

ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКА

УДК 621.311.22

Экспериментальные исследования и моделирование процессов удаления из воды углекислоты в деаэраторах атмосферного давления

Г.В. Ледуховский
ФГБОУВО «Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина»,
г. Иваново, Российская Федерация
E-mail: lgv83@yandex.ru

Авторское резюме

Состояние вопроса: Проектирование деаэрационных установок и их режимная наладка связаны с поиском таких значений конструктивных и режимных параметров, которые обеспечивают требуемое химическое качество деаэрированной воды. Наибольшие трудности вызывает прогнозирование показателей эффективности декарбонизации воды в деаэраторах, поскольку это связано с моделированием процессов гидродинамики и теплообмена, осложненных химическими реакциями. Ранее нами разработана математическая модель процесса удаления из воды углекислоты в деаэраторе заданной конструкции при известных параметрах режима его работы. Эта модель содержит параметр идентификации – константу скорости реакции, моделирующей процесс термического разложения гидрокарбонатов, определяемую экспериментальным путем. Были вычислены значения этой константы для ограниченных, особенно по деаэраторам с барботажем в баке, диапазонов изменения влияющих параметров, что не позволило выполнить полноценную проверку точности предложенной модели. Для решения этой задачи требуется проведение дополнительных экспериментальных исследований.

Методы и материалы: Исследования проведены с использованием методов экспериментальных исследований, химической кинетики, математического моделирования, теории вероятностей и математической статистики.

Результаты: Проведены экспериментальные исследования процессов удаления из воды углекислоты в деаэраторах атмосферного давления. Выполнена обработка их результатов, позволившая рассчитать значения константы скорости реакции, моделирующей процесс термического разложения гидрокарбонатов, в широких диапазонах изменения влияющих факторов. Полученные данные позволили выявить для деаэраторов с барботажем в баке и уточнить для деаэраторов без барботажа в баке диапазоны изменения общей щелочности деаэрируемой воды, в которых вероятно протекание рассматриваемого процесса как реакции первого или второго порядков. В результате получено замкнутое математическое описание процессов декарбонизации воды в деаэраторах, статистическая оценка точности которого выполнена по результатам сопоставления расчетных и экспериментальных значений выбранных показателей эффективности.

Выводы: Математическая модель процесса удаления из воды углекислоты при деаэрации после экспериментального уточнения параметров идентификации позволяет прогнозировать значения показателей эффективности декарбонизации для деаэраторов с барботажем в баке и без него с точностью, соответствующей нормативной точности методов и средств количественного химического анализа.

Ключевые слова: деаэрация, декарбонизация, угольная кислота, диоксид углерода, математическая модель, константа скорости реакции, химическое равновесие, экспериментальные исследования, теория вероятностей, проверка гипотез.

Experimental research into and modeling of processes of removing carbon dioxide from water in atmospheric deaerators

G.V. Ledukhovskiy
Ivanovo State Power Engineering University, Ivanovo, Russian Federation
E-mail: lgv83@yandex.ru

Abstract

Background: Engineering and mode adjustment of deaerators are related with research into design and regime parameters which provide the required chemical quality of deaerated water. The greatest difficulty in this case is forecasting indicators of decarbonisation efficiency in deaerators because it is connected with simulation of hydrodynamic and heat and mass transfer processes complicated by chemical reactions. Previously, the authors have developed a mathematical model of removing carbon dioxide from water in deaerators of specified design and in a certain operation mode. This

model includes an identification parameter – a reaction rate constant which simulates the process of thermal decomposition of hydrocarbons determined experimentally. The authors calculated values of the constant for a limited range of changes in influencing parameters, especially in bubbling deaerators, which did not allow us to make a full check of the proposed model precision. This problem requires additional experimental research.

Materials and methods: The authors use methods of experimental research, chemical kinetics, mathematical modeling, probability theory and mathematical statistics.

Results: The authors have studied experimentally the processes of removing carbon dioxide from water in atmospheric deaerators. By processing the obtained results they have been able to calculate the value of the reaction rate constant that simulates the process of thermal decomposition of hydrocarbons in a wide range of influencing factors. The obtained data allowed them to identify (for deaerators with bubbling in the tank) and to specify (for deaerators without bubbling in the tank) the deaerated water total alkalinity ranges within which the process is considered to be a reaction of the first or second order. The result is a closed mathematical description of water decarbonization processes in deaerators, the precision of which is statistically assessed by comparing the calculated and experimental values of selected performance indicators.

Conclusions: The mathematical model of removing carbon dioxide from water during deaeration after experimental constant refinement makes it possible to predict decarbonization efficiency parameter values for deaerators with and without bubbling in the tank as precisely as it can be done by regulatory methods and tools for quantitative chemical analysis.

Key words: deaeration, decarbonization, carbonic acid, carbon dioxide, mathematical model, reaction rate constant, chemical equilibrium, experimental research, probability theory, hypothesis testing.

DOI: 10.17588/2072-2672.2016.3.005-013

Эффективность удаления из воды в деаэраторах углекислоты является не менее важной, чем эффективность десорбции растворенного кислорода, поскольку присутствующая в теплоносителях свободная углекислота способна вызывать интенсивную коррозию металлов, особенно в зонах фазового перехода и в присутствии растворенного кислорода [1, 2]. Это касается, прежде всего, паровых котлов низкого и среднего давлений, включая котлы-утилизаторы парогазовых энергоблоков некоторых типов, а также установок приготовления подпиточной воды тепловых сетей. Отсутствие в деаэрированной воде свободной углекислоты не означает ее отсутствия в оборудовании, расположенном по тепловой схеме за деаэратором, поскольку диоксид углерода является одним из продуктов реакций термического разложения гидрокарбонатов и гидролиза карбонатов, протекающих при дальнейшем нагреве воды в котлах и бойлерах или ее выдержке при повышенной температуре [1–4]. Собственно эффективность удаления из воды в деаэраторах углекислоты оценивается по значениям следующих показателей [3, 4]:

1) степень термического разложения гидрокарбонатов в деаэраторе σ , ед., показывающая относительное уменьшение концентрации гидрокарбонатов в деаэраторе при их термическом разложении;

2) водородный показатель pH_{25}^A пробы деаэрированной воды;

3) массовая концентрация в деаэрированной воде свободной углекислоты в пересчете на диоксид углерода $C_{CO_2}^A$, мг/дм³.

