

УДК 621.182.11.001.57

В.А. Кишневский, д-р техн. наук, проф.,
В.В. Чиченин, канд. техн. наук, доц.,
В.Г. Ахрамеев, специалист,
Одес. нац. политехн. ун-т

РАСЧЕТ УГЛЕКИСЛОТНОГО РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ ОХЛАЖДЕНИЯ КРУПНЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ

Введение. Возможность использования природных вод в оборотных системах охлаждения (ОСО) конденсаторов турбин требует определения критериев, характеризующих образования в упаренной циркуляционной воде труднорастворимых примесей.

Анализ последних исследований и публикаций. Основными критериями, по которым можно определить начало пересыщения циркуляционной воды по карбонату кальция в процессе ее упаривания, являются показатели физико-химического анализа проб исследуемой воды.

Контакт циркуляционной воды с атмосферным воздухом в градирне обеспечивает равновесную концентрацию углекислоты в воде и соотношение H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} и величины рН.

Изменение концентрации свободной углекислоты при нагреве циркуляционной воды в пристенном слое теплообменных трубок конденсатора вызывает локальное изменение величины рН и соответствующие изменение различных форм углекислоты и концентрации карбонат-ионов.

Для оценки накипеобразующих свойств циркуляционной воды в настоящее время с различной эффективностью применяются несколько критериальных уравнений (индекс Ланжелье, индекс Ризнера, индекс Ларсона-Скольда и др.), основанные на измеренных величинах карбонатной жесткости (Жк), рН, солесодержания, общей щелочности в исследуемой воде. Разнообразие критериев вызвано тем, что применение их на практике не всегда обеспечивает надежное прогнозирование накипеобразующих свойств циркуляционной воды.

Следует отметить, что все вышеперечисленные индексы характеризуют накипеобразующие свойства циркуляционной воды в первом приближении и могут рассматриваться в качестве упрощенной оценки состояния водно-химического режима ОСО.

Расчетные формулы для определения углекислотного равновесия насыщенных растворов выведены при допущении, что карбонаты и бикарбонаты не входят в состав комплексных соединений и не образуют пересыщенные или коллоидные растворы.

В действительности растворы $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и CaCO_3 весьма склонны к пересыщению. Кроме того, на кристаллизацию CaCO_3 достаточно сильно влияют органические коллоиды, содержащиеся в природных водах, и некарбонатная жесткость. Более того, часть ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} образуют ассоциаты CaCO_3^0 .

Образование карбоната кальция в водных растворах часто описывают упрощенной реакцией, которая отражает процесс подкисления воды за счет сорбции атмосферной углекислоты [1...3]



Цель работы. Для прогнозирования возможности протекания реакции образования труднорастворимого соединения карбоната кальция в различных условиях необходима информация о концентрации карбонат-иона в исследуемых растворах. В связи с этим целью работы является

DOI 10.15276/opus.2.44.2014.18

© В.А. Кишневский, В.В. Чиченин, В.Г. Ахрамеев, 2014

разработка методики теоретического расчета величин pH HCO_3^- и CO_3^{2-} в циркуляционных водах различного солесодержания ОСО ТЕС и АЭС

Изложение основного материала. Величина pH может быть определена на основании совместного решения уравнений диссоциации угольной кислоты первой и второй ступени, ионного произведения воды K_w и закона электронейтральности:

$$\begin{cases} K_d^I = \frac{f'[\text{H}^+]f'[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}, \\ K_d^{II} = \frac{f'[\text{H}^+]f''[\text{CO}_3^{2-}]}{f'[\text{HCO}_3^-]}, \\ K_w = \{\text{H}^+\}\{\text{OH}^-\}; \\ \sum Kt = \sum An. \end{cases} \quad (1)$$

Классическое решение данной системы уравнений возможно через уравнения третьей степени или использование малодоступных программных продуктов. В работе предлагается решение проблемы за счет дополнения системы уравнений (1) уравнения общей щелочности

$$\text{Щ}_0 = \text{OH}^- + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-} + \Sigma\text{Щ}_{\text{ск}}, \quad (2)$$

где Щ_0 — общая щелочность, мг-экв/дм³;

$\Sigma\text{Щ}_{\text{ск}}$ — сумма щелочностей слабых кислот, для циркуляционной воды ОСО пренебрежимо мала, по сравнению с первыми тремя членами.

