Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина"

На правах рукописи

loy

ЛАРИН Андрей Борисович

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ХИМИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ НА ОСНОВЕ ИЗМЕРЕНИЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И рН И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СИСТЕМ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ВОДНО-ХИМИЧЕСКОГО РЕЖИМА НА ТЭС

Специальность: 05.14.14 – Тепловые электрические станции,

их энергетические системы и агрегаты

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени доктора технических наук

Том 1

Иваново – 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	8
ВВЕДЕНИЕ	9
ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ВОПРОСА	18
1.1. Предмет исследования	18
1.2. Анализ состояния ВХР паровых котлов ТЭС	24
1.2.1. Барабанные энергетические котлы с Р _б =13,8 МПа	24
1.2.2. Прямоточные котлы СКД (Р _п =23 МПа)	25
1.2.3. Коты утилизаторы блоков ПГУ	26
1.2.4. Прямоточные котлы ССКП	27
1.3. Анализ технологии обработки воды	28
1.3.1. Общая характеристика задачи	28
1.3.2. Загрязнение природных водоисточников	30
1.3.3. Состояние технологии очистки природных вод	32
1.4. Развитие методов и систем автоматического химконтроля качества	
водного теплоносителя	37
1.5. Математическая модель ионных равновесий водного теплоносителя	я45
1.6. Теория электропроводности водных растворов	54
1.7. Органические вещества – примеси природных и	
технологических вод ТЭС	57
1.8. Цель и задачи исследования	60
ГЛАВА 2. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ РАЗРАБОТКИ МЕТОДА И	
МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ	65
2.1. Основные положения разработки метода химического контроля	
на основе измерений электропроводности и рН	65
2.2. Методический подход к решению задач исследования	70

2.3. Требования к техническому обеспечению СХТМ72
2.4. Разработка лабораторных стендов75
2.4.1. Стенды «Обработка воды на ТЭС»75
2.4.2. Переносной автоматический модуль «АПК-051»
2.5. Методика лабораторных исследований и промышленных испытаний84
2.5.1. Методика выполнения и оценки достоверности (надежности и
приемлемости) измерений84
2.5.2. Методика выполнения лабораторных исследований и
промышленных испытаний ионитных фильтров
2.6. Выводы по главе 2
ГЛАВА 3. СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ХИМКОНТРОЛЯ ВОДНОГО
РЕЖИМА ТРАДИЦИОННЫХ ТЭС С БАРАБАННЫМИ КОТЛАМИ91
3.1. Корреляционный анализ зависимости: концентрация
фосфатов – удельная электропроводность
3.2. Расчетная методика косвенного определения показателей качества
питательной воды
2.2 Алания налиската в окранитация й нарба направай в они 102
2.2.1. Коттород родо содолого сторио
5.5.1. Котловая вода солевого отсека
5.5.2. Расчет ионных равновесии в котловой воде чистого отсека112
3.4. Апрооация расчетной методики ионных равновесии водных растворов
в лабораторных условиях114
3.4.1. Раствор аммиака115
3.4.2. Раствор Na ₃ PO ₄ 119
3.4.3. Растворы смеси электролитов124
3.5. Разработка практического алгоритма косвенного определения
минеральных примесей питательной и котловой воды барабанного

котла СВД128
3.6. Промышленные испытания СХТМ ВХР барабанного котла СВД
(13,8 MПа)136
3.7. Выводы по главе 3148
ГЛАВА 4. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИЗМЕРЕНИЯ
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ВХР
КОТЛОВ-УТИЛИЗАТОРОВ ЭНЕРГОБЛОКОВ ПГУ 150
4.1. Характеристика ВХР котлов утилизаторов150
4.2. Методика расчета ионных равновесий питательной воды153
4.2.1. Двухконтурный КУ барабанного типа с Р _{квд} <7 МПа153
4.2.2. Котлы-утилизаторы ПГУ с Р _{квд} > 7 МПа156
4.3. Методика расчета ионных равновесий котловой воды и пара
котлов-утилизаторов ПГУ158
4.4. Анализ состояния химического контроля и водного режима
энергоблока ГТЭС «Терешково»165
4.5. Выводы по главе 4175
ГЛАВА 5. ПОВЕДЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ И ВХР
ПРЯМОТОЧНЫХ КОТЛОВ СКД И ССКП 178
5.1. Водный режим и химконтроль энергоблоков СКД и ССКП178
5.1.1. Анализ состояния ВХР и ХК энергоблоков СКД178
5.1.2. Требования к водному режиму и химконтролю

энергоблоков ССКП	187
5.2. Термолиз органических веществ (ОВ) в водной среде	.189
5.3. Калибровка рН-метров в условиях рабочей среды	
энергоблоков ТЭС	197
5.4. Косвенный метод определения концентрации потенциально-кислых	
веществ в питательной воде прямоточных котлов СКД и ССКП	202
5.5. Выбор ионитов для загрузки в фильтры БОУ	209
5.5.1. Блочные обессоливающие установки ТЭЦ-26 «Мосэнерго»	210
5.5.2. Установки конденсатоочистки Смоленской АЭС	.216
5.6. Выводы по главе 5	220
ΓΠΑΡΑ ζ ΒΑΌΡΑΓΩΤΓΑ ΠΕΡΩΠΕΓΤΙΡΟΤΙΥ ΟΝΩΤΕΜ ΑΥΓ ΠΠΟ	
І ЛАДА (), ГАЗГАДО І КА ПЕГСПЕК І ИДПДІА СИСТЕМ АЛК ДЛЯ	
ТЭС С КОТЛАМИ СВД, СКД И ССКП	223
 ГЛАВА 6. ГАЗГАВОТКА ПЕРСПЕКТИВНЫХ СИСТЕМ АХК ДЛИ ТЭС С КОТЛАМИ СВД, СКД И ССКП	223
 ГЛАВА 6. ГАЗГАВОТКА ПЕРСПЕКТИВНЫХ СИСТЕМ АХК ДЛИ ТЭС С КОТЛАМИ СВД, СКД И ССКП. 6.1. Совершенствование химконтроля водного режима на ТЭС на основе измерений электропроводности и pH. 	223
 ГЛАВА С. ГАЗГАВОТКА ПЕРСПЕКТИВНЫХ СИСТЕМ АХК ДЛИ ТЭС С КОТЛАМИ СВД, СКД И ССКП. 6.1. Совершенствование химконтроля водного режима на ТЭС на основе измерений электропроводности и рН. 6.2. Обоснование схемы АХК барабанного котла. 	223 223 227
 ГЛАВА С. ГАЗГАВОТКА ПЕРСПЕКТИВНЫХ СИСТЕМ АХК ДЛЯ ТЭС С КОТЛАМИ СВД, СКД И ССКП. 6.1. Совершенствование химконтроля водного режима на ТЭС на основе измерений электропроводности и рН. 6.2. Обоснование схемы АХК барабанного котла. 6.2.1. Котлы СВД (Р_б = 13,8 МПа). 	223 223 227 227
 ТЭС С КОТЛАМИ СВД, СКД И ССКП. 6.1. Совершенствование химконтроля водного режима на ТЭС на основе измерений электропроводности и рН. 6.2. Обоснование схемы АХК барабанного котла. 6.2.1. Котлы СВД (Р_б = 13,8 МПа). 6.2.2. Контроль срабатывания Н-колонки при измерениях удельной 	223 223 227 227
 ТЭС С КОТЛАМИ СВД, СКД И ССКП. 6.1. Совершенствование химконтроля водного режима на ТЭС на основе измерений электропроводности и рН. 6.2. Обоснование схемы АХК барабанного котла. 6.2.1. Котлы СВД (Р₆ = 13,8 МПа). 6.2.2. Контроль срабатывания Н-колонки при измерениях удельной электропроводности Н-катионированной пробы котловой воды. 	223 223 227 227 227
 ТЭС С КОТЛАМИ СВД, СКД И ССКП	223 223 227 227 227 240 240
 ТЭС С КОТЛАМИ СВД, СКД И ССКП. 6.1. Совершенствование химконтроля водного режима на ТЭС на основе измерений электропроводности и рН. 6.2. Обоснование схемы АХК барабанного котла. 6.2.1. Котлы СВД (Р_б = 13,8 МПа). 6.2.2. Контроль срабатывания Н-колонки при измерениях удельной электропроводности Н-катионированной пробы котловой воды 6.2.3. Автоматизированные системы дозировкой фосфатов. 6.3. Автоматический анализатор ионных примесей питательной воды 	223 223 227 227 227 240 240
 ТЭС С КОТЛАМИ СВД, СКД И ССКП. 6.1. Совершенствование химконтроля водного режима на ТЭС на основе измерений электропроводности и рН. 6.2. Обоснование схемы АХК барабанного котла. 6.2.1. Котлы СВД (Р_б = 13,8 МПа). 6.2.2. Контроль срабатывания Н-колонки при измерениях удельной электропроводности Н-катионированной пробы котловой воды. 6.2.3. Автоматизированные системы дозировкой фосфатов. 6.3. Автоматический анализатор ионных примесей питательной воды им пара АПК-051. 	223 223 227 227 227 240 244 247
 ГЛАВА 6. ГАЗГАВОТКА ПЕРСПЕКТИВНЫХ СИСТЕМ АХК ДЛЯ ТЭС С КОТЛАМИ СВД, СКД И ССКП. 6.1. Совершенствование химконтроля водного режима на ТЭС на основе измерений электропроводности и pH. 6.2. Обоснование схемы АХК барабанного котла. 6.2.1. Котлы СВД (Р₆ = 13,8 МПа). 6.2.2. Контроль срабатывания Н-колонки при измерениях удельной электропроводности Н-катионированной пробы котловой воды. 6.2.3. Автоматизированные системы дозировкой фосфатов. 6.3. Автоматический анализатор ионных примесей питательной воды им пара АПК-051. 6.4. АХК на блоках СКД и ССКП. 	223 223 227 227 227 227 240 240 244 247 253
 ГЛАВА С. РАЗРАВОТКА ПЕРСПЕКТИВНЫХ СИСТЕМ ААК ДЛЯ ТЭС С КОТЛАМИ СВД, СКД И ССКП. 6.1. Совершенствование химконтроля водного режима на ТЭС на основе измерений электропроводности и рН. 6.2. Обоснование схемы АХК барабанного котла. 6.2.1. Котлы СВД (Р₆ = 13,8 МПа). 6.2.2. Контроль срабатывания Н-колонки при измерениях удельной электропроводности Н-катионированной пробы котловой воды. 6.2.3. Автоматизированные системы дозировкой фосфатов. 6.3. Автоматизированные системы дозировкой фосфатов. 6.4. АХК на блоках СКД и ССКП. 6.5. Обработка результатов измерений электропроводности, рН 	223 223 227 227 227 240 240 244 247 253

6.6. Выводы по главе 6
ГЛАВА 7. СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СИСТЕМ ОБЕСПЕЧЕНИЯ
ОСНОВНОГО И ВСПОМАГАТЕЛЬНОГО КОНТУРОВ265
7.1. Предочистка, осветление природной воды
7.1.1. Анализ эффективности осветления на отдельных примерах по
типам вод
7.1.2. Повышение эффективности очистки воды от железо-органических соединений
7.1.3. Перевод на коагуляцию сернокислым алюминием предочистки
воды на Ивановских ПГУ277
7.1.4. Возможность использования смол-органопоглотителей для
предварительной очистки природной воды
7.2. Химическое обессоливание и умягчение воды на ионитах
7.2.1. Совершенствование технологии регенерации ионитов
традиционных схем химического обессоливания
7.2.2. Входной эксплуатационный контроль качества ионитов294
7.2.3. Использование противоточной регенерации ионитов и
высокоскоростной фильтрации
7.3. Физические методы обессоливания осветленной воды
7.4. Совершенствование ВХР вспомогательных систем на основе
измерений электропроводности и рН

7.4.1. Система охлаждения статора электрогенератора

энергоблока СКД	315
7.4.2. Расчетная оценка эффективности декарбонизации воды	321
7.4.3. Утилизация регенерационных вод установки химического	
обессоливания добавочной воды на ТЭС	334
7.5. Выводы по главе 7	341
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	345
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	350
ПРИЛОЖЕНИЕ ТОМ 2	

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

СВД (котлы сверхвысокого давления) – энергетические барабанные котлы с давлением Р₆=13,8 МПа;

СКД и ССКП (котлы) – прямоточные котлы и блоки сверхкритических и суперсверхкритических параметров;

ПГУ – энергоблоки с парогазовыми установками, включающие котлыутилизаторы (КУ) с контурами высокого давления (КВД) и низкого давления (КНД);

ПНД, ПВД, Др – подогреватели низкого и высокого давлений, деаэратор – элементы тепловой схемы энергоблока ТЭС;

ВХР – водно-химический режим котлов: ГАВР – гидразинно-аммиачный, НКВР – нейтрально-кислородный, КАВР – кислородно-аммиачный; АСР – аминосодержащий;

ВПУ – водоподготовительные установки: ХОВ – химического обессоливания воды; ИУ – испарительные термического обессоливания; УУФ – ультрафильтрации; УОО – обратного осмоса;

БОУ – блочная обессоливающая установка очистки конденсата паровой турбины: МФ – механический, катионитовый фильтр; ФСД – фильтр смешанного действия;

БЗК – бак запаса конденсата, основной бак для хранения и восполнения потерь обессоленной воды;

АХК – автоматический химический контроль водного режима (котла, блока);

СХТМ – система химико-технологического мониторинга водного режима (котла, блока);

 C_{H^+} , C_{Na^+} и [H⁺], [Na⁺] и др. – академическое и техническое выражение концентраций ионов H⁺, Na⁺ и др. в технологических средах на ТЭС;

n, b, K_к – эмпирические параметры расчётной модели ионных примесей котловой воды барабанных котлов СВД, определённые в гл. 3.

 χ^{25} , χ_{H}^{25} , pH^{25} – измерения (приборные) в охлаждённой воде удельной электропроводности прямой, Н-катионированной пробы и pH, приведённые к стандартной температуре 25°C;

ПКВ – потенциально-кислые вещества, продукты термолиза органических примесей питательной воды в котле;

ТОС – «общий органический углерод – ООУ» - показатель качества водного теплоносителя по содержанию органических примесей, мкгС/дм³.

H_I, A_I и H_{II}, A_{II} – условное обозначение Н-катионитных и ОН-анионитных фильтров I и II ступеней обессоливания;

α_д, Z_i – степень диссоциации электролита и заряд i-го иона;

введение

Актуальность темы исследования

Состояние систем обеспечения водно-химического режима на отечественных ТЭС определяется состоянием и перспективами развития основного теплоэнергетического оборудования. На сегодняшний день более половины электрической энергии вырабатывается на давно действующих тепловых электростанциях – ГРЭС и ТЭЦ. Такие электростанции обычно практикуют окислительный водно-химический режим (ВХР) с дозировкой кислорода на энергоблоках с прямоточными котлами и восстановительный – с дозировкой в питательную воду аммиака и гидразина на ТЭС с барабанными котлами. Водоподготовительные установки (ВПУ) большинства электростанций выполнены, как правило, с преобладанием технологии химического обессоливания. Ввод новых энергоблоков часто сопровождается реконструкцией водоподготовительных установок, ввиду физического износа их оборудования, или строительством новых ВПУ, как правило, с использованием мембранных технологий или противоточного ионирования.

Согласно данным Отчета о функционировании ЕЭС России, подготовленного ОАО «Системный оператор ЕЭС», в 2012 и 2013 годах на электростанциях России введено более ста единиц нового генерирующего оборудования суммарной установленной мощностью более 10 ГВт. Большую часть вновь введенного генерирующего оборудования ТЭС единичной мощностью более 100 МВт составляют энергоблоки с парогазовыми установками (ПГУ). Требования к качеству водного теплоносителя на блоках ПГУ приближаются к требованиям для прямоточных котлов СКД, определяются конструкцией котлов-утилизаторов и составляются, как правило, заводамиизготовителями. Проектный водно-химический режим котлов-утилизаторов ПГУ – гидразин-аммиачный с подщелачиванием или фосфатированием котловой воды.

Важным направлением развития отечественной энергетики является переход на суперсверхкритические параметры водного теплоносителя (ССКП). Интерес к повышению начальных параметров паровых турбин и параметров пара энергетических котлов отмечен давно и существенно возрос в последнее десятилетие. В это же время все острее ставится вопрос об области применения химического обессоливания на базе отечественных и импортных ионитов для обработки природных вод на ТЭС и АЭС. Отсутствие действующих норм качества водного теплоносителя, потребность импортозамещения и совершенствования систем обеспечения ВХР на ТЭС ставят тему работы в ряд наиболее актуальных задач теплоэнергетики.

Степень разработанности темы. Научное направление связанное с химическим контролем и совершенствованием систем обеспечения водного режима на ТЭС на основе измерений электропроводности и pH разрабатывается с 80-х годов прошлого века и представлено в работах ВТИ (Кострикин Ю.М., Живилова Л.М.) и позднее, в работах МЭИ (Воронов В.Н., Петрова Т.И., Назаренко П.Н.). Начало работ определилось распространением автоматических анализаторов – кондуктометров и pH-метров, и имело целью создание систем автоматического химконтроля энергоблоков.

Современные требования к качеству водного теплоносителя увеличивают объем автоматического химического контроля на ТЭС (АХК) и ужесточают нормы по содержанию ряда минеральных и органических примесей. Отечественная энергетика сегодня не в состоянии выполнить эти требования и несет потери. Выполнение требований может идти или путем закупки импортных дорогостоящих приборов, или путем разработки методов и методик расчетного (косвенного) определения основных нормативных и диагностических показателей на базе существующего или модернизированного приборного парка. Последнее направление открывает возможность как контроля состояния, так и управление водным режимом действующих ТЭС с барабанными котлами, новых энергоблоков с ПГУ и перспективных энергоблоков с прямоточными котлами СКД и ССКП.

Это направление принято в данной работе и определяет её актуальность. В качестве приборов приняты кондуктометры (измерение электропроводности) и pHметры – наиболее надежные и широко используемые автоматические анализаторы, в качестве расчетной базы – теория растворов электролитов в условиях ионных равновесий технологических водных сред ТЭС, достаточно глубоко разработанная научной школой профессора Ларина Б.М. В диссертационной работе доцента Бушуева Е.Н. разработана обобщенная математическая модель ионных рав-

11

новесий и предложен новый метод, основанный на измерениях электропроводности и pH охлажденных проб водного теплоносителя. Разработка нового метода, исследования его реализации в промышленных условиях является важной задачей теплоэнергетики, положенной в основу данной работы.

Указанное выше подтверждается в решениях Конференции международной ассоциации по свойствам воды и пара – IAWPS (Берлин, сентябрь 2008 г., Лондон, сентябрь 2013 г.), где основным направлением развития химического контроля за ВХР признан автоматический химический контроль качества водного теплоносителя с разработкой дополнительных функций.

Целью работы является разработка на базе отечественных приборов – кондуктометров и pH-метров нового метода для системы химико-технологического мониторинга (СХТМ) нового поколения, отвечающая современным требованиям к качеству водного теплоносителя на ТЭС и обеспечивающая эксплуатационную надежность теплоэнергетического оборудования средствами водно-химического режима, включая паровые котлы, установки обработки природных вод с повышенным содержанием органических веществ и вспомогательные системы.

Для достижения поставленной цели решаются следующие задачи:

1. Основываясь на теории растворов электролитов и теории электропроводности водных растворов и принимая за основу обобщенную математическую модель (MM) ионных равновесий, разработать математические модели и алгоритмы расчетного определения ряда основных нормируемых и диагностических показателей качества воды и пара на базе измерений электропроводности и pH для промышленного использования в системах химико-технологического мониторинга и управления водным режимом на действующих, новых и перспективных ТЭС.

2. Основываясь на отечественной приборной базе химического контроля и учитывая ужесточение требований к качеству водного теплоносителя, разработать и апробировать на ТЭС новые системы АХК, не уступающие лучшим мировым образцам по объему и точности измерений.

3. Выполнить анализ технологических схем и установок обработки воды на ТЭС, провести лабораторные и промышленные испытания и предложить технологически

эффективные и экологичные решения для обработки и контроля качества природных вод малой минерализации с повышенным содержанием органических веществ.

4. Разработать методики автоматического химического контроля за водным теплоносителем вспомогательных систем водопользования на ТЭС, отвечающие современным требованиям эксплуатационной надёжности и экологической безопасности.

Соответствие диссертации паспорту специальности.

Работа соответствует паспорту специальности: в части формулы специальности: «проблемы совершенствования действующих и обоснования новых ... систем ... водоподготовки; ... вопросы ... водных режимов и надежности систем»; в части области исследования специальности – пункту 1: «Разработка научных основ методов расчета и оптимизации ... систем»; – пункту 2: «Исследование ... процессов, протекающих в агрегатах ...»; – пункту 3: «... исследование, совершенствование действующих ... технологий ... использования ... водных и химических режимов ...»; – пункту 5: «Повышение надежности и рабочего ресурса ... систем»; пункту 6: «Разработка вопросов эксплуатации систем и оборудования тепловых электростанций».

Научная новизна работы состоит в следующем:

1. На основе теории растворов электролитов получены и решены математические модели ионных равновесий примесей водного теплоносителя, разработаны метод, расчётные методики и алгоритмы определения важных нормируемых и диагностических показателей водно-химического режима для ТЭС с барабанными котлами СВД, новых ТЭС с блоками ПГУ, перспективных ТЭС с блоками СКД и ССКП, отличающиеся использованием измерений электропроводности охлажденных прямой и Н-катионированной проб питательной, котловой воды и пара, расчетом на их основе концентрации примесей и возможностью прямого использования алгоритмов и программ как в отдельных анализаторах АХК, так и целых системах мониторинга состояния ВХР энергоблоков.

2. Разработан и прошёл промышленную проверку новый метод автоматического химического контроля водного режима барабанного котла по измерениям электропроводности и pH, отличающийся тем, что впервые в качестве базового параметра состояния теплоносителя использовано измерение электропроводности

13

Н-катионированной пробы котловой воды, а авторский алгоритм обеспечил в сочетании со штатными измерениями электропроводности и pH питательной воды непрерывный контроль концентраций аммиака, хлоридов, натрия (условного) в питательной воде, фосфатов и солесодержания – в котловой воде энергетического котла ($P_6 = 13,8$ МПа).

3. Получены и обобщены результаты лабораторных исследований и многочисленных промышленных испытаний на ТЭС технологий ионообменной обработки и контроля качества природных вод с повышенным содержанием органических веществ, позволившие обосновать комплекс мер по совершенствованию водоподготовки для повышения качества обессоленной воды, сокращения расхода реагентов и стоков на примере химводоочистки Костромской ГРЭС.

4. Разработаны новые методики оперативного контроля в питательной воде органических веществ и значений рН по измерениям электропроводности охлажденных проб, применяемые для энергоблоков СКД и ССКП.

Практическая ценность работы заключается в следующем:

 Разработана и внедрена на котле ТП-87 Ивановской ТЭЦ-3 (ст. №3) система химико-технологического мониторинга, реализовавшая предложенный метод АХК. Система может быть распространена практически на все барабанные котлы СВД (Р₆=13,8 МПа).

2. Разработан и принят к реализации в производство НПП «Техноприбор» автоматический анализатор примесей конденсата и питательной воды АПК-051. Теоретически обоснован и прошел испытания новый, более перспективный образец АПК-Лидер. Прибор даёт комплексный контроль, отвечающий объёму измерений СТО ВТИ-2009, и является конкурентоспособным изделием по отношению к западноевро-пейским анализаторам «FAM Deltocon pH», «AMI Deltocon Power». Макет анализатора отмечен высшей наградой международного инновационного салона в Женеве (Швейцария) и обеспечен патентами.

3. Разработаны с использованием измерений электропроводности и pH практические рекомендации и комплексные меры по совершенствованию технологии предочистки и ионообменного обессоливания природных вод с повышенным содержанием железо-органических веществ, включая восстановление анионитов и утилизацию сточных вод.

4. Разработаны с использованием измерений электропроводности и pH и защищены патентами способы контроля и управления дозировками фосфатов в барабаны котлов, способы и устройства по определению нормируемых и диагностических показателей качества водных сред основного и некоторых вспомогательных контуров на TЭС, применимые для широкого круга задач совершенствования технологии и контроля обработки воды на TЭС.

Достоверность и обоснованность результатов работы обеспечивается комплексным, системным подходом к описанию ионных равновесий водного теплоносителя разных технологических потоков, использованием классической теории электропроводности и теории ионных равновесий, опытными лабораторными данными и промышленными испытаниями, сходимостью результатов теоретических и экспериментальных исследований, совпадением отдельных результатов с данными других авторов.

Методология и методы исследования определяются целью и задачами работы, направленными на совершенствование технологии обработки и химического контроля водного теплоносителя на ТЭС, и состоит в разработке расчетноаналитического метода, основанного на наиболее достоверных и воспроизводимых приборных методов измерений электропроводности и pH с расчетными методами ионных равновесий водных растворов, основанных на теории электролитов, адаптированной для сильно разбавленных растворов смеси электролитов, представляющих питательную, котловую воду и конденсат пара современных энергетических котлов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Метод, математические модели ионных равновесий, расчётные методики и алгоритмы косвенных измерений важных нормируемых и диагностических показателей водно-химического режима основного и вспомогательного контуров, основанные на измерениях электропроводности и pH.

2. Метод контроля концентраций и управления дозировками фосфатов в барабан котла СВД (Р₆=13,8 МПа), основанный на автоматических измерениях удельной электропроводности прямой и Н-катионированной охлаждённых проб котловой воды, включая контроль срабатывания Н-колонки.

15

3. Метод, методика, способ и устройство анализатора примесей конденсата для непрерывного контроля качества конденсата, питательной воды и пара энергетических котлов различных модификаций.

4. Расчётная методика и способы контроля качества питательной воды прямоточных котлов СКД и ССКП, включая контроль органических примесей и значений рН по измерениям электропроводности охлажденных проб.

5. Метод контроля качества котловой воды котлов-утилизаторов блоков ПГУ с дозировкой щелочи в котловую воду, основанный на измерениях электропроводности и pH.

6. Результаты лабораторных исследований и промышленных испытаний реагентной и ионообменной технологий обработки воды и химического контроля качества теплоносителя на ТЭС на основе измерений электропроводности и pH.

Теоретическое значение результатов диссертации

1. Развитие теории растворов электролитов на область сильно разбавленных водных растворов смеси сильных и слабых электролитов, что создает основу для расширения автоматического химического контроля состояния ВХР разбавленных и предельно разбавленных водных сред по измерениям электропроводности и pH.

2. Разработка методик расчета ионных равновесий разбавленных водных растворов электролитов, применяемых для широкого круга задач теплоэнергетики на ТЭС. Например, таких как управление водным режимом основного и вспомогательных контуров, в т.ч. автоматизация дозирования фосфатов в барабаны котлов, управление работой деаэратора, поддержание нормативного значения pH в воде системы охлаждения статора электрогенератора.

3. Разработка методик и алгоритмов для создания отечественных импортозамещающих систем химико-технологического мониторинга и отдельных автоматических анализаторов, применимых на энергоблоках с барабанными котлами, блоках ПГУ, СКД и ССКП.

Личный вклад автора состоит в следующем:

1. Разработка метода, методик и алгоритмов косвенных измерений нормируемых и диагностических показателей ВХР основного и вспомогательного контуров ТЭС.

2. Разработка и создание экспериментальных стендов для изучения процессов деминерализации воды и отработки метода и методик АХК на основе измерений электропроводности и pH.

3. Анализ результатов лабораторных исследований и промышленных испытаний на Костромской ГРЭС, Конаковской ГРЭС, Ивановской ТЭЦ-3, ТЭЦ-23 и ТЭЦ-26 Мосэнерго, Ивановских ПГУ, С.-3. ТЭЦ С.-Петербурга, ОАО «Северсталь» и др. по

совершенствованию технологий обработки и химическому контролю водного теплоносителя.

4. Обработка результатов исследований и испытаний, подготовка заключений по внедрению разработок на Ивановской ТЭЦ-3, Конаковской ГРЭС, ТЭЦ-9 и ТЭЦ-26 Мосэнерго и др.

5. Разработка нового метода и испытание новой СХТМ на котле ТП-87 Ивановской ТЭЦ-3 (ст. №3).

6. Организация и проведение промышленных испытаний опытных образцов анализаторов АПК на Конаковской ГРЭС, Костромской ГРЭС, Ивановской ТЭЦ-3, ТЭЦ-9 Мосэнерго и др.

7. Апробация в форме докладов отдельных результатов работы на российских и международных конференциях.

Апробация работы. Результаты работы представлены на 15-ой и 16-ой конференциях международной ассоциации по свойствам воды и пара IAPWS (Берлин, 2008 г.; Лондон, 2013 г.); на международной конференции «Instrumentation for Power Plant Chemistry» (Цюрих, Швейцария); на 3-5 международных конференциях «Водоподготовка и водно-химические режимы ТЭС» (Москва, ОАО «ВТИ» 2011г., 2013г., 2015г.); всероссийской научно-практической конференции «Повышение надежности и эффективности эксплуатации ТЭС (Москва, МЭИ, 2010г.); национальном конгрессе по энергетике (Казань, КГЭУ, 2014 г.); международных конференциях «Бенардосовские чтения» (Иваново, ИГЭУ, 2007-2015гг.) и др.

Публикации. По результатам выполненных исследований опубликовано 54 печатные работы, в том числе, 3 монографии и учебные пособия (в соавторстве), 23 статьи в изданиях по перечню ВАК, 10 патентов на изобретение и свидетельств на программные продукты, 18 тезисов докладов и материалов конференций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, списка литературы 249 наименований и 19 приложений (отдельный том). Общий объем диссертации составляет 471 страницу, из них основной текст 349 страниц, список литературы 25 страниц, приложения 97 страниц.

ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ВОПРОСА

1.1. Предмет исследования

Предметом исследования являются тепловые электрические станции, в частности, их водно-химические режимы (ВХР) основных теплоэнергетических контуров, прежде всего, конденсатно-питательных трактов и паровых котлов, и вспомогательных систем, таких как, система охлаждения статора электрогенератора, система подготовки добавочной воды теплосети, их водоподготовительные установки (ВПУ), а так же средства и методы организации химического контроля за состоянием ВХР. ТЭС России представлены в значительной степени ТЭЦ и, частично, ГРЭС с традиционным гидразинно-аммиачным водным режимом (ГАВР) и набором оборудования (традиционные ТЭС), высокотехнологичными энергоблоками с парогазовыми установками бинарного цикла, представленные в данной работе как новые ТЭС с ПГУ и получившие широкое распространение в последние два десятилетия, а так же перспективными энергоблоками супер сверхкритических параметров (ССКП) на твердом топливе (перспективные ТЭС), интенсивно изучаемыми в последнее время, в связи с возможной перспективой расширения использования углей в качестве топлива энергетических котлов. В эту же группу включены ГРЭС с прямоточными котлами СКД, как наиболее близкие по конструкции котлов и требованиям к качеству водного теплоносителя.

Традиционные ТЭС оснащены барабанными котлами с давлением пара 13,8 МПа, иногда 9,8 МПа. Требования к ВХР основного и вспомогательных контуров таких ТЭС определяются правилами технической эксплуатации [1]. Нормы качества пара ужесточаются повышением воды И С давления (табл. 1.1). ВПУ для подпитки основных контуров таких станций, как правило, выполнены по схемам химического обессоливания, иногда по схемам термического обессоливания (рис. 1.1 и 1.2). Технология и режимы водного теплоносителя здесь хорошо отработаны, однако, большинство таких ТЭС и их энергоблоки выработали или близки к выработке проектного ресурса. Прошли ряд реконструкций, иногда со сменой вида топлива, и нуждаются в высокоинформативном автоматическом химконтроле с диагностикой состояния ВХР, что обеспечит продление срока эксплуатации еще на 10-15 лет.

Таблица 1.1.	. Нормы качества	питательной воды	і котлов с естест	венной циркуляцией	И
прямоточни	ых котлов [1]				

Нормируемые показатели качества	Для котлов с	Для кот-	Для прямо-
	давлением	лов с дав-	точных кот-
	9,8 МПа	лением	ЛОВ
		13,8 МПа	р = 23,0 МПа
Общая жесткость, мкг-экв/дм ³	<u><</u> 3	<u><</u> 1	<u>< 0,2</u>
Содержание соединений железа, мкг/дм ³	<u><</u> 30	<u><</u> 20	<u><</u> 1,0
Содержание соединений меди, мкг/дм ³	<u><</u> 5	<u><</u> 5	<u><</u> 5,0
Содержание растворенного кислорода, мкг/дм ³	<u>< 10</u>	<u><</u> 10	100-400
Значение рН	9,1±0,1	9,1±0,1	8±0,5
Содержание кремниевой кислоты, мкг/дм ³	-	<u><</u> 60	<u><</u> 15,0
Содержание соединений натрия, мкг/дм ³	-	<u><</u> 50	<u><</u> 5,0
Удельная электропроводность	-	<u><</u> 1,5	<u><</u> 0,3
Н-катионированной пробы, мкСм/см			
Содержание гидразина, мкг/дм ³	-	20-60	-
Содержание аммиака, мкг/дм ³	-	<u><</u> 1000	<u><</u> 1000
Суммарное содержание нитратов и нитритов,	устанавливается	<u><</u> 20	-
мкг/дм ³	энергосистемой		
Содержание нефтепродуктов, мкг/дм ³	<u><</u> 0,3	<u>< 0,3</u>	<u>< 0,1</u>



Рис. 1.1. Принципиальная схема традиционного двухступенчатого химического обессоливания: H_I, H_{II} – соответственно Н-катионитный фильтр I и II ступени; A_I, A_{II} – соответственно OH-анионитный фильтр I и II ступени



Рис. 1.2. Принципиальная схема термического обессоливания воды: Na_I, Na_{II} – соответственно Na-катионитный фильтр I и II ступени; ИУ –испарительная установка; ПТ – поверхностный теплообменник

Новые ТЭС с энергоблоками ПГУ отличаются от традиционных ТЭС значительным ужесточением норм качества воды и пара основного пароводяного цикла, что связано с особенностями схемы энергоблока (рис. 1.3) и конструкцией котлов-утилизаторов [2,3]. Требования к качеству водного теплоносителя определяются здесь, как правило, поставщиками оборудования склонными к завышению требований к качеству питательной воды и отражены в рекомендательном стандарте ВТИ [4]. ВПУ таких энергоблоков и ТЭС выполняются, чаще всего, по схемам мембранных технологий, широко представленных иностранными фирмами на энергетическом рынке России (рис. 1.4 а, б). Особенностью таких ВПУ, наряду с их высокой стоимостью, являются повышенные требования к качеству поступающей на установки обратного осмоса (УОО) осветленной воды и необходимость доочистки (полировки) на фильтрах смешанного действия (ФСД) или их аналогах [5-7]. Контроль и управление за работой аппаратов таких технологий базируется на измерении перепада давления. Химическому контролю качества обрабатываемой воды внимания уделяется недостаточно, что ведет к потере значительного объема воды (концентрата, отмывочных вод) или к усложнению схемы и повышению стоимости установки.



Рис. 1.3. Принципиальная схема ПГУ с двухконтурным КУ барабанного типа [2]: 1 – конденсатор; 2 – бак питательной воды и деаэратор; 3 – контур низкого давления;





Рис. 1.4. а) Схема комбинированной установки для подготовки глубоко обессоленной воды с применением ионообменной доочистки [6]: ВО – воздухоотделитель; БР – емкость разрыва струи; СМФ – самопромывные механические фильтры; ББ – буферные емкости; УФФ – узел ультрафильтрации; Д – декарбонизатор; БЧОВ – бак частично обессоленной воды



Рис. 1.4. б) Схема комплексной установки для подготовки глубоко обессоленной воды с применением доочистки электродеионизацией [6]: УЭДИ – узел доочистки электродеионизацией

Тепловые схемы блоков ПГУ, двух – или трехконтурные с барабанами низкого и высокого давлений (рис. 1.3), проектируются, обычно, на использование гидразино-аммиачного ВХР с дозировкой фосфатов. Однако при эксплуатации часто переводятся на щелочной или аминные водные режимы с дозировкой хеламина, цетамина или другого полиамина [8,9]. Нормы качества питательной воды для таких ВХР рекомендованы СТО ВТИ-2009 [4], но еще не устоялись, нередки случаи нарушения требований ВХР, а иногда и возникновение аварийных ситуаций [10]. Задачи мониторинга ВХР блоков ПГУ в настоящее время не решаются в достаточной степени, что существенно тормозит освоение новых энергоэффективных технологий.

Еще одним перспективным направлением развития теплоэнергетики являются энергоблоки ССКП [11-13]. В 1978 г. Научно-технический совет Минэнергомаша СССР, обобщив результаты работы энергоблока с турбиной СКР-100 на Каширской ГРЭС, сделал уверенный вывод о технической возможности создания надежных и высокоэффективных паровых котлов и турбин для энергоблоков мощностью 800 МВт и более на начальные параметры $p_{on} = 30$ МПа, $t_{on} = 650$ ⁰C. Было выполнено расчетное обоснование и эскизное проектирование котла паропроизводительностью 2400 т/ч на кузнецком угле и турбины типа К-800-30-650 с промежуточным перегревом до 565 ^оС. С учетом ряда дополнительных усовершенствований энергоблок К-800-30-650 должен был дать экономию до 130 тыс. т условного топлива в год по сравнению с типовым энергоблоком К-800-23,5. К сожалению, работа энергоблоков ССКП (США – Эддистоун-1, Россия – СКР-100) в первое время сопровождалась появлением трещин в паровпускных элементах, выполненных из аустенитных сталей, вследствие как их неблагоприятных физико-механических характеристик, так и несовершенства методов расчета долговечности с учетом переходных режимов, и неотработанностью режимов пуска.

Позднее в Европе и в Японии введены новые энергоблоки ССКП: в 1997-1998 гг. два энергоблока на ТЭС Конвой (Дания) мощностью 400 МВт на параметры 29 МПа, 582 0 C/ 580 0 C/ 580 0 C, в 1995 г. на ТЭС Любек (Германия) на параметры 27,5 МПа, 580 0 C/ 600 0 C, в 1997 г. на ТЭС Матсуура (Япония) на параметры 25,6 МПа, 593 0 C/ 593 0 C/ 593 0 C.

В настоящее время практически все ведущие мировые турбостроительные фирмы создают паровые турбины ССКП нового поколения.

Не ослабевает интерес к ССКП и в России. При ведущем участии ВТИ в 2007-2008 годах выполнена разработка энергоблока 660 МВт с прямоточным котлом Пп-1860-28,4-600 КТ, рассчитанного на кузнецкие каменные угли марок Г и Д. Параметры пара за котлом отвечают условию: давление – 28,4 МПа, температура – 600 ^оС [11]. Выполнено расчетное исследование работы котла Пп-1000-25-585 с циркулирующим кипящим слоем в режиме кислородного сжигания топлива и показана перспективность его использования для мощных угольных энергоблоков с прямоточными котлами ССКП [12]. Приведены данные «ЦНИИТМаш» о новых жаропрочных хромистых сталях марок 12Х10М1В1ФБР и 10Х9В2МФБР для роторов турбин, трубных систем котлов и паропроводов энергоблоков ССКП освоенных отечественной промышленностью [13].

Таким образом, суммируя представленные выше характеристики водного теплоносителя ТЭС можно объединить их таблицу (табл. 1.2). Из табл. 1.1 и 1.2 виден характер изменения теплотехнических и химических показателей для действующих и перспективных блоков ТЭС.

Таблица 1.2. Некоторые характеристики состояния водного теплоносителя современных энергетических котлов ТЭС

NoNo	Характеристики	Традиционные ТЭС		Блоки ПГУ	Блоки ССКП*
		Барабанные Прямоточные			
		котлы	котлы		
1	Давление пара, МПа	13,8	23	4-15	25-30
2	Температура пара, ⁰ С	530-540	530-550	460-510	550-600
3	Время пребывания	20-30	2-3	до 30	5-8
	теплоносителя в котле,				
	МИН				
4	Вид водного режима	ГАВР	НКВР, КАВР	ГАВР, АСР	НКВР,КАВР
5	Вид водоподготовки	Двух сту-	Трех ступен-	Противоточное	Противоточное
		пенчатое	чатое ХОВ,	ХОВ, УУФ-	ХОВ, УУФ-УОО-
		ХОВ, МИУ	ИУ+БОУ	УОО-ФСД,	ФСД, Трех ступен-
				УУФ-УОО-ЭДИ	чатое ХОВ+БОУ

Примечание: * - оценка автора; ХОВ – химическое обессоливание воды; МИУ – многоступенчатая испарительная установка; БОУ – блочная обессоливающая установка; УУФ – установка ультрафильтрации; УОО – установка обратного осмоса; ФСД – фильтр смешанного действия; ЭДИ – электродеионизационная установка.

Согласно рекомендаций ВТИ [4] обращает внимание появление нового показателя – ООУ (ТОС) (общий органический углерод), отражающего негативное влияние продуктов термолиза органических веществ – примесей питательной воды. Из показателей химического контроля, приведенных в табл. 1.1, удельная электропроводность χ или ($\chi_{\rm H}$) характеризует глубину обессоливания воды (старый термин - солесодержание) и возможность образования отложений на поверхностях нагрева котла. Показатели рН и O₂ характеризуют коррозионную активность воды, а содержание Fe – фактическую коррозию и допустимый снос железа в котел, где возможно образование железооксидных отложений.

Основные нормируемые показатели должны определятся приборными средствами автоматического химконтроля (АХК), а их совокупность и изменение во времени должны диагностировать состояние ВХР конденсатно-питательного тракта и котловой воды. Ряд показателей носят диагностический характер, либо уточняют обозначенные в табл. 1.1. Например, концентрация Na присутствует в нормативных документах, однако, достаточно полно может характеризоваться величиной удельной электропроводности (χ или $\chi_{\rm H}$).

Одной из задач данной работы является повышение информативности наиболее точных и воспроизводимых показателей качества водного теплоносителя – удельной электропроводности и pH и разработка на их основе новых приборов АХК, систем мониторинга и управления технологическими процессами, обеспечивающих нормативный водный режим.

1.2. Анализ состояния ВХР паровых котлов ТЭС

1.2.1. Барабанные энергетические котлы с P_{δ} =13,8 МПа

Типовые котлы разных модификаций для использования различных видов топлив паропроизводительностью от 200 до 500 т/ч предназначены для выработки перегретого пара, направляемого на паровые турбины типа К, Т и ПТ (конденсационные, теплофикационные и теплофикационные с промышленным отбором пара). Большинство действующих в России ТЭЦ и ГРЭС с блоками 200 МВт оборудованы подобными котлами. Водно-химический режим также типовой: аммиачно-гидразинный с дозировкой тринатрий фосфата в барабан котла (ГАВР). Штатный химконтроль определяется нормами ПТЭ [1] и характеризуется автоматическими измерениями удельной электропроводности (χ и χ_H), pH, pNa и концентрации кислорода.

Проблемы эксплуатации, связанные с водным режимом, являются следствием изменения топочного режима (Ивановской ТЭЦ-3, 2002 г), повышенного заноса органических примесей (Бийской ТЭЦ-1, Тюменская ТЭЦ [14]), явления прятания фосфатов – «Хайд-аут» (Гусиноозерская ГРЭС, 2013 г), а так же таких систематических явлений, как повышенные присосы воды и воздуха в конденсаторах паровых турбин, большая потеря пара и конденсата и др. В большинстве случаев нарушения ВХР могли быть обнаружены средствами АХК и устранены на ранней стадии развития (например Саранская ТЭЦ-2 [15]). Отсутствие достоверного автоматического химконтроля может привести к тяжелым последствиям, вплоть до останова котлов, как было на Бийской ТЭЦ-1 [14].

1.2.2. Прямоточные котлы СКД (P_{on}=23 МПа)

Все действующие ГРЭС России с блоками 300 МВт и выше оборудованы прямоточными котлами разных модификаций для сжигания твердого, жидкого и газообразного топлива паропроизводительностью от 900 до 2500 т/ч. Основным видом водного режима является нейтрально-кислородный (НКВР) или кислородно-аммиачный (КАВР) водный режим, отличающийся от НКВР дозировкой в питательную воду небольших количеств аммиака концентрацией 20÷50 мкг/дм³ для повышения pН коррозионно безопасного уровня ДО 7,5÷8,5 ед.рН [1]. Отсутствие продувки котловой воды, как на барабанных котлах, вынуждает предъявлять повышенные требования к качеству котловой воды, включая обязательную обработку 100% конденсата турбины на блочной обессоливающей установке (БОУ). В то же время, ужесточение норм ВХР снимает ряд проблем присущих барабанным котлам, можно отнести нейтрализацию вредного действия присосов охлаждающей воды в конденсаторах турбин, малые потери пара и конденсата в цикле и, следовательно, малые добавки обессоленной воды из БЗК. Удельная электропроводность Н-катионированной пробы питательной воды энергоблоков СКД, как правило, не более 0,2 мкСм/см при норме 0,3 мкСм/см (табл. 1.1).

Тем не менее эксплуатация прямоточных котлов СКД выявляет ряд проблем, связанных с водным режимом [2, 17-19]. Одной из основных проблем является присутствие в питательной воде потенциально-кислых веществ (ПКВ) – органических примесей, поступающих с добавочной водой, маслами, продуктами деструкции ионитов БОУ. В России и зарубежом отмечались вредные воздействия кислых продуктов деструкции органических веществ на растрескивание трубок ПВД и коррозионное разрушение трубок сетевых подогревателей [18-23]. Введенное зарубежом и рекомендуемое в России нормирование ТОС в питательной мгС/лм³ 0.3 более воде не И паре не более 0,1 мгС/дм³ признается обоснованным [23, 25]. Однако до сегодняшнего дня отсутствуют на рынке доступные по стоимости приборы непрерывного автоматического контроля органических примесей, что вынуждает искать другие приемлемые решения. Возможно, присутствие ПКВ в питательной воде часто не позволяет обеспечить новые требования к качеству водного теплоносителя [4], определяемые значением удельной электропроводности 0,1 мкСм/см.

1.2.3. Котлы утилизаторы блоков ПГУ

Основными отличиями котлов утилизаторов энергоблоков ПГУ от традиционных паровых барабанных котлов являются относительно низкие температуры газового потока, поступающего в котел (на уровне 550°С) и развитая трубная система с большим числом гибов, заполняющая практически весь объем камеры котла-утилизатора [3, 10, 24]. При числе установленных за последние годы котловутилизаторов – около сотни – менее половины произведены в России. Большинство КУ и всего оборудования блоков ПГУ являются импортной поставкой. Несмотря на сравнительно небольшие давления пара КУ (табл. 1.2) требования к качеству питательной и добавочной воды таких котлов очень жесткие, по ряду позиций превышающие требования к ВХР блоков СКД [2-4, 25].

Проектный водно-химический режим российских блоков ПГУ – аммиачногидразинный с фосфатированием котловой воды. При эксплуатации нередки замены: дозирование щелочи вместо фосфатов, переход на аминный ВХР с дозировками в питательную воду хеламина, цетамина или эпурамина – пленкообра-

26

зующих полиаминов разного компонентного состава [8, 10, 25, 26]. Имеющийся опыт эксплуатации показывает определенные преимущества аминосодержащего водного режима (АСР) по сравнению с традиционным ГАВР, однако, отмечаются и случаи серьезных нарушений [10]. Так, на Приднепровской ГРЭС при работе котла ТП-9 (13,8 МПа) на эпурамине около двух лет, произошли пять аварийных повреждений в виде хрупких разрывов экранных труб (2008 г) [10]. В 2009 г. на котле ТГ-104А произошли массовые повреждения экранных труб правого солевого отсека [10]. Поврежденные трубы имели повышенное количество отложений (более 1000 г/м²). Длительные наблюдения сотрудников ВТИ за эксплуатацией КУ блоков ПГУ Сочинской ТЭС показали хорошие результаты по защите поверхностей нагрева на хеламинном ВХР. При этом отмечались устойчивые нарушения качества водного теплоносителя по показателю удельная электропроводность и содержанию Na в котловой воде [8].

В приведенных и подобных случаях неотрегулированы вопросы нормирования и автоматического химконтроля качества воды и пара блоков ПГУ, что может быть одной из основных причин нарушения ВХР и повреждений оборудования.

1.2.4. Прямоточные котлы ССКП

Тепловая схема энергоблока ССКП принципиально не должна отличаться от таковой для блоков СКД с учетом, повышения давления и, возможно, температуры питательной воды на входе в котел, а также организации второго промперегрева. В этих условиях возникает потребность оценки состояния водного режима и необходимого качества водного теплоносителя блока. Нормы качества воды и пара для блоков СКД [1] предполагают глубокое удаление примесей из добавочной и питательной воды энергоблока, включая газы, но не содержат ограничений по органическим примесям – потенциально кислым веществам (ПКВ). В то же время, поставщики импортного теплоэнергетического оборудования, включая котлыутилизаторы блоков ПГУ, нормируют качество водного теплоносителя по показателю «Общий органический углерод» (в английском произношении – ТОС), численно не превышающий 0,2÷0,3 мгС/кг для питательной воды и 0,1 мгС/кг для пара [2-4].

Нормы качества водного теплоносителя для энергоблоков с прямоточными котлами ССКП должны базироваться на нормах для котлов СКД с ужесточением как по минеральным, так и по органическим примесям. Обоснованием ужесточения норм качества питательной воды и пара служит переход на более высокие температуры от 535-550 °C до 585-600 °C. С повышением температуры от 550 °C до 600 °C несколько уменьшается плотность пара, а вместе с ней уменьшается растворимость солей NaCl, CaCl₂ и др., оксидов железа [2]. Одновременно повышается глубина термолиза органических веществ с образованием простейших органических кислот и углекислоты, увеличением в паровой фазе концентраций летучих продуктов термолиза и прежде всего CO_2 и H_2 [2, 14].

В этих условиях для блоков ССКП следует говорить о необходимости уменьшения нормируемого значения показателя удельная электропроводность Нкатионированной охлажденной пробы значений до 0,10÷0,15 мкСм/см, что уже более 10 лет назад принято в США для нормирования качества питательной воды и пара прямоточных котлов большой мощности [2]. В российской энергетике необходимо ввести нормирование качества теплоносителя по органическим примесям, например, по показателю «Общий органический углерод», как это сделано на зарубежных энергоблоках. Это особенно важно в связи с тем, что в настоящее время почти на всех энергоблоках России с прямоточными котлами используется окислительный водно-химический режим с дозировкой кислорода в питательный тракт, что усиливает термолиз всех органических примесей. Отмеченное предложение нашло свое отражение в рекомендуемых нормах СТО ВТИ-2009 [4]. Встает задача отраслевого утверждения таких норм и обеспечения их контроля и исполнения в условиях практической эксплуатации.

1.3. Анализ технологии обработки воды

1.3.1. Общая характеристика задачи

Накопленный опыт эксплуатации действующих энергоблоков ТЭС и АЭС позволил существенно улучшить качество теплоносителя основного технологического контура и добавочной воды в различных режимах эксплуатации по сравнению с требованиями действующих нормативных документов [1, 27-31] даже без модернизации технических средств поддержания ВХР. В течение последних 10 лет достигнут заметный прогресс в организации технологии воды и контроля на электростанциях за счет реализации ряда технических мероприятий по совершенствованию ведения ВХР, включая:

 повышение оперативности обнаружения и устранения присосов охлаждающей воды в конденсаторах турбин и других нарушений ВХР средствами автоматического химического контроля [32–40];

• повышение эффективности работы установки очистки турбинного конденсата (за счет регулярного эксплуатационного контроля качества ионитов, их своевременной замены) [39–41];

• предотвращение загрязнения теплоносителя минеральными и органическими веществами, поступающими с добавочной обессоленной водой.

Достигаются эти мероприятия в условиях ухудшения качества исходной (природной) воды, переменных режимов работы основного оборудования и замены устаревших водоподготовительных установок и ионитных смол [42–45].

В последнее десятилетие все острее ставится вопрос об области применения химического обессоливания на базе отечественных и импортных ионитов для обработки природных вод на ТЭС и АЭС [14, 46, 47]. Актуальность проблемы вызвана как конкуренцией традиционных методов с мембранными технологиями обессоливания воды, так и конкуренцией между производителями различных типов ионитов, в многообразии присутствующих на российском рынке [48–53]. Проблема обостряется необходимостью в ближайшие годы технологического перевооружения большинства ТЭС России с учетом ухудшения качества природных вод по железоорганическим соединениям [51–55].

Как известно, очистка природной воды начинается на предочистке и в значительной степени зависит от эффективности удаления на этой стадии взвешенных и коллоидных примесей. Поэтому в данной работе, прежде всего, приводятся результаты некоторых исследований в этой области. Также проводится анализ эффективности очистки воды на ионитах импортного и отечественного производства, очистки воды мембранными методами и термическим обессоливанием.

1.3.2. Загрязнение природных водоисточников

Проблема загрязнения водоемов актуальна для большинства промышленно развитых стран. Однако подход к ее решению в разных странах различен. Так, в Европе, где большинство крупных рек протекает через территорию нескольких стран, предотвратить сброс сточных вод в них достаточно сложно. В этих условиях предпочтение отдается внутренним источникам воды, а сточные воды перед сбросом очищаются только от наиболее токсичных компонентов.

Иная картина наблюдается в США, где законодательство по охране природных водоисточников является более строгим и постоянно ужесточается. Создана система государственного контроля состояния водоемов, действующая с 1966 г. Осуществляется целенаправленная подготовка специалистов по защите водоемов от загрязнений. Интенсивно развиваются предприятия, специализирующиеся на выпуске оборудования по очистке стоков и другой экологической техники. Норма прибыли на этих предприятиях оказалась в 1,5÷2 раза выше средней по стране [56].

Проблемы загрязнения водоемов присущи и для России. В частности, на ОАО «Мосэнерго» для технического водоснабжения используют преимущественно воду из Москва-реки, ряда других водоемов и частично из городского водопровода [57].

В последние десятилетия кардинально изменилась ситуация, связанная с качеством исходной воды. Практически все поверхностные источники водозабора с возрастающей скоростью загрязняются стоками, микроорганизмами, «активным» илом, «техногенной» органикой: смываемыми с полей удобрениями, гербицидами, нефтепродуктами и др. Сегодня приходится констатировать, что существующие системы водоочистки эти «новые» загрязнения мало удаляют, поэтому значительная их часть попадает в котлы и затем в турбины. Негативные последствия от этого выражаются в дополнительных расходах топлива, затрачиваемого на нагрев, испарение или термическое разложение загрязнений, в образовании отложений на поверхностях котлов, турбин и труднорастворимых органоминеральных комплексов и соединений, снижающих теплопередачу и КПД оборудования. Важная проблема заключается в том, что при термолизе органических примесей постоянно образуются агрессивные продукты распада, например муравьиная и уксусная кислоты, которые вызывают активную локальную коррозию поверхностей нагрева, труб, арматуры и т.п. Особенно интенсивно эти процессы происходят в высокотемпературных котлах 13,8 МПа [22, 58, 59].

В качестве примера можно привести данные химического анализа воды реки Москвы в районе водозабора ТЭЦ-22 ОАО «Мосэнерго» (табл. 1.3), т.е. на выходе из промышленного района, и воды из Иваньковского водохранилища – источника водоснабжения Конаковской ГРЭС.

Месяц	ц ТЭЦ-22 ОАО «Мосэнерго»			Конаковская ГРЭС		
года	Ж₀,	Сухой остаток, мг/л	Ок,	Ж₀,	Сухой остаток, мг/л	Ок,
	мг-экв/л		мгО/л	мг-экв/л		мгО/л
Ι	4,5	485	9,1	3,0	241	6,8
II	4,8	483	11,1	3,3	254	6,0
III	4,7	570	10,3	3,4	268	6,0
IV	4,4	471	8,0	1,6	102	13,0
V	3,4	519	9,3	2,2	132	15,4
VI	3,4	338	10,2	2,2	174	13,2
VII	3,6	318	9,4	2,4	204	10,1
VIII	3,3	300	9,1	2,4	215	6,8
IX	3,3	346	10,3	2,6	224	7,1
Х	3,9	332	6,2	2,8	229	6,4
XI	3,6	386	8,5	2,7	221	6,8
XII	3,9	395	9,4	3,1	229	6,6

Таблица 1.3. Показатели качества сырой воды по данным химической лаборатории

Из табл. 1.3 видно, что при близком среднем солесодержании вод по сухому остатку сырая (исходная) вода Конаковской ГРЭС имеет и близкую окисляемость к воде реки Москвы. В этой воде наблюдаются сильные сезонные изменения концентрации контролируемых параметров: в апреле (IV месяц) минерализация уменьшается, а окисляемость возрастает более чем в два раза. Для воды реки Москвы на выходе из промышленного района сезонные колебания сказываются значительно меньше, а промышленные и хозяйственно-бытовые сбросы органических веществ дают картину устойчиво повышенной окисляемости в течение всего года.

Изучение качественного и количественного состава органических веществ в природных водах представляет одну из актуальных задач в гидрохимии. В табл. 1.4 приведены обобщенные результаты исследований гидрохимического института для ряда рек и озер России по данным литературы [60, 61]. Как следует из табл. 1.4, из числа естественных органических примесей наибольшую концентрацию имеют гуминовая кислота и фульвокислоты. Они же являются и основными потенциально-кислыми веществами, дающими кислую реакцию среды при термолизе в теплоэнергетических установках [22, 58].

Определяемые параметры	Содержание (мин. – макс.)		
	реки	озера	
Органический углерод, мгС/л	2 – 14,9	2,5 - 23	
Свободные аминокислоты, мкгN/л	4 - 50	2 - 25	
Белковые вещества, мкг N/л	40 - 160	25 - 340	
Амины, мкгN/л	35 - 120	8 - 20	
Жирные кислоты, мкг-экв/л	34 - 340	56 - 280	
Сложные эфиры, мкг-экв/л	85 - 200	60 - 120	
Редуцирующие сахара, мкг/л	30 - 200	100 - 300	
Сложные углеводы, мкг/л	140 - 300	140 - 600	
Гуминовые кислоты, мкг/л	11 - 900	100 - 1000	
Фульвокислоты, мкг/л	До 15000	120 - 1600	

Таблица 1.4. Содержание органических веществ в водах некоторых рек и озер СНГ [60]

Ряд органических веществ, в частности органические кислоты, образуют комплексные соединения с катионами металлов. Это способствует значительной растворимости таких металлов в природных водах. В первую очередь отмеченное относится к катионам железа (Fe³⁺), а также меди (Cu²⁺) и никеля (Ni²⁺). Металлорганические комплексы плохо задерживаются ионитами и проходят в обессоленную воду, ухудшая ее качество.

1.3.3. Состояние технологии очистки природных вод

Основной задачей предочистки на ХВО ТЭС и АЭС является удаление взвешенных веществ, значительное снижение содержания железа и органических примесей при любом составе примесей природной воды. Основной способ решения задачи – оптимизация процесса коагуляции в осветлителях. Эффективность очистки природной воды от коллоидных примесей для вод с повышенным содержанием органических веществ зависит как от вида загрязнений, так и способа обработки воды. В ряде случаев (Конаковская ГРЭС, Киришская ГРЭС) высокая эффективность предочистки достигается рациональной организацией и наладкой режима коагуляции органических примесей в осветлителе. Иногда целесообразно переходить на другие коагулянты с добавлением флокулянтов (Ивановские ПГУ, ТЭЦ-ЭВС-2 ОАО «Северсталь»). В отдельных случаях очистку воды от органических примесей можно реализовать в форме прямоточной (контактной) коагуляции (ТЭЦ-22 «Южная» ОАО «Ленэнерго») или перенести на анионитные фильтры (Смоленская АЭС).