При этом к деаэрированной воде предъявляются нормативные требования по значениям

pH_{25} , а также требуется отсутствие в ней свободной углекислоты (т.е. $C_{CO_2}^A = 0$).

Значения указанных показателей эффективности декарбонизации воды в деаэраторах определяются многими конструктивными и режимными факторами. При проектировании деаэраторов и в ходе их эксплуатации возникают задачи выбора таких значений этих факторов, которые обеспечивали бы работу деаэратора с заданными значениями σ , pH_{25}^A и $C_{CO_2}^A$. Для решения этой задачи необходима математическая модель, обеспечивающая расчет рассматриваемых показателей с приемлемой точностью.

Ранее нами было показано, что используемая в настоящее время методика прогнозирования σ , базирующаяся на связи этого показателя с длительностью пребывания воды в деаэраторе и наличием барботажа в деаэраторном баке, характеризуется недостаточной точностью [5], а методики прогнозирования pH_{25}^A и $C_{CO_2}^A$ вовсе отсутствуют [6]. По результатам предшествующих исследований была предложена математическая модель процесса удаления из воды в деаэраторах углекислоты, позволяющая рассчитать значения искомых показателей эффективности декарбонизации [6–8]. Модель содержит параметр идентификации, определенный экспериментальным путем для ограниченных, особенно по деаэраторам с барботажом в баке, диапазонов изменения влияющих параметров. Это обстоятельство не позволило провести полноценную проверку точности предложенной модели. По результатам дополнительных экспериментальных исследований на основе полученных данных эмпирического обеспечения разработана математическая модель декарбонизации воды в деаэраторах при

изменении влияющих факторов в регулировочных диапазонах.

Рассмотрим основные положения предложенной ранее математической модели процесса декарбонизации воды в деаэраторах.

Принимая во внимание полученные ранее данные [5] о низкой эффективности удаления углекислоты в деаэрационных колонках, процесс декарбонизации воды в деаэраторе моделируется как процесс термического разложения гидрокарбонатов в деаэраторном баке, для которого записывается кинетическое уравнение реакции:

$$\frac{dC}{d\tau} = -KC^n, \quad (1)$$

где C – массовая концентрация гидрокарбонатов в воде; K – константа скорости реакции; τ – время; n – порядок реакции.

Отметим, что K здесь является не кинетической характеристикой собственно химического процесса, а косвенно учитывает и скорость диффузионных процессов в системе, то есть является зависимой от гидродинамических условий реализации процесса. Поэтому K рассматривается как параметр идентификации модели, значения которого подлежат определению экспериментальным путем.

В соответствии с данными В.А. Пермякова [9], рассматриваемый процесс с наибольшей вероятностью протекает как реакция второго порядка ($n = 2$), однако при малой общей щелочности деаэрируемой воды можно ожидать смену механизма химической стадии процесса и, возможно, порядка реакции на $n = 1$. Таким образом, значение n также следует установить в ходе экспериментальных исследований.

Ранее нами было показано [7, 8], что использование в качестве располагаемого времени процесса τ времени полного вытеснения, вычисляемого как отношение объема воды в баке к объемному расходу воды через бак, приводит к существенному разбросу относительно среднего экспериментальных значений K . Доказано, что наблюдаемые разбросы обусловлены влиянием гидродинамической обстановки в баке на кинетику термического разложения гидрокарбонатов.

Для преодоления указанной проблемы предложено использовать в расчетах более сложную модель движения, в рамках которой поток воды через бак представляется в виде совокупности включенных параллельно друг другу m малых реакторов идеального вытеснения. Для каждого из таких реакторов имеет место свое значение времени пребывания воды в баке τ_i с, которое предложено вычислять по результатам моделирования течения воды в баке в программном комплексе FlowVision¹. В ходе специальных исследований

обосновано требуемое число разбиений $m = 1000$ [7]. При таком подходе справедливы следующие соотношения:

$$C_i = \begin{cases} C_0 \exp(-K_{n=1}\tau_i), \\ \left(\frac{1}{C_0} + K_{n=2}\tau_i \right)^{-1}, \end{cases} \quad (2)$$

$$C = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m C_i, \quad (3)$$

где C_i – концентрация гидрокарбонатов на выходе из i -го малого реактора вытеснения, мкг-экв/дм³; C_0 – концентрация гидрокарбонатов в воде на входе в бак, мкг-экв/дм³; K – константа скорости реакции (одинаковая для всех m малых реакторов, поскольку температура воды во всех точках бака практически неизменна и соответствует температуре насыщения при данном давлении в деаэраторе), 1/с ($n = 1$) или кг/(мкг-экв·с) ($n = 2$); индексы $n = 1$ и $n = 2$ указывают соответственно на первый или второй порядок реакции; C – расчетное значение концентрации гидрокарбонатов в воде в выходном сечении деаэраторного бака, мкг-экв/дм³.

Выяснено, что распределение времени пребывания воды в баке не является симметричным, что и обуславливает различие значений K , вычисляемых по экспериментальным значениям концентраций C и C_0 двумя рассматриваемыми методами расчета располагаемого времени процесса. При использовании предложенной методики выполнена обработка имеющихся опытных данных, по результатам которой получены комплексы экспериментальных значений K для деаэраторов с барботажем в баке и без него при разных значениях общей щелочности деаэрируемой воды (рис. 1). Полученные данные в соответствующих диапазонах изменения общей щелочности воды характеризуются разбросом относительно среднего, не превышающим показатели точности определения K как результата косвенного измерения (расчета K по результатам измерения общей щелочности, щелочности по фенолфталеину и ряда теплотехнических параметров потоков теплоносителей) [7, 8].

