП раствора карбоната натрия в солесодержание;

$Э_{ин}$ – УЭП солей хлорида и сульфата натрия питательной воды, мкСм/см;

$Э_{ин} = Э_{пи} – Щ_{пит}*84/0,95$, мкСм/см,

$Э_{пит}$ – УЭП питательной воды, мкСм/см;

84 – молярная масса бикарбоната натрия, г/моль;

0,95 – коэффициент пересчета УЭП раствора бикарбоната натрия в солесодержание при УЭП раствора до 700 мкСм/см (если УЭП раствора свыше 700 мкСм/см, то коэффициент пересчета берется равным 1);

$К_у$ – коэффициент упаривания $К_у=(Ф+М)/Щ_{пит}$;

$Щ_{пит}$ – щелочность питательной воды, ммоль/л.

6. Способ по п. 1, отличающийся тем, что измеренные значения pH котловой воды соответствуют реальному количеству в воде гидратов и карбонатов только при определенной температуре пробы в диапазоне 8-20°С, которую определяют на этапе пусконаладочных работ, при этом если температура пробы в процессе работы котла отличается от изначально определенной, то измеренное значение pH пробы котловой воды пересчитывают с учетом температуры пробы по уравнению

$pH_t=k*(T_{пр}-T)+pH$,

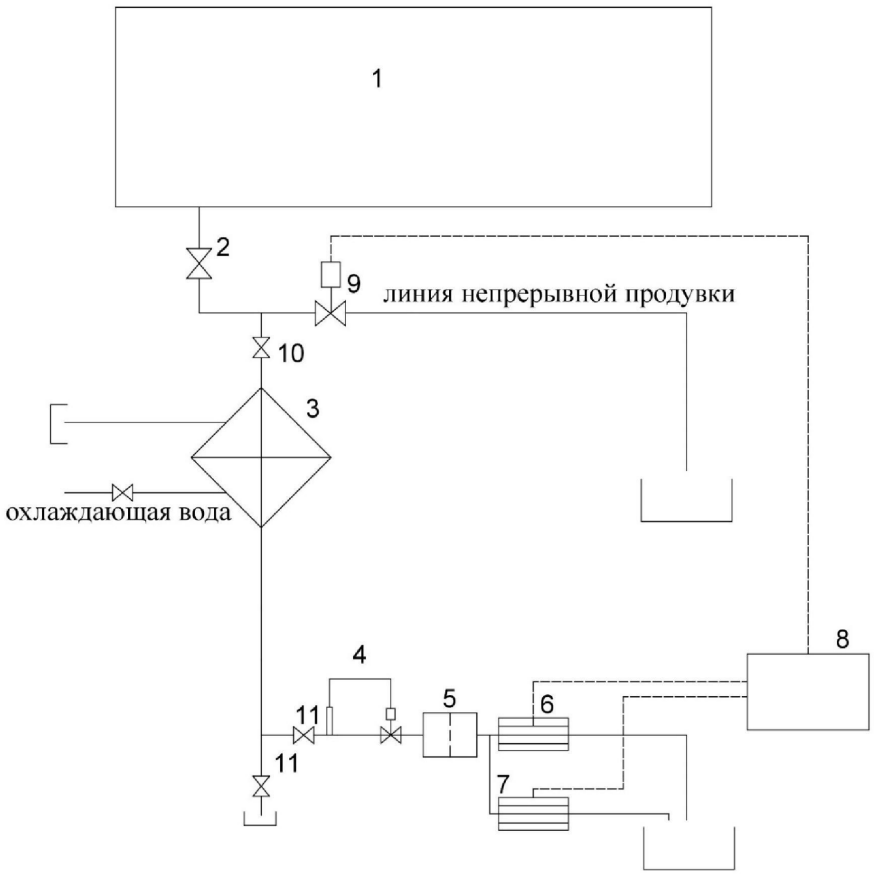
где pH – измеренный pH котловой воды, равный рассчитанному pH по разработанному алгоритму при температуре T;

T – температура пробы котловой воды, при которой измеренный и расчетный pH равны, °С;

$T_{пр}$ – температура пробы, при которой производится измерение значения pH (pH_t), °С;