Опытные исследования процессов коагуляции природной воды болотного типа на XBO Ивановских ПГУ показали наибольшую эффективность применения сернокислого алюминия в сочетании с применением малых добавок анионактивного среднемолекулярного флокулянта AN 923 VHM.

Положительный эффект дает применение фильтров-органопоглотителей (скавангеров), установленных после механических (или Na-катионитных, как на ИвПГУ) фильтров. При этом следует ограничить нагрузку на аниониторганопоглотитель по органическим веществам и предусмотреть регулярную промывку (регенерацию) фильтра солещелочным раствором.

Отдельно следует обратить внимание на особенности прямоточной (контактной) коагуляции, высокий эффект при которой достигается для маломутных вод применением двух ступеней фильтрации на механических фильтрах по технологии ТЭЦ-22 «Южная» ОАО «Ленэнерго».

Из технологий обессоливания осветленной воды на ТЭС наибольшее распространение в нашей стране получила технология химического обессоливания на базе ионитных фильтров (для вод с малой и средней минерализацией), представленная на рис. 1.1, и термическое обессоливание (для вод с высокой минерализацией) (рис. 1.2). Ужесточение экологических требований к водоподготовке, ухудшение качества обрабатываемой воды и высокие эксплуатационные затраты привели к созданию новых технологий обработки воды. Анализ литературных источников [62–75] показывает, что предложения по совершенствованию технологии обессоливания воды на ТЭС можно подразделить на следующие группы:

• оптимизацию технологии химического обессоливания на основе действующих установок, направленную на сокращение расхода реагентов и стоков;

• разработку схем обессоливания на основе противоточных фильтров и методов (технология АПКОР (UPCORE) и т.д.);

• разработку схем химического обессоливания на основе мембранных методов деминерализации воды;

• создание малоотходных технологий на основе термохимического метода.

Исследовались технологические схемы обессоливания воды, приведенные на рис. 1.5-1.7 при одинаковой производительности и разной минерализации исходной воды [76].



Рис. 1.5. Принципиальная технологическая схема химического обессоливания воды по противоточной технологии (ХОУ): О – осветлитель; БОВ – бак осветленной воды; МФ – механический фильтр; Н_{про} – противоточный Н-катионитный фильтр; А_{про} – противоточный ОН-анионитный фильтр; ШУС – шламоуплотнительная станция

На рис. 1.5 представлена принципиальная технологическая схема химического обессоливания воды на базе противоточных фильтров. Исходная вода поступает в осветлители, где обрабатывается известью, коагулянтом и флокулянтом. Далее известково-коагулированная вода собирается в баках осветленной воды и фильтруется через механические фильтры. Осветленная вода подается сначала на Н_{про}-катионитные, а затем на ОН_{про}-анионитные противоточные фильтры. Обессоленная воды используется для восполнения потерь котлов ТЭС. На рис. 1.6 представлена принципиальная технологическая схема комбинированного обессоливания воды. Исходная вода при работе этой схемы проходит все стадии предварительной обработки, так же как и при работе химически обессоливающей установки. Далее осветленная вода подкисляется серной кислотой и после дозировки антискалянтов через фильтры тонкой очистки подается в УОО. Пермеат УОО проходит дообессоливание на Н- и ОН-ионитных фильтрах, после чего направляется для восполнения потерь котлов ТЭС.



Рис. 1.6. Принципиальная технологическая схема комбинированного обессоливания воды с использованием установок обратного осмоса (КОУ): УОО – установка обратного осмоса

На рис. 1.7 представлена принципиальная технологическая схема установки термического обессоливания воды. Исходная вода при работе этой схемы проходит все стадии предварительной обработки, так же как и при работе химически обессоливающей и комбинированной установок. Далее осветленная вода подается на противоточные Na-катионитные фильтры и после деаэрации идет на питание многоступенчатой испарительной установки (МИУ). Дистиллят МИУ направляется для восполнения потерь котлов ТЭС.



Рис. 1.7. Принципиальная технологическая схема термической водоподготовки (ТВП): Na_{про} – противоточный Na-катионитный фильтр; Др – деаэратор; ИУ – испарительная установка

При работе всех схем обессоливания образуются сточные воды, которые отводятся в окружающую среду. Выбор того или иного варианта возможен техникоэкономическим расчетом, учитывающим разнообразные исходные данные, включая плату за сбросы сточных вод. Здесь представлены результаты расчетов ИГЭУ, МЭИ [46, 70, 71] и достаточно хорошо согласующиеся с ними расчеты ВНИИАМ [43, 66, 73].

Технологические расчеты сравнения схем обессоливания производились для отопительной ТЭЦ при производительности $Q_{B\Pi y}=100$ т/ч. В качестве источников водоснабжения были использованы воды малой и средней минерализации в диапазоне от 0,3 до 1,0 г/дм³.

Анализ проведенных расчетов показал, что наибольшее количество солей с исходной водой поступает в схемы ХОУ и КОУ, за счет более высокого удельного расхода воды на собственные нужды. Наибольший расход химических реагентов необходим для ХОУ, а потребность в химических реагентах для КОУ и ТВП существенно ниже. Удельный сброс солей со сточными водами ВПУ практически одинаков для КОУ и ТВП, а для ХОУ имеет повышенные значения.

Близкие к этим результаты технико-экономических расчетов получены в другом исследовании [43] и представлены в обобщенном виде на рис. 1.8.

Представленные результаты показывают, что при небольшой минерализации природной воды ($\Sigma An = [Cl^{-}] + [SO_4^{2^{-}}]$), не превышающей 3 мг-экв/дм³, наиболее экономичным является метод химического обессоливания (воды центра и севера

36
России). Другие технологии (рис. 1.6 и 1.7) имеют преимущество при более высокой минерализации [76].



Рис. 1.8. Зависимость себестоимости обессоливания воды для ионообменной (1, 2), обратноосмотической (3) и термической (4) технологии от содержания анионов сильных кислот в исходной воде: 1 – ионный обмен, цены г. Москвы; 2 – ионный обмен, цены Запада

Недостатком приведенных выше перспективных технологических схем водоподготовки является недостаточное решение вопросов удаления углекислоты из обрабатываемой воды, что важно для обработки гидрокарбонатных природных вод и вопросов организации автоматического химконтроля процессов очистки воды и восстановления ионитов. Кроме того, недостаточно разработаны схемные решения мембранных технологий, особенно для маломинерализованных вод с повышенным содержанием железоорганических соединений. Являясь продуктом импортного производства, мембранные технологии не вписываются в программу импортозамещения, принятую в России на ближайшие десятилетия.

1.4.Развитие методов и систем автоматического химконтроля качества водного теплоносителя

Повышенные требования к качеству теплоносителя современных мощных энергоблоков как и устойчивая тенденция к оптимизации водно-химического режима барабанных котлов, заставляют искать новые пути организации ВХР с более жесткой регламентацией качества пара, конденсата, питательной и добавочной воды [2-4]. При этом решающим условием реализации новых и усовершенствованных традиционных способов ведения ВХР становится организация надежного и представительного оперативного химического контроля концентраций примесей и корректирующих добавок в теплоносителе [36-38, 77-82]. Методы оперативного химического контроля должны обладать быстродействием, надежностью, возможностью регистрации показателей, а также диагностическими функциями. Такой задаче в полной мере может соответствовать только система автоматического химконтроля [36-38, 83-85].

Вопрос о создании систем химико-технологического мониторинга на Российских ТЭС ставился давно [32, 38, 80-82, 85, 86-92]. Но до конца 90^x годов 20 века в приборном парке электростанций не было приборов, которые могли бы работать с достаточной степенью надежности. Ниже приводится перечень наиболее распространенных стационарных приборов автоматического химконтроля ВХР ТЭС (табл. 1.5).

Как показано в табл. 1.1, такие показатели качества теплоносителя, как удельная электропроводность (прямой и Н-катионированной пробы) и pH являются основными нормируемыми и непрерывно контролируемыми, автоматически измеряемыми параметрами. Нормы [1-4] определяют верхний предел измеряемых значений в рабочем режиме. Реальные значения удельной электропроводности и pH теплоносителя энергоблоков ТЭС могут изменятся в достаточно широких пределах, в зависимости от типа BXP, места отбора пробы, температуры среды и пр.

В основу разрабатываемой измерительной системы положены измерения удельной электропроводности прямой и Н-катионированной пробы, а также водородного показателя pH, выполняемые практически одновременно из одной пробы охлаждённого теплоносителя. При этом точность и достоверность измерений показателя pH для сверхчистого водного теплоносителя значительно уступает точности и достоверности измерений удельной электропроводности [87, 93, 94]. Однако, для оценки состояния BXP важно иметь даже приближённое значение pH, тем более, что другие автоматические измерения таких сред практически невозможны или очень дороги.

[/ -]				
Анализатор		Диапазон	Ед. изм.	Изготовитель
Наименование Тип		измерения		
Кондуктометр	КЭС-1Ф	0,1 - 1,0	мкСм/см	НПО «Аврора»
с Н-фильтром		0.5 - 5.0		(СПетербург)
Конлуктометр	КЭС-1	0,3 $3,0$ $0,1-1,0$		
бөз Н филитра	KOC-1	0,1-1,0		
осз п-фильтра		1,0 - 10,0 100 - 1000		
Конлуктометр	КАЦ-37	0.5 - 5.0		НПП "Техноприбор»
высокоточный	Клц-57	5,0-50,0		(Москва)
с Н-фильтром		500 5000		(WIOCKBa)
с п-фильтром		0 1000		
Vountrovern	AWK 2101	0 - 1000		
бор Ц филитра	Алкк-5101	0 = 2,0		ППП «Автоматика» (Владимир)
и с Ц фильтром		0 - 10,0		(Бладимир)
и с п-фильтром		0,0 - 100,0		
10	16 2	0 - 1000,0	0 /	
Кондуктометр	Кварц-2	От 0,02 – 0,5	MKCM/CM	Кооператив «КВАРЦ»
оез Н-фильтра		(0,01-0,25)	(мг/дм° NaCl)	(СПетербург)
		до 2000 – 20000		
		(500 - 10000)		
Кондуктометр	Марк-602	0 - 2000	мкСм/см	ООО «Взор»
без Н-фильтра		0.20000		(Н. Новгород)
и с Н-фильтром		0 - 20000		
Натример	pNa-205.2	1 – 10	мкг/дм³	МГП «АНТЕХ»
				(Гомель)
	AH-012 M	1 – 100		НПП «Техноприбор»
		1 - 1000		(Москва)
	Марк-1002	0 - 500		ООО «Взор»
		500 - 2000		(Н. Новгород)
рН-метр	pH-220.7	4 - 14	ед. рН	МГП «АНТЕХ»
		(под диапазонами		(Гомель)
	pH-011	шириной 2,5, 5 и		НПП «Техноприбор»
	-	др.)		(Москва)
	Кварц-рН/2	От 1 – 3,5 до 9,5 –		Кооператив «КВАРЦ»
	1 1	12		(СПетербург)
	Марк-902	0 - 14		000 «B30p»
	maph yoz	0 11		(Н Новгород)
Кислородомер	Марк-404	0 - 200	мкг/лм ³	OOO «B30p»
танородошер	in the second se	0 - 2000		(Н Новгорол)
	АКПМ-01-Т	0 - 100		НПФ «Альфа Бассенс»
	1 11111-01-1	100 - 1000		(Москва)
	КМД-08 М	0 - 20		НПП «Техноприбор»
		0 = 20 0 = 200		(Москва)
		0 = 200 0 = 2000		(IVIOCKBa)
		0-2000		

Таблица 1.5. Перечень стационарных приборов автоматического химконтроля ВХР ТЭС [91]

Аналогичный подход принят за рубежом в производстве измерительных систем АХК нового поколения и реализован в частности, в дифференциальных измерителях «FAM Deltocon pH» и «AMI Deltocon Power» фирмы SWAN, Швейцария (Приложение 1). Для комплексного решения проблемы контроля состояния и ведения ВХР в последнее десятилетие широко используются системы химико-технологического мониторинга (СХТМ), основу которых составляют приборы автоматического химического контроля (АХК). Наиболее надежными приборами АХК в промышленной эксплуатации являются кондуктометры и рН-метры, потенциал которых используется, но не в полном объеме. Примером является отсутствие практики измерений удельной электропроводности Н-катионированной пробы котловой воды барабанных котлов на действующих тепловых электрических станциях.

Методы математического моделирования на основе измерений величины pH, удельной электропроводности прямой и H-катионированной пробы позволяют расширить спектр функциональных возможностей СХТМ, раскрыть приборный потенциал и, следовательно, достаточно эффективно выявлять недостатки и быстротекущие нарушения BXP.

Указанное выше подтверждается в решениях Симпозиумов международной ассоциации по свойствам воды и пара – IAWPS (Чехия, Плзень, сентябрь 2011г.; Англия, Лондон, сентябрь 2013 г.; Россия, Москва, июнь 2014 г.), где основным направлением развития признан автоматический химический контроль качества водного теплоносителя с разработкой дополнительных функций. Такое направление более 20 лет разрабатывается на кафедре ХХТЭ ИГЭУ под руководством д.т.н., профессора Ларина Б.М. [15, 40, 82, 83, 95-97]. Эти работы являются развитием разработок ОАО «ВТИ» по созданию систем АХК 70-х годов (Живилова Л.М.) и более поздних работ МЭИ (Воронов В.Н. и др.) [18, 32, 35, 36, 38, 81, 86, 91].

Работы ВТИ направлены, главным образом, на создание систем АХК водного режима, базирующихся на прямых измерениях нормируемых показателей качества водного теплоносителя [32, 36, 81], а также на повышение достоверности и надежности измерений, прежде всего, электропроводности и рН [79, 94, 107-109]. Более поздние работы МЭИ и соисполнителей направлены на создание систем химико-технологического мониторинга (СХТМ) водного режима с разработкой информационного (верхнего) уровня сбора, обработки и представления результа-

тов работы систем АХК (нижний уровень) [37-39, 85, 86, 91], а также на повышение точности и достоверности приборных измерений [80], путем учета характеристик «разгона» этих измерений в переходных процессах.

Разработки сотрудников кафедры ХХТЭ ИГЭУ (Ларин Б.М., Бушуев Е.Н. и др.) направлены на повышение информативности измерений электропроводности и рН технологических потоков водного теплоносителя, путем адаптации общей теории электропроводности к условиям состава охлажденных проб питательной воды, конденсата и других сред и разработки математических моделей ионных равновесий [40, 83, 84, 95, 116]. Наивысшим результатом этой работы стала разработка обобщенной математической модели ионных равновесий водного теплоносителя на основе измерений электропроводности и рН [95].

Таким образом, были заложены основы создания СХТМ нового поколения на базе минимального объема автоматических измерений, прежде всего, электропроводности и pH, с большими возможностями косвенных измерений и диагностики текущего состояния ВХР.

Объем химического и теплотехнического контроля для СХТМ в рабочих и пусковых режимах определяется для каждого конкретного объекта с учетом особенностей тепловой схемы, режимных параметров, способа подготовки добавочной воды и динамики технологического объекта. Например, для исследований на Ивановской ТЭЦ-3 нами была разработана структурная схема автоматического химконтроля за ВХР, изображенная на рис. 1.9. Примененные технические средства позволят обеспечить возможность контроля рабочего состояния барабанного котла, и в дальнейшем могут использоваться для автоматизации управления рабочими процессами.

При создании систем мониторинга ВХР ТЭС, обычно используется значительная часть показаний классической автоматической системы управления технологическими процессами (АСУ ТП) [86, 88, 89, 96-101]. В этом смысле АСУ ВХР является подсистемой АСУ ТЭС. Это означает, что при развитии и модернизации последней необходимо закладывать единые подходы к системе сбора и обработки информации, единые форматы и единые схемы архивации данных. Таким

41

образом, при создании АСУ ВХР необходимо использовать приборный парк существующих систем АСУ. На основе существующих систем АСУ можно создать систему сбора и обработки информации подобную приведенной на рис. 1.9. Этот вариант можно использовать, если на ТЭС отсутствуют АСУ ТП, но есть щиты АХК и некоторые приборы прошлого поколения. В этом случае на щите АХК или на щите химводоочистки устанавливается контролер, и сигналы приборов АХК и теплотехнических параметров выводятся на ПК химического цеха.

Внедрение СХТМ дает следующие преимущества [98-101]:

- сокращение необходимого количества приборов;
- уменьшение применяемых устройств подготовки пробы на 30%;
- снижение аварийности по поверхностям нагрева до 30%;

• значительное снижение капитальных затрат при внедрении СХТМ на новых энергоблоках;

• возможность передачи сигналов непосредственно из первичных преобразователей (датчиков pH-метров, кондуктометров, кислородомеров, pNa-меров) на контроллер, что повышает надежность и снижает затраты на внедрение СХТМ.

Следует отметить, что на электростанциях США и Европы, а также на всех АЭС России наличие и функционирование СХТМ обязательно [37, 90, 102-106]. Такую обязательность последовательно вводится и для всех ТЭС России. Так, на энергоблоках Пермской ГРЭС установлена система сбора и предварительной обработки и отображение данных технологического процесса. Приборную базу СХТМ составляют автоматические анализаторы фирмы «SWAN», система сбора и обработки информации выполнена российскими специалистами. СХТМ успешно эксплуатируется. Получаемая информация представляется оперативному персоналу в виде графиков (рис. 1.10).



Рис. 1.9. Структурная схема автоматического химконтроля ВХР и управление дозированием корректирующих реагентов на барабанном котле (ст. №3) Ивановской ТЭЦ-3

43



Рис. 1.10. Графическая форма и представление информации СХТМ ВХР энергоблока Пермской ГРЭС [96]

На Костромской ГРЭС применяется СХТМ ВХР энергоблоков СКД. На рис. 1.11 приведена ее экранная форма. В целях повышения надежности и удобства работы СХТМ ВХР имеет в своем составе два параллельно работающих персональных компьютера (ПК). Каждый из этих ПК осуществляет весь комплекс операций, необходимый для работы СХТМ ВХР во всех режимах.

Основным источником входной информации являются данные, поступающие от приборов автоматического химконтроля, теплотехнического контроля и данные ручных экспресс-анализов. Кроме того, имеется ряд параметров, отображающих данные, получаемые системой расчетным путем. Исходными данными для таких параметров являются сигналы поступающие от одного или нескольких приборов АХК: кондуктометров, pH-метров и pNa-метров. Необходимо иметь ввиду, что такие показания, как правило, носят индикаторный характер, погрешности их не нормируются.



Рис. 1.11. Экранная форма СХТМ на рабочем месте лаборанта экспресс-лаборатории [83]
Как видно из рис. 1.11, в питательной воде прямоточного котла измеряются χ, χ_H и pH, а в паре – χ_H и pH.

1.5. Математическая модель ионных равновесий водного теплоносителя

В современных системах химико-технологического мониторинга ВХР ТЭС использование математических моделей (MM) поведения воды и ее примесей является насущной необходимостью. Традиционный химический контроль качества воды и пара проводится в охлажденных пробах при температурах от 15 до 45 °C с приведением показаний к 25 °C. В основе всех измерительных систем АХК лежат измерения удельной электропроводности и pH. Поэтому MM воды и водных растворов, используемых на ТЭС, должны содержать эти приборные измерения. Расчеты целесообразно производить для приведенных к 25 °C значений χ и pH.

Более 50 лет в Российской и мировой энергетике велись работы по созданию расчетных методик состава примесей в водных средах ТЭС [107-116]. Такие работы ограничивались малыми возможностями расчетных методик и их практического (промышленного) использования. Большую работу по созданию ММ ионных равновесий водного теплоносителя выполнили сотрудники кафедры XXTЭ ИГЭУ [116]. В диссертационной работе Бушуева Е.Н. [95] разработана обобщенная ма-

45

тематическая модель ионных равновесий турбинного конденсата и питательной воды энергетического котла.

В составе математической модели ионных примесей лежат следующие уравнения [95]:

• уравнения, описывающие диссоциацию слабых электролитов в анализируемой воде:

$$[H^{+}][OH^{-}] = K_{w}; \qquad (1.1)$$

$$[H^{+}][HCO_{3}^{-}] = K_{I}^{H_{2}CO_{3}}; \qquad (1.2)$$

$$[\mathrm{H}^{+}][\mathrm{CO}_{3}^{2-}] = \mathrm{K}_{\mathrm{II}}^{\mathrm{H}_{2}\mathrm{CO}_{3}}; \qquad (1.3)$$

$$[NH_4^+][OH^-] = K^{NH_4OH}; (1.4)$$

• уравнение электронейтральности для анализируемой воды:

$$[H^{+}] + [Na^{+}]_{y_{C_{1}}} + [NH_{4}^{+}] = [OH^{-}] + [HCO_{3}^{-}] + 2[CO_{3}^{2-}] + [Cl^{-}]_{y_{C_{1}}};$$
(1.5)

• уравнение электропроводимости для анализируемой воды:

$$1000\chi = \lambda_{H^{+}}[H^{+}] + \lambda_{Na^{+}}[Na^{+}]_{y_{CR}} + \lambda_{NH_{4}^{+}}[NH_{4}^{+}] + \lambda_{OH^{-}}[OH^{-}] + \lambda_{HCO_{3}^{-}}[HCO_{3}^{-}] + 2\lambda_{CO_{3}^{2^{-}}}[CO_{3}^{2^{-}}] + \lambda_{Cl^{-}}[Cl^{-}]_{y_{CR}};$$
(1.6)

• концентрация ионов водорода в анализируемой воде связана с показателем pH:

$$pH = -\lg[H^+]; \tag{1.7}$$

• уравнения, описывающие диссоциацию слабых электролитов в Hфильтрате:

$$[H^{+}]_{H} [OH^{-}]_{H} = K_{w}; \qquad (1.8)$$

$$[\mathrm{H}^{+}]_{\mathrm{H}} [\mathrm{HCO}_{3}^{-}]_{\mathrm{H}} = \mathrm{K}_{\mathrm{I}}^{\mathrm{H}_{2}\mathrm{CO}_{3}}; \qquad (1.9)$$

$$[\mathrm{H}^{+}]_{\mathrm{H}} [\mathrm{CO}_{3}^{2-}]_{\mathrm{H}} = \mathrm{K}_{\mathrm{II}}^{\mathrm{H}_{2}\mathrm{CO}_{3}}; \qquad (1.10)$$

• уравнение электронейтральности для Н-фильтрата

$$[H^{+}]_{H} + [Na^{+}]_{H} = [HCO_{3}^{-}]_{H} + [CO_{3}^{2-}]_{H} + [Cl^{-}]_{H}^{ycn}.$$
(1.11)

•уравнение электропроводимости для Н-фильтрата

 $1000\chi_{\rm H} = \lambda_{\rm H^+} [{\rm H^+}]_{\rm H} + \lambda_{\rm Na^+} [{\rm Na^+}]_{\rm H} + \lambda_{\rm HCO_3^-} [{\rm HCO_3^-}]_{\rm H} + \lambda_{\rm CO_3^{2-}} [{\rm CO_3^{2-}}]_{\rm H} + \lambda_{\rm CI^-} [{\rm Cl^-}]_{\rm H}^{\rm ycn}. (1.12)$

 Балансовое уравнение форм состояния углекислоты (до и после Н - фильтра)

$$[H_{2}CO_{3}] + [HCO_{3}^{-}] + [CO_{3}^{2-}] = [H_{2}CO_{3}]_{H} + [HCO_{3}^{-}]_{H} + [CO_{3}^{2-}]_{H}.$$
 (1.13)

В уравнения (1.1)÷(1.13) входят следующие величины:

 χ , $\chi_{\rm H}$ – соответственно измеряемые электропроводности в анализируемой воде и H-фильтрате, Cм/см; pH – значение показателя в анализируемой воде; [H⁺], [NH₄⁺], [HCO₃⁻], [CO₃²⁻], [OH⁻] – концентрации соответствующих ионов в анализируемой воде, моль/дм³; [Na⁺]^{усл} – суммарная концентрация катионов натрия, кальция и магния в анализируемой воде в пересчете на ионы натрия, моль/дм³; [Cl⁻]^{усл} – суммарная концентрация анионов сильных кислот (хлоридов, сульфатов и нитратов) в пересчете на хлорид ионы, моль/дм³; [H⁺]_H, [Na⁺]_H, [HCO₃⁻]_H, [CO₃²⁻]_H, [OH⁻]_H, [Cl⁻]_H – концентрации соответствующих ионов в фильтрате H-фильтра, моль/дм³; K_w, K_I, K_{II}, _{К_{NH,OH} – концентрационные константы ионных равновесий воды, углекислоты по первой и второй ступеням и аммиака; $\lambda_{\rm H^+}$, $\lambda_{\rm Na^+}$ и т.д. – предельные подвижности (или эквивалентные электропроводимости) соответствующих ионов, См·см²/г-экв.}

Для решения уравнений (1.1) – (1.13) были приняты следующие допущения:

• концентрация хлорид ионов в H-фильтрате равна его исходной концентрации: [Cl⁻]=[Cl⁻]_H;

• концентрация гидрокарбонат ионов в Н-фильтрате задана в первом приближении и равна 0,1 мкг-экв/ дм³ (по опытным данным).

Метод расчета указанной системы уравнений использовался итерационный с уточнением заданных допущений.

Для решения уравнений (1.1) – (1.13) задаются три параметра: измеренные величины pH в исходной пробе и удельные электропроводимости в исходной пробе и её H-фильтрате. Дополнительно измеряются температуры пробы и H- фильтрата пробы. Необходимость данного учета обусловлена достаточно большими колебаниями температуры основных контролируемых потоков от 18 до 35 °C, что оказывает существенное влияние как на непосредственно величину pH и константы диссоциации электролитов, так и на подвижность ионов, а в конечном счете, на рассчитываемые величины – выходные характеристики описанной математической модели.

С участием автора была апробирована ММ, представленная в диссертации Бушуева Е.Н. [95], и зарегистрирована свидетельством [82] компьютерная программа обобщенной ММ, включающая систему алгебраических уравнений и способная обеспечить расчеты для широкого круга задач от обессоленной воды до котловой воды и пара.

В составе обобщенной математической модели (проба, охлажденная до 25 ⁰C) ионных равновесий с участием примесей котловой воды рассматриваются следующие уравнения:

- уравнения электрической диссоциации слабых электролитов, характеризующиеся соответствующими константами равновесия:

$$H_2O \Leftrightarrow H^+ + OH^-; \qquad K_w = a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = 1 \cdot 10^{-14}. \qquad (1.14)$$

$$CO_2 + H_2O \iff H^+ + HCO_3^-; \qquad K_1^{H_2CO_3} = \frac{a_{H^+} \cdot a_{HCO_3^-}}{C_{H_2CO_3}} = 4.5 \cdot 10^{-7}.$$
 (1.15)

$$HCO_{3}^{-} \Leftrightarrow H^{+} + CO_{3}^{2-}; \qquad K_{II}^{H_{2}CO_{3}} = \frac{a_{H^{+}} \cdot a_{CO_{3}^{2-}}}{a_{HCO_{3}^{-}}} = 4.8 \cdot 10^{-11}. \quad (1.16)$$

$$NH_4OH \Leftrightarrow NH_4^+ + OH^-; \qquad K^{NH_4OH} = \frac{a_{NH_4^+} \cdot a_{OH^-}}{C_{NH_4OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}. \qquad (1.17)$$

$$H_2 SiO_3 \Leftrightarrow H^+ + HSiO_3^-; \qquad K_1^{H_2 SiO_3} = \frac{a_{H^+} \cdot a_{HSiO_3^-}}{C_{H_2 SiO_3^-}} = 2,2 \cdot 10^{-10}.$$
 (1.18)

$$HSiO_{3}^{-} \Leftrightarrow H^{+} + SiO_{3}^{2-}; \qquad K_{II}^{H_{2}SiO_{3}} = \frac{\alpha_{H^{+}}^{H^{+}} \alpha_{SiO_{3}^{2-}}^{2-}}{C_{HSiO_{3}^{-}}} = 1,6 \cdot 10^{-12}. \quad (1.19)$$

a . · a . .