На основе описанной методики обработки экспериментальных данных, а также разработанной в ИГЭУ методики оценки эффективности декарбонизации воды [10, 11] для деаэраторов заданной конструкции при известных параметрах режима их работы разработана методика прогнозирования показателей эффективности декарбонизации воды, предусматривающая расчет σ , pH_{25}^A и $C_{\text{CO}_2}^A$:

1) степень термического разложения гидрокарбонатов в деаэраторе вычисляется как $\sigma = 1 - C/C_0$, (4)

$$C_0 \approx \text{Щ}_0^{\text{ХОВ}} \cdot 10^3, \quad (5)$$

где $\text{Щ}_0^{\text{ХОВ}}$ – заданное значение общей щелочности химически очищенной (исходной) воды на

¹ Применение пакетов прикладных программ при изучении курсов механики жидкости и газа: учеб. пособие / Т.В. Кондратин, Б.К. Ткаченко, М.В. Березникова и др. – М.: МФТИ, 2005. – 104 с.

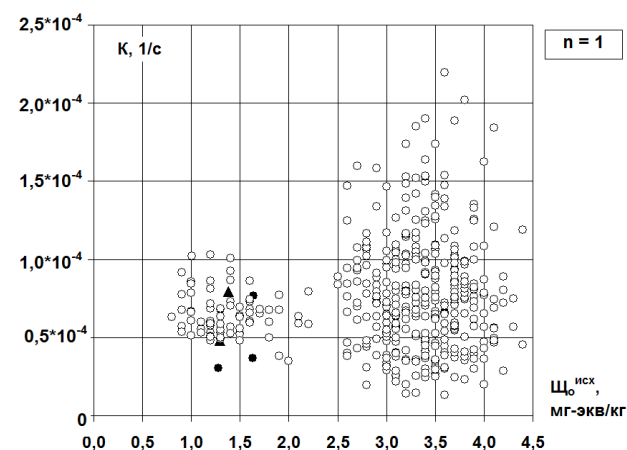
входе в деаэрактор, мг-экв/дм³; значение C , мкг-экв/дм³, определяется по выражениям (2), (3) после моделирования течения воды в баке для заданных значений конструктивных и режимных параметров в программном комплексе FlowVision и вычисления по его результатам комплекса значений τ_i , с, для каждого из m выделенных малых реакторов; при этом значения n и K для расчета по (2) выбираются по данным рис. 1 при известном значении общей щелочности деаэрируемой воды (значения n принимаются такими, при которых комплексы экспериментальных значений K характеризуются большей прецизионностью, а в качестве K принимаются их средние значения в рассматриваемом диапазоне изменения щелочности);

2) pH_{25}^A вычисляется следующим образом:

$$pH_{25}^0 = \lg \left[\frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \right]; \quad (6)$$

$$a = C \cdot 10^{-6} + \frac{1}{11,24} \frac{f_{II}}{f_I} \cdot 10^{-3}; \quad (7)$$

$$b = \frac{1}{11,24} \frac{f_{II}}{f_I} \cdot 10^{11} \left(C \cdot 10^{-6} - \Sigma_{\text{о}}^{\text{ХОВ}} 10^{-6} + 10^{-pH_{25}^{\text{ХОВ}}} \right); \quad (8)$$



$$c = -\frac{1}{11,24} \frac{f_{II}}{f_I} \cdot 10^{11}, \quad (9)$$

где $pH_{25}^{\text{ХОВ}}$ – значение pH в охлажденной пробе химически очищенной воды; f_{II} , f_I – коэффициенты активности, которые для условий деаэрации химически очищенной воды могут быть приняты равными 0,95 и 0,85 соответственно;

3) $C_{\text{CO}_2}^A$, мг/дм³, рассчитывается по выражению

$$C_{\text{CO}_2}^A = 96,8 \cdot C \cdot 10^{3-pH_{25}^A}. \quad (10)$$

Рассчитанные по приведенной методике значения σ , pH_{25}^A и $C_{\text{CO}_2}^A$ сопоставлены с экспериментальными значениями этих показателей для условий каждого из опытов, результаты которых отражены на рис. 1 [6, 12]. Выявлена в целом удовлетворительная сходимость: среднеквадратическое отклонение расчетных значений от экспериментальных соответствует нормируемой погрешности соответствующих методов и средств количественного химического анализа. Однако для более детальной проверки точности разработанной модели требуются дополнительные экспериментальные данные.

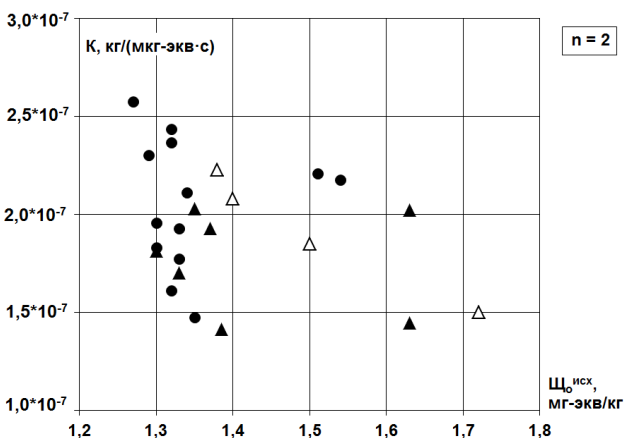
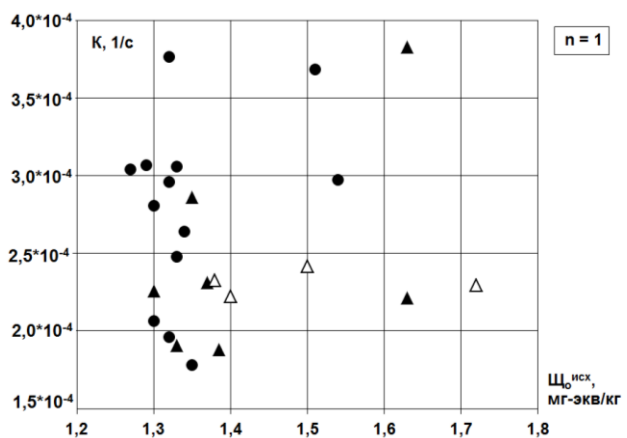
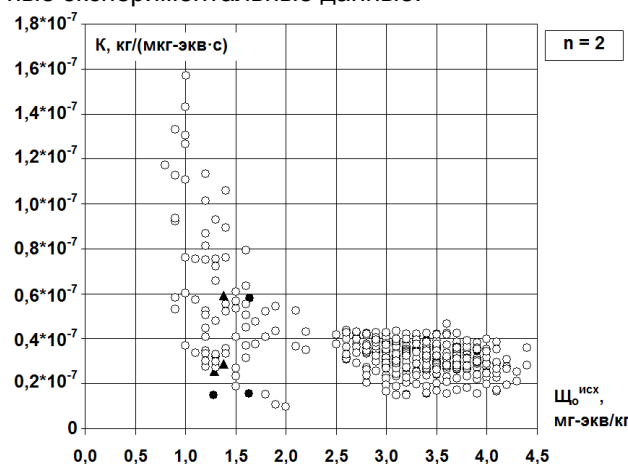


