

Измерение параметров технологических сред и среды обитания человека

УДК 544.351.3-13

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ВОДОРОДА В ВОДЕ ПРИ НОРМАЛЬНОМ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ И В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТ 15 ДО 25 °С

Е. В. Давыдова, В.И. Добровольский, А.А. Стахеев, А.А. Уколов

ФГУП «ВНИИФТРИ», Менделеево, Московская обл.

davydova@vniiftri.ru

Выделена сфера национальной экономики, где требуется контроль массовой концентрации растворенного водорода в водных технологических средах. Проведен анализ таблиц растворимости водорода, которые используют отечественные производители анализаторов. Выявлены основные недостатки существующих таблиц и обоснована актуальность создания таблиц рекомендуемых справочных данных. Приведено уравнение для расчета массовой концентрации растворенного водорода, используя коэффициент абсорбции. Проведена аппроксимация различными функциями зависимости коэффициента абсорбции от температуры. Приведены результаты расчета абсолютной погрешности и проект таблицы рекомендуемых справочных данных

Ключевые слова: справочные данные, растворённый водород, единица массовой концентрации, погрешность

Атомная энергетика является одним из приоритетов в области инновации и модернизации. И здесь на первое место встает вопрос безопасности эксплуатации ядерных реакторов, в том числе контроль содержания растворенного водорода в охлаждающем контуре водо-водяного реактора. Так, массовую концентрацию растворенного водорода в группе химических параметров можно выделить как интегральный фактор, отражающий параметры работы реакторной установки, который может быть использован для управления водно-химическим режимом теплоносителя первого контура станций. Этому способствует и тот факт, что концентрация водорода, как химический параметр, имеет широкий диа-

пазон нормируемых значений, что и позволяет оптимизировать режим на различных уровнях мощности. В настоящее время на предприятиях атомной, тепловой и гидроэнергетики для контроля массовой концентрации водорода широко используются анализаторы растворенного водорода, причем парк этих приборов постоянно увеличивается [1]. В то же время производители анализаторов используют таблицы растворимости из разных источников, которые зачастую не согласуются друг с другом (вплоть до 4 %) и без указания каких-либо точностных характеристик. В табл. 1 приведены значения растворимости водорода в воде при 15, 20 и 25 °С, указанные в руководствах по эксплуатации различных производителей [2, 3, 4].

Значения массовой концентрации растворенного водорода (мкг/дм³) в воде при 15, 20, 25 °С

Температура, °С	Анализаторы водорода		
	МАРК-501	АВП-01	МАВР-501
15,0	1671	1654	1696
20,0	1599	1596	1599
25,0	1528	1540	1549

Проведенный расчет массовой концентрации водорода, растворенного в воде при нормальном давлении и температуре T , основывается на коэффициенте абсорбции, уравнении Клайперона-Менделеева и законе Авогадро. Выражение для расчета массовой концентрации растворенного водорода через коэффициент абсорбции имеет следующий вид:

$$C = \alpha \cdot \rho, \quad (1)$$

где C – массовая концентрация растворенного в воде водорода, α – коэффициент абсорбции, приведенный к нормальным условиям; ρ – плотность водорода при нормальном давлении (101,325 кПа) и температуре T .

Для выражения плотности водорода из (1) воспользуемся уравнением Клайперона-Менделеева:

$$\begin{aligned} P \cdot V &= \frac{m}{M} \cdot R \cdot T \\ P \cdot M &= \rho \cdot R \cdot T \\ \frac{M}{R} &= \frac{\rho \cdot T}{P} \end{aligned} \quad (2)$$

Получаем

$$\rho = \frac{P \cdot M}{R \cdot T}, \quad (3)$$

где P – абсолютное давление; V – объем водорода; m – масса водорода; M – молекулярная масса водорода; R – универсальная газовая постоянная.

Т. к. отношение молярной массы на универсальную газовую постоянную неизменно, выразим плотность водорода ρ (при температуре T и нормальном давлении) через ρ_0 (плотность при нормальных условиях 273,15 К, 101,325 кПа):

$$\begin{aligned} \frac{\rho_0 \cdot T_0}{P_0} &= \frac{\rho \cdot T}{P_0} \\ \rho &= \frac{\rho_0 \cdot 273,15}{T} \end{aligned} \quad (4)$$

Для выражения плотности при нормальных условиях (273,15 К, 101,325 кПа) воспользуемся законом Авогадро:

$$\begin{aligned} \rho_0 &= \frac{M}{V_M} \\ \text{Подставив } \rho_0 \text{ в (4), получим} \\ \rho &= \frac{M \cdot 273,15}{V_M \cdot T}, \end{aligned} \quad (5)$$

где V_M – молярный объем водорода, равный 22,413996 моль/дм³.