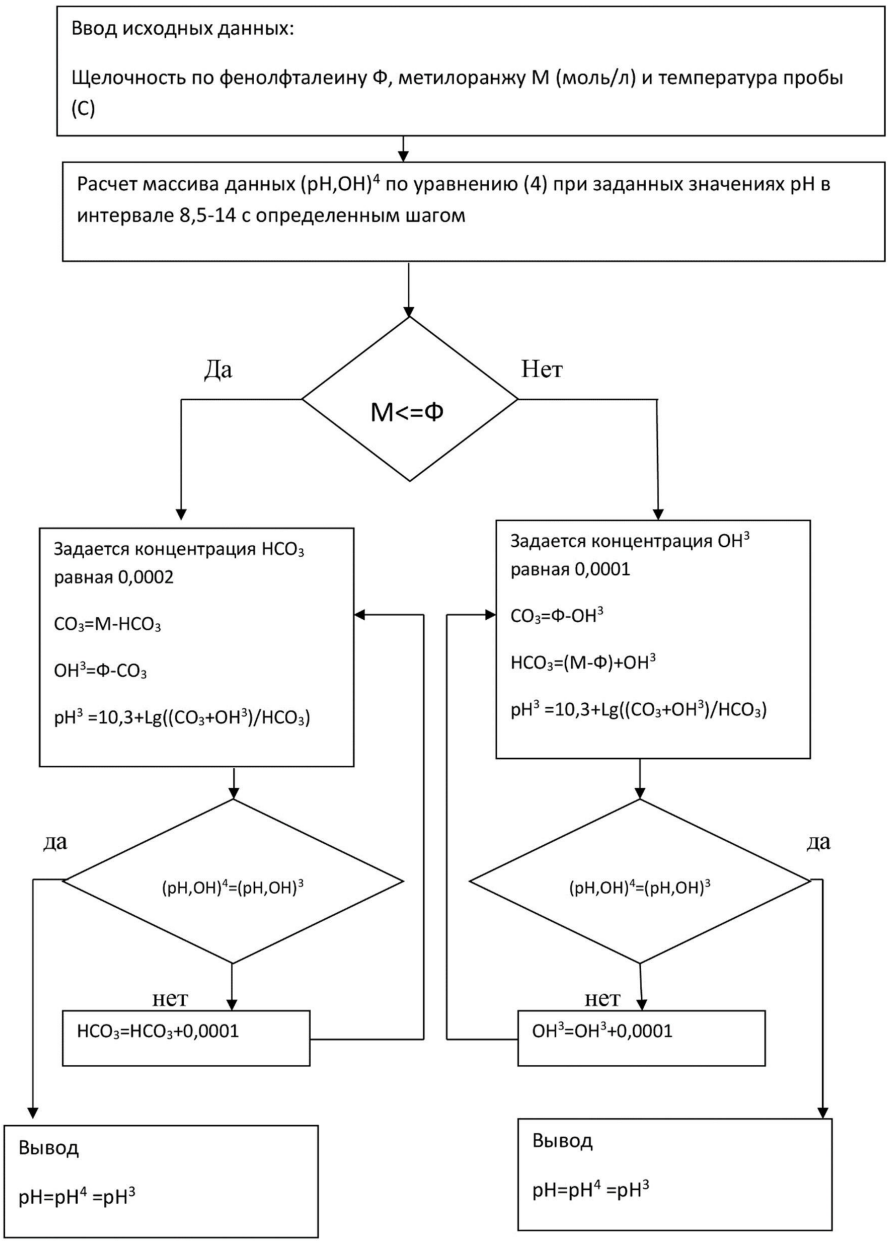
k – коэффициент наклона линейного графика зависимости значения pH от температуры пробы котловой воды$k=(pH_t – pH)/(T_{пр}-T)$.