Рис. 1. Значения константы скорости реакции, моделирующей процесс термического разложения гидрокарбонатов в атмосферных деаэраторах без барботаж в баке (вверху) и с барботажом в баке (внизу), определенные по предложенной методике на основе экспериментальных данных: n – прядок реакции; K – константа скорости реакции, 1/с ($n = 1$) или кг/(мкг-экв·с) ($n = 2$); $\Sigma_{\text{о}}^{\text{исх}}$ – общая щелочность воды перед деаэрактором, мг-экв/кг; точки – экспериментальные данные для деаэраторов разных моделей: ● – ДА-300м, ОАО «Северсталь»; ▲ – ДСА-300 (два струйных отсека в деаэрационной колонке), ОАО «Северсталь»; △ – ДСА-300 (один струйный отсек в деаэрационной колонке), ОАО «Северсталь»; ○ – ДА-50, Родниковская ПГУ-ТЭС

С точки зрения обоснованности применения в расчетах по разработанной модели комплексы экспериментальных значений K , приведенные на рис. 1, имеют следующие недостатки:

1) по деаэраторам без барботажа в баке при общей щелочности деаэрируемой воды менее 2,3 мг-экв/кг наблюдается увеличение разброса экспериментальных значений K относительно среднего только по одному из исследованных аппаратов – деаэратору ДА-50, что не позволяет надежно обосновать выбор значения порядка реакции n при этих условиях;

2) по деаэраторам с барботажом в баке имеющиеся экспериментальные данные охваты-

вают лишь узкий диапазон изменения общей щелочности, что не позволяет судить о вероятной смене механизма процесса при изменении щелочности деаэрируемой воды.

Для устранения этих недостатков возникла необходимость проведения дополнительных экспериментальных исследований в требуемых диапазонах изменения щелочности воды. Такие исследования реализованы на деаэраторах разных моделей; общая характеристика объектов дополнительных экспериментальных исследований приведена в табл. 1.

Таблица 1. Характеристика объектов дополнительных экспериментальных исследований

Характеристика, показатель, единица измерения	Значение для объекта исследований					
	ДСА-200, Ивановская ТЭЦ-1	ДА-300, ОАО «Север-сталь»	ДА-50, котельная «Южная», г. Череповец	ДСА-75, Костромская ГРЭС	ДА-200, ТЭЦ-ЭВС-2 ОАО «Север-сталь»	ДСА-100, ОАО «Север-сталь»
1. Конфигурация деаэрационной колонки	2 струйных отсека	2 струйных отсека + барботажный лист	2 струйных отсека + барботажный лист	3 струйных отсека	2 струйных отсека + барботажный лист	2 струйных отсека
2. Вместимость деаэраторного бака, м ³	75	75	15	35	50	100
3. Тип затопленного барботажного устройства деаэраторного бака	Перфорированный коллектор	Перфорированный коллектор	Устройство системы ЦКТИ	Нет	Нет	Нет
4. Номинальная гидравлическая нагрузка, т/ч	200	300	50	75	200	100
5. Диапазон изменения гидравлической нагрузки в период испытаний, т/ч	От 10 до 24,8	От 55 до 164	От 12,1 до 22,6	От 21,5 до 59,5	От 45 до 150	От 16,3 до 50
6. Уровень воды в деаэраторном баке, мм	1850 ± 150	1650 ± 45	1520 ± 80	От 450 до 1450 (регулировался отдельно в каждом опыте с отклонениями не более 15 мм)	2250 ± 45	2150 ± 120
7. Температура воды перед деаэратором, °С	75,0 ± 2,2	70,0 ± 1,5	70,5 ± 2,5	От 68,7 до 85,6 (регулировалась отдельно в каждом опыте с отклонениями не более 0,8 °С)	72 ± 3	От 32,7 до 98,0 (регулировалась отдельно в каждом опыте с отклонениями не более 2,5 °С)
8. Избыточное давление в деаэраторе, кПа	20 ± 2	18 ± 2	20 ± 3	20 ± 5	20,0 ± 3,2	25 ± 5
9. Удельный расход выпара, кг/т	4,1 при гидравлической нагрузке 27,4 т/ч (не регулировался)	2,8 при давлении в верхней части колонки 15 кПа; 3,6 при давлении в верхней части колонки 33 кПа (не регулировался)	3,2 при гидравлической нагрузке 22 т/ч (не регулировался)	От 17,7 до 33,0 (не регулировался)	Не менее 5,3	Не менее 5,0
10. Удельный расход пара на барботаж в деаэраторном баке, кг/т	21,1 при гидравлической нагрузке 26,2 т/ч; 54,2 при гидравлической нагрузке 11,3 т/ч (не регулировался)	От 28 до 32 (регулировался)	23 при гидравлической нагрузке 22 т/ч (не регулировался)	–	–	–
11. Количество опытов	21	4	16	4	33	4

Метрологическое обеспечение испытаний составляли преимущественно средства измерения образцового класса точности, прошедшие государственную поверку. Обработка результатов испытаний выполнена по разработанной ранее методике (4)–(10). Результаты расчета константы скорости реакции, моделирующей процесс термического разложения гидрокарбонатов в деаэраторах, в совокупности с полученными ранее по деаэраторам ДА-300м, ДСА-300 и ДА-50 данными приведены на рис. 2.