- уравнения, описывающие гидролиз соли фосфорной кислоты в котловой воде:

$$PO_4^{3-} + H_2O \Leftrightarrow OH^- + HPO_4^{2-}; \qquad \frac{K_W}{K_{III}^{H_3PO_4}} = \frac{a_{OH^-} \cdot a_{HPO_4^{2-}}}{a_{PO_4^{3-}}}.$$
 (1.20)

$$HPO_{4}^{2-} + H_{2}O \Leftrightarrow OH^{-} + H_{2}PO_{4}^{-}; \quad \frac{K_{w}}{K_{II}^{H_{3}PO_{4}}} = \frac{a_{OH^{-}} a_{H_{2}PO_{4}^{-}}}{a_{HPO_{4}^{2-}}}.$$
 (1.21)

$$H_2PO_4^- + H_2O \Leftrightarrow OH^- + H_3PO_4; \qquad \frac{K_w}{K_1^{H_3PO_4}} = \frac{a_{OH^-} \cdot C_{H_3PO_4}}{a_{H_2PO_4^-}}.$$
 (1.22)

- уравнение электронейтральности:

$$[Na^{+}] + [NH_{4}^{+}] + [H^{+}] = [OH^{-}] + [CI^{-}] + [HCO_{3}^{-}] + 2[CO_{3}^{2-}] + [HSiO_{3}^{-}] + 2[SiO_{3}^{2-}] + [H_{2}PO_{4}^{-}] + 2[HPO_{4}^{2-}] + 3[PO_{4}^{3-}]$$
(1.23)

- уравнение электропроводности:

$$1000\chi = \lambda_{H^{+}}[H^{+}] + \lambda_{Na^{+}}[Na^{+}] + \lambda_{OH^{-}}[OH^{-}] + \lambda_{NH_{4}^{+}}[NH_{4}^{+}] + \lambda_{CI^{-}}[CI^{-}] + 2\lambda_{CO_{3}^{2^{-}}}[CO_{3}^{2^{-}}] + \lambda_{HCO_{3}^{-}}[HCO_{3}^{-}] + \lambda_{H_{2}PO_{4}^{-}}[H_{2}PO_{4}^{-}] + 2\lambda_{HPO_{4}^{2^{-}}}[HPO_{4}^{2^{-}}] . (1.24) + 3\lambda_{PO_{4}^{3^{-}}}[PO_{4}^{3^{-}}] + \lambda_{HSIO_{3}^{-}}[HSiO_{3}^{-}] + 2\lambda_{SiO_{3}^{2^{-}}}[SiO_{3}^{2^{-}}]$$

При использовании метода Н-катионирования пробы воды, система дополняется уравнениями Н-катионированной пробы при следующих допущениях:

а) равновесие диссоциации гидрокарбонатов по уравнению (1.16) в Н-катионированной пробе сильно смещено влево, поэтому можно пренебречь существованием в такой пробе ионов CO_3^{2-} и расчетом их концентрации;

б) при ионном обмене на H-катионите практически всех катионы Na⁺ на H⁺; все формы солей фосфатов натрия переходят в фосфорную кислоту, диссоциированную по первой ступени.

- уравнения диссоциации слабых электролитов в Н-фильтрате:

$$\mathbf{H}_{2}\mathbf{O} \Leftrightarrow \mathbf{H}^{+} + \mathbf{O}\mathbf{H}^{-}; \qquad \mathbf{K}_{w} = \mathbf{a}_{\mathbf{H}^{+}}^{\mathrm{H}} \cdot \mathbf{a}_{\mathbf{O}\mathbf{H}^{-}}^{\mathrm{H}} = 1 \cdot 10^{-14}. \quad (1.25)$$

$$H_2CO_3 \Leftrightarrow H^+ + HCO_3^-; \qquad K_1^{H_2CO_3} = \frac{a_{H^+}^H \cdot a_{HCO_3^-}^H}{C_{H_2CO_3}^H} = 4,5 \cdot 10^{-7}.$$
 (1.26)

$$H_{3}PO_{4} \Leftrightarrow H^{+} + H_{2}PO_{4}^{-}; \qquad K_{I}^{H_{3}PO_{4}} = \frac{a_{H^{+}}^{H} \cdot a_{H_{2}PO_{4}}^{H}}{C_{H_{3}PO_{4}}^{H}} = 7,5 \cdot 10^{-3}.$$
 (1.27)

- уравнение электронейтральности для Н-фильтрата

$$[H^{+}]_{H} = [Cl^{-}]_{H} + [H_{2}PO_{4}^{-}]_{H} + [HCO_{3}^{-}]_{H}.$$
(1.28)

- уравнение электропроводности для Н-фильтрата:

$$1000\chi_{\rm H} = \lambda_{\rm H^+}[{\rm H^+}] + \lambda_{\rm CI^-}[{\rm CI^-}] + \lambda_{\rm H_2PO_4^-}[{\rm H_2PO_4^-}] + \lambda_{\rm HCO_3^-}[{\rm HCO_3^-}].$$
(1.29)

- концентрация ионов водорода в анализируемой воде связана с показателем pH:

$$\mathbf{pH} = -\lg \mathbf{a}_{\mathrm{H}^+} \,. \tag{1.30}$$

В уравнения (1.14) – (1.30) входят следующие величины:

рН – значение показателя рН в анализируемой воде; χ , $\chi_{\rm H}$ – электропроводности анализируемой воды и ее H-фильтрата, мкСм/см; [H⁺], [NH₄⁺], [HCO₃⁻], [CO₃²⁻], [OH⁻], [PO₄³⁻], [HPO₄²⁻], [H₂PO₄⁻], [HSiO₃⁻], [SiO₃²⁻] – равновесные концентрация ионов в анализируемой воде, моль/дм³; [Na⁺] – суммарная концентрация катионов натрия, кальция, магния в анализируемой воде в пересчете на ионы натрия, моль/дм³; $a_{\mu^*}, a_{o\mu^*}, a_{HCO_3}, a_{\mu_{3}90_4}$ и т.д. - активности соответствующих ионов, моль/дм³, [CI⁻] – суммарная концентрация анионов сильных кислот в пересчете на хлорид ионы, моль/дм³; [H⁺]_H, [HCO₃⁻]_H, [CI⁻]_H, [PO₄⁻³⁻]_H, [H₂PO₄⁻⁷]_H – равновесные концентрации соответствующих ионов в H-фильтрате, моль/дм³; K_w , $K_1^{\rm H_2CO_3}$, $K_{\rm H}^{\rm H_2CO_3}$, $K^{\rm NH_4OH}$, $K_1^{\rm H_3PO_4}$, $K_{\rm H}^{\rm H_9O_4}$, $K_1^{\rm H_2SiO_3}$ - термодинамические константы ионных равновесий воды, углекислоты по первой и второй ступени, аммиака, фосфорной кислоты по первой, второй и третей ступени соответственно, кремниевой кислоты по первой ступени; $\lambda_{\rm H^*}$, $\lambda_{\rm Na^*}$, $\lambda_{\rm OH^-}$ - эквивалентные электропроводности соответствующих ионов, См·см²/г-экв.

Для решения представленной системы уравнений проводятся следующие допущения, обоснованные при лабораторных исследованиях модельных растворов и котловых вод [116]. 1. Жесткость котловой воды при наличии избытка фосфатов принимается равной нулю.

2. Концентрация анионов сильных кислот указывается в пересчете на хлорид ионы. Концентрация этих ионов в исходной пробе равна их концентрации в пробе, направляемой на Н-катионирование.

3. Степень диссоциации углекислоты и степень гидролиза фосфатов по первой ступени принимаются равными 100 %.

4. С учетом значений констант диссоциации фосфорной и угольной кислот по первой ступени равных соответственно 7,5·10⁻³ и 4,5·10⁻⁷ степень диссоциации этих кислот в условиях Н-катионированной пробы принимается равной 100 % для фосфорной кислоты и 0 % для угольной кислоты.

5. Котловые воды котлов СВД является сильно разбавленными растворами ($\chi_{40} < 20$ мкСм/см, $\chi_{co} < 100$ мкСм/см). При этом следует пренебречь существованием в этих растворах ионных пар типа [Na₂HPO₄⁻], [Na₃PO₄⁻], [NaOH], [Na₂CO₃], т.е. концентрации таких ионных пар принять равными нулю.

6. Предполагается отсутствие кремниевой кислоты и ее соединений, тем самым из системы уравнений исключаются уравнения (1.18, 1.19), а из уравнений (1.23, 1.24) – концентрации ионных форм кремниевой кислоты.

7. Следует учесть, что $a_{+} = C \cdot \gamma_{+,} a_{2+} = C \cdot \gamma_{2+}, a_{3+} = C \cdot \gamma_{3+,}$ где γ - коэффициент активности одно, двух и трехзарядных ионов соответственно, С – концентрация иона, моль/дм³.

Анализ приведенных выше уравнений показал, что на основе измерений электропроводности и pH (χ , χ_{H} , pH) только котловой воды даже с учетом принятых допущений расчет ионных равновесий в ней невозможен. Поэтому дополнительно используются уравнения материального баланса отдельных ионов в питательной воде, котловой воде чистого и солевого отсеков. Для этого необходим предварительный расчет концентраций ионных примесей в питательной воде на основе измерений χ , χ_{H} и pH [82, 95, 116, 117]. Подобная математическая модель успешно реализована в системе АХК качества питательной воды энергоблоков

ТЭС, что подтверждено Свидетельством об официальной регистрации программы для ЭВМ №2006614194 [82].

Уравнение электронейтральности Н-катионированной пробы для глубоко обессоленной воды типа питательной воды барабанного котла имеет вид:

$$[Na^{+}]_{H} + [H^{+}]_{H} = [Cl^{-}] + [HCO_{3}^{-}]_{H} \Pi p_{H} ([Na^{+}]_{H} < <[H^{+}]_{H}).$$
(1.31)

Пусть $[HCO_3^-]_H = n[Cl^-]$, где n=0,1; 1; 2; 5; 10 - эмпирический коэффициент.

Тогда
$$[Na^+]_H + [H^+]_H = [Cl^-] \cdot (1+n)$$
. (1.32)

Уравнение электропроводности для Н-фильтрата:

$$1000\chi_{\rm H} = \lambda_{\rm H^+} \cdot [{\rm H^+}]_{\rm H} + \lambda_{\rm Na^+} \cdot [{\rm Na^+}]_{\rm H} + (\lambda_{\rm Cl^-} + n\lambda_{\rm HCO_3^-}) \cdot [{\rm Cl^-}].$$
(1.33)

Выражение $(\lambda_{Cl^{-}} + n\lambda_{HCO_{2}^{-}}) \cdot [Cl^{-}]$ можно преобразовать

$$\lambda_{CI^{-}} \cdot (1 + n \frac{\lambda_{HCO_{3}^{-}}}{\lambda_{CI^{-}}})[CI^{-}] = \lambda_{CI^{-}} (1 + n \frac{\lambda_{HCO_{3}^{-}}}{\lambda_{CI^{-}}} + n \frac{\lambda_{CI^{-}} - \lambda_{HCO_{3}^{-}}}{\lambda_{CI^{-}}} - n \frac{\lambda_{CI^{-}} - \lambda_{HCO_{3}^{-}}}{\lambda_{CI^{-}}})[CI^{-}] = \lambda_{CI^{-}} (1 + n - n \frac{\lambda_{CI^{-}} - \lambda_{HCO_{3}^{-}}}{\lambda_{CI^{-}}}) \cdot [CI^{-}] = \lambda_{CI^{-}} (1 + n) \cdot [CI^{-}] - n \cdot (\lambda_{CI^{-}} - \lambda_{HCO_{3}^{-}}) \cdot [CI^{-}]$$

Подставляя полученное выражение в уравнении (1.33) с учетом уравнения (1.32), получается:

$$1000\chi_{\rm H} = (\lambda_{\rm H^+} + \lambda_{\rm Cl^-}) \cdot [{\rm H^+}]_{\rm H} + (\lambda_{\rm Na^+} + \lambda_{\rm Cl^-}) \cdot ([{\rm Na^+}]_{\rm H} - n(\lambda_{\rm Cl^-} - \lambda_{\rm HCO_3^-}) \cdot [{\rm Cl^-}] (1.34)$$

Далее, имея ввиду, что концентрации ионов [H⁺]_н и [Na⁺]_н можно записать в виде:

$$[H^{+}]_{H} = a_{1} \cdot ([H^{+}]_{H} + [Na^{+}]_{H}) \ \mu \ [Na^{+}]_{H} = (1 - a_{1}) \cdot ([H^{+}]_{H} + [Na^{+}]_{H}),$$

где $a_1 - доля$ ионов $[H^+]_H$ в сумме катионов, согласно уравнению (1.32) $[Na^+]_H + [H^+]_H = n[Cl^-]$, тогда уравнение (1.34) получает вид:

$$1000\chi_{\rm H} = (\lambda_{\rm CI^-} + \lambda_{\rm H^+})a_1 \cdot (1+n) \cdot [{\rm Cl}^-] + (\lambda_{\rm Na^+} + \lambda_{\rm CI^-}) * * (1-a_1) \cdot (1+n) \cdot [{\rm Cl}^-] - n(\lambda_{\rm CI^-} - \lambda_{\rm HCO_3^-})[{\rm Cl}^-]$$

Откуда концентрация хлорид ионов определится:

$$[Cl^{-}] = \frac{1000\chi_{H}}{[(\lambda_{H^{+}} + \lambda_{Cl^{-}}) \cdot a_{1} \cdot (1+n) + (\lambda_{Na^{+}} + \lambda_{Cl^{-}}) \cdot (1-a_{1}) \cdot (1+n) - n \cdot (\lambda_{Cl^{-}} + \lambda_{HCO_{3}^{-}})]} .$$
(1.35)

т.к. $[HCO_3^-]_H = n[Cl^-]$, тогда, учитывая равенство $[HCO_3^-]_H + [H_2CO_3^-]_H = [H_2CO_3^-] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$, получается выражение для расчета гидрокарбонатов:

$$[\text{HCO}_{3}^{-}] = [\text{Cl}^{-}] \cdot n \frac{(0,45 + a_{1} \cdot 2,345\chi_{\text{H}})}{(0,45 + 10^{-\text{pH+6}})}$$
(1.36)

Полученные значения концентраций ионных примесей используются в расчете ионных равновесий котловой воды солевого отсека.

Общая структура алгоритма расчета концентрации ионных примесей в питательной и котловых водах представлена на рис. 1.12 [95].



Рис. 1.12. Общая структура алгоритма расчета концентрации ионных примесей в питательной и котловых водах

В качестве примера (табл. 1.6, 1.7) приводятся измеренные и расчетные показатели качества питательной воды (ПВ), котловой воды чистого и солевого отсека (КВЧО и КВСО), полученные на ТЭЦ-26 ОАО «Мосэнерго» 11-12 ноября 2005 года [116].

таолица. 1.0. измеренные величины потоков, приведенные к 25 С				
Измеренные величины	ПВ	КВЧО	КВСО	
Электропроводность	3,47	16,32	62,28	
прямой пробы, мкСм/см				
Электропроводность	0,98	9,59	38,63	
Н-катионированной пробы, мкСм/см				
Значение рН	8,8	9,09	10,41	
Концентрация фосфатов, мг/л	-	2,27	7,32	
Щелочное отношение Щфф/Щмо	-	0,008/0,06	0,1/0,21	

Таблица. 1.6. Измеренные величины потоков, приведенные к 25 ^оС

	1 1		
Величины	ПВ	КВЧО	КВСО
Концентрация фосфатов, мг/дм ³	-	1,75	8,18
Концентрация ионов [Cl ⁻], мкг/дм ³	28,75	206,25	449,78
Концентрация ионов [HCO ₃ ⁻], мкг/дм ³	592,92	546,34	
Концентрация ионов $[CO_3^{2-}]$, мкг/дм ³	-	54,6	2523,00
Концентрация ионов [OH ⁻], мкг/дм ³	140,25	616,76	2043,74
Концентрация ионов $[Na^+]$, мкг/дм ³	-	1547,9	9323,05
Концентрация ионов $[NH_4^+]$, мкг/дм ³	-	551,48	-
Значение рН	8,92	9,56	10,08

Таблица. 1.7. Концентрации ионов, полученные в результате расчета

Разработанная в ИГЭУ обобщенная математическая модель ионных равновесий водных потоков и её алгоритмы расчета [116], обоснованные теоретически и в условия лабораторных исследований на модельных растворах, малопригодны в реализации на тепловых электрических станциях различных параметров, ввиду особенностей АХК, режимов эксплуатации, качественного состава водного теплоносителя, а также используемых корректирующих реагентов. В условиях измерений только электропроводности или электропроводности и рН охлажденных проб требуется трансформация обобщенной ММ в частные расчетные программы, ограниченные условиями эксплуатации конкретного оборудования ТЭС.

Таким образом, контроль состояния, диагностика нарушений и ведение ВХР в рамках СХТМ остается одной из наиболее сложных задач, решение которой следует искать в направлении повышения информативности приборов и систем АХК на базе простых и надежных измерений, а также разработке новых расчетных методик, адаптированных к условиям промышленной эксплуатации.

1.6. Теория электропроводности водных растворов

Основы теории электропроводности водных растворов разработаны в конце 19-го – первой половине 20-го столетия [118-125]. Были сформулированы принципы аддитивности и суперпозиции электрической подвижности ионов и составлено уравнение электропроводности:

$$1000 \cdot \chi = \Lambda \cdot \mathbf{C}, \tag{1.37}$$

позволяющее установить прямую связь между концентрацией электролита С и измеренной величиной удельной электропроводности χ и справедливое для пре-

дельно разбавленных растворов. С ростом концентрации все отклонения от линейности были отнесены на параметр Λ – эквивалентную электропроводность или электрическую подвижность ионов электролита, что потребовало разработки расчетных зависимостей вида Λ =f(C) при увеличении концентрации вплоть до 1 моль/дм³. Практический интерес представляли водные растворы смеси электролитов, идентичных примесям природной воды. В этом случае уравнение электропроводности принимало следующий вид:

$$1000 \cdot \chi = \sum \lambda_{i} \cdot C_{i} \tag{1.38}$$

где, λ_i – электрическая подвижность i-го иона, а C_i – его эквивалентная концентрация, моль(экв)/дм³.

Зависимость $\lambda_i = f(\Sigma(C_i \cdot z_i))$ для сильно разбавленных растворов нескольких электролитов была предложена в общем виде [118]. Решение ее до количественных выражений и концентрации до 1 моль/дм³ было выполнено Лариным Б.М. [116] и легло в основу метода расчета ионных равновесий электролитов в водных растворах.

Заслугой Ларина Б.М, является то, что следуя по пути классической теории растворов электролитов [118–125] и учитывая не только электростатическое влияние ионов, но и такие свойства водных растворов электролитов, как вязкость и образование ионных пар, ему удалось получить аналитическое выражение для расчета эквивалентной электропроводности отдельного иона (λ_i) в растворе смеси электролитов во всем диапазоне концентраций, имеющих место в химии электростанций (вплоть до 1 моль/л) в виде (1.39) [116]

$$\lambda_{i} = \frac{1}{\widetilde{\eta}} \left[\lambda_{0,i} - \frac{\frac{1,97 \cdot 10^{6}}{\sqrt{(\epsilon T)^{3}}} \lambda_{0,i} \sum_{j=l}^{S} \left(\frac{C_{j} z_{j}^{2}}{\sum (C_{j} z_{j}^{2})} W_{i,j} \right) + \frac{28,98|z_{i}|}{\eta \sqrt{\epsilon T}}}{1 + \frac{35,57 \cdot 10^{8} a_{i,j}}{\sqrt{\epsilon T}} \sqrt{\sum_{i=l}^{p} (\alpha_{d,i} C_{i} z_{i}^{2}) + \sum_{j=l}^{S} (\alpha_{d,j} C_{j} z_{j}^{2})}} \sqrt{\sum_{i=l}^{p} (\alpha_{d,i} C_{i} z_{i}^{2}) + \sum_{j=l}^{S} (\alpha_{d,j} C_{j} z_{j}^{2})}} \right], (1.39)$$

где Т – температура раствора, К;

C_i, C_j – концентрация каждого иона в растворе согласно данным химического анализа, мг-экв/л или мг/л;

z_i, z_j – валентность каждого иона в растворе;

 $\lambda_{0,i}$ – эквивалентная электропроводность (предельная подвижность) катионов и анионов в бесконечно разбавленном водном растворе при T=298 K, Cм·см²/г-экв;

а_{i,j} – расстояния наибольшего сближения ионов (или средний диаметр взаимодействующих гидратированных ионов – рис. 3.5), см;

 ε – диэлектрическая проницаемость среды, $\Phi/м$;

η – динамическая вязкость водного раствора, Пз (или кг/(м·с));

η – относительная динамическая вязкость водного раствора;

W_{i,i} – множитель в уравнении Онзагера.

Результаты сравнения расчетных значений удельной электропроводности, полученные по уравнению (1.38) с использованием выражения λ_i по уравнению (1.39), с опытными данными для монорастворов и для растворов смеси электролитов показывают, что отклонение расчетных и опытных значений удельной электропроводности находится в пределах 1,5–2,0 %, что отвечает точности приборных измерений удельной электропроводности водных растворов и применимо для оперативного химического контроля в теплоэнергетике [116].

Доцентом Бушуевым Е.Н была структурирована зависимость $\lambda_i = f(\Sigma(C_i \cdot z_i))$ по составу электролитов и их концентрациям [95], что представлено на рис. 1.13. Однако, нерешенной оставалась обратная задача: расчет концентраций ионов по минимальному количеству автоматических измерений электропроводности в конкретных условиях работы основного и вспомогательного оборудования ТЭС при расширении числа солевых компонентов водного раствора. Так, например, в котловой воде энергетического котла могут присутствовать кроме примесей природной воды фосфаты, аммиак и др., вводимые для коррекции водного режима. При этом объем штатного АХК ограничивается измерением электропроводности и рН.



Рис. 1.13. Структура математической модели электропроводности водного раствора электроли-

тов

1.7. Органические вещества – примеси природных и технологических вод ТЭС

Конец 20-го, начало 21-го века характеризуются торжеством органической химии. Появились новые синтетические материалы, широко и глубоко внедрившиеся в производство и домашний быт. Начиная с трубопроводов, работающих при температурах до 150 °C, и кончая системами управления технологическими циклами – везде освоено и успешно продвигается применение органических материалов и изделий их них. Синтетические органические материалы вытесняют металл и тканевые изделия. Это не могло не сказаться на качестве воды в естественных водоисточниках, используемых для водоснабжения электростанций. Выше отмечался сложный состав органических веществ (OB), присутствующих в природных водах, и возможные негативные последствия при попадании OB в пароводяной тракт энергоблока. Наряду с этим возросло использование OB в качестве моющих средств, ингибиторов коррозии и накипи, антискалянтов в системах водопользования на ТЭС. Иониты, мембранные фильтрующие элементы также являются полимерными органическими соединениями и могут попадать в основной контур и вспомогательные системы ТЭС. Поступая в котел с питательной водой, органические вещества подвергаются термолизу, обычно с участием растворителя, т.е. гидролизуются. Характер и глубина термолиза зависят от вида и концентрации органических примесей, температуры и окислительно-восстановительных свойств среды, уровня тепловых потоков и состояния внутренней поверхности труб. Бесспорно влияние на кинетику термолиза и фактора времени. При всем многообразии факторов следует их систематизировать, что позволит находить общие закономерности и распространять частные результаты на общие процессы. В табл. 1.8 представлены результаты такой систематизации.

Таблица 1.8. Кинетические факторы термолиза органических примесей теплоносителя на ТЭС

Показатели	Барабанный котел	Прямоточный котел	
показатели	(P=14 МПа)	(Р=24 МПа)	
Температура котловой воды, °С	345	300-373	
Температура перегретого пара, °С	530-560	530-560	
Время пребывания воды в котле, мин	20-30	2-3	
Ожидаемые концентрации органических приме-			
сей (ООУ):			
в питательной воде, мкг С/кг	до 500	≤ 100	
в перегретом паре, мкг С/кг	< 100	≤ 100	
Факторы среды:			
ускорители	-	НКВР	
		(окислительный режим)	
замедлители	ГАВР	ГАВР	
	(восстановительный ре-	(восстановительный ре-	
	жим)	жим)	
Удаление котловой воды (продувка), %	(0,5-1,0)% паропроизводи-		
	тельности котла	-	

Из табл. 1.8 видно, что и для барабанных, и для прямоточных котлов параметры теплоносителя на выходе (перегретый пар) очень высоки и по температуре одинаковы – 530–560 °C. Однако время пребывания различается на порядок; различна и ожидаемая концентрация органических примесей в питательной воде котлов. Если в барабанных котлах значительная часть органических веществ и продуктов их термолиза может удаляться с продувкой, то в прямоточных котлах органические примеси, равно как и минеральные, либо уходят в пар, либо образуют накипь на поверхностях нагрева. Такая особенность определяет ужесточение норм качества питательной воды [1] с переходом от барабанных к прямоточным котлам. Применение на прямоточных котлах нейтрально-кислородного воднохимического режима (НКВР) создает благоприятные условия для углубления термолиза органических веществ до образования простейших карбоновых кислот (уксусной и муравьиной). Имея высокий коэффициент распределения при параметрах теплоносителя в котле, карбоновые кислоты уносятся с паром на турбину и повышают коррозионную активность среды, особенно в зоне первичной конденсации пара.



[26]

Органические примеси и продукты их термолиза, не ушедшие с паром, способны образовывать накипь на экранных трубах котла. Интенсивность накипеобразования, как правило, выше там, где больше температура внутренней поверхности трубы. Температура металла по периметру сечения экранной трубы неоднородна: она выше на образующей трубы, обращенной к факелу (лобовая образующая), и меньше на тыльной образующей. На рис. 1.14 приведено распределение температур на наружной поверхности трубы НРЧ котла ТГМП-114 [126], работавшего при гидразинно-аммиачном водном режиме (ГАВР).

Неравномерность температур $\Delta t_{\mu} = (t_{max} - t_{min})/t_{min}$ составляла для труб нижней радиационной части (НРЧ) 0,1–0,2 и была отнесена в основном на счет такого же неравномерного распределения отложений по внутреннему периметру трубы.

Названные обстоятельства заставляют обратить серьезное внимание на поведение OB в контурах тепловых электростанций и разработать методы анализа OB и продуктов их термолиза. Введенный в норматив на зарубежных электростанциях показатель «Общий органический углерод» (TOC) [2-4], практически нигде на ТЭС России не используется. Отсутствуют приборы оперативного контроля TOC. В этом случае требуется разработка методов и систем оперативного АХК. Представляется возможным использование измерений χ и pH, штатно применяемых на ТЭС, при условии изучения поведения OB и разработки математического описания их влияния на ионные равновесия в водных растворах.

1.8.Цель и задачи исследования

Целью работы является разработка на базе отечественных приборов – кондуктометров и pH-метров системы химико-технологического мониторинга (CXTM) нового поколения, отвечающая современным требованиям к качеству водного теплоносителя на TЭС и обеспечивающая эксплуатационную надежность теплоэнергетического оборудования средствами водно-химического режима, включая паровые котлы, установки обработки природных вод с повышенным содержанием органических веществ и вспомогательные системы.

Для достижения поставленной цели решаются следующие задачи:

1. Основываясь на теории растворов электролитов и теории электропроводности водных растворов и принимая за основу обобщенную математическую модель (MM) ионных равновесий, разработать математические модели и алгоритмы расчетного определения ряда основных нормируемых и диагностических показателей качества воды и пара на базе измерений электропроводности и pH для промышленного использования в системах химико-технологического мониторинга и управления водным режимом на действующих, новых и перспективных ТЭС.

2. Основываясь на отечественной приборной базе химического контроля и учитывая ужесточение требований к качеству водного теплоносителя, разработать и апробировать на ТЭС новые системы АХК, не уступающие лучшим мировым образцам по объему и точности измерений. Ужесточение требований к качеству водно-химического режима (ВХР) на ТЭС, включая блоки с парогазовыми установками (ПГУ) и блоки суперсверхкритических параметров (ССКП), заставляет искать пути дальнейшего совершенствования как водного режима и водоподготовки, так и методов и средств автоматического химконтроля за ним. Этому же способствуют развитие информационных технологий, с одной стороны, и продолжающаяся оптимизация (сокращение) численности эксплуатационного персонала – с другой.

Сравнение предложенных СТО ВТИ-2009 [4] обновленных норм качества водного теплоносителя на примере питательной воды с нормами ПТЭ [1] показывает (табл. 1.9), что дополнительно к контролируемым показателям следует ввести контроль по удельной электропроводности прямой охлажденной пробы (χ), общему органическому углероду (ТОС), содержанию хлоридов.

Нормируемые показатели	Для котлов- утилизаторов ПГУ (ГАВР)	Для барабанных котлов с давлением 13,8 МПа (ГАВР)		Для прямоточных котлов с давлением 23,0 МПа (КАВР)	
	СТО-ВТИ 2009	ПТЭ 2003	СТО-ВТИ 2009	ПТЭ 2003	СТО-ВТИ 2009
Общая жесткость, мкг-экв/дм ³	\leq 0,2	≤ 1	\leq 0,2	\leq 0,2	\leq 0,2
Содержание соединений желе- за, мкг/дм ³	≤ 20	≤ 20	≤10	≤10	≤10
Содержание соединений меди, мкг/дм ³	_	≤ 5	≤ 3	≤ 5,0	≤ 2,0
Содержание растворенного кислорода, мкг/дм ³	≤ 10	≤10	≤ 10	100÷400	50÷150
Значение рН	9,2÷9,6	9,1±0,1	9,1±0,1	8,0±0,5	8,0±0,5
Содержание кремниевой кисло- ты, мкг/дм ³	≤ 20	≤ 60	≤ 10	≤15,0	≤10
Содержание соединений на- трия, мкг/дм ³	≤ 10	≤ 50	≤5	≤ 5,0	≤ 5
Удельная электропроводность прямой пробы, мкСм/см	4,0÷11,0	_	2,8±4,4	_	≤ 1,0
Удельная электропроводность Н-катионированной пробы, мкСм/см	≤ 0,2	≤ 1,5	≤ 0,3	≤ 0,3	≤ 0,1
Содержание гидразина, мкг/дм ³	—	20÷60	20÷60	-	_
Содержание аммиака, мкг/дм ³	≤ 1000,0	≤1000	≤ 1000	≤ 1000	\leq 500
Содержание нефтепродуктов,	≤ 0,1	≤ 0,3	≤ 0,3	≤ 0,1	≤ 0,1
ТОС – общий органический углерод, мкг/дм ³	≤ 100,0	_	≤ 200	_	≤ 100
Содержание хлоридов, мкг/дм ³	≤ 3,0	_		_	≤ 3

Таблица 1.9. Сравнение норм качества питательной воды котлов с естественной циркуляцией, котлов-утилизаторов ПГУ и прямоточных котлов

Предельный уровень показателей ужесточается, например, по электропроводности Н-катионированной пробы до 0,1 мкСм/см для прямоточных котлов и до 0,2 мкСм/см – для котлов-утилизаторов ПГУ, что превышает вероятность выхода за нормируемые пределы. Такой подход заставляет создавать новые системы автоматического оперативного химконтроля на отечественной импортозамещающей основе при использовании надежных анализаторов, прежде всего, измерителей электропроводности и pH.