Совместное решение (1) и (2) дает

$$\text{Щ}_0 = \frac{K_w}{\text{H}^+ + f'f'} + \frac{K_1\text{CO}_2}{\text{H}^+ + f'f'} + \frac{K_2K_1\text{CO}_2}{(\text{H}^+f')^2f''}. \quad (3)$$

Результаты. Решение квадратного уравнения (3) позволяет рассчитать величину кислотности (H^+) как функцию Щ_0 и CO_2 .

В таблице приведены измеренные значения физико-химического состава циркуляционной воды ОСО Ровенской АЭС для различных температур и соответствующие расчетные значения показателей.

Измеренные и расчетные значения физико-химического состава циркуляционной воды ОСО Ровенской АЭС

Химический состав циркуляционной воды ОСО РАЭС								Расчетные показатели			ΔpH
№ пп	t	CO ₂ мг/дм ³	Ж ₀	Cl ⁻	SO ⁻⁴	Щ ₀	pH	Щ ₀		pH	
								HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻		
								мг-экв/дм ³			
1	2,8	0,018	4,8	1,0	2,083	3,0	8,53	2,955	0,041	8,559	0,029
2	15,2	0,013	6,9	1,13	3,021	3,2	8,50	3,136	0,059	8,699	0,199
3	17,2	0,016	4,6	0,62	2,729	2,0	8,32	1,977	0,02	8,432	0,112
4	22,7	0,011	6,8	1,38	1,896	5,0	8,80	4,813	0,176	8,992	0,152
5	24,0	0,01	7,8	1,73	2,313	6,0	8,91	5,733	0,253	9,077	0,167
6	24,4	0,01	5,3	1,15	1,515	3,9	8,80	3,776	0,115	8,905	0,145
7	29,4	0,014	6,4	1,18	3,042	3,8	8,85	3,713	0,081	8,766	-0,08
8	29,8	0,009	6,7	1,24	2,500	3,1	8,73	3,006	0,085	8,877	0,147

Подтверждением надежности предлагаемой методики является тождественность измеренных и расчетных величин рН, что дает возможность использовать методику для определения достоверных величин HCO_3^- и CO_3^{2-} . Полученные величины бикарбонатной щелочности, карбонатной щелочности и величины рН могут быть использованы для определения пересыщения циркуляционной воды по карбонату кальция, по которому определяют оптимальный коэффициент упаривания K_y для обеспечения эффективного безнакипного водно-химического режима ОСО крупных энергопредприятий.

Многолетний опыт расчётов величины рН циркуляционной воды, выполненных по данной методике, и сопоставление с фактическими значениями при различных водно-химических режимах комплексной ОСО Ровенской АЭС показали её правильность и достоверность в отношении исходно принятого тезиса о незначительном (менее 3 %) влиянии ассоциированных пар CaCO_3^0 и CaSO_4^0 в циркуляционной воде с солесодержанием 1...2 г/дм³ [4, 5].

Выводы. Разработана и испытана в промышленных условиях методика теоретического расчета величин рН HCO_3^- и CO_3^{2-} в циркуляционных водах различного солесодержания ОСО ТЭС и АЭС.

Литература

1. Кишневский, В.А. Способ стабилизации температуры воды оборотных систем охлаждения крупных электростанций при известковании / В.А. Кишневский, В.В. Чиченин // Тр. Одес. политехн. ун-та. — 2001. — Вып. 2(14). — С. 54 — 56.
2. Al-Rawajfeh, A.E. Scaling in multiple-effect distillers: the role of CO₂ release / A.E. Al-Rawajfeh, H. Glade, J. Ulrich // Desalination. — 2005. — Vol. 182, Issues 1–3. — PP. 209 — 219.
3. Simulation of CO₂ release in multiple-effect distillers / A.E. Al-Rawajfeh, H. Glade, H.M. Qiblawey, J. Ulrich // Desalination. — 2004. — Vol. 166. — PP. 41 — 52.
4. Webb, R.L. Fouling in enhanced tubes using cooling tower water: Part I: long-term fouling data / R.L. Webb, W. Li // International Journal of Heat and Mass Transfer. — 2000. — Vol. 43, Issue 19. — PP. 3567 — 3578.
5. Model for fouling deposition on power plant steam condensers cooled with seawater: Effect of water velocity and tube material / E. Nebot, J.F. Casanueva, T. Casanueva, D. Sales // International Journal of Heat and Mass Transfer. — 2007. — Vol. 50, Issues 17–18. — PP. 3351 — 3358.