Проведенный с привлечением методов математической статистики анализ данных (рис. 2), результаты которого отражены в табл. 2, в сопоставлении с ранее полученными данными (рис. 1) позволяет сделать следующие выводы:

- по деаэраторам без барботажа в баке:
 - дополнительные экспериментальные данные в целом не изменили выявленную ранее тенденцию: имеются статистически доказанные основания полагать изменение механизма процесса термического разложения гидрокарбонатов, выражаемое в изменении порядка реакции

n , при общей щелочности деаэрируемой воды около 2,3 мг-экв/кг;

- для практических расчетов можно рекомендовать следующие значения параметров идентификации математической модели: $n = 1$ и $K = (6,54 \pm 0,97) \cdot 10^{-5}$ 1/с при $\text{Щ}_0^{\text{исх}} < 2,3$ мг-экв/кг; $n = 2$ и $K = (3,22 \pm 0,64) \cdot 10^{-8}$ кг/(мкг-экв·с) при $\text{Щ}_0^{\text{исх}} \geq 2,3$ мг-экв/кг;

- по деаэраторам с барботажем в баке:
 - дополнительные экспериментальные исследования позволили существенно расширить учетный диапазон изменения щелочности деаэрируемой воды, в результате чего выявлена и статистически доказана смена механизма процесса термического разложения гидрокарбонатов при общей щелочности воды около 0,7 мг-экв/кг;
 - практические расчеты рекомендуется вести с использованием следующих значений параметров идентификации математической модели: $n = 1$ и $K = (5,35 \pm 1,81) \cdot 10^{-5}$ 1/с при $\text{Щ}_0^{\text{исх}} < 0,7$ мг-экв/кг; $n = 2$ и $K = (1,87 \pm 0,29) \cdot 10^{-7}$ кг/(мкг-экв·с) при $\text{Щ}_0^{\text{исх}} \geq 0,7$ мг-экв/кг.

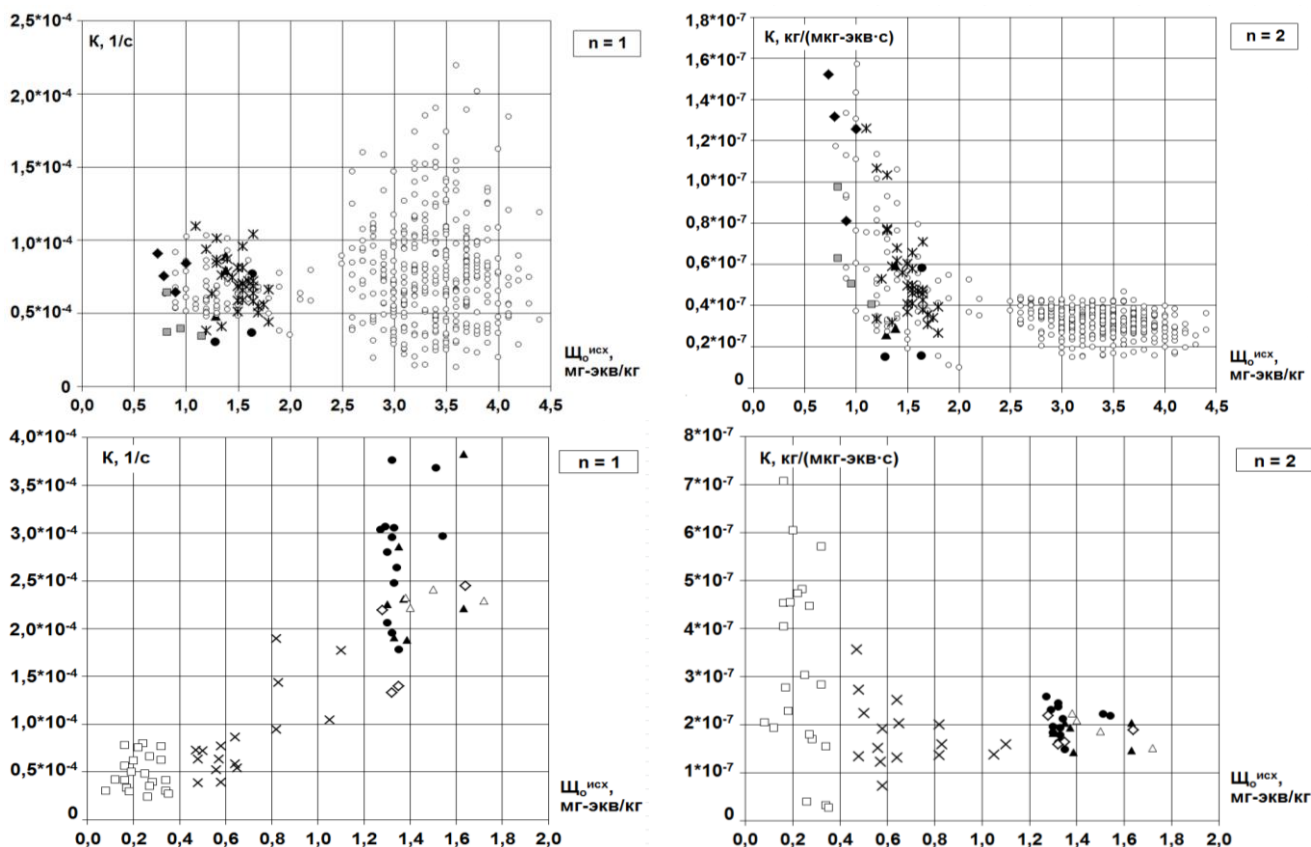


Рис. 2. Расширенные комплексы значений констант скорости реакции, моделирующей процесс термического разложения гидрокарбонатов в атмосферных деаэраторах без барботажа в баке (вверху) и с барботажем в баке (внизу), определенных по предложенной методике на основе экспериментальных данных: точки – экспериментальные данные для деаэраторов разных моделей: ● – ДА-300м, ОАО «Северсталь»; ▲ – ДСА-300 (два струйных отсека в деаэрационной колонке), ОАО «Северсталь»; Δ – ДСА-300 (один струйный отсек в деаэрационной колонке), ОАО «Северсталь»; ○ – ДА-50, Родниковская ПГУ-ТЭС; □ – ДСА-200, Ивановская ТЭЦ-1; ◇ – ДА-300, ОАО «Северсталь»; × – ДА-50, котельная «Южная»; ◆ – ДСА-75, Костромская ГРЭС; ж – ДА-200, ТЭЦ-ЭВС-2 ОАО «Северсталь»; ■ – ДСА-100, ОАО «Северсталь»; прочие обозначения – см. рис. 1