Таким образом, выражение (1) для расчета массовой концентрации водорода, растворенного в воде при нормальном давлении и температуре T , принимает следующий вид:

$$C = A \cdot \alpha / T, \quad (6)$$

где C – массовая концентрация растворенного в воде водорода (мкг/дм³), A – константа, равная $24,566684 \cdot 10^3$ [(мкг·К)/м³], α – коэффициент абсорбции, равный приве-

денному к нормальным условиям объему газа (м³), поглощенному 1 дм³ воды, T – температура анализируемой жидкости (К).

Для расчета значений коэффициента абсорбции в диапазоне температуры от 15,0 до 25,0 °С с шагом 0,1 °С проведена аппроксимация табличных данных [5] различными функциями. Результаты аппроксимаций приведены на рис. 1 – 2.

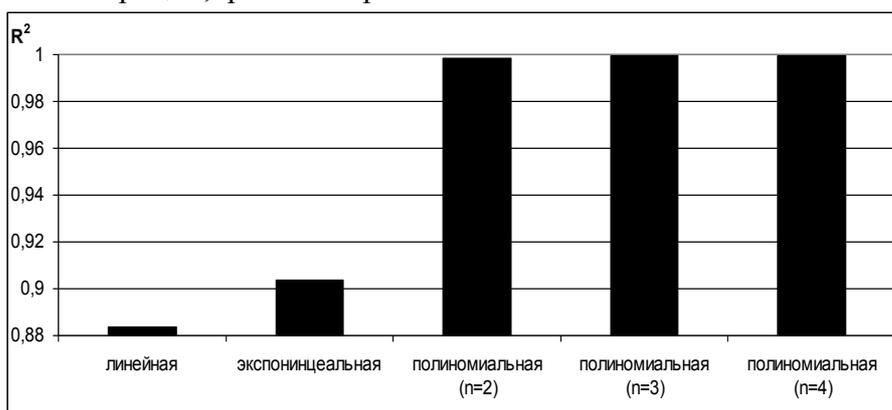


Рис. 1. Значения коэффициента детерминации для различных аппроксимаций табличных данных

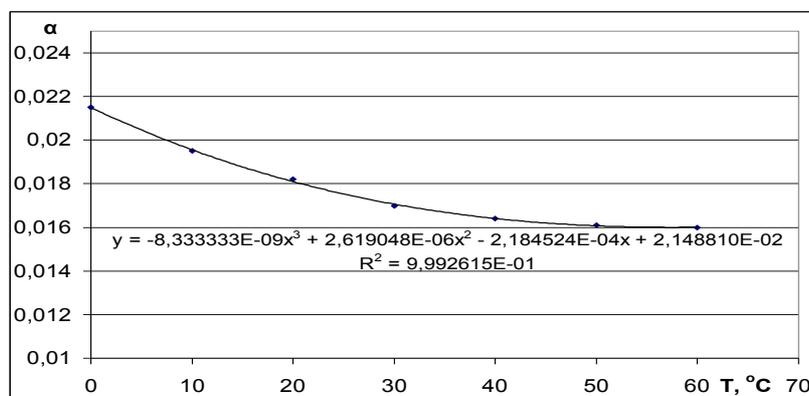


Рис. 2. Полиномиальная ($n=3$) аппроксимация табличных данных коэффициента абсорбции водорода

Коэффициент детерминации аппроксимирующей функции рассчитан по следующей формуле:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - y_{\text{расч}})^2}{\sum_{i=1}^n y_i^2 - \frac{1}{n} \cdot (\sum_{i=1}^n y_i)^2}, \quad (7)$$

где y_i – значение i -го отклика, $y_{\text{расч}}$ – расчетное значение отклика.

Из анализа аппроксимирующих функций и априорной информации о характере зависимости коэффициента абсорбции от температуры определено, что наиболее точно ($R^2 \rightarrow 1$) описывает данные полиномиальная функция 4-го порядка, однако при близости коэффициентов детерминации выбирается функция меньшего порядка, а для полиномов 3-го и 4-го порядков разница крайне мала 0,000002.

Проведена оценка относительной погрешности результата расчета:

- δ_1 из-за погрешности определения молекулярной массы водорода, обусловленной изотопным составом (\pm

0,00027 г/моль), что соответствует $\pm 0,02$ %;

- δ_2 из-за погрешности аппроксимации значений коэффициента абсорбции водорода ($\pm 0,0001 \text{ м}^3/\text{м}^3$), что соответствует $\pm 0,55$ %.