При высокой надежности кондуктометрических измерений новые нормы и анализаторы часто базируются именно на измерениях удельной электропроводности охлажденных проб. Такими являются: нормативный показатель «Общий органический углерод», анализаторы фирмы «SWAN» – «FAM Deltacon pH» и «AMI Deltacon Power». Последний появился на рынке приборов автоматического химконтроля совсем недавно и дает косвенные измерения водородного показателя рН и концентрации аммиака в питательной воде энергоблока по измеренным значениям удельной электропроводности прямой и Н-катионированной проб.

Косвенные измерения ряда нормируемых и диагностических показателей на базе измерений электропроводности и pH обеспечиваются расчетными алгоритмами. Достоверность расчетных алгоритмов в значительной степени определяет точность и надежность косвенных измерений. Так, названный выше анализатор фирмы «SWAN» дает значительные искажения косвенных значений pH при измерениях в воде, содержащей гидрокарбонаты, а также при фактических значениях pH, равных 7,5 единиц и ниже, что имеет место на энергоблоках с нейтральнокислородным водным режимом.

3. Выполнить анализ технологических схем и установок обработки воды на ТЭС, провести лабораторные и промышленные испытания и предложить технологически эффективные и экологичные решения для обработки природных вод малой минерализации с повышенным содержанием органических веществ.

Метод АХК на основе измерений электропроводности и pH может и должен использоваться для повышения технологической эффективности и экологической безопасности ВПУ ТЭС, прежде всего, для природных вод центра и севера евро-

62

пейской части России, где сосредоточен значительный экономический потенциал. Следует рассматривать известны и новые технологические решения и разработать комплексный подход, обеспечивающий высокое качество добавочной воды энергоблоков без существенного увеличения капиталовложений и не ухудшающий экологическую обстановку района расположения ТЭС.

4. Разработать методики автоматического химического контроля за водным теплоносителем вспомогательных систем водопользования на ТЭС, отвечающие современным требованиям эксплуатационной надёжности и экологической безопасности.

Вспомогательными системами водопользования на ТЭС являются установки водоподготовки для подпитки тепловых сетей, включая деаэрационные установки, системы нейтрализации и сброса регенерационных и отмывочных вод, системы оборотного охлаждения, включая систему охлаждения статора электрогенератора и д.р. Такие системы, как правило, не оснащены в достаточной степени приборами химического контроля и в условиях сокращения численности эксплуатационного персонала не редко являются причиной аварийных ситуаций. Использование измерений электропроводности и рН призвано обеспечить непрерывный контроль нормируемых показателей качества воды таких систем и дать основу для создания автоматического управления водно-химическим режимом.

5. Разработать предложения по созданию нового отраслевого стандарта по водному режиму и водоподготовке на основе СТО ВТИ-2009 с учетом требований импортозамещения при обеспечении эксплуатационной надежности действующе-го, вновь вводимого и перспективного теплоэнергетического оборудования.

6. Разработать методики, алгоритмы и программы инженерных расчетов показателей качества и характеристик водоподготовки и водного режима энергоблоков ТЭС, пригодные для научных исследований, проектных разработок и для подготовки инженерно-технических кадров энергетики России.

На основании проведенного анализа составлена структура представляемой работы рис. 1.15.





ГЛАВА 2. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ РАЗРАБОТКИ МЕТОДА И МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

2.1. Основные положения разработки метода химического контроля на основе измерений электропроводности и pH

Постановка задачи

В связи с ужесточением требований к качеству водного теплоносителя на ТЭС требуется создание СХТМ нового поколения с расширением функций контроля и диагностики, разработкой функций управления ВХР энергоблоков, отдельных котлов и вспомогательных систем. В соответствии с требованиями СТО ВТИ-2009 принимается типовое разделение основного оборудования ТЭС. В качестве исходных (природных) вод принимаются воды центра и севера европейской части России

Базовые показатели из результатов анализа проблемы

Базовые показатели в виде объема и численных значений контролируемых показателей состояния ВХР определяются нормативными документами [1,4]. Показатели подразделятся на измеряемые в потоке пробы автоматическими анализаторами (χ , pH, O₂, pNa) и измеряемы методами аналитической химии в отдельно взятых пробах (NH₃, фосфаты, хлориды, сульфаты, жесткость, щелочность, органический углерод, железо, медь и д.р.). Наиболее простыми в использовании, быстродействующими, способными работать в широком диапазоне изменения контролируемой величины являются кондуктометры и pH-метры. Они же являются наиболее используемыми приборами АХК. Стоимость одного экземпляра составляет около 1000\$ США, при производстве отечественными предприятиями.

Кондуктометры измеряют электрическое сопротивление раствора в ячейке с пересчетом на удельную электропроводимость, которая является интегральной характеристикой концентрации и заряда ионных примесей. Приборы pHметра измеряют концентрацию ионов водорода (кислотно-щелочную реакцию среды) с пересчетом на величину pH=-lgC_{H+}. Величина pH сильно влияет на коррозионные свойства котельной стали и жестко нормируется во всех потоках.

Величины pH и χ определяются известным набором ионогенных примесей водного теплоносителя и могут быть рассчитаны по их составу и концентрациям. Сложность расчетов состоит в возможности превращения одних ионных форм в другие при изменении таких внешних факторов как температура, фазовое состояние (вода-пар-конденсат), дозировки корректирующих BXP реагентов и д.р. Тем не менее, численные (измеренные) значения χ , $\chi_{\rm H}$, pH (где $\chi_{\rm H}$ – удельная электропроводность H-катионированной пробы воды) однозначно характеризуют концентрации ионных примесей и могут быть использованы для косвенных измерений концентрации таких нормируемых показателей, как натрий, фосфаты, хлориды, сульфаты, жесткость, щелочность, NH₃ в различных водных потоках с известным составом ионогенных примесей.

Гипотезы объясняющие результаты наблюдений

Основой для расчетов служит теория растворов электролитов, устанавливающая связь между концентрациями катионов (C_{i^+}) и анионов (C_{i^-}) в форме уравнения электронейтральности: $\Sigma C_{i^+} = \Sigma C_{i^-}$ и удельной электропроводностью в форме уравнения электропроводности $1000 \cdot \chi = \Sigma \lambda_{i^+} \cdot C_{i^+} + \Sigma \lambda_{i^-} \cdot C_{i^-}$ И теория ионных равновесий в водных растворах, определяющая равновесие реакций типа

aA+bB⇔cC+dD

в форме выражения закона действующих масс:

$$K_{p} = \frac{C_{C}^{c} \cdot C_{D}^{a}}{C_{A}^{a} \cdot C_{B}^{b}}$$

где К_Р – концентрационная константа равновесия, a,b,c,d – стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции.

Тогда, вычисляя значение λ_i и $K_{P,i}$ для данного состава раствора при температуре 25°C и измеряя значение χ, χ_H , pH пробы автоматическими анализатора-

ми, можно составить систему уравнений, обеспечивающую расчет концентраций отдельных ионов и электролитов.

<u>Математическая модель ионных равновесий питательной, котловой воды и</u> конденсата

На основе лабораторных исследований и промышленных испытаний составлена обобщенная ММ ионных равновесий, позволяющая выполнять расчет концентрации отдельных ионов и электролитов по измерениям χ,χ_H, pH приведенным к 25°C. На программу расчета получено авторское свидетельство №2006614194 (авторы: Ларин Б.М., Бушуев Е.Н., Ларин А.Б., Козюлина Е.В., Тихомирова Ю.Ю.). Даная ММ была положена в основу разработки метода косвенных измерений в рамках докторской диссертации Бушуева Е.Н. в 2010 году.

Преимуществом метода была впервые реализованная возможность расчетного определения концентрации ионов и электролитов питательной, котловой воды и пара барабанных котлов СВД по измерениям χ, χ_H , pH.

Недостатками метода было следующее:

1. Необходимость высокой точности измерения pH и электропроводности водных потоков. Дело в том, что удельная электропроводность является интегральной характеристикой эквивалентной общему солесодержанию раствора. При расчете концентрации одного компонента по измеренной величине χ вся ошибка измерения «ложится» на концентрацию этого компонента, значительно увеличивая ошибку его расчета. Так, если измеренная величина удельной электропроводности питательной воды барабанного котла равна 5 мкСм/см и концентрация катионов натрия равна 5 мкг/дм³, то ошибка измерения χ в 3% (т.е. χ =5,15 мкСм/см) дает увеличение концентрации катионов натрия более чем в 10 раз. Такой «разбаланс» приведет к появлению отрицательных концентраций ионов водорода и остановит работу алгоритма. Величина рН измеряет концентрацию ионов водорода. При значениях pH больше 8 ед. концентрация ионов водорода более чем на два порядка меньше концентрации гидроксильных ионов. Ошибка измерения pH от 9,1 до 9,0 способна дать отрицательное значение ионов натрия, что останавливает действие расчетного алгоритма.

2. Недостаточный учет внешних факторов влияния на измеренные значения χ,χ_H, pH. Так, не учитывалась обычная практика дозирования щелочи в рабочий раствор тринатрийфосфата барабанных котлов, что значительно искажарезультаты расчета. Не учитывалась возможность «срабатывания» ет Н-катионитовой колонки при измерениях электропроводности Н-катионированой пробы котловой воды, что обесценивает результаты расчета. Не учитывалась неустойчивость измерения рН в сверхчистых средах типа питательной воды прямоточных котлов.

3. Недостаточно учитывались жесткие требования к расчетному алгоритму при разработке новых систем мониторинга и отдельных автоматических анализаторов.

4. Не учитывались возможные конструкционные изменения паровых котлов и значительные концентрации форм углекислоты, что имеет место на энергоблоках ПГУ с давлением не выше 7 МПа, а так же требования к объему АХК принятому нормами ПТЭ и СТО ВТИ-2009.

Решение системы уравнений ионных равновесий

На основании изложенного принято решение о трансформации метода косвенного измерения концентраций ионных примесей по измерениям электропроводности и pH следующим образом:

1. Сократить количество уравнений исходной системы с преобразованием методом подстановки, исключающим (снижающим возможность) появление отрицательных значений концентраций.

2. Выделить отдельные типы энергоблоков с характерным (типовым) составом оборудования и качеством питательной воды: энергоблоки с барабанными котлами СВД (Р_б=13,8 МПа); энергоблоки с ПГУ; энергоблоки с прямоточными котлами СКД и ССКП.

68

3. Ввести дополнительные эмпирические параметры обеспечивающие расчетную ошибку косвенных измерений (отклонение от аналитически измеренных аналогов) в пределах 5÷10%, при допустимых отклонениях χ до 3% и pH до 0,1 ед. pH.

4. Принять за основу нормы и объем химконтроля согласно СТО ВТИ-2009 и международных норм.

В рамках данных ограничений получены ММ ионных равновесий положенные в основу преобразованного метода косвенных определений концентрации ионных примесей по измерению электропроводности и pH.

Оценка достоверности результатов измерений

Достоверность прямых измерений удельной электропроводности и pH оценивается использованием эталонных образцов: стандартных растворов KCl для кондуктометров и стандартных буферных растворов для pH-метров. Особенностью использования названных анализаторов для сверхчистых сред является необходимость учета воздействия молекул и ионов воды на ионы электролитов. Достоверность косвенных измерений концентрации ионов и электролитов оценивается сравнением по результатам лабораторных анализов, например, по аммиаку и фосфатам.

Способ реализации разработанного метода

Для реализации метода разработаны методика и алгоритм.

<u>Методика</u> решения поставленной задачи складывается из методики измерений и расчетной методики.

Методика измерений предполагает установку датчиков χ,χ_H , pH на поток охлажденной до 25±15°C пробы водного теплоносителя. Измерение χ,χ_H , pH дискретно с усреднением за установленный интервал времени (до 1 мин.), приведение измеренного значения к температуре 25°C с записью в оперативную память и передачей результата измерений в блок обработки информации.

Расчетная методика реализует вычислительные операции на базе измеренных значений χ,χ_H , pH с использованием константного обеспечения путем последовательных вычислений промежуточных и конечных параметров системы уравнений (линейный расчет).

<u>Алгоритм</u> обеспечивает последовательное выполнение вычислительных и логических операций согласно блок-схеме по реализации расчетной методики в рамках принятых в данном методе ограничений. Результатом работы алгоритма является вывод на экран ЭВМ (на печать) результатов прямых и косвенных измерений рассчитываемых показателей качества водного теплоносителя.

<u>Объектами</u> реализации метода приняты системы обеспечения водного режима барабанных котлов СВД (Р_б=13,8 МПа), энергоблоки с прямоточными котлами СКД и ССКП, и энергоблоки ПГУ с котлами утилизаторами, а так же системы водоподготовки и некоторые вспомогательные системы ТЭС.

Реализация метода предполагает предварительные лабораторные исследования на стендах, испытания в промышленных условиях эксплуатации с последующей разработкой промышленных образцов и конкретных рекомендаций в энергетическую отрасль. Отмеченное выше определяет структуру работы и представлено на рис. 1.15.

2.2. Методический подход к решению задач исследования

Совершенствование технологии обработки воды и методов химконтроля водного режима ТЭС должно строится на анализе существующих технологий и методов контроля, на разработке новых направлений под энергоблоки ПГУ и ССКП путем теоретического обоснования перспективных методов и систем, лабораторных исследований и, затем, промышленных испытаний. Задачей сегодняшнего дня является поиск высокотехнологичных, энергосберегающих, экологичных решений с учетом возможностей отечественных производителей. Другим граничным условием является необходимость учета качества исходной (природной) воды. Данная работа ориентирована на природные воды Центра и Севера России, характеризующиеся невысокой минерализацией (от 1 до 5 мг-экв/дм³) и повышенным содержанием органических веществ (от 5 до 50 мгO/дм³ по перманганатной окисляемости).

Методический подход к решению поставленных задач включает следующее:

- обобщение и анализ опытных и эксплуатационных данных по технологии и химконтролю водного теплоносителя ТЭС;

- теоретический анализ водных систем на основе теории электропроводности и теории ионных равновесий в растворах электролитов;

 разработка экспериментальных стендов и проведение лабораторных исследований свойств водных растворов электролитов и технологий обработки воды;

 разработка расчетных методик и алгоритмов определения состава минеральных и органических примесей водного теплоносители и определение технологических характеристик процессов и аппаратов;

- разработка и промышленные испытания новых приборов и систем автоматического химконтроля на основе измерений электропроводности и pH.

Обобщение и анализ опытных данных и данных эксплуатации с действующих ТЭС частично выполнены в первой главе, частично представлены в каждом разделе работы. Теоретический анализ водных систем строится на основе решения обобщенной математической модели ионных равновесий в граничных условиях конкретных технологических сред водного теплоносителя на ТЭС при автоматических измерениях удельной электропроводности и pH и представлен в последующих главах. На основе выполненных решений разрабатываются практические алгоритмы, пригодные для использования на традиционных (действующих), новых и перспективных ТЭС в соответствии с принятым в данной работе разделением. В ряде случаев разрабатываются алгоритмы технологических расчетов на базе данных поставщиков оборудования и материалов, нормативных и справочных данных. Предлагаемые технические и технологические решения в рамках задач данной работы проверяются в ходе лабораторных исследований и промышленных испытаний.

2.3. Требования к техническому обеспечению СХТМ

Разрабатываемая система предназначается для автоматического химического контроля ряда нормируемых и диагностических показателей качества водного теплоносителя на ТЭС, включая питательную, котловую воду и пар, на основе единовременных измерений в охлаждённой пробе χ , $\chi_{\rm H}$, pH и t °C и расчётного (косвенного) определения концентраций аммиака, натрия, хлоридов, щёлочности, фосфатов, щелочного отношения. Названные показатели определяют общий уровень минеральных и ионогенных органических примесей водного теплоносителя и контролируют такие быстротекущие нарушения ВХР, как присосы охлаждающей воды при разрыве трубы конденсатора паровой турбины, подачу в контур добавочной воды ухудшенного качества, нарушение в дозировках аммиака и фосфатов, нарушение режимов продувки.

Требования к измерительной базе отвечают назначению системы автоматического химического контроля и включают требования и технические характеристики отдельных кондуктометрических и потенциометрических автоматических анализаторов. К числу основных требований относятся следующее [127-130]:

•непрерывный проток пробы теплоносителя через датчики с расходом 5-10 л/ч;

•температура охлаждённой пробы (25±10) °С (допускается ±15 °С);

•соответствие измеряемых значений χ, χ_H пределам, отвечающим назначению прибора;

наличие стандартных средств вывода информации, в том числе во внеш нюю информационную сеть;

•самоконтроль исправности измерительной схемы и истощения Н-катионитной колонки.
Для реализации метода определения качества питательной и котловой воды на кафедре ХХТЭ Ивановского государственного энергетического университета была принята к использованию измерительная система (рис.2.1) [131], которая включает в себя: устройство подготовки пробы (УПП) (1), клапаны регулирования потоков проб (2, 3), термометр (4), последовательно установленные датчики кондуктометров (5, 7), Н-катионитовые колонки (6); расход пробы устанавливается по ротаметру (8). Ввод данных в ПК может осуществляться непосредственно с приборов или в ручном режиме.

Работа измерительной системы осуществляется следующим образом: пройдя устройство подготовки пробы, где проточную пробу охлаждают и приводят к атмосферному давлению, через клапан разделения потоков проб вода поступает на датчик кондуктометра (измеряется удельная электропроводность и температура охлажденной пробы), затем, пройдя Н-катионитовую колонку, проба поступает на следующий датчик кондуктометра, где измеряется удельная электропроводность и температура оклажденной пробы Поступает на следующий датчик кондуктометра, где измеряется удельная электропроводность и температура Н-фильтрата.



Рис. 2.1. Принципиальная схема приборного комплекса [131]

Использование данной установки не требует значительных затрат, так как все приборы, которые применяются для этих измерений, являются штатными приборами химконтроля и на всех электрических станциях находятся в эксплуатации. В свою очередь, комплекс технических средств должен быть достаточным для выполнения функций, перечисленных в технических требованиях [127-131], и обеспечивать возможность создания автоматизированных систем различного масштаба, а также расширение системы или изменение ее структуры в процессе эксплуатации.

Программно-технический комплекс должен представлять собой иерархически распределенную микропроцессорную систему, состоящую из аппаратнои программно-совместимых технических средств, объединяемых локальными вычислительными сетями, и включать в себя (рис 1.9):

контроллеры нижнего уровня для выполнения функций сбора и первич ной обработки аналоговой и дискретной информации по химико технологическим и теплотехническим процессам;

устройство связи с объектом (УСО);

- информационно-вычислительные средства для определения косвенных показателей водного режима и теплотехнических показателей;

- технические средства отображения информации и приема команд оперативного персонала: вычислительные средства, цветные мониторы, стандартные и специализированные функциональные клавиатуры, принтеры и специализированные устройства позиционирования типа «мышь», сенсорная панель и т.п.;

- технические средства для архивирования оперативной информации;

- технические средства для создания и хранения базы нормативносправочной информации;

- технические средства связи с внешними системами;

- системы (шины) передачи данных на базе локальных вычислительных сетей;

- сервисные средства для эксплуатации, проверки, контроля работы, наладки и обслуживания СХТМ.

Примененные технические средства позволяют обеспечить возможность контроля рабочего состояния энергетического котла и в дальнейшем могут ис-

пользоваться для автоматизации управления рабочими процессами. Основные требования и характеристики анализаторов и систем приведены в приложении 2.

2.4. Разработка лабораторных стендов

2.4.1. Стенды «Обработка воды на ТЭС»

Для проведения лабораторных исследований перспективных технологий обработки и химконтроля воды на ТЭС в лаборатории кафедры ХХТЭ ИГЭУ при активном участии автора разработаны следующие стендовые установки [47, 131-135]:

- установка противоточного ионирования;

- стенд термохимического обессоливания;

- стенд мембранного обессоливания.

<u>Установка противоточного ионирования</u>

Схема лабораторной установки показана на рис. 2.2.



Рис. 2.2. Схема лабораторной установки. H_I – слабокислотный катионит pFC-104; H_{II} – сильнокислотный катионит pFC-100; A_I – слабоосновной анионит pFA-100; A_{II} – сильноосновной анионит pFA-400; 1-5 - пробоотборные точки для ручного и автоматического химконтроля

Фильтрация исходной (водопроводной) воды проводилась «снизу-вверх», регенерация и отмывка ионитов «сверху-вниз». Физические характеристики процесса химического обессоливания воды приведены в табл. 2.1. Принятая схема была разработана и соответствует технологии химобессоливания новой ВПУ ТЭЦ ПВС-1 ОАО «Северсталь» (г.Череповец) по проекту фирмы «Chriva». Средние и максимальные значения показателей качества исходной воды ТЭЦ-ПВС-1 за 2003 год приведены в табл. 2.2.

Таблица. 2.1. Физические характеристики Н-ОН-обессоливания водопроводной воды

N⁰N⁰	Показатель	Размерность	Ионить	Ы		
			HI	H_{II}	A _I	A _{II}
1	Тип ионита		pFC-104	pFC-100	pFA-100	pFA-400
2	Объем загрузки	дм ³	100	100	100	150
3	Диаметр колонки	ММ	32,5	32,5	32,5	32,5
4	Скорость фильтрации	м/ч	10	10	10	10
5	Скорость пропуска		10	10	5	5
	регенерационного	м/ч				
	раствора					
6	Расходы реагентов на					
	регенерацию:	г/дм ³				
	H ₂ SO ₄ и			80-200		
	NaOH					70-160
7	Концентрация реге-					
	нерационных раство-	г/дм ³				
	ров:					
	H ₂ SO ₄ и		(1,75-X)%	1,75%		
	NaOH				(4-Y)%	4%

Примечание: X,Y – характеристики ионного обмена из регенерационного раствора на H_{II} и А_{II} соответственно.

Таблица 2.2. Химические показатели р. Шексна на 2003 год

Наименование показателей,	Единицы измерения	Среднее (максимальное) значе-
концентрации примесей		ние показателей
Соединения железа Fe ³⁺	мг/дм ³	0,76 (3,2)
Жесткость общая	мг-экв/дм ³	2,19 (4,5)
Щелочность общая	мг-экв/дм ³	1,59 (2,3)
Кальций	мг/дм ³	52,11 (60,12)
Магний	мг/дм ³	15,43 (18,3)
Кремний	мг/дм ³	1,74 (4,41)
Медь	мг/дм ³	0,008 (0,05)
Нитраты	мг/дм ³	1,12 (3,45)
Хлориды	мг/дм ³	48,25 (63,79)
Сульфаты	мг/дм ³	27,1 (31,7)
Сухой остаток	мг/дм ³	151,9 (178,4)
Окисляемость перманганатная	мгО/дм ³	11,6 (17,0)
Взвешенные вещества	мг/дм ³	8,5 (15,2)

Показатели качества исходной (водопроводной) воды представлены в табл. 2.3 по времени в течении периода испытаний и отвечают уровню минерализации р.Шексна.

	Дан	Расчетные данные						
Жо,	Що,	[Cl ⁻],	$[SiO_3^{2^-}],$	Ок,	χ25,	$[Na^+],$	$[SO_4^{2^-}],$	Σkt,
мг-экв/дм ³	мг-экв/дм ³	мг/дм ³	мг/дм ³	мгО/дм ³	мкСм/см	мг/дм ³	мг/дм ³	мг-экв/дм ³
3,2	2,65	8,7	8,7		296	2,3	19,4	3,30
2,95	2,4	8,7	8,25		270	1,2	17,1	3,00
2,9	2,35	8,5	8,2	6,4	267	1,2	17,2	2,95
2,8	2,25			6,3	261	1,0		2,84
2,75	2,15			6,2	253	1,0		2,79
2,65	2,15				248	1,0		2,69
2,65	2,15	8,0	8,2	6,3	248	1,0	15,0	2,69
2,70	2,10		8,2	6,2	254			

Таблица 2.3. Показатели качества водопроводной воды

Примечание: Значение pH исходной воды мало менялось и составляло 7,5÷8,0.

Стенд термохимического обессоливания воды

Стенд моделирует схему глубокого обессоливания воды с использованием испарительной установки и ионообменной установки на финишной стадии обессоливания исходной (водопроводной) воды. Схема лабораторного стенда представлена на рис. 2.3, а схема химического контроля на рис. 2.4.



Рис. 2.3. Схема включения лабораторного дистиллятора (1) на стенде «Обработка воды»: χ, pH – датчики автоматических анализаторов

Такая установка позволяет реализовать современную технологию водоподготовки на ТЭС и обеспечивает возможность отработки современных систем автоматического химконтроля и мониторинга водно-химического режима теплоносителя.



Рис. 2.4. Принципиальная схема химконтроля стенда «Обработка воды» с системой АХК: NaR – натрий катионитный фильтр; ИУ – испарительная установка;HR – Н-катионитный фильтр; ROH – OH-анионитный фильтр; t⁰ C (a), χ (a), pH (a), pNa (a) – датчики автоматического химконтроля; Ж₀, Щ₀, К, [CI⁻] – показатели оперативного химконтроля

Водопроводная вода, имеющая качество осветленной воды, поступает на Na-катионитный фильтр. Фильтрат NaR является питательной водой испарительной установки (ИУ), а дистиллят ИУ насосом подается на H-катионитный фильтр, а затем на OH-анионитный.

Схема лабораторной установки моделирует схему термохимического обессоливания добавочной воды для энергетических котлов ТЭС и второго контура АЭС с ВВЭР. Подобная технологическая схема реализована на Пермской ГРЭС, Нижне-Вартовской ГРЭС, Саранской ТЭЦ-2 и др.

При этом первая ступень обессоливания воды – термическая дистилляция – позволит получить воду с удельной электропроводностью 5÷10 мкСм/см, а вторая – химическое обессоливание на H-OH – фильтрах – с электропроводно-

стью 0,2÷0,5 мкСм/см. Качество воды по стадиям обессоливания приведено в табл. 2.4.

Показатели		Стадии об	бработки	воды	
	водо-	NaR	ИУ	HR	ROH
	проводная				
	вода				
Удельная электропроводность, мкСм/см	300÷400	300÷400	5÷10	5÷10	0,2÷0,5
рН, ед. рН	6÷8	6÷8	5÷7	4÷5	5÷7
Жо (жесткость), мг-экв/л	2,8÷3,6	<0,1	<0,02	<0,01	<0,01
Що (щелочность), мг-экв/л	2,5÷3,5	2,5÷3,5	0,1÷0,2	~0	<0,02
Кремниевая кислота, [SiO ₃ ²⁻] мг/л	4÷8	4÷8	<0,1	<0,1	<0,05
Содержание ионов натрия [Na ⁺], мг/л	1÷5	60÷80	0,1÷1,0	<0,1	<0,1
Содержание соединений железа, мкг/л	100÷1000	100÷1000	<100	<100	<100
Окисляемость, мгО/л	3÷8	3÷8	<1	<1	<1

Таблица 2.4. Показатели качества воды по стадиям обработки на лабораторном стенде Показатели

Качество обессоленной воды, согласно табл. 2.4, отвечает качеству добавочной воды котлов СВД. Такая вода может использоваться для моделирования конденсата турбины и питательной воды барабанных котлов при наличие дополнительной деаэрации и дозировках аммиака.

Возможность деаэрации обрабатываемой на стенде воды кроется в конструкции дистиллятора (ИУ). Работая в режимах атмосферного кипения при выходе пара в 10÷15% и продувке ~85÷90%, дистиллятор может рассматриваться как атмосферный деаэратор с повышенным выпаром. В этих условиях появляется возможность использования одного аппарата – лабораторного дистиллятора – в качестве собственно дистиллятора и атмосферного деаэратора.

Питание дистиллятора умягченной водой (NaR) позволяет организовать многократную циркуляцию конденсата по замкнутому контуру.

Возможность дозировок аммиака, а также других реагентов, обеспечивается системой баков и насосов, входящих в состав стенда.

Стенд мембранного обессоливания и химического дообессоливания воды

В состав установки обратного осмоса (рис. 2.5) входит насос (1), который питает водой исходного качества всю установку, угольный механический фильтр (2), предназначенный для очистки воды от коллоидных примесей и

взвешенных веществ; мембранный фильтр с обратноосмотической мембраной; служащий для задержки молекул и ионов растворенных веществ на полупроницаемой мембране (3); напорный бак (5) и мембранный клапан (4), необходимые для запаса и питания дальнейших элементов химической очистки водой, прошедшей мембранный фильтр; ФСД (6), служит как последняя ступень очистки. Параллельно обратноосмотическому элементу (3) включена химическая обессоливающая часть, которая может работать автономно. В часть установки химического обессоливания входит насос, угольный механический фильтр и две колонки заполненные Н-катионитным и ОН-анионитным ионообменными материалами. По ходу движения обрабатываемой воды стенд оснащен задвижками, предназначенными для смены режимов работы установки и для отбора проб воды после каждого элемента очистки, для лабораторного анализа.



Рис 2.5. Принципиальная схема стенда "установка обратного осмоса и химического обессоливания": 1-питательный насос; 2- мех. фильтр; 3- мембранный фильтр обратного осмоса; 4-мембранный клапан; 5- напорный бак; 6-ФСД; 7-колонки с ионнообменным материалом; 8-задвижка.

Стенд выполнен с учетом требований разработчиков и производителей [51, 134]. Объем лабораторного химконтроля аналогичен предыдущему (рис. 2.4). В качестве автоматического анализатора используется «АПК-051».

2.4.2. Переносной автоматический модуль «АПК-051»

На кафедре ХХТЭ ИГЭУ при активном участии автора разработан, создан и испытан совместно с НПП «Техноприбор» (г. Москва) автоматический анализатор минеральных примесей вод типа конденсатов «АПК-051» [93, 131, 136].