Таблица 2. Параметры, характеризующие расширенные комплексы экспериментальных значений константы скорости реакции, моделирующей процесс термического разложения гидрокарбонатов в деаэраторах

Параметр, единица измерения, гипотеза	Значение для деаэраторов	
	с барботажом в баке	без барботажа в баке
Граничное значение общей щелочности воды $\text{Щ}_0^{\text{гп}}$, соответствующее изменению механизма процесса, мг-экв/кг	0,7	2,3
Количество экспериментальных значений K , шт., при $\text{Щ}_0 < \text{Щ}_0^{\text{гп}}$ / при $\text{Щ}_0 \geq \text{Щ}_0^{\text{гп}}$	32 / 33	294 / 358
Средние значения K при $\text{Щ}_0 < \text{Щ}_0^{\text{гп}}$ и порядке реакции $n = 1$, $1/c / n = 2$, кг/(мкг-экв·с)	$5,35 \cdot 10^{-5} / 2,74 \cdot 10^{-7}$	$6,54 \cdot 10^{-5} / 6,00 \cdot 10^{-8}$
Среднеквадратическое отклонение K , %, при $\text{Щ}_0 < \text{Щ}_0^{\text{гп}}$ и $n = 1 / n = 2$	33,9 / 63,8	14,9 / 31,1
Средние значения K при $\text{Щ}_0 \geq \text{Щ}_0^{\text{гп}}$ и порядке реакции $n = 1$, $1/c / n = 2$, кг/(мкг-экв·с)	$2,34 \cdot 10^{-4} / 1,87 \cdot 10^{-7}$	$7,82 \cdot 10^{-5} / 3,22 \cdot 10^{-8}$
Среднеквадратическое отклонение K , %, при $\text{Щ}_0 \geq \text{Щ}_0^{\text{гп}}$ и $n = 1 / n = 2$	31,0 / 15,6	46,9 / 19,9
Значение критерия Фишера для комплексов значений K при $n = 1$ и $n = 2$ при $\text{Щ}_0 < \text{Щ}_0^{\text{гп}}$ / при $\text{Щ}_0 \geq \text{Щ}_0^{\text{гп}}$	3,54 / 3,95	4,34 / 5,54
Критическое значение критерия Фишера при $\text{Щ}_0 < \text{Щ}_0^{\text{гп}}$ / при $\text{Щ}_0 \geq \text{Щ}_0^{\text{гп}}$	1,81 / 1,79	1,21 / 1,19
Равнозначны ли комплексы значений K при $n = 1$ и $n = 2$ при $\text{Щ}_0 < \text{Щ}_0^{\text{гп}}$ / при $\text{Щ}_0 \geq \text{Щ}_0^{\text{гп}}$?	Нет / Нет	Нет / Нет
Среднее квадратическое отклонение K , %, при $\text{Щ}_0 \geq \text{Щ}_0^{\text{гп}}$ и $n = 1 / n = 2$	31,0 / 15,6	46,9 / 19,9
Погрешность расчета K , %, как погрешность косвенного измерения (по результатам измерения контролируемых в опытах параметров) при $\text{Щ}_0 < \text{Щ}_0^{\text{гп}}$ / при $\text{Щ}_0 \geq \text{Щ}_0^{\text{гп}}$	29,9 / 12,9	15,8 / 18,2

Отметим, что характеризующие точность математической модели величины среднеквадратических отклонений K в рекомендованных диапазонах изменения общей щелочности воды соответствуют погрешности определения K как результата косвенного измерения, т.е. могут считаться обусловленными нормативными метрологическими характеристиками методов и средств измерения химических и теплотехнических параметров теплоносителей. Дальнейшее уточнение эмпирического обеспечения модели возможно при использовании более точных методов измерения, главным образом, щелочности (общей и по фенолфталеину) деаэрируемой воды.

На рис. 3 приведены результаты сопоставления (для условий каждого из опытов) экспериментальных значений σ и значений σ , рассчитанных по предложенной методике. При этом использованы определенные на предшествующем этапе рекомендованные для практических расчетов значения n и средние значения K при соответствующих опытных значениях $\text{Щ}_0^{\text{исх}}$.

На рис. 4 аналогичное сопоставление выполнено по $\text{pH}_{25}^{\text{д}}$, а на рис. 5 – по $\text{C}_{\text{CO}_2}^{\text{д}}$ (в этом случае сопоставление выполняется только для тех опытов, в которых экспериментально зафиксировано присутствие свободной углекислоты в деаэрированной воде). Сводные данные по результатам сопоставления приведены в табл. 3. Адекватность модели доказана по критерию Фишера.

Таким образом, получено замкнутое математическое описание процессов декарбонизации воды при атмосферной деаэрации, характеризующееся точностью, соответствующей точности методов и средств количественного химического анализа. Это позволяет рекомендовать математическую модель к использованию при решении задач проектирования деаэрационных установок и их режимной наладки, связанных с поиском значений конструктивных и режимных параметров, обеспечивающих требуемое химическое качество деаэрированной воды.