1


1
2
9
линия непрерывной продувки
10
3
охлаждающая вода
4
8
5
6
11
11
7

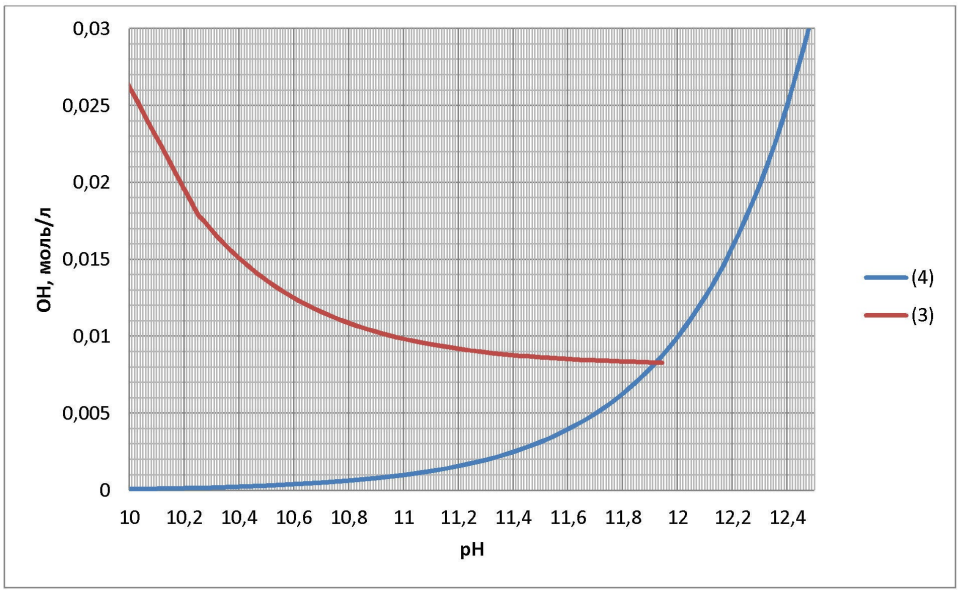
Фиг. 1

2


Ввод исходных данных:
Щелочность по фенолфталеину Ф, метилоранжу М (моль/л) и температура пробы (С)
Расчет массива данных (pH,OH)4 по уравнению (4) при заданных значениях pH в интервале 8,5-14 с определенным шагом
Да
Нет
M<=Ф
Задается концентрация HCO3 равная 0,0002
CO3=M-HCO3
OH3=Ф-CO3
pH3 =10,3+Lg((CO3+OH3)/HCO3)
Задается концентрация OH3 равная 0,0001
CO3=Ф-OH3
HCO3=(M-Ф)+OH3
pH3 =10,3+Lg((CO3+OH3)/HCO3)
да
(pH,OH)4=(pH,OH)3
нет
HCO3=HCO3+0,0001
(pH,OH)4=(pH,OH)3
нет
OH3=OH3+0,0001
да
Вывод
pH=pH4 =pH3
Вывод
pH=pH4 =pH3

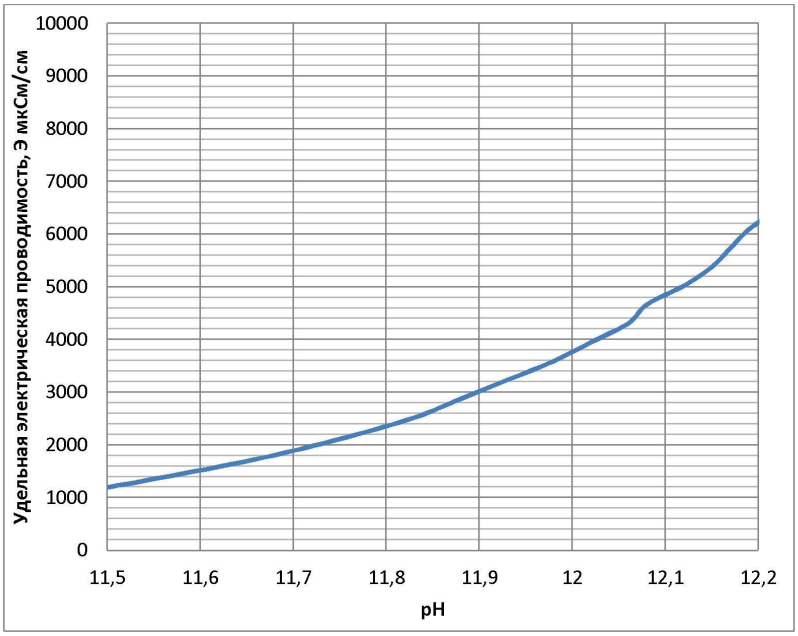
Фиг. 2

3


0,03
0,025
0,02
0,015
0,01
0,005
0
OH, моль/л
10
10,2
10,4
10,6
10,8
11
11,2
11,4
11,6
11,8
12
12,2
12,4
pH
(4)
(3)

Фиг. 3

4


Удельная электрическая проводимость, Э мкСм/см
10000
9000
8000
7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
11,5
11,6
11,7
11,8
11,9
12
12,1
12,2
pH

Фиг. 4