Таким образом, относительная неисключенная систематическая погрешность результата расчета, обусловленная исходными данными и аппроксимацией значений коэффициента абсорбции, составляет $\pm 0,57$ %.

Основываясь на значениях растворимости водорода в воде при 10, 20 и 30 °С, указанных в руководствах по эксплуатации различных производителей [2, 3, 4], и используя выражение (6) для расчета массовой концентрации водорода, растворенного в воде при нормальном давлении и температуре T , рассчитаны значения коэффициента абсорбции водорода при 10, 20 и 30 °С. Сравнение полученных результатов с данными, приведенными в [5], представлено в табл. 2.

Таблица 2

Значения коэффициента абсорбции водорода ($\text{м}^3/\text{м}^3$) при 10, 20 и 30 °С

Температура, °С	Табличное значение [5]	Табличное значение [6]	Анализаторы водорода		
			МАРК-501	АВП-01	МАВР-501
10,0	0,0195	0,0196	0,0202	0,0198	0,0207
20,0	0,0182	0,0180	0,0191	0,0190	0,0191
30,0	0,0170	0,0170	0,0181	0,0183	0,0188

Из анализа полученных результатов видно, что значения коэффициента абсорбции, рассчитан-

ного на основании данных, приведенных различными производителями, отличается от данных, приве-

денных в [5] и [6] на величину, вплоть до $0,0018 \text{ м}^3/\text{м}^3$, что соответствует 10,6 %.

По результатам расчета создан проект таблицы значений массовой концентрации растворенного водорода в воде с шагом $0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ в диапа-

зоне температуры от 15 до $25 \text{ }^\circ\text{C}$ при нормальном атмосферном давлении в соответствии с [7]. В табл. 3 приведены расчетные значения массовой концентрации водорода, растворенного в дистиллированной воде.

Таблица 3

Значения растворимости водорода ($\text{мкг}/\text{дм}^3$) в дистиллированной воде при $101,325 \text{ кПа}$ в интервале температуры ($15 - 25$) $^\circ\text{C}$

$^\circ\text{C}$,0	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9
15,	1601	1599	1597	1595	1593	1592	1590	1588	1586	1585
16,	1583	1581	1579	1578	1576	1574	1572	1571	1569	1567
17,	1566	1564	1562	1561	1559	1557	1556	1554	1552	1551
18,	1549	1547	1546	1544	1542	1541	1539	1537	1536	1534
19,	1533	1531	1529	1528	1526	1525	1523	1522	1520	1518
20,	1517	1515	1514	1512	1511	1509	1508	1506	1505	1503
21,	1502	1500	1499	1497	1496	1494	1493	1491	1490	1488
22,	1487	1485	1484	1482	1481	1479	1478	1477	1475	1474
23,	1472	1471	1469	1468	1467	1465	1464	1462	1461	1460
24,	1458	1457	1456	1454	1453	1451	1450	1449	1447	1446
25,	1445	1444	1443	1442	1440	1439	1438	1436	1435	1434

Таким образом, применение разработанного варианта таблицы растворимости водорода, утвержденного в установленном порядке службой стандартных справочных данных, вместо имеющихся в настоящее время различных вариантов таблиц, значительно отличающихся значениями друг от друга, позволит повысить точность при передаче единицы массовой концентрации

растворенного водорода в воде рабочим средствам измерений.

Литература

1. Карпов О.В., Уколов А.А., Гарафутдинов А.Р. Методы поверки и калибровки анализаторов кислорода и водорода, растворенных в воде, используемых в атомной энергетике. Научная сессия НИЯУ МИФИ-2012, с. 227, 2012.

2. Анализатор растворенного водорода МАРК-501. Руководство по эксплуатации. ВР53.00.000РЭ
3. Анализатор водорода АВП-01. Паспорт. НЖЮК 4215-002-16963232-01 ПС.
4. Анализатор растворенного водорода малогабаритный МАВР-501. Руководство по эксплуатации. ВР14.00.000РЭ.
5. Равдель А.А., Пономарева А.М.. Краткий справочник физико-химических величин. Издание девятое. СПб.: Специальная литература. 1998.
6. Thomas E., Sachio Y.. Solubility of hydrogen in water, seawater, and NaCl solutions. Journal of chemical and engineering data, v. 19, № 3, 1974.
7. ГОСТ Р 8.614-2005 «Государственная служба стандартных справочных данных. Основные положения».