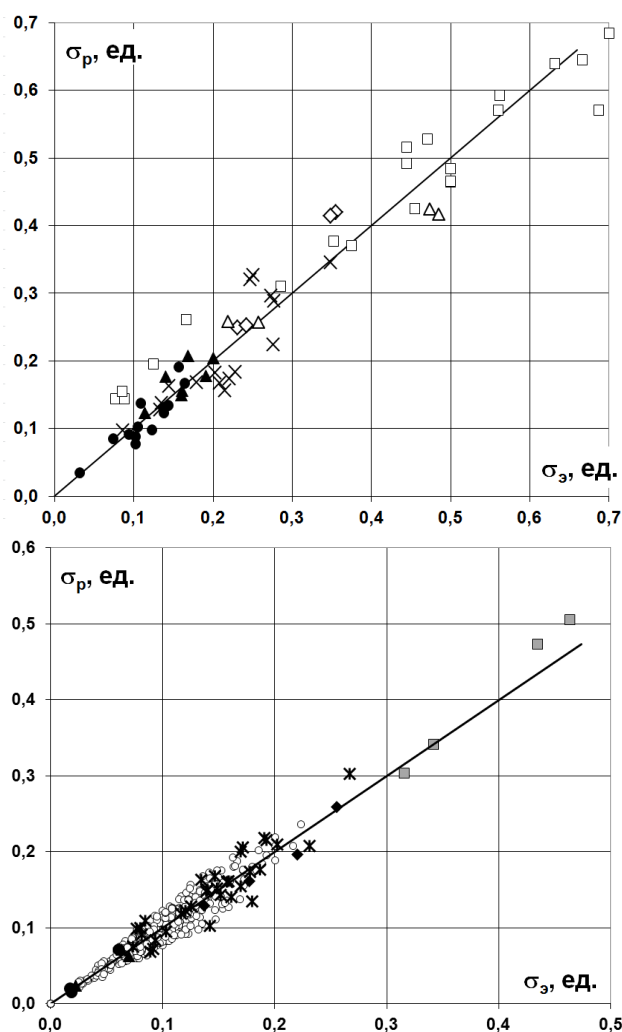


Рис. 3. Сопоставление экспериментальных ($\sigma_{\text{э}}$) и расчетных ($\sigma_{\text{р}}$) значений степени термического разложения гидрокарбонатов в деаэраторах с паровым барботажом в баке (вверху) и без него (внизу): точки – результаты расчетов по предложенной методике для условий опытов (обозначения точек соответствуют рис. 2); линия – совпадение расчетных и экспериментальных значений

Таблица 3. Параметры, характеризующие точность предложенной математической модели процесса декарбонизации воды в деаэраторах

Параметр, единица измерения	Значение для деаэраторов	
	с барботажом в баке	без барботажа в баке
Среднеквадратическое отклонение расчетных значений от экспериментальных, %:		
– σ	15,7	13,9
– pH_{25}^D	1,9	2,0
– $C_{CO_2}^D$	–	44,3
Средняя по опытам нормативная погрешность прямого измерения показателей эффективности, %:		
– pH_{25}^D	2,3	2,4
– $C_{CO_2}^D$	–	45,7

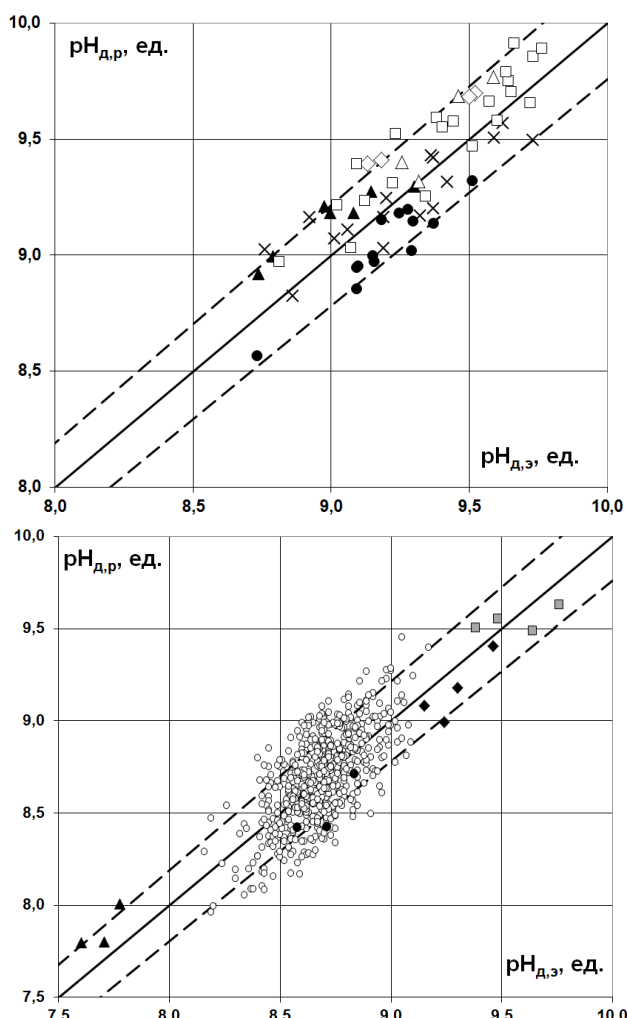


Рис. 4. Сопоставление расчетных ($pH_{d,p}$) и экспериментальных ($pH_{d,z}$) значений pH деаэрированной воды для деаэраторов с паровым барботажом в баке (вверху) и без него (внизу): пунктирные линии показывают доверительный интервал, обусловленный нормативными характеристиками точности потенциометрического метода измерения pH; прочие обозначения – см. рис. 3

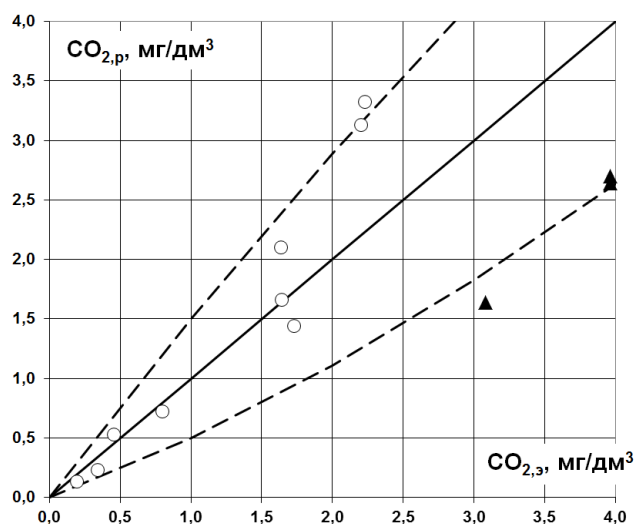


Рис. 5. Сопоставление расчетных ($CO_{2,p}$) и экспериментальных ($CO_{2,z}$) значений массовой концентрации свободной углекислоты в пересчете на диоксид углерода в деаэрированной воде для деаэраторов без барботажа в баке: пунктирные линии показывают доверительный интервал, обусловленный нормативными характеристиками точности алкалиметрического метода измерения концентрации свободной углекислоты; прочие обозначения соответствуют рис. 3