Анализатор АПК-051 состоит из гидравлического и системного блоков. Схема гидравлического блока представлена на рис. 2.6. Поступающая на гидравлический блок охлаждённая в «устройстве подготовки» (УПП) проба распределяется на два потока: – поток измерения удельной электропроводности χ , $\chi_{\rm H}$ и поток измерения рН. Особенностью измерительной схемы является разделение Н-катионной колонки на две части с установкой промежуточного датчика $\chi_{\rm H}$. Сравнение показаний датчиков после двух колонок ($\chi_{\rm H}$) и промежуточного датчика ($\chi_{\rm H}$) обеспечивает автоматический контроль срабатывания первой по ходу воды колонки, не ухудшая рабочих характеристик прибора в целом. Прошедшая датчики проба воды сливается в дренаж.



Рис. 2.6. Принципиальная схема гидравлического блока прибора АПК-051

Блок-схема алгоритма обработки результатов измерений χ, χ_H, pH и t°C, реализованная в системном блоке анализатора АПК-051, приведена на рис. 2.7.



Рис. 2.7. Блок-схема алгоритма получения результатов прямых измерений χ , χ_{H} , pH и косвенных измерений хлоридов, натрия, аммиака и щёлочности теплоносителя

Согласно рис. 2.7 результаты измерений в цифровом формате поступают на блок обработки данных, где проходят три уровня проверки достоверности измерений, используются в расчётах концентраций хлоридов, натрия, аммиака и цёлочности, а затем выводятся на экран прибора и, при необходимости, во внешнюю информационную сеть. Таким образом, принятый алгоритм обработки результатов измерений позволяет отсечь случайные ошибки измерений отдельных параметров, связанные с нарушением условий подготовки пробы или достоверности измерительного канала, диагностировать рабочее состояние H-катионной колонки, провести уточнение измеренного значения pH по измерениям χ , $\chi_{\rm H}$ и получить расчётное значение концентраций хлоридов, натрия, аммиака и щелочности водного теплоносителя для условий предельно разбавленного водного раствора ($\chi < 10$ мкСм/см).

Внешний вид опытно-промышленного образца АПК-051 приведен на рис. 2.8.



Рис. 2.8. Внешний вид анализатора АПК-051.

Основной целью технологических испытаний анализатора АПК-051 была оценка правильности количественных расчетных определений концентраций примесей водного теплоносителя (аммиака и натрия). В табл. 2.6 приведены результаты обработки данных одной серии измерений в конденсате паровой турбины ТЭЦ-9 ОАО «Мосэнерго», выполненных согласно [137, 138].

Таблица 2.6.	Обработка	результатов	измерений	с использованием	статистики	Кохрена
для условий	ТЭЦ-9 ОАС) «Мосэнерго	>>			

Показатель, ед. измерения, обозначени	ie	Значения показаний в опытах							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Измеренная концентрация аммиака,	$F_{{\scriptscriptstyle {\rm H}}{\scriptscriptstyle 3M}}$	986	658	983	902	987	690	697	695
мг/дм ³									
Расчетная концентрация аммиака,	$F_{pac^{4}}$	890	549	888	868	885	598	605	600
мг/дм ³									
Относительная погрешность, %	dF′	9,74	16,57	9,66	3,77	10,33	-13,33	13,20	13,67
Модуль относительной погрешности, %	dF	9,74	16,57	9,66	3,77	10,33	13,33	13,20	13,67
Среднеарифметическое значение отно-	\overline{dF}				1	1,28			
сительной погрешности, %									
Оценка стандартного отклонения dF', %	S'	1,36							
Модуль отклонений dF от среднего зна-	d	1,54	5,29	1,62	7,51	0,95	2,05	1,92	2,39
чения dF, %									
Критическое значение модуля отклоне-	d_{max}	7,51							
ния, %									
Параметр статистики Кохрена для d _{max}	С					0,50			
Значение отклонения от статистики	-					0,38			
Кохрена									
Вывод о наличии выбега	-					есть			
Повторное тестирование на наличие вы-	-				тре	буется	[
бросов									
Относительная погрешность, %	dF	9,74	16,57	9,66	3,77	-	-13,33	13,20	13,67

Проведенная обработка опытных данных (табл. 2.6) - расчетных и измеренных значений концентрации аммиака – показала, что из всех результатов определений лишь одно можно отнести к «выбросу» (опыт 5). В целом по всей совокупности измерений относительная погрешность расчетного определения концентрации аммиака укладывается в 10÷13 %, что может быть принято для условий оперативного определения нормируемого параметра качества водного теплоносителя энергоблока. Анализ опытных данных показывает, что выброс результата в опыте 5 следует отнести к результату измеренного методом химанализа значения концентрации аммиака.

2.5. Методика лабораторных исследований и промышленных испытаний

2.5.1. Методика выполнения и оценка достоверности (надежности и приемлемости) измерений.

Оценка на приемлемость результатов прямых измерений, например, электропроводности и pH должна проводиться по следующим критериям [137, 138]:

1. По наличию нарушений в процессе подготовки пробы, куда следует отнести выход за допустимые пределы расхода и температуры пробы теплоносителя через датчики автоматического химконтроля.

2. По выходу измеряемого параметра за установленный диапазон:

• выход аналогового сигнала за нормируемый диапазон;

• выход измеряемого (рассчитываемого) параметра за реально возможный диапазон;

• превышение скорости изменения измеряемого параметра за установленный диапазон.

3. По наличию неисправностей в модулях приема и обработки информации.

4. По наличию разногласий с результатами контрольных измерений. Проверочные измерения образцовым прибором химконтроля, так и результаты лабораторного химического анализа в сравнении с расчетными концентрациями примесей, полученными на базе измерений электропроводности и pH.

Выделяют несколько методов проверки приемлемости результатов измерений и установления окончательного результата автоматического химконтроля с учетом квалификации операторов и степени рутинности выполняемых на ТЭС и АЭС анализов предусматривается применять методы проверки с минимальным количеством дополнительных анализов и используют следующие критерии отбраковки результатов лабораторного и автоматического химконтроля [139]:

• по превышению расхождения между результатами двух измерений;

• по превышению диапазона результатов первичных и дополнительных измерений значения критического диапазона.

Блок-схема алгоритма указанных процедур представлена на рис. 2.9.



Рис. 2.9. Метод проверки приемлемости результатов измерений при условии, что получение результатов измерения не является дорогостоящим

Измерения, получаемые системой автоматического химконтроля и содержащие значения χ, χ_H и pH, не являются дорогостоящими и может быть принят метод оценки приемлемости по рис.2.9.

Так же следует отметить, что при принятии решения о причине нарушения необходимо опираться не только на изменение показаний какого - либо одного прибора (т.е. на изменение только удельной электропроводности или pH пробы), а на изменение показаний и кондуктометра (изменение удельной электропроводности χ и $\chi_{\rm H}$) и pH-метра (изменение pH).

Наряду с приемлемостью измерений важным показателем для обработки информации в СХТМ является точность измерений.

Предел допускаемого значения основной абсолютной погрешности комплекта pH-метра составляет $\pm 0,05$ ед. pH. В пересчете на концентрацию ионов водорода такие измерения дают ошибку расчета концентрации катионов H⁺ в $10\div11$ % [140, 141]. Основная относительная погрешность измерений удельной электропроводности, согласно паспортам [142, 143] кондуктометров, составляет 1,5% и 1%. Учитывая интегральный характер электропроводности ионов в водном растворе, можно оценить ошибку отдельного косвенного (расчетного) измерения величиной в 10-15%.

Методика сбора данных принята следующая. Измерения электропроводности и pH выполнялись калиброванными приборами фирмы НПП «Техноприбор» (г. Москва) и ООО «ВЗОР» (Н.-Новгород). Измерения проводились путем выборочных, отдельных анализов охлажденных проб или путем проведения суточных испытаний при непрерывном изменении характеристик ВХР питательной и котловой воды.

Объем химического контроля определяется:

1. На основании норм ПТЭ [1].

2. Особенностями режимов работы котельного агрегата.

3. Техническими, методическими и организационными видами обеспечения химического контроля.

Точки отбора проб и объем оперативного и периодического химконтроля для промышленных испытаний приведены в табл. 2.7. Для проверки косвенного определения нормируемых показателей качества теплоносителя необходимо параллельно с автоматическими приборными измерениями проводить периодические аналитические анализы проб на содержание аммиака, ионов натрия, фосфатов, общую жесткость и щелочность общую и по фенолфталеину. Содержание ионных примесей, продуктов коррозии в теплоносителе контролировалось периодически лабораторными титрометрическими, фотоколориметричскими методами анализа.

Контроль достоверности измерения удельной электропроводности выполнялся сравнением с результатами параллельного измерения образцовым кондуктометром.

Диагностика состояния ВХР котельного агрегата в значительной степени реализовывалась на основании диаграмм состояния фосфатных воднохимических режимов и норм качества котловой воды [1, 4].

N⁰	Место отбора проб	АХК	Оперативный руч-	Периодический ХК
п/п			ной ХК	центральной лабора-
				торией
1	Конденсат БЗК	χ	Ж _o , [SiO ₂], pNa, pH	Щ _{фф} /Щ _{общ} , [Fe], [NO ₂],
				[NO ₃], окисляемость,
				нефтепродукты
2	Питательная вода	-	[O ₂]	[Fe], [Cu]
	за Д-6 №1-5			
3	Питательная вода перед	pΗ, χ _H	Ж _o , [SiO ₂], pNa, pH,	Щ _{фф} /Щ _{общ} , [Fe], [NO ₂],
	экономайзером КА № 1-5		$[NH_3], [N_2H_4]$	[NO ₃], нефтепродукты
4	Котловая вода чистого	pΗ, χ	pH, [PO ₄ ³⁻],	[NH ₃], [Fe]
	отсека КА № 1-5		Щ _{фф} /Щ _{общ} , [SiO ₂]	
5	Котловая вода солевого	рН, соле-	pH, [PO ₄ ³⁻],	[NH ₃], [Fe]
	отсека: правого, левого	содержа-	Щ _{фф} /Щ _{общ} , [SiO ₂]	
	циклонов КА № 1-5	ние	**	
6	Насыщенный пар циклона	-	[SiO ₂]	[Fe], pNa
	правого, левого КА № 1-5			
7	Насыщенный пар бараба-	χн	[SiO ₂], pNa	[Fe]
	на КА № 1-5			
8	Перегретый пар барабана	pH, Na,	[SiO ₂], pNa, pH	[Fe], [NH ₃], Щ _{фф} /Щ _{общ}
	KA № 1-5	- χ _H		
9	Конденсат турбины № 1-4	$\gamma_{\rm H} O_2$	$\mathbb{X}_{0}, [O_{2}]$	pH, [NH ₃], [SiO ₂], [Fe],
		70 11, 2		[Cu]
10	Конденсат ТА № 1-4 за	-	[O ₂]	[Fe], [Cu]
	ПНД-4			
11	Конденсат ПСГ-1, ПСГ-2	χн	Жо	[SiO ₂], pNa, [Fe], [Cu]
	TA №2-4	/011		-
12	Вода за Д-1,2 №1-3	-	[O ₂], [CO ₂],	[Fe]
13	Конденсат БНТ №1,4	χ	Ж ₀ , [SiO ₂]	-
14	Вода БКК, Др,. бака №1	χ	Ж _о , [SiO ₂]	-
15	Конденсат на впрыск	-	-	[Fe], pNa
	KA № 1-5			·

Таблица 2.7. Объем химического контроля ВХР ИвТЭЦ-3

2.5.2. Структура и цель лабораторных исследований и промышленных испытаний ионитных фильтров.

Лабораторные опыты

В рамках данной работы проводились лабораторные исследования перспективных ионитов. Цель исследований состояла, как правило, в определении динамической обменной емкости (полной - ПОЕ и рабочей E_p) в условиях, моделирующих условия эксплуатации промышленных фильтров. Для этого использовался описанный выше стенд «Обработка воды на ТЭС». В ряде случаев при выполнении параллельных опытов использовались лабораторные фильтры. Испытания ионитов проводились в соответствии с ГОСТом [144]. Через слой ионита пропускался раствор (или природная вода) со скоростью, примерно 10 м/ч, которая поддерживалась на постоянном уровне в течение всего фильтроцикла. Анализ фильтрата проводился штатными методами химконтроля [145] и измерением электропроводности (в ряде случаев – χ и pH) в соответствии с разработанными ранее расчетными методами [82-84, 136, 146].

Регенерации ионитов выполнялись параллельным с рабочим потоком регенерационного раствора или противотоком при пропуске растворов NaCl, HCl, NaOH или H₂SO₄, в зависимости от конкретных задач исследования. При этом основной задачей исследований было получение зависимости рабочей обменной емкости ионита от удельного расхода реагента на регенерацию: $E_p=f(g_p)$.

<u>Промышленные испытания</u>

Промышленные испытания выполнялись на действующем оборудовании химводоочистк ТЭС: ТЭЦ-26 ОАО «Мосэнерго», ТЭЦ-ЭВС-2 и химводоочистке теплосилового цеха ОАО «Северсталь», на Саранской ТЭЦ-2 и др.

Цель испытаний: получение «выходных кривых» рабочего режима и регенерации ионитных фильтров при различных расходах реагентов на регенерацию, технологиях регенерации, расходах воды на отмывку и сравнение с нормативными данными [76]. При этом оборудование работало согласно технологического процесса в рамках режимной карты.

Химконтроль осуществлялся путем анализа и физико-химических измерений периодически отбираемых проб воды, регенерационных и сбросных растворов по действующим в энергетике методикам.

Из приборных методов химконтроля использовались измерение электропроводности и pH. Удельная электропроводность измерялась стационарными кондуктометрами типа КАЦ-037 и (или), переносными кондуктометрами типа КПЦ-026 с паспортной ошибкой измерения 2%. Характеристика pH водных сред измерялась лабораторными и промышленными pH-метрами с паспортной ошибкой 0,05 ед. pH.

<u>Методика обработки данных по регенерациям ионитов с использованием</u> измерения электропроводности

Особенностью химконтроля процесса регенерации ионитных фильтров промышленных установок является большое количество отобранных проб (до 20-30 и более за короткий промежуток времени 2-3 часа) и необходимость их оперативного анализа по нескольким показателям. В этих условиях становится актуальной задача получения достоверных анализов представительных проб быстроизменяющейся среды.

В рамках данной диссертационной работы автором разработана и представлена методика сбора информации и обработки данных регенерационного процесса ионитных фильтров с использованием измерения электропроводности.

Суть методики излагается на примере регенерации отдельного анионитного фильтра первой ступени (А_I №5) установки химического обессоливания ТЭЦ-26 ОАО «Мосэнерго», проведенной 30 августа 2005 г (приложение 3).

2.6. Выводы по второй главе

Методика выполнения работы обеспечивает решение поставленных задач и включает теоретические разработки по химическому анализу водных растворов, разработку лабораторных стендов для исследования перспективных технологий обработки воды и моделирования технологических сред высокого качества, разработку и использование уникальной измерительной системы АПК-051 для прямых и косвенных измерений нормируемых показателей качества водного теплоносителя энергоблоков ТЭС. Наряду с этим используются традиционные методы лабораторного химического анализа и химконтроля, принятые в теплоэнергетике и обеспечивающие ведение заданных режимов эксплуатации основного и вспомогательного оборудования ТЭС.

ГЛАВА 3. СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ХИМКОНТРОЛЯ ВОДНОГО РЕЖИМА ТРАДИЦИОННЫХ ТЭС С БАРАБАННЫМИ КОТЛАМИ

К традиционным ТЭС с барабанными котлами относится большинство промышленных ТЭЦ, оснащенных барабанными котлами с давлением пара 13,8 МПа, и ГРЭС с энергоблоками 200 МВт, в составе которых установлены аналогичные энергетические котлы. На современном этапе основные проблемы их эксплуатации определяются следующими факторами:

 переменный режим работы котлов с ночным сбросом нагрузки и частыми остановами, определяемыми графиком отпуска электроэнергии, сильно влияющие на состояние BXP;

- возможное изменение вида топлива и связанное с этим изменение тепловых потоков и внутритрубных процессов (Псковская ГРЭС, Гусиноозерская ГРЭС и др.);

- старение оборудования сопряженное с усилением коррозионных явлений и требующее проведения реконструкции;

- отсутствие или необходимость замены СХТМ и системы автоматизированного управления (САУ);

- отсутствие свободных финансовых средств для крупномасштабных мероприятий направляемых для обеспечения современных норм ВХР согласно СТО ВТИ-2009 [4].

Названные факторы определяют необходимость повышения информативности контроля за водным режимом без радикального изменения приборного парка и систем АХК. Решение задачи возможно путем создания СХТМ на базе отечественных автоматических анализаторов, прежде всего, кондуктометров и рН-метров, и разработки алгоритмов и расчетных методик, обеспечивающих косвенное определение основных нормируемых и диагностических показателей. Такой подход отвечает как российским так и зарубежным требованиям к системам АХК [101-105].

3.1.Корреляционный анализ зависимости: концентрация фосфатов – удельная электропроводность

Корреляционная связь двух величин заключается в том, что при задании (измерении) одной из них устанавливается не одно точное значение, а вероятности различных значений другой. Корреляционная связь является промежуточной между точной (функциональной) зависимостью вида Y = f(X) и полной независимостью переменных X и Y.

Группой сотрудников кафедры ХХТЭ ИГЭУ был проведен суточный промышленный эксперимент на энергоблоке ТЭЦ-26 Мосэнерго с барабанным котлом ($P_6 = 13,8$ МПа) и получены следующие данные (табл. 3.1). Корреляционная связь может быть установлена для питательной воды и пара в отношении концентрации аммиака (Y) и удельной электропроводности – χ (X) или значения pH (Y) и удельной электропроводности (X), а для котловой воды – в отношении концентрации фосфатов (Y) и удельной электропроводности (X).

Рассмотрим случай котловой воды солевого отсека, где измерялась удельная электропроводность прямой (χ) и Н-катионированной (χ_H) охлажденной пробы. Для пары переменных: концентрация фосфатов [PO₄³⁻] или (Y) и удельная электропроводность χ или (X) составлена табл. 3.2 численных величин, используемых в корреляционном анализе.

	Время	Питательная вода				Насыщенный пар			Котловая вода (солевой отсек)				Котловая вода (чистый отсек)							
№ отб пр	отбора проб	χ, мкСм/см	χ _н , мкСм∕см	рН	[NH ₃], мкг/дм ³	χ, мкСм/см	χ _н , мкСм/см	рН	[NH ₃], мкг/дм ³	χ, мкСм/см	χ _н , мкСм∕см	рН	[PO ₄ ³⁻], мк/дм ³	Щфф/Що, мг- экв/дм ³	χ, мкСм/см	χн, мкСм∕см	рН	[PO ₄ ³⁻], мк/дм ³	Щфф/Що, мг- экв/дм ³	[NH ₃], мкг/дм ³
1	2000	3,85	0,95	8,40	551	4,09	1,25	7,48	299	63,44	40,00	10,36	8,79	0,13/0,24	16,85	11,22	9,27	2,21	0,01/0,06	44
2	2200	3,47	0,97	8,80	421	3,52	1,00	7,96	435	62,28	38,63	10,41	7,32	0,10/0,21	16,32	9,59	9,09	2,27	0,01/0,06	290
3	0000	6,64	0,92	9,22	728	6,05	0,81	8,91	699	35,80	23,63	9,98	4,74	0,05/0,15	9,47	5,44	8,8	0,98	0,03/0,05	246
4	0200	6,58	0,86	9,02	545	5,18	0,80	8,84	535	15,73	12,70	9,47	1,55	0,01/0,06	4,94	3,26	8,25	0,40	0,00/0,02	160
5	0400	5,04	0,79	9,14	681	4,68	0,72	8,86	653	7,87	7,27	8,34	0,98	0,00/0,02	3,14	2,11	7,91	0,25	0,00/0,02	174
6	0600	4,44	0,72	9,13	537	4,25	0,70	8,82	566	5,00	5,00	8,24	0,55	0,00/0,02	2,45	1,65	8,15	0,31	0,00/0,02	87
7	0700	4,30	0,79	9,25	-	4,07	0,76	9,01	-	6,14	5,85	8,01	0,43	-	3,99	2,54	8,41	0,37	-	-
8	0730	4,05	0,75	8,81	-	3,97	0,75	8,88	-	19,09	14,56	9,39	2,71	-	7,47	4,81	8,97	0,86	-	-
9	0900	3,94	0,77	8,95	479	3,83	0,74	8,92	493	31,44	21,01	9,71	3,26	0,04/0,12	13,63	8,71	8,98	1,23	0,01/0,04	101
10	1000	3,37	0,69	8,95	363	3,38	0,69	7,53	363	51,76	30,84	10,16	6,58	0,14/0,22	13,88	8,41	9,26	2,0	0,01/0,06	304

Таблица 3.1. Результаты приборных измерений и анализов охлажденных проб водного теплоносителя котла ТЭЦ-26 Мосэнерго

Примечание: значения χ и χ_H – удельная электропроводность охлажденных проб приведены к 25 °C; pH – приведено к 25 °C.

$N_{2}N_{2}$	$Y = [PO_4^{3-}],$ мг/дм ³	X = χ, мкСм/см	X^2	Y^2	XY	$(X+Y)^2$
1	8,79	63,44	4024,63	72,26	557,64	5217,17
2	7,32	62,28	3878,80	53,58	455,89	4844,16
3	4,74	35,80	1281,64	22,47	169,69	1643,49
4	1,55	15,73	247,43	2,40	24,38	298,60
5	0,98	7,87	61,94	0,96	7,71	78,32
6	0,55	5,00	25,00	0,30	2,75	30,80
7	0,43	6,14	37,70	0,18	2,64	43,16
8	2,71	19,09	364,43	7,34	51,73	475,24
9	3,26	31,44	988,47	10,63	102,49	1204,09
10	6,58	51,76	2679,10	43,30	340,58	3403,55
$\sum_{i=1}^{10}$	36,91	298,54	13589,15	213,43	1715,50	17238,58

Таблица 3.2. Корреляционный анализ связи [PO₄³⁻] – χ в котловой воде солевого отсека барабанного котла ТЭЦ-26 Мосэнерго

Тогда, согласно методике, изложенной в книге Ларина Б.М., Бушуева Е.Н. «Основы математического моделирования химико-технологических процессов обработки теплоносителя на ТЭС и АЭС», находим:

- среднеарифметические значения:

$$\overline{X} = \frac{\sum X}{n} = \frac{298,55}{10} = 29,855$$
; $\overline{Y} = \frac{\sum Y}{n} = \frac{36,91}{10} = 3,691$;

- среднеквадратическое отклонение:

$$\sigma_{X} = \sqrt{\frac{\sum X_{i}^{2}}{n} - \overline{X}^{2}} = \sqrt{\frac{13589,14}{10} - 891,32} = 21,62;$$

$$\sigma_{Y} = \sqrt{\frac{\sum Y_{i}^{2}}{n} - \overline{Y}^{2}} = \sqrt{\frac{213,42}{10} - 13,62} = 2,78;$$

- коэффициент корреляции:

$$r = \frac{n \cdot \sum (X_i \cdot Y_i) - \sum X_i \cdot \sum Y_i}{\sqrt{n \cdot \sum X_i^2 - (\sum X_i)^2} \cdot \sqrt{n \cdot \sum Y_i^2 - (\sum Y_i)^2}} = \frac{10 \cdot 1715, 5 - 298, 55 \cdot 36, 91}{\sqrt{10 \cdot 13589, 15 - 89132, 1} \cdot \sqrt{10 \cdot 213, 42 - 1362, 35}} = 1,0$$

Коэффициент корреляции равен единице, что указывает на наличие функциональной связи $[PO_4^{3-}] - \chi$. Коэффициент регрессии $[PO_4^{3-}]$ по χ

$$r \cdot \frac{\sigma_{Y}}{\sigma_{X}} = 1,0 \cdot \frac{2,78}{21,62} = 0,128$$

Тогда, уравнение регрессии имеет вид:

$$[PO_4^{3-}] = 3,691 + 0,128 \cdot (\chi - 29,855) = 0,128 \cdot \chi - 0,13.$$
(3.1)

Для пары переменных: концентрация фосфатов [PO₄³⁻] – Y и удельная электропроводность H-катионированной пробы (χ_H) – X составлена табл. 3.3. Проверка правильности расчетных данных выполняется по выражению квадрата суммы чисел, т.е.

$$\sum (X+Y)^2 = \sum X^2 + \sum Y^2 + 2\sum XY$$

Подстановка численных значений из табл. 3.1 дает:

$$5528,53 + 213,43 + 2 \cdot 1088,92 = 7920 = \sum X^{2} + \sum Y^{2} + 2\sum XY;$$

$$7925 = \sum (X + Y)^{2}.$$

В пределах ошибки расчета 0,1% полученный результат можно считать удовлетворительным.

Таблица 3.3. Корреляционный анализ связи [PO ₄ ³⁻] – _{хн} в котло	вой воде солевого отсека
барабанного котла ТЭЦ-26 Мосэнерго	

NoNo	$Y = [PO_4^{3-}],$ мг/дм ³	X = χ _H , мкСм/см	X ²	Y ²	XY	$(X+Y)^2$
1	8,79	40,00	1600,00	72,26	351,20	2380,46
2	7,32	38,63	1492,28	53,58	282,77	2111,40
3	4,74	23,63	558,38	22,47	112,00	804,85
4	1,55	12,70	161,29	2,40	19,68	203,06
5	0,98	7,27	52,85	0,96	7,12	68,06
6	0,55	5,00	25,00	0,30	2,75	30,80
7	0,43	5,85	34,22	0,18	2,52	39,44
8	2,71	14,56	211,99	7,34	39,46	298,25
9	3,26	21,01	441,42	10,63	68,49	589,03
10	6,58	30,84	951,10	43,30	202,93	1400,25
$\sum_{i=1}^{10}$	36,91	199,49	5528,53	213,43	1088,92	7925,6

Тогда, среднеарифметические значения равны:

$$\overline{X} = \frac{\sum X}{n} = \frac{199,49}{10} = 19,949$$
; $\overline{Y} = \frac{\sum Y}{n} = \frac{36,91}{10} = 3,691$.

Среднеквадратическое отклонение составит:

$$\sigma_{\rm X} = \sqrt{\frac{\sum X_i^2}{n} - \overline{X}^2} = \sqrt{\frac{5528,53}{10} - 397,96} = 12,44$$
;

$$\sigma_{\rm Y} = \sqrt{\frac{\sum {\rm Y}_{\rm i}^2}{{\rm n}} - {\rm \overline{Y}}^2} = \sqrt{\frac{213,42}{10} - 13,62} = 2,78$$
.

Коэффициент корреляции составит:

$$r = \frac{n \cdot \sum (X_i \cdot Y_i) - \sum X_i \cdot \sum Y_i}{\sqrt{n \cdot \sum X_i^2 - (\sum X_i)^2} \cdot \sqrt{n \cdot \sum Y_i^2 - (\sum Y_i)^2}} = \frac{10 \cdot 1088,92 - 199,49 \cdot 36,91}{\sqrt{10 \cdot 5528,53 - 39796,26} \cdot \sqrt{10 \cdot 213,42 - 1362,35}} = 1,0$$

Коэффициент корреляции равен единице, что указывает на наличие функциональной связи $[PO_4^{3-}] - \chi_H$. Коэффициент регрессии $[PO_4^{3-}]$ по χ_H

$$r \cdot \frac{\sigma_{Y}}{\sigma_{X}} = 1,0 \cdot \frac{2,78}{12,44} = 0,223$$

Уравнение регрессии имеет вид:

$$[PO_4^{3-}] = 3,691 + 0,223 \cdot (\chi_H - 19,949) = 0,223 \cdot \chi_H - 0,758.$$
(3.2)

Расчетные значения [PO₄³⁻] по уравнениям регрессии в сравнении с измеренными аналогами в опытах 1-10 (табл. 3.1-3.3) приведены в табл. 3.4 и на рис. 3.1.

Таблица 3.4. Расчетные и измеренные концентрации фосфатов ([PO₄³⁻], мг/дм³) в опытах 1-10 по табл. 3.1

	Опыты по табл. 3.1										
Спосоо получения данных	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Химанализ по табл. 1	8,79	7,32	4,74	1,55	0,98	0,55	0,43	2,71	3,26	6,58	
Расчет по уравнению регрессии (3.1) по χ (табл. 3.2)	7,99	7,84	4,45	1,88	0,88	0,51	0,65	2,31	3,89	6,49	
Расчет по уравнению регрессии (3.2) по χ _H (табл. 3.3)	8,16	7,85	4,51	2,07	0,87	0,36	0,55	2,49	3,93	6,12	

Проведенный анализ показывает следующее. В процессе опыта концентрация фосфатов в котловой воде солевого отсека изменялась в широких пределах при норме 5÷12 мг/дм³ [1] изменения составили 0,43÷8,79 мг/дм³, что определялось программой испытаний. Анализ показал высокую степень корреляции значений [PO₄³⁻] как по измерениям χ , так и по измерениям $\chi_{\rm H}$: коэффициент корреляции «г» равен 1,0 в обоих случаях, что характеризует наличие функциональной зависимости [PO₄³⁻] = f(χ) и [PO₄³⁻] = f($\chi_{\rm H}$).

Отклонения расчетных значений по уравнениям регрессии от измеренных концентраций фосфатов (табл. 3.5) составило в среднем 15 %, а при исключении 2-х выбросов из серии, полученных при ненормально малых концентрациях фосфатов (менее 1 мг/дм³) – около 10 %. Такой результат корреляционного анализа и определения регрессионной зависимости можно считать приемлемым для оперативного химического анализа в условиях эксплуатации энергетического котла.