References

1. Kishnevsky, V.A. and Chichenin, V.V. (2001). Water temperature stabilization technique for circulating cooling systems of large power stations during lime pretreatment. *Odes'kyi Politechnichniy Universytet. Pratsi*, 2, 54-56.
2. Al-Rawajfeh, A.E., Glade, H. and Ulrich, J. (2005). Scaling in multiple-effect distillers: the role of CO₂ release. *Desalination*, 182(1–3), 209-219.
3. Al-Rawajfeh, A.E., Glade, H., Qiblawey, H.M. and Ulrich, J. (2004). Simulation of CO₂ release in multiple-effect distillers. *Desalination*, 166, 41-52.
4. Webb, R.L. and Li, W. (2000). Fouling in enhanced tubes using cooling tower water: Part I: long-term fouling data. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 43(19), 3567-3578.
5. Nebot, E., Casanueva, J.F., Casanueva, T. and Sales, D. (2007). Model for fouling deposition on power plant steam condensers cooled with seawater: Effect of water velocity and tube material. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 50(17–18), 3351-3358.

АНОТАЦІЯ / ANNOTAZIYA / ABSTRACT

В.П. Кишневський, В.В. Чиченін, В.Г. Ахрамєєв. Розрахунок вуглекислотної рівноваги в системах охолодження великих електростанцій. Показано стан питання оцінки накипеутворюючих властивостей циркуляційної води оборотних систем охолодження ТЕС та АЕС. Наведено аналіз існуючих методик розрахунків вуглекислотної рівноваги і пересичення розчинів по CaCO_3 і можливості використання для цієї мети різних критеріальних рівнянь.

Запропоновано спосіб вирішення системи рівнянь, які характеризують вуглекислотну рівновагу, з урахуванням рівняння загальної лужності в охолоджувальній воді конденсаторів турбін ТЕС і АЕС, що дозволяє значно спростити розрахунки з необхідною точністю. Це дає можливість експлуатаційному персоналу прогнозувати концентрації форм вугільної кислоти в циркуляційній воді оборотної системи охолодження при змінних режимах експлуатації діючих енергопідприємств. Наведено виміряні та розрахункові значення фізико-хімічних властивостей циркуляційної води в умовах експлуатації охолоджуючих систем ТЕС і АЕС.

Ключові слова: зворотні системи охолодження, вуглекислотна рівновага, циркуляційна вода.

В.А. Кишневский, В.В. Чиченин, В.Г. Ахrameев. Расчет углекислотного равновесия в системах охлаждения крупных электростанций. Показано состояние вопроса оценки накипеобразующих свойств циркуляционной воды оборотных систем охлаждения ТЭС и АЭС. Приведен анализ существующих методик расчетов углекислотного равновесия и пересыщения растворов по CaCO_3 и возможности использования для этой цели различных критериальных уравнений. Предложен способ решения системы уравнений, характеризующих углекислотное равновесие, с учетом уравнения общей щелочности в охлаждающей воде конденсаторов турбин ТЭС и АЭС, что позволяет значительно упростить расчеты с необходимой точностью. Это дает возможность эксплуатационному персоналу прогнозировать концентрации форм угольной кислоты в циркуляционной воде оборотной системы охлаждения при переменных режимах эксплуатации действующих энергопредприятий. Приведены измеренные и расчетные значения физико-химических свойств циркуляционной воды в условиях эксплуатации охлаждающих систем ТЭС и АЭС.

Ключевые слова: оборотные системы охлаждения, углекислотное равновесие, циркуляционная вода.

V.A. Kishnevsky, V.V. Chichenin, V.G. Ahrameev. Calculating the carbon-dioxide balance in the cooling systems of large power plants. The investigated problem relates to the thermal and nuclear power plants circulating cooling systems' rewater scale-forming properties assessment. Analysed are the existing carbon dioxide balance and CaCO_3 -supersaturated solutions calculation methods with estimation of possibilities to use a variety of criteria equations for this purpose. Proposed is a method for solving an equations system describing the carbon-dioxide balance with respect to the equation of total alkalinity at TPPs and NPPs turbine condensers' cooling water that can greatly simplify the calculations with the required accuracy. This enables operating personnel to predict carbonic acid various species' concentration at the circulating cooling systems' rewater under variable operating conditions of the existing power facilities. Exposed are the measured and calculated physical-chemical properties' values of the circulating water considered for the TPPs and NPPs cooling systems' actual operating conditions.

Keywords: circulating cooling systems, carbon-dioxide balance, rewater.

Рецензент д-р техн. наук, проф. Одес. нац. политехн. ун-та Эрайзер Л.Н.

Поступила в редакцию 7 апреля 2014 г.