Список литературы

1. Акользин П.А. Коррозия и защита металла теплоэнергетического оборудования. – М.: Энергоиздат, 1982. – 304 с.
2. Йовчев М. Коррозия теплоэнергетического и ядерно-энергетического оборудования; пер. с болг. – М.: Энергоатомиздат, 1988. – 222 с.
3. Кострикин Ю.М., Мещерский Н.А., Коровина О.В. Водоподготовка и водный режим энергообъектов низкого и среднего давления. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 254 с.
4. Шарпов В.И., Цюра Д.В. Термические деаэраторы. – Ульяновск, 2003. – 560 с.
5. Особенности декарбонизации воды термическими струйно-барботажными деаэраторами атмосферного давления / Е.В. Барочкин, А.В. Мошкарин, В.Н. Виноградов и др. // Теплоэнергетика. – 2012. – № 7. – С. 40–44.
6. Методика прогнозирования pH воды, выработанной деаэраторами атмосферного давления / Г.В. Ледуховский, С.Д. Горшенин, В.Н. Виноградов и др. // Вестник ИГЭУ. – 2015. – Вып. 6. – С. 5–9. DOI: 10.17588/2072-2672.2015.6.005-009.
7. Ледуховский Г.В., Горшенин С.Д., Коротков А.А. Уточнение механизма процесса и константного обеспечения модели термического разложения гидрокарбонатов в атмосферных деаэраторах без парового барботажа в баке // Вестник ИГЭУ. – 2013. – Вып. 3. – С. 9–15.
8. Ледуховский Г.В., Горшенин С.Д., Коротков А.А. Влияние парового барботажа в баке атмосферных деаэраторов на кинетику процесса термического разложения гидрокарбонатов // Вестник ИГЭУ. – 2015. – Вып. 3. – С. 5–12. DOI: 10.17588/2072-2672.2015.3.005-012.
9. Оликер И.И., Пермяков В.А. Термическая деаэрация воды на тепловых электростанциях. – Л.: Изд-во «Энергия», 1971. – 185 с.
10. Ларин Б.М., Ларин А.Б. Оценка эффективности декарбонизации добавочной воды атмосферными деаэраторами // Теплоэнергетика. – 2015. – № 2. – С. 77–80. DOI: 10.1134/S0040363615010075.
11. Ларин Б.М., Ларин А.Б., Колегов А.В. Измерения электропроводности и pH в системах мониторинга водного режима ТЭС. – Иваново, 2014. – 332 с.
12. Прогнозирование показателей эффективности декарбонизации воды термическими деаэраторами атмосферного давления без парового барботажа в деаэраторном баке / Г.В. Ледуховский, С.Д. Горшенин, В.Н. Виноградов и др. // Теплоэнергетика. – 2015. – № 7. – С. 68–75. DOI: 10.1134/S0040363615070061.

References

1. Akol'zin, P.A. *Korroziya i zashchita metalla teploenergeticheskogo oborudovaniya* [Corrosion and metal protection in heat power equipment]. Moscow, Energoizdat, 1982. 304 p.
2. Yovchev, M. *Korroziya teploenergeticheskogo i yadernо-energeticheskogo oborudovaniya* [Corrosion of thermal power and nuclear power equipment]. Moscow, Energoatomizdat, 1988. 222 p.
3. Kostrikin, Yu.M., Meshchersky, N.A., Korovina, O.V. *Vodopodgotovka i vodnyy rezhim energoob'ektov nizkogo i srednego davleniya* [Water treatment and water regime of low and medium pressure power facilities]. Moscow, Energoatomizdat, 1990. 254 p.
4. Sharapov, V.I., Tsyura, D.V. *Termicheskie deaeratory* [Deaerating heaters]. Ul'yanovsk, 2003. 560 p.
5. Barochkin, E.V., Moshkarin, A.V., Vinogradov, V.N., Ledukhovskiy, G.V., Korotkov, A.A. *Teploenergetika*, 2012, no. 7, pp. 40–44.
6. Ledukhovskiy, G.V., Gorshenin, S.D., Vinogradov, V.N., Korotkov, A.A. *Vestnik IGEU*, 2015, issue 6, pp. 5–9. DOI: 10.17588/2072-2672.2015.6.005-009.
7. Ledukhovskiy, G.V., Gorshenin, S.D., Korotkov, A.A. *Vestnik IGEU*, 2013, issue 3, pp. 9–15.
8. Ledukhovskiy, G.V., Gorshenin, S.D., Korotkov, A.A. *Vestnik IGEU*, 2015, issue 3, pp. 5–12. DOI: 10.17588/2072-2672.2015.3.005-012.
9. Olikier, I.I., Permyakov, V.A. *Termicheskaya deaeratsiya vody na teplovykh elektrostantsiyakh* [Thermal deaeration of water at heat power stations]. Leningrad, Energiya, 1971. 185 p.
10. Larin, B.M., Larin, A.B. *Teploenergetika*, 2015, no. 2, pp. 77–80. DOI: 10.1134/S0040363615010075.
11. Larin, B.M., Larin, A.B., Kolegov, A.V. *Izmereniya elektroprovodnosti i pH v sistemakh monitoringa vodnogo rezhima TES* [Measurements of electrical conductivity and pH of the water regime monitoring systems at thermal power plants]. Ivanovo, 2014. 332 p.
12. Ledukhovskiy, G.V., Gorshenin, S.D., Vinogradov, V.N., Barochkin, E.V., Korotkov, A.A. *Teploenergetika*, 2015, no. 7, pp. 68–75. DOI: 10.1134/S0040363615070061.

Ледуховский Григорий Васильевич,

ФГБОУВО «Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина»,
кандидат технических наук, доцент кафедры тепловых электрических станций,
телефон (4932) 26-99-31,
e-mail: lgv83@yandex.ru