Таблица 3.5. Отклонение расчетных значений концентрации фосфатов ([PO₄³⁻], мг/дм³) от значений измеряемых аналогов (%) в опытах 1-10 по табл. 3.1

Способ получения данных		Опыты по табл. 1									
		2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Расчет по уравнению регрессии (3.1) по χ (табл. 3.2), %	9,1	7,1	6,1	21,3	10,2	7,2	51,2	14,8	19,3	1,4	
Расчет по уравнению регрессии (3.2) по χ _H (табл. 3.3), %	7,2	7,2	4,8	33,5	11,2	34,5	27,9	8,1	20,5	6,9	



Рис. 3.1. Результаты корреляционного анализа связи [PO₄³⁻] – удельная электропроводность (χ и $\chi_{\rm H}$) для котловой воды барабанного котла (P₆ = 13,8 МПа) ТЭЦ-26 Мосэнерго

Проведенный анализ показывает следующее. В процессе опыта концентрация фосфатов в котловой воде солевого отсека изменялась в широких пределах при норме 5÷12 мг/дм³ [1] изменения составили 0,43÷8,79 мг/дм³, что определялось программой испытаний. Анализ показал высокую степень корреляции значений [PO₄³⁻] как по измерениям χ , так и по измерениям $\chi_{\rm H}$: коэффициент корреляции «r» равен 1,0 в обоих случаях, что характеризует наличие функциональной зависимости [PO₄³⁻] = f(χ) и [PO₄³⁻] = f($\chi_{\rm H}$).

Отклонения расчетных значений по уравнениям регрессии от измеренных концентраций фосфатов (табл. 3.5) составило в среднем 15 %, а при исключении 2-х выбросов из серии, полученных при ненормально малых концентрациях фосфатов (менее 1 мг/дм³) – около 10 %. Такой результат корреляционного анализа и определения регрессионной зависимости можно считать приемлемым для оперативного химического анализа в условиях эксплуатации энергетического котла.

Однако, представление о возможности использования измерения удельной электропроводности охлажденных проб котловой воды (χ) для количественного определения концентрации фосфатов оказалось ложным. Предпринятые попытки не привели к желаемому результату [97]. Так, при изменении качества питательной воды или при использовании другого рабочего раствора тринатрийфосфата изменяется и корреляционная зависимость ([PO₄³⁻] – χ) в котловой воде, что обесценивает ранее полученные результаты. Учет названных факторов в составлении такой функциональной зависимости заставляют обратиться к использованию измерений удельной электропроводности Н-катионированной пробы ($\chi_{\rm H}$) как питательной, так и котловой воды.

3.2. Расчетная методика косвенного определения показателей качества питательной воды

Использование расчетных моделей в задачах химического контроля известно из литературы [106-109, 147, 148]. Для решения задач автоматического химического контроля за качеством конденсата и питательной воды с участием автора была разработана методика косвенного определения ионных примесей водного теплоносителя энергоблока СВД [149–153]. Этот метод, измерительная схема которого показана на рис. 3.2, позволяет рассчитывать концентрации нормируемых примесей: аммиака, ионов натрия, углекислоты, щёлочности – по измеренным значениям штатных показателей: pH в исходной пробе, удельной электропроводности и температуры в исходной и H-катионированной пробах.



Рис. 3.2. Принципиальная схема приборного комплекса: 1 - устройство подготовки пробы (УПП); 2,3,4 - клапаны переключения потоков проб; 5 – термометр; 6,9 - последовательно установленные датчики кондуктометров; 7 - Н-катионитная колонка; 8 – датчик рН-метра; 10 - ротаметры

В данном случае максимально используются приборы АХК, штатно устанавливаемые на пробоотборных линиях питательной воды и пара [1].

Дополнительным измерением к объему штатного АХК является измерение удельной электропроводности прямой охлажденной пробы (χ) (табл. 2.7), которая успешно реализуется установкой датчика электропроводности на потоке пробы перед Н-катионитной колонкой.

Входными данными для математической модели ионных равновесий примесей конденсата и питательной воды являются результаты штатных измерений АХК, т.е. результаты измерений удельной электропроводности исходной (χ) и Н-катионитной проб ($\chi_{\rm H}$), а также измерение pH и температуры пробы (t, °C). Выходными данными являются расчётные значения концентраций аммиака, натрия, хлоридов, значение общей щёлочности. По этим величинам проводится оценка состояния и диагностика нарушений водно-химического режима конденсатно-питательного тракта. В составе математической модели ионных примесей питательной воды лежат уравнения (1.1) – (1.13) и уравнения обобщенной математической модели (1.14) – (1.30) описание которых дано в первой главе.

Необходимость учёта температуры проб обусловлена достаточно большими колебаниями температуры основных контролируемых потоков (от 15 до 35 °C), что оказывает существенное влияние как непосредственно на величину pH и константы диссоциации электролитов, так и на подвижность ионов, а в конечном счёте на рассчитываемые величины – выходные характеристики описанной математической модели. Поэтому измеренные значения χ , $\chi_{\rm H}$, pH приводятся к 25 °C.

Пример 1. Средние арифметические значения измеренных величин: pH = 7,37; $\chi = 0,448$ мкСм/см; $\chi_H = 0,183$ мкСм/см; t = 22 °C (турбинный конденcat энергоблока 300 MBt). Расчётные величины составят: сумма катионов в пеpecчёте на ионы натрия $C_{Na^+}^{ycn} = 6,2$ мкг/дм³, $C_{NH_3} = 32$ мкг/дм³, $\Pi_0 = 1,8$ мгэкв/дм³, $C_{CI^-} = 8,2$ мкг/дм³.

Пример 2. Средние арифметические значения измеренных величин составляют pH = 8,88; $\chi = 4,80$ мкСм/см; $\chi_{\rm H} = 0,820$ мкСм/см; t = 31 °C (турбинный конденсат энергоблока ТЭЦ с барабанным котлом). Расчётные величины – $C_{\rm Na^{+}}^{\rm ycn} = 35,9$ мкг/дм³, $C_{\rm NH_{3}} = 599,7$ мкг/дм³, Щ₀ = 20,2 мг-экв/л, $C_{\rm CI} = 36,8$ мкг/дм³.

На рис. 3.3 приведена блок-схема алгоритма реализации математической модели в рамках программного продукта.

Данные с приборов автоматического химического контроля поступают в расчётную систему. Ведётся измерение удельной электрической проводимости (электропроводности) исходной и Н-катионированной проб, а также pH пробы при действительной температуре (t, °C).

Затем измеренные величины приводятся к температуре 25 °C по уравнениям

$$pH^{25} = pH^{t} + 0,032 \cdot (t - 25);$$

$$\chi^{25} = \frac{\chi_t \cdot 10^{-6}}{1 + 0.02 \cdot (t - 25)};$$
$$\chi^{25}_{\rm H} = \frac{\chi^t_{\rm H} \cdot 10^{-6}}{1 + 0.02 \cdot (t - 25)},$$

где pH^t , χ^t – значения pH и χ , измеренные при температуре пробы воды.

После этого рассчитываются показатели качества Н-фильтрата и исходной пробы, т.е. рассчитываются концентрации ионов водорода исходной пробы, хлоридов, аммиака, концентрация гидрокарбонатов и сумма катионов в пересчете на натрий.



Рис. 3.3. Блок-схема алгоритма расчета концентраций минеральных примесей конденсата и питательной воды энергоблоков ТЭС и АЭС

3.3. Анализ ионных равновесий в охлажденной пробе котловой воды

В целях практической реализации расчетного метода был выполнен анализ обобщенной математической модели ионных равновесий, представленной в диссертации Бушуева Е.Н. [95] и основанной на измерениях χ , χ_H и pH питательной и котловой вод. Попытки использования прямых измерений электропроводности охлажденных проб котловой воды (χ) для оперативного AXK и управления дозировкой фосфатов не дали положительных результатов [156, 157].

Обобщенная математическая модель (MM) ионных равновесий, представленная в 1-ой главе, с развитием ее до граничных условий котловой воды, имеет теоретический интерес, но малопригодна для практического использования в системах мониторинга на ТЭС.

3.3.1. Котловая вода солевого отсека

В данной работе представлена и решена задача преобразования полной ММ ионных равновесий до системы с минимальным числом уравнений при контролируемых значениях АХК по измерению электропроводности и рН [155]. Особенностью метода является использование одновременных измерений электропроводности Н-катионированных проб питательной, котловой воды и пара барабанного котла СВД (р = 13,8 МПа). Для контроля качества котловой воды такая методика была применена впервые в мировой практике водной химии электростанций [156-158]. В результате анализа полной ММ ионных равновесий котловой воды была сформирована система уравнений (3.3) - (3.7). Непрерывно контролируемые параметры определены на базе измерений удельной электропроводности прямой (χ) и H-катионированной ($\chi_{\rm H}$) и pH охлажденных проб питательной и котловой воды. Для обеспечения частных решений были введены несколько параметров, таких как щелочной коэффициент (b), коэффициент концентрирования (Кк), отношение концентрации гидрокарбонатов и хлоридов (n).

$$[Na]_{co} = [OH^{-}]_{co} + 2 \cdot [HPO_{4}^{2-}]_{co} + [Cl^{-}]_{co} + \left(2 + \frac{10^{-pH_{co}}}{K_{II,H_{2}CO_{3}}}\right) \cdot [CO_{3}^{2-}]_{co}; \qquad (3.3)$$

$$\left[OH^{-}\right]_{co} = b \cdot \left[HPO_{4}^{2-}\right]_{co} + \frac{10^{-pH_{co}}}{K_{II,H_{2}CO_{3}}} \cdot \left[CO_{3}^{2-}\right]_{co}; \quad (3.4)$$

$$1000 \cdot \chi_{co} = \lambda_{Na^{+}} \cdot [Na]_{co} + \lambda_{OH^{-}} \cdot [OH^{-}]_{co} + 2 \cdot \lambda_{HPO_{4}^{2-}} \cdot [HPO_{4}^{2-}]_{co} + \lambda_{CI^{-}} \cdot [CI^{-}]_{co} + \left(2 \cdot \lambda_{CO_{3}^{2-}} + \lambda_{HCO_{3}^{-}} \cdot \frac{10^{-pH_{co}}}{K_{II,H_{2}CO_{3}}}\right) \cdot [CO_{3}^{2-}]_{co}$$

$$(3.5)$$

$$1000 \cdot \chi_{\rm H,co} = \left(\lambda_{\rm H^+} + \lambda_{\rm Cl^-}\right) \cdot \left[{\rm Cl^-}\right]_{\rm co} + \left(\lambda_{\rm H^+} + \lambda_{\rm HPO_4^{2-}}\right) \cdot \left[{\rm HPO_4^{2-}}\right]_{\rm co}; \quad (3.6)$$

$$\left(1 + \frac{10^{-\mathrm{pH}_{\mathrm{co}}}}{\mathrm{K}_{\mathrm{II},\mathrm{H}_{2}\mathrm{CO}_{3}}}\right) \cdot \left[\mathrm{CO}_{3}^{2-}\right]_{\mathrm{co}} = \left[\mathrm{Cl}^{-}\right]_{\mathrm{co}} \cdot \frac{\left[\mathrm{HCO}_{3}^{-}\right]_{\mathrm{IB}}}{2 \cdot \left[\mathrm{Cl}^{-}\right]_{\mathrm{IB}}}$$
(3.7)

где χ_{co} , $\chi_{H,co}$ – удельная электропроводность прямой охлажденной и Нкатионированной пробы солевого отсека барабана котла, $Om^{-1} \cdot cm^{-1}$ (Cм/см); b – щелочной коэффициент, зависящий от присутствия в добавляемом в котел растворе тринатрий фосфата NaOH (b = 1÷5) или Na₂HPO₄ (b = 0,5÷1,0). При их отсутствии b=1 (режим чисто фосфатной щелочности).

Посредством коэффициента b учитывается положительный вклад в концентрацию гидроксильных ионов в котловой воде со стороны избытка NaOH (α) или отрицательный вклад со стороны Na₂HPO₄ (β). И тот и другой «привязаны» к концентрации дозируемых в котловую воду фосфатов в виде выражения:

 $[OH^{-}]_{co,\phi} = [HPO_{4}^{2^{-}}]_{co} + \alpha \cdot [HPO_{4}^{2^{-}}]_{co} - \beta \cdot [HPO_{4}^{2^{-}}]_{co} = (1+\alpha-\beta) \cdot [HPO_{4}^{2^{-}}]_{co} = b \cdot [HPO_{4}^{2^{-}}]_{co}$ (при этом суммарная концентрация $[OH^{-}]_{co} = [OH^{-}]_{co,\phi}$ (фосфаты) + $[OH^{-}]_{co}$ (кар-бонаты)).

Одновременное присутствие в дозируемом растворе NaOH и Na₂HPO₄ исключено. Обычно имеет место избыток щелочи. Тогда $\alpha = 0.4$ и $\beta = 0$. При этом b = 1.5. Численное значение коэффициента b может быть определено в первом приближении по измеренному значению рН_{со} в виде (3.8):

$$b = \frac{10^{(10-\gamma)-14}}{\left[\text{HPO}_4^{2-}\right]_{co}},$$
(3.8)

где числитель дроби отвечает вкладу в концентрацию $[OH^-]_{co}$ стороны фосфатов при $\gamma = 0,10\div0,15$ (опытный коэффициент).

Более точным следует признать итерационное вычисление концентрации $[OH^-]$ при заданном увеличении коэффициента b в уравнении (3.6) с окончанием расчета по условию приближения до значения (pH_{co}-0,2). Увеличение коэффициента b можно задать от 1,0 через 0,25 до значения, отвечающего значению pH солевого отсека в диапазоне (pH_{co}-0,2).

Пять уравнений содержат десять неизвестных величин. Из них измеряются χ_{co} , $\chi_{H,co}$, pH_{co} . Концентрации гидрокарбонатов и хлоридов в питательной воде [HCO₃⁻]_{пв}, [Cl⁻]_{пв} определяются из расчета ионных равновесий в питательной воде по изменению χ_{nb} , $\chi_{H,nb}$, pH_{nb} и в этом случае могут считаться определенными (см. раздел 3.2). В этом случае система уравнений (3.3) – (3.7) является так же определенной.

Примечания:

1. Выражение концентраций в виде [Na⁺], [OH⁻] и другие не противоречит классическому представлению в виде C_{Na+}, C_{OH-} и другие и здесь принято для традиционного технического выражения содержания ионных примесей котловой воды.

2. Определять концентрацию $[OH^-]_{co}$ по измерению pH_{co} с достаточной точностью не представляется возможным, т.к. точность измерения концентрации H^+ в щелочной среде по pH ($pH_{co} \sim 9,5\div10,5$) невысока, а концентрация гидроксильных ионов – значительна.

Система уравнений (3.3)÷(3.7) может быть решена при измерениях:

- в питательной воде χ_{nB} , $\chi_{H,nB}$, pH_{nB} с последующим расчетом [Cl⁻]_{nB} и [HCO₃⁻]_{nB};

- в котловой воде солевого отсека χ_{co} , $\chi_{H,co}$, pH_{co} .

Для практических целей возможны следующие варианты частных решений поставленной задачи в рамках систем уравнений (3.3) – (3.7).

1. Решение системы уравнений по минимальному числу измеряемых (контролируемых) параметров питательной и котловой воды – \chi_{H,nb}, \chi_{H,co}.

Этот вариант отвечает существующему минимальному объему АХК по измерениям электропроводности.

Из уравнений (3.3) – (3.7) обращает внимание простой вид уравнения (3.6) – уравнения электропроводности Н-катионированной охлажденной пробы котловой воды солевого отсека. Если каким-либо образом определить [Cl⁻]_{co}, то по измерению $\chi_{\rm H}$, со можно рассчитывать концентрации фосфатов в котловой воде по следующему выражению:

Для температуры пробы 25 °С предельно разбавленного раствора справедливо:

$$\begin{split} \lambda_{H^+} &= \lambda_{0,H^+} = 379,\!8\;; \qquad \lambda_{C\Gamma^-} = \lambda_{0,C\Gamma^-} = 76,\!4\;; \qquad \lambda_{H_2PO_4^-} = \lambda_{0,H_2PO_4^-} = 36,\!0\;; \\ &\left[PO_4^{3-} \right]_{CO} = \left[H_2 PO_4^{3-} \right]_{CO} , \text{ моль/дм}^3. \end{split}$$

Тогда из уравнения (3.6) можно получить выражение

$$1000 \cdot \chi_{\rm H,co} = 426, 2 \cdot [\rm{Cl}^{-}]_{\rm co} + 385, 8 \cdot [\rm{HPO_4}^{2-}]_{\rm co}.$$

Задаваясь коэффициентом концентрирования примесей питательной воды до концентрации в солевом отсеке барабана котла (К_к), можно записать выражение

$$[Cl^{-}]_{co} = K_{\kappa} \cdot [Cl^{-}]_{IB}, \qquad (3.9)$$

где K_{κ} =5÷15, получен при анализе обобщенной математической модели ионных примесей котловой воды [4] и испытаниях на паровых котлах с $P_6 = 13,8$ МПа [13–16].

Концентрация хлоридов в питательной воде барабанного котла может быть определена при $a_1 = 1$ по уравнению, в виде

$$\left[\mathrm{Cl}^{-}\right]_{\scriptscriptstyle \Pi B} = \frac{1000 \cdot \chi_{\mathrm{H}, \mathrm{\Pi B}}}{\left(\left(\lambda_{\mathrm{H}^{+}} + \lambda_{\mathrm{Cl}^{-}}\right) \cdot \left(1 + n\right) - n \cdot \left(\lambda_{\mathrm{Cl}^{-}} - \lambda_{\mathrm{HCO}_{3}^{-}}\right)\right)}$$
(3.10)

где λ_{H^+} , $\lambda_{C\Gamma}$, $\lambda_{HCO_3^-}$ – эквивалентные электрические проводимости, в условиях задач равные предельным подвижностям; n – отношение концентрации гидрокарбонатов и хлоридов в охлажденной Н-катионированной пробе питательной воды, n=0,1÷1,0 – наиболее вероятный диапазон изменения n.

Принимая усредненное значение параметра n=0,55, подставляя значения предельных подвижностей ионов, получим:

$$\begin{bmatrix} CI^{-} \end{bmatrix}_{ITB} = \frac{1000 \cdot \chi_{H,ITB}}{(462,2 \cdot (1+n) - n \cdot 31,9)}, \text{ мкг-экв/дм}^{3} (при \chi_{H,ITB} в мкСм/см);$$

$$\begin{bmatrix} CI^{-} \end{bmatrix}_{ITB} = 1,55 \cdot \chi_{H,ITB}, \text{ мкг-экв/дм}^{3} (при \chi_{H,ITB} в мкСм/см).$$

$$\begin{bmatrix} TOГДа \ [CI^{-}]_{co} = K_{\kappa} \cdot [CI^{-}]_{ITB} = 1,55 \cdot 10 \cdot \chi_{H,ITB} = 15,55 \cdot \chi_{H,ITB}, \text{ мкг-экв/дм}^{3}.$$

Из уравнений (3.6)÷(3.8) получим при K_к=10

$$\begin{bmatrix} PO_{4}^{3-} \end{bmatrix}_{co} = 2,59 \cdot \chi_{H,co} - 17,1 \cdot \chi_{H,ITB}, \text{ мкг-экв/дм}^{3}$$

или

[PO₄³⁻]_{со}=0,246·
$$\chi_{H,co}$$
-1,62· $\chi_{H,\pi B}$, мг/дм³ (при $\chi_{H,\pi B}$ и $\chi_{H,co}$ в мкСм/см). (3.11)

Для практических целей важно знать величину ошибки расчетного определения концентрации фосфатов при отклонении от средних действительных значений эмпирических параметров (n, K_к) в условиях промышленной эксплуатации. Такую оценку можно выполнить расчетным путем при помощи алгоритма косвенного определения концентраций ионных примесей питательной и котловой воды барабанных котлов СВД, изменяя значения параметров в реально возможном диапазоне.

Оценка влияния на результат расчета фосфатов по уравнению (3.11) изменения параметра п в пределах 0,1÷1,0. При n=0,1 получим:

$$\begin{bmatrix} C1^{-} \end{bmatrix}_{\Pi B} = \frac{1000 \cdot \chi_{H,\Pi B}}{(462, 2 \cdot (1+n) - n \cdot 31, 9)} = 2,15 \cdot \chi_{H,\Pi B}, \text{ MK}\Gamma - 3\text{K}B/\text{ZM}^{3};$$
$$\begin{bmatrix} C1^{-} \end{bmatrix}_{co} = K_{\kappa} \cdot \begin{bmatrix} C1^{-} \end{bmatrix}_{\Pi B} = 2,15 \cdot 10 \cdot \chi_{H,\Pi B} = 21,5 \cdot \chi_{H,\Pi B}, \text{ MK}\Gamma - 3\text{K}B/\text{ZM}^{3};$$
$$\begin{bmatrix} PO_{4}^{-3^{-}} \end{bmatrix}_{co} = 0,246 \cdot \chi_{H,co} - 2,26 \cdot \chi_{H,\Pi B}, \text{ M}\Gamma/\text{ZM}^{3} (\Pi \text{PM} \ \chi_{H,\Pi B} \ \text{M} \ \chi_{H,co} \ \text{B} \ \text{MK}C\text{M/cM}).$$
(3.12)

При n=1 получим:

$$\begin{bmatrix} C1^{-} \end{bmatrix}_{IIB} = \frac{1000 \cdot \chi_{H,IIB}}{(462, 2 \cdot (1+n) - n \cdot 31, 9)} = 1,22 \cdot \chi_{H,IIB}, \text{ MKG} - 3 \text{ KB}/\text{ZM}^{3};$$
$$\begin{bmatrix} C1^{-} \end{bmatrix}_{c0} = K_{\kappa} \cdot \begin{bmatrix} C1^{-} \end{bmatrix}_{IIB} = 1,22 \cdot 10 \cdot \chi_{H,IIB} = 12,2 \cdot \chi_{H,IIB}, \text{ MKG} - 3 \text{ KB}/\text{ZM}^{3};$$

[PO₄³⁻]_{со}=0,246· $\chi_{H,co}$ -1,28· $\chi_{H,\Pi B}$, мг/дм³ (при $\chi_{H,\Pi B}$ и $\chi_{H,co}$ в мкСм/см). (3.13)

Сравнение выражений 3.12 и 3.13 показывает, что изменение результата расчета в зависимости от параметра п невелико с учетом того, что $\chi_{H,nb}/\chi_{H,co} \approx 100.$

Оценка влияния параметра К_к на результат расчета фосфатов в заданных пределах. Коэффициент К_к рассматривается в пределах 5÷15 для вероятных режимов работы котлов, включая переменные режимы, пуски и остановы.

а) К_к=15, тогда

$$[C1^{-}]_{co} = K_{\kappa} \cdot [C1^{-}]_{\Pi B} = 1,55 \cdot 15 \cdot \chi_{H,\Pi B} = 23,25 \cdot \chi_{H,\Pi B}, \text{ MKG-3KB/ZM}^{3};$$

$$\left[\mathrm{PO}_{4}^{3-}\right]_{\mathrm{co}} = \frac{1000 \cdot \chi_{\mathrm{H,co}}}{\left(349,8+36,0\right)} - \frac{23,25 \cdot \chi_{\mathrm{H,IB}}\left(349,8+76,4\right)}{\left(349,8+36,0\right)}, \text{ мкг-экв/дм}^{3} (в \text{ расчете на})$$

Н₂РО₄, т.е. число эквивалентов равно 1);

$$\left[\mathrm{PO}_{4}^{3-}\right]_{\mathrm{co}} = \frac{\left(2,592 \cdot \chi_{\mathrm{H,co}} - 25,68 \cdot \chi_{\mathrm{H,\Pi B}}\right) \cdot 95}{1000} = 0,246 \cdot \chi_{\mathrm{H,co}} - 2,44 \cdot \chi_{\mathrm{H,\Pi B}}, \,\mathrm{MF/M^{3}}; \,(3.14)$$

б) К_к=5, тогда

$$[CI^{-}]_{co} = K_{\kappa} \cdot [CI^{-}]_{\Pi B} = 1,55 \cdot 5 \cdot \chi_{H,\Pi B} = 7,75 \cdot \chi_{H,\Pi B}, \text{ мкг-экв/дм}^{3};$$
$$[PO_{4}^{3-}]_{co} = 0,246 \cdot \chi_{H,co} - 0,81 \cdot \chi_{H,\Pi B}, \text{ мг/дм}^{3} (\text{при } \chi_{H,\Pi B} \text{ и } \chi_{H,co} \text{ в мкСм/см}). \quad (3.15)$$

Сравнивая выражения 3.14 и 3.15 можно видеть, что влияние есть, но не столь существенное.

Более детальную оценку влияния на результат расчета концентрации фосфатов изменения параметра n и К_к получим на примере разового измерения и расчета при помощи разработанного алгоритма.

Результаты расчета сведены в табл. 3.6 и даны на рис. 3.4.

Таблица 3.6. Результаты расчета концентрации фосфатов в котловой воде солевого отсека

Расчет при n = 0,1		Расчет	при n = 0,55	Расчет при n = 1,0		
Кк	[PO ₄ ³⁻] _{со} , мг/л	Кк	[PO ₄ ³⁻] _{со} , мг/л	Кк	[PO ₄ ³⁻] _{со} , мг/л	
5	7,785	5	7,867	5	7,914	
8	7,607	8	7,738	8	7,813	
10	7,488	10	7,652	10	7,745	
12	7,369	12	7,566	12	7,678	
15	7,19	15	7,437	15	7,576	

Для расчета выбираем минимальное, максимальное и среднее значения коэффициента n (n = 0,1; 0,55; 1,0). Выбираем значения параметра K_{κ} – максимальное, минимальное, среднее, а также граничные значения, наиболее вероятные при нормальной работе котельного оборудования (K_{κ} = 5; 8; 10; 12; 15). Концентрация фосфатов рассчитана для котловой воды солевого отсека.



Рис. 3.4. Оценка влияния параметров n и K_к на результат расчета концентрации фосфатов в котловой воде солевого отсека
Как видно из графика (рис. 3.4), отклонение значения концентрации фосфатов при средних значения n=0,55 и K_{κ} =10 от минимального значения концентрации фосфатов составляет 6,4 %, от максимального значения – 3,3 %. При значении коэффициента концентрирования в пределах K_{κ} =8÷12, соответствующих нормальной работе котельного агрегата, максимальное отклонение составляет 3,8 %.

При дальнейших расчетах будет использоваться значение коэффициента концентрирования $K_{\kappa} = 10$ и отношение концентрации гидрокарбонатов и суммарной концентрации анионов сильных кислот n = 0,55.

Таким образом, данный вариант позволяет по измерениям $\chi_{H, пв}$, $\chi_{H, co}$ – удельной электропроводности охлажденной Н-катионированных проб питательной воды и котловой воды солевого отсека, рассчитывать (в пределах ошибки до 10 %) концентрацию фосфатов в котловой воде солевого отсека по уравнению (3.11) и концентрацию хлорида натрия по уравнению (3.9):

$$C_{\text{NaCl,co}} = \Im_{\text{NaCl}} \cdot K_{\text{K}} \cdot [\text{Cl}^{-}]_{\text{пв}} = 0,91 \cdot \chi_{\text{H,пв}}, \text{ мг/л}.$$

По результатам автоматического химконтроля с измерением pH_{co} может быть построена диаграмма состояния фосфатного BXP в виде $\frac{pH}{[PO_4^{3-}]_{co}}$, представленная ниже.

2. Решение системы уравнений при автоматических измерениях χ_H и pH в питательной и котловой воде солевого отсека.

Такой вариант отвечает традиционному объему АХК, принятому на барабанных котлах СВД по ПТЭ [1], при замене измерения удельной электропроводности котловой воды (χ) на аналогичное измерение Н-катионированной пробы ($\chi_{\rm H}$).

Выполняя операции аналогично варианту 1 и определив $[Cl^-]_{co}$, $[HPO_4^{2^-}]_{co}$, $[HCO_3^{-}]_{IB}$, $[Cl^-]_{IB}$, можно по уравнению (3.7) найти $[CO_3^{2^-}]_{co}$, затем по уравнению (3.4) – концентрацию гидроксильных ионов $[OH^-]_{co}$ и далее – концентрацию на-

трия [Na⁺]_{со} по уравнению (3.3), а также концентрацию гидрокарбонат ионов по выражению

$$\left[\mathrm{HCO}_{3}^{-}\right]_{\mathrm{co}} = \frac{10^{-\mathrm{pH}_{\mathrm{co}}}}{\mathrm{K}_{\mathrm{II},\mathrm{H}_{2}\mathrm{CO}_{3}}} \cdot \left[\mathrm{CO}_{3}^{2-}\right]_{\mathrm{co}}, \,\mathrm{MOJD}/\mathrm{ZM}^{3}.$$
(3.16)

При этом концентрация гидрокарбонатов в питательной воде согласно [117] определяется по уравнению:

$$\left[\mathrm{HCO}_{3}^{-}\right]_{\mathrm{fib}} = \frac{\left(0,45+2,34\cdot\chi_{\mathrm{H,fib}}\right)\cdot\mathrm{n}\cdot\left[\mathrm{Cl}^{-}\right]_{\mathrm{fib}}}{\left(0,45+10^{-\mathrm{pH_{fib}+6}}\right)},\,\mathrm{MKMOJE/M}^{3}\,(\mathrm{прu}\,\chi_{\mathrm{H,fib}}\,\mathrm{B}\,\mathrm{MKCM/cm}).\,(3.17)$$

Уравнение (3.5) в данном случае не используется. Таким образом, будут определены концентрации всех ионов в охлажденной пробе котловой воды солевого отсека, что позволяет оценить следующие нормативные характеристики качества водного режима котловой воды:

а) отношение $[Na^+]_{co}/[PO_4^{3-}]_{co}$, (моль/дм³)/(моль/дм³), которое может быть равно 3 – режим чисто-фосфатной щелочности; быть больше 3 – щелочно-фосфатный режим; быть менее 3 – кисло-фосфатный режим (норма: \approx 3);

б) щелочное отношение: $Ш_{\phi\phi}/Ш_{o}$ (норма 0,5÷0,7),

где

$$\coprod_{\phi\phi} = ([OH^{-}]_{co} + [CO_{3}^{2-}]_{co}) \cdot 103 \text{ мг-экв/дм}^{3};$$
(3.18)

$$\coprod_{o} = \coprod_{\phi\phi} + \left(\left[\mathrm{HPO}_{4}^{2-} \right]_{co} + \left(1 + \frac{10^{-\mathrm{pH}_{co}}}{\mathrm{K}_{\mathrm{II},\mathrm{H}_{2}\mathrm{CO}_{3}}} \right) \cdot \left[\mathrm{CO}_{3}^{2-} \right]_{co} \right) \cdot 103, \, \mathrm{M}\Gamma - 3\mathrm{KB}/\mathrm{ZM}^{3}. \tag{3.19}$$

3. Расчет показателей качества котловой воды солевого отсека при полном объеме автоматических измерений χ , χ_H и pH в питательной и котловой воде солевого отсека. В этом случае система уравнений (3.3) – (3.7) является разрешимой при следующих начальных условиях:

- концентрации гидрокарбонатов и хлоридов в питательной воде ([HCO₃⁻]_{пв}, [Cl⁻]_{пв}) определяются из расчета ионных равновесий в питательной

воде по измерениям χ_{пв}, χ_{H,пв}, pH_{пв} при заданном значении параметра n (по уравнениям (3.11) – (3.18));

- предварительное определение параметра b, учитывающего добавление щелочи (NaOH) в рабочий раствор фосфата натрия, по уравнению (3.8) с использованием измерения pH_{co} и расчета [PO₄³⁻]_{co} по уравнению (3.12).

Тогда преобразование уравнений (3.3) – (3.7) методом подстановки позволяет получить прямой расчет концентраций ионных примесей котловой воды солевого отсека.

Положим для простоты выражения следующее:

пусть
$$a = \frac{\left| HCO_{3}^{-} \right|_{\text{пв}}}{2 \cdot \left[Cl^{-} \right]_{\text{пв}}}; d = \frac{10^{-pH_{co}}}{K_{\text{II,H}_{2}\text{CO}_{3}}}$$

 $A = b + 2 - \frac{\left(\lambda_{\text{H}^{+}} + \lambda_{\text{H}_{2}\text{PO}_{4}^{-}} \right)}{\left(\lambda_{\text{H}^{+}} + \lambda_{\text{CI}^{-}} \right)} \cdot \left(1 + \frac{a \cdot (3 + d)}{(1 + d)} \right);$
 $B = \frac{1000 \cdot \chi_{\text{H,co}}}{\left(\lambda_{\text{H}^{+}} + \lambda_{\text{CI}^{-}} \right)} \cdot \left(1 + \frac{a \cdot (3 + d)}{(1 + d)} \right);$
 $C = \lambda_{\text{OH}^{-}} \cdot \frac{a}{(1 + d)} + \lambda_{\text{CI}^{-}} + \left(2 \cdot \lambda_{\text{CO}_{3}^{2^{-}}} + \lambda_{\text{HCO}_{3}^{-}} \cdot d \right) \cdot \frac{a}{(1 + d)}.$

Тогда можно вычислить:

$$\left[PO_{4}^{3-}\right]_{co} = \frac{1000 \cdot \chi_{co} - \lambda_{Na^{+}} \cdot B - \frac{1000 \cdot \chi_{H,co} \cdot C}{\left(\lambda_{H^{+}} + \lambda_{CI^{-}}\right)}}{\lambda_{Na^{+}} \cdot A + \lambda_{OH^{-}} \cdot B + 2 \cdot \lambda_{HPO_{4}^{2-}} - C \cdot \frac{\left(\lambda_{H^{+}} + \lambda_{H_{2}PO_{4}^{-}}\right)}{\left(\lambda_{H^{+}} + \lambda_{CI^{-}}\right)}, \text{ мкмоль/дм}^{3} (3.20)$$

(при χ_{co} , $\chi_{H,co}$ в мкСм/см);

$$\left[\mathrm{Na}^{+}\right]_{\mathrm{co}} = \mathrm{A} \cdot \left[\mathrm{PO}_{4}^{3-}\right]_{\mathrm{co}} + \mathrm{B}_{,\mathrm{MKMOJb}/\mathrm{ZM}^{3}}; \qquad (3.21)$$

$$\left[\mathrm{Cl}^{-}\right]_{\mathrm{co}} = \frac{1000 \cdot \chi_{\mathrm{H,co}}}{\left(\lambda_{\mathrm{H}^{+}} + \lambda_{\mathrm{Cl}^{-}}\right)} - \frac{\left(\lambda_{\mathrm{H}^{+}} + \lambda_{\mathrm{H}_{2}\mathrm{PO}_{4}^{-}}\right)}{\left(\lambda_{\mathrm{H}^{+}} + \lambda_{\mathrm{Cl}^{-}}\right)} \cdot \left[\mathrm{PO}_{4}^{3-}\right]_{\mathrm{co}}$$
(3.22)

Концентрация $[OH^{-}]_{co}$ определяется по уравнению (3.4) при условии $[PO_{4}^{3}]_{co} = [HPO_{4}^{2}]_{co}$ и определении $[CO_{3}^{2}]_{co}$ из уравнения (3.7). Далее определяются \coprod_{bbb} и \coprod_{o} .

Выводы:

1. Из трех возможных решений уравнений (3.3)÷(3.7) наиболее вероятны для условий промышленной эксплуатации действующих котлов СВД расчетные методики, рассмотренные в пп. 1 и 2. Рассчитываемые параметры при использовании данных методик могут быть определены с ошибкой не более 10 %.

2. При измерениях только удельной электропроводности Нкатионированной охлажденной пробы котловой и питательной воды используется методика, рассмотренная в п. 1. При дополнительных измерениях удельной электропроводности прямых (χ) и Н-катионированных ($\chi_{\rm H}$), включая измерения pH, охлажденных проб котловой и питательной воды – методика п. 2, с определением аммиака в питательной воде и уточнением коэффициента (b) по уравнению (3.5).

3. Расчет показателей качества котловой воды солевого отсека методом подстановки (уравнение 3.20-3.22) ожидаемых результатов по повышению точности расчетных определений не дал.

3.3.2. Расчет ионных равновесий в котловой воде чистого отсека

В чистом отсеке ионные равновесия усложнены присутствием аммиака и неполным термолизом гидрокарбонатов, поэтому система уравнений ионных равновесий имеет более сложный вид по сравнению с уравнениями (3.3)÷(3.7) для солевого отсека. Однако после пропуска охлажденной пробы через Н-катионитный фильтр (Н-колонку) в фильтрате остаются те же компоненты, что и в Н-катионированной пробе воды солевого отсека (уравнение (3.6)), то есть можно записать следующее уравнение:

$$1000 \cdot \chi_{\rm H,40} = \left(\lambda_{\rm H^{+}} + \lambda_{\rm Cl^{-}}\right) \cdot \left[{\rm Cl^{-}}\right]_{\rm 40} + \left(\lambda_{\rm H^{+}} + \lambda_{\rm H_2PO_4^{-}}\right) \cdot \left[{\rm HPO_4^{2-}}\right]_{\rm 40}.$$
(3.23)

Поскольку фосфаты и хлориды имеют низкий коэффициент распределения (менее 10^{-3} при давлении 13,8 МПа) и практически не выносятся в пар из кипящей котловой воды, то можно считать, что их концентрация с переходом от чистого отсека к солевому изменяется лишь за счет упаривания, степень которого достаточно точно выражается измеренными значениями удельной электропроводности Н-катионированных проб котловой воды чистого и солевого отсеков (К_{кк} = $\chi_{H,co}/\chi_{H,uo}$).

Учитывая, что эквивалентные электропроводности λ_{H+} , λ_{Cl-} , λ_{H2PO4-} с переходом от воды чистого отсека к воде солевого отсека изменяются (уменьшаются) в пределах 3 %, а в расчетах уравнений (3.3)÷(3.7) приняты предельные подвижности ионов, можно считать справедливыми следующие выражения:

$$K_{\kappa\kappa} = \chi_{H,co} / \chi_{H,uo};$$

$$[Cl^{-}]_{u_0} = [Cl^{-}]_{co} / K_{\kappa\kappa}; [H_2PO_4^{--}]_{u_0} = [H_2PO_4^{--}]_{co} / K_{\kappa\kappa}.$$
(3.24)

При молярном выражении концентрации $[H_2PO_4^-]$, моль/дм³, получим концентрацию фосфатов в воде чистого отсека в виде

$$[PO_4^{3-}]_{_{H_0}} = 95 \cdot [H_2 PO_4^{-}] \cdot 1000 \text{ M}\Gamma/\text{J}\text{M}^3. \tag{3.25}$$

Принимая концентрацию гидрокарбонатов в питательной воде барабанного котла с давлением 13,8 МПа в первом приближении равной концентрации хлоридов, можно для котловой воды чистого отсека записать выражение

$$[Na^+]_{_{_{H_0}}} = 23 \cdot (2 \cdot [C1^-]_{_{_{H_0}}} + 3 \cdot [H_2PO_4^-]_{_{_{H_0}}}) \cdot 1000 \text{ мг/дм}^3.$$
 (3.26)

Таким образом, подводя итог изложенному, можно заключить, что полученное частное решение MM имеет следующие характеристики:

•простота расчета, возможность определения нормируемых параметров без использования сложной вычислительной техники (малое количество итерации при уточнении вводимых параметров); нормируемые показатели качества водного теплоносителя (аммиак, фосфаты) определяются с погрешностью менее 10 %;

•возможно использование минимального количества штатных измерений электропроводности и pH в качестве измерительной системы;

•увеличение количества рассчитываемых показателей качества теплоносителя возможно при увеличении количества измеряемых параметров;

•возможна оперативная диагностика нарушений ведения воднохимического режима барабанных котлов СВД.

Данная методика может быть положена в основу принципиально нового автоматизированного способа дозирования корректирующих реагентов в контур ТЭС для поддержания ВХР и является практической реализацией разработанной ранее математической модели ионных равновесий [159].

3.4. Апробация расчетной методики ионных равновесий водных растворов в лабораторных условиях

Задачей данного раздела является проверка (отработка) расчетной методики на растворах электролитов, моделирующих отдельные компоненты и их смеси характерные для питательной и котловой воды барабанных котлов СВД. При этом возможен как расчет удельной электропроводности по известному ионному составу минеральных примесей, так и расчет концентраций отдельного компонента по измеренной величине электропроводности. Во всех случаях измеряемыми являлись величины удельной электропроводности прямой (χ), Н-катионированной ($\chi_{\rm H}$) и рН пробы водного раствора. Известными были и концентрации электролита в растворе. Расчеты выполнены на базе теоретических положений и алгоритмов изложенных в 1-ой – 3-ей главах данной работы. Глубоко обессоленная вода и водные растворы получены с использованием лабораторных стендов, описанных во 2-ой главе.

Поскольку глубоко обессоленная вода в условиях лабораторного стенда представляет собой предельно разбавленный раствор NaHCO₃, NaCl и H₂CO₃,

то при добавлении в такую воду микро количеств слабых электролитов (Na_3PO_4 и NH_4OH), образуется сложная смесь электролитов, что необходимо учитывать при значениях электропроводности раствора менее 5 мкСм/см.

3.4.1. Раствор аммиака

Расчет состава примесей обессоленной воды выполняется по изложенному выше алгоритму.

Рассчитываются концентрации хлорид ионов, гидрокарбонатов, угольной кислоты, натрия, водорода, гидроксид-ионов, pH, имея ввиду реакцию $NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4OH$.

Далее производится расчет ионных равновесий в растворах аммиака с учетом примесей исходной воды, моль/дм³ :

$$C_{\rm OH^{-}}^{\rm p+} = C_{\rm OH^{-}}^{\rm H_2O} + C_{\rm OH^{-}}^{\rm p} - C_{\rm H_2CO_3}^{\rm H_2O} - C_{\rm CO_3^{2^-}}^{\rm p+} - (C_{\rm H^+}^{\rm H_2O} - C_{\rm H^+}^{\rm p}), (3.27)$$

где $C_{OH^-}^{H_2O}$, $C_{H_2CO_3}^{H_2O}$, $C_{H^+}^{H_2O}$ - концентрация ионов H⁺, OH⁻, молекул H₂CO₃ в обессоленной воде; $C_{OH^-}^p$, $C_{H^+}^p$ - концентрации ионов OH⁻ и H⁺ в растворе аммиака (без учета примесей воды).

$$C_{CO_{3}^{2^{-}}}^{p+} = \frac{K_{II}^{H_{2}CO_{3}} \cdot (C_{HCO_{3}^{-}}^{H_{2}O} + C_{H_{2}CO_{3}}^{H_{2}O})}{C_{H^{+}}^{p} + K_{II}^{H_{2}CO_{3}}},$$

По полученному значению концентрации гидроксильных ионов производится пересчет диссоциации аммиака.

При изменении концентрации ионов ОН⁻ реакция диссоциации аммиака смещается в ту или иную сторону.

$$NH_4OH \Leftrightarrow NH_4^{C_{NH_4OH}^{p} + x} NH_4^{+} + OH^{-}$$

Пусть сдвиг идет слева-направо (в противоположном случае x<0).

Так, если $C_{OH^-}^{H_2O} - (C_{H_2CO_3}^{H_2O} + C_{CO_3^{2^-}}^{H_2O} + C_{H^+}^{H_2O} - C_{H^+}^p) < 0$, то x>0, иначе x<0.

Тогда:
$$K_{NH_4OH} = \frac{(C_{OH^-}^{p^+} + x) \cdot (C_{NH_4^+}^{p} + x)}{(C_{NH_4OH}^{p} - x)}$$

откуда

$$x = \frac{-(C_{NH_{4}^{+}}^{p} + C_{OH^{-}}^{p+} + K_{NH_{4}OH}) + \sqrt{(C_{NH_{4}^{+}}^{p} + C_{OH^{-}}^{p+} + K_{NH_{4}OH})^{2} - 4(C_{OH^{-}}^{p+} \cdot C_{NH_{4}^{+}}^{p} - K_{NH_{4}OH} \cdot C_{NH_{4}OH})}{2}$$

Окончательно получаются следующие выражения равновесных концентраций, моль/дм³:

$$\begin{split} C_{OH^{-}}^{p} &= C_{OH^{-}}^{p+} + x ; \\ C_{NH_{4}^{+}} &= C_{NH_{4}^{+}}^{p} + x ; \\ C_{NH_{4}^{+}} &= C_{NH_{4}^{+}}^{p} + x ; \\ C_{NH_{4}OH} &= C_{NH_{4}OH}^{p} - x ; \\ C_{H^{+}} &= \frac{K_{w}}{C_{OH^{-}}} ; \\ C_{H^{+}} &= \frac{K_{w}}{C_{OH^{-}}} ; \\ C_{CO_{3}^{2-}} &= \frac{K_{H^{2}O}^{H_{2}O} + C_{H^{2}O}^{H_{2}O} - C_{CO_{3}^{2-}}}{C_{H^{+}}^{p}} . \end{split}$$

Электропроводности исходной пробы, мкСм/см

$$\chi = (\lambda_{Na^{+}} \cdot C_{Na^{+}} + \lambda_{H^{+}} \cdot C_{H^{+}} + \lambda_{NH_{4}^{+}} \cdot C_{NH_{4}^{+}} + \lambda_{OH^{-}} \cdot C_{OH^{-}} + \lambda_{CI^{-}} \cdot C_{CI^{-}} + \lambda_{HCO_{3}^{-}} \cdot C_{HCO_{3}^{-}} + \lambda_{CO_{3}^{2-}} \cdot 2C_{CO_{3}^{2-}}) \cdot 10^{3}$$
(3.28)

При Н-катионировании раствора NH_4OH почти все катионы NH_4^+ замещаются на катионы H^+ , а, кроме того, большая часть катионов Na^+ из минеральных примесей воды также замещается на катионы водорода. Однако, достичь 100 % глубины ионного обмена не удается, вследствие малого времени контакта воды с катионитом, небольшого концентрационного напора и присутствия недиссоциированной формы NH_4OH , для диссоциации которой требуется время и перемешивание.

Концентрацию недиссоциированной части NH₄OH, прошедшей в фильтрат Н-колонки, можно определить на основании опытных данных в виде:

$$C_{\rm NH_4OH,H} = m \cdot C_{\rm NH_3}^{\rm ucx} , \qquad (3.29)$$

где m – доля недиссоциированной формы аммиака, прошедшей H-колонку, $C_{\rm NH_3}^{\rm ucx}$ – исходная (общая) концентрация аммиака в растворе, мкг/дм³.

При этом диссоциация NH_4OH завершится лишь в фильтрате H-колонки и пройдет реакция нейтрализации ионов H^+ , поступивших за счет ионного обмена с катионами Na^+ из воды и за счет частичной диссоциации углекислоты. Преимущественный состав примесей такой воды можно представить в виде NH_4HCO_3 и NH_4CI .

$NH_4OH \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$

Далее $OH^-+H^+ \rightarrow H_2O$, далее $H_2CO_3 \rightarrow H^+ + HCO_3^-$. Поэтому считается, что в Н-катионированной пробе все ионы сохранят свои концентрации от исходной (обессоленной) воды, но добавляется NH_4^+ и HCO_3^- от проскока $C_{NH_4OH,H}$ и ее нейтрализации углекислотой.

Уравнение электропроводности будет иметь вид:

$$1000 \cdot \chi_{\rm H} = 1000 \cdot \chi_{\rm H,H_2O} + (\lambda_{\rm NH_4^+} + \lambda_{\rm HCO_3^-}) \cdot {\rm m} \cdot {\rm C}_{\rm NH_4OH}^{\rm p} \,. \tag{3.30}$$

Результаты измерений (средние значения) и расчетов электропроводности приведены в таблицах 3.7, 3.8.

Таблица 3.7. Результаты измерений электропроводности и рН при дозировании в проб	y
раствора аммиака с учетом качества исходной воды	

C _{NH3} ,	Качество исх	одной - обессо.	ленной воды	Измеренные величины в растворе			
мкг/дм ³	χ,	Ҳн,	pН	χ,	Хн,	pН	
	мкСм/см	мкСм/см		мкСм/см	мкСм/см		
40	0,27	0,152	7,98	0,6	0,22	8,45	
80	0,24	0,143	8,81	1,08	0,30	8,75	
400	0,22	0,128	9,12	3,70	0,48	9,38	

В табл. 3.7 и 3.8 дозировка аммиака в обессоленную воду концентрацией 40 мкг/дм³ отвечает уровню дозирования аммиака на прямоточных котлах при кислородно-аммиачном BXP; дозировка в 400 мкг/дм³ отвечает среднему уровню дозирования аммиака в питательную воду барабанных котлов СВД.

EN .	змеренные	величины	Расчетные величины						
C _{NH3} ,	χ,	χ _Η ,	pН	χ,	χн,	pН	C _{NH3} ,	C _{Na+} ,	C _{Cl-} ,
мкг/дм ³	мкСм/см	мкСм/см		мкСм/см	мкСм/см		мкг/дм3	мкг/дм3	мкг/дм ³
40	0,60	0,22	8,45	0,57	0,22	8,32	41,7	8,7	12,1
80	1,08	0,30	8,75	1,05	0,30	8,59	81,8	12,2	16,6
400	3,70	0,48	9,38	3,63	0,48	9,13	396,5	20,5	26,5

Таблица 3.8. Результаты измерений и расчета электропроводности, pH и концентрации ионов при дозировании в пробу раствора аммиака

Анализ результатов измерений и расчетов показывает:

- данные по удельной электропроводности Н-катионированной пробы отмечены высокой сходимостью расчетных и измеренные величин;

- расчетные значения электропроводности прямой пробы меньше (до 5 %)
 измеренных аналогов, отклонения уменьшаются с увеличением концентрации
 аммиака;

расчетные значения концентрации аммиака отличаются от измеренных (до 5 %) при малых дозировках и при повышенных дозировках аммиака менее 1 %;

- расчетные значения концентрации ионов натрия и хлорид ионов имеют тенденцию к увеличению с ростом концентрации аммиака в обессоленной воде.

Расхождения можно считать допустимыми для оперативного химконтроля, однако, повышению точности расчетных определений может способствовать учет минерализации обессоленной воды, использованной в качестве растворителя, контроль чистоты дозируемых растворов аммиака и учет проскока аммиака в фильтрат Н-колонки по уравнению (3.30). Учет этого факта в расчетной модели может осуществляться введением эмпирического коэффициента т (3.31):

$$m=1,125 \cdot (C_{NH_2})^{-1,293}$$
 (3.31)

где m – доля недиссоциированной формы аммиака, прошедшей H-колонку.

На основании проведенных опытов показано, что величина m зависит от концентрации аммиака в исходном растворе (рис. 3.5) и определяется с достоверностью 95 % формулой (3.31)



Рис. 3.5. Зависимость доли недиссоциированной формы аммиака, прошедшей Н-колонку от концентрации аммиака в исходной пробе

3.4.2. Раствор Na₃PO₄

При растворении соли Na₃PO₄ в воде протекают следующие реакции:

- •диссоциация тринатрийфосфата: $Na_3PO_4 \rightarrow 3Na^+ + PO_4^{3-}$;
- •гидролиз фосфат-ионов: $PO_4^{3-} + H_2O \leftrightarrow HPO_4^{2-} + OH^-$;

•диссоциация углекислоты, присутствующей в воде:

$$H_{2}CO_{3} \leftrightarrow H^{+} + HCO^{3-},$$
$$HCO_{3}^{-} \leftrightarrow H^{+} + CO_{3}^{2-}.$$

В реальных условиях диссоциация H_2CO_3 пройдет практически полностью, диссоциация HCO_3^- – частично, в соответствии с pH раствора, за счет взаимодействия : $H^+ + OH^- \leftrightarrow H_2O$.

Алгоритм расчета электропроводности раствора в этом случае следующий.

1. Рассчитываются ионные равновесия и электропроводность в растворе фосфата натрия без учета примесей воды (гидролиз 100%).

2. Рассчитываются концентрации ионов в исходной воде по измерениям χ, χ_H.

3. Рассчитываются равновесные формы фосфатов в реальной воде, моль/дм³:

$$C_{OH^{-}}^{p_{+}} = C_{OH^{-}}^{H_{2}O} + C_{OH^{-}}^{p} - C_{H_{2}CO_{3}}^{H_{2}O} - C_{CO_{3}^{2^{-}}}^{p_{+}} - (C_{H^{+}}^{H_{2}O} - C_{H^{+}}^{p}), \qquad (3.32)$$

где $C_{OH^-}^{H_2O}, C_{H_2CO_3}^{H_2O}, C_{H^+}^{H_2O}$ - концентрация ионов H⁺, OH⁻, молекул H₂CO₃ в обессоленной воде; $C_{OH^-}^p, C_{H^+}^p$ - концентрации ионов OH⁻ и H⁺ в растворе натрия в «чистой» воде.

$$C_{CO_{3}^{2^{-}}}^{p^{+}} = \frac{K_{2}^{H_{2}CO_{3}} \cdot (C_{HCO_{3}^{-}}^{H_{2}O} + C_{H_{2}CO_{3}}^{H_{2}O})}{C_{H^{+}}^{p} + K_{2}^{H_{2}CO_{3}}}$$

Равновесные концентрации других ионов, моль/дм³:

$$\begin{split} C^{p+}_{HPO_4^{2-}} &= C^p_{HPO_4^{2-}} = C^{\mu cx}_{PO_4^{3-}}; \qquad C_{Na^+} = C^{H_2O}_{Na^+} + C^p_{Na^+}; \qquad C_{Cl^-} = C^{H_2O}_{Cl^-} \\ C_{HCO_3^-} &= C^{H_2O}_{HCO_3^-} + C^{H_2O}_{H_2CO_3} - C_{CO_3^{2-}}; \qquad C_{H^+} = \frac{K_w}{C_{OH^-}}. \end{split}$$

Электропроводности исходной пробы, мкСм/см

 $\chi = (\lambda_{Na^{+}} \cdot C_{Na^{+}} + \lambda_{HPO_{4}^{2^{-}}} \cdot 2 \cdot C_{HPO_{4}^{2^{-}}} + \lambda_{OH^{-}} \cdot C_{OH^{-}}^{p^{+}} + \lambda_{HCO_{3}^{-}} \cdot C_{HCO_{3}^{-}} + \lambda_{CO_{3}^{2^{-}}} \cdot 2 \cdot C_{CO_{3}^{2^{-}}}) \cdot 10^{3} . (3.33)$

При пропуске раствора тринатрийфосфата через Н-колонку идет практически полный ионный обмен ионов Na⁺ на ионы H⁺ (a_1 =0,95-0,99 – коэффициент, характеризующий глубину процесса в Н-колонке), тогда первая и вторая ступень гидролиза ионов PO₄³⁻ проходит полностью, т.е. на 100 %. Третья ступень гидролиза идет частично, в соответствии с pH раствора.

Т.к. третья ступень гидролиза эквивалентна первой ступени диссоциации H_3PO_4 , то справедлива запись уравнения реакции: $H_3PO_4 \leftrightarrow H^+ + H_2PO_4^-$,

где описанный процесс ионного обмена и ионного равновесия соответствует приближению к равновесию справа налево.

Равновесные концентрации ионов с учетом примесей воды равны, моль/дм³:

$$\begin{split} C^{p}_{H_{3}PO_{4}} = C^{\text{ucx}}_{PO_{4}^{3-}} - C^{p}_{H_{2}PO_{4}^{-}}; \ C^{p}_{H^{+}} = C^{\text{ucx}}_{H^{+}} + C^{p}_{Na^{+}} - 2C^{\text{ucx}}_{PO_{4}^{3-}} - C^{p}_{H_{3}PO_{4}} - C^{\text{ucx}}_{HCO_{3}^{-}}; \\ C^{\text{ucx}}_{Na^{+}} = 3C^{\text{ucx}}_{PO_{4}^{3-}} + C^{}_{Na^{+},H_{2}O}. \end{split}$$

Для упрощения считается, что все бикарбонат-ионы примесей воды перешли в углекислоту: $C^p_{H_2CO_3} = C^{ucx}_{H_2CO_3} + C^{ucx}_{HCO_3^-}$. - уравнение диссоциации фосфорной кислоты:

$$K_{1}^{H_{3}PO_{4}} = \frac{C_{H^{+}}^{p} \cdot C_{H_{2}PO_{4}}^{p}}{C_{H_{3}PO_{4}}^{p}}; \qquad (3.34)$$

- уравнения электронейтральности и электропроводности:

$$C_{H^{+}}^{p} = C_{H_{2}PO_{4}^{-}}^{p} + C_{CI^{-},H_{2}O}; \qquad (3.35)$$

$$1000\chi_{\rm H} = \lambda_{\rm H^+} \cdot C_{\rm H^+}^{\rm p} + \lambda_{\rm H_2PO_4^-} \cdot C_{\rm H_2PO_4^-}^{\rm p} + \lambda_{\rm Cl^-} \cdot C_{\rm Cl^-, \rm H_2O} \,. \tag{3.36}$$

Зная исходные концентрации ионов, находятся равновесные концентрации по уравнению (3.34) и далее рассчитывается χ_H по уравнению (3.36). Зная χ_H находятся равновесные концентрации, а затем исходные концентрации ионов по уравнениям (3.34)-(3.36).

Результаты измерений (средние значения) расчетов электропроводности растворов фосфатов приведены в табл. 3.9. и рис. 3.6.

Таблица 3.9. Результаты измерений и расчета электропроводности и рН при дозировании в пробу раствора тринатрийфосфата

	Измеренные	е величины	Расчетные величины			
Сф,	χ ^p ,	χ^{p}_{H} ,	pН	χ,	χн,	pН
мг/дм ³	мкСм/см	мкСм/см		мкСм/см	мкСм/см	
1,5	6,8	6,0	8,50	7,30	6,09	9,20
5,9	28,0	24,1	8,25	28,73	23,96	9,79
10,75	45,2	42,2	8,70	50,35	43,66	10,05



Рис. 3.6. Зависимость электропроводности прямой и Н-катионированной пробы от концентрации фосфатов в пробе: линии – измеренные значения, точки - расчетные

Сравнение расчетных данных с результатами измерений показывает, что упрощенная методика расчета дает хорошую сходимость для значений электропроводности H-катионированных проб (в пределах ошибки измерений) и завышает значение электропроводности исходной пробы и pH растворов Na₃PO₄. Расхождения по χ составляют около 15 %, увеличиваясь до 20 % при уменьшении концентрации фосфатов до 1 мг/дм³. Причиной этого являются: реальная степень гидролиза ионов PO₄³⁻ менее 100 %, образование в растворе ионных пар NaOH, наличие в исходном растворе тринатрийфосфата некоторого количества (2-3 %) динатрийфосфата – Na₂HPO₄. Все названные явления уменьшают расчетные значения χ и pH.

Еще одним фактором, игнорируемым в упрощенном варианте расчета электропроводности (уравнения (3.32) – (3.36)), является изменение (уменьшение) эквивалентных электропроводностей ионов с ростом концентраций электролитов.

В расчетах электропроводности прямой пробы растворов фосфатов, включая смешанные растворы, в этом случае следует ввести расчет удельной электропроводности λ₁ по уравнению Онзагера [160]:

$$\lambda_{i} = \lambda_{0,i} - (\alpha \lambda_{0,i} + \beta) \sqrt{\Gamma} = \lambda_{0,i} - (\alpha \lambda_{0,i} + \beta) \sqrt{(c_{i} \cdot z_{i}^{2})}, \qquad (3.37)$$

где в первом приближении

$$(\alpha \lambda_{0,i} + \beta) = \frac{1.97 \cdot 10^6}{(\text{DT})^{3/2}} \cdot (\frac{\text{q}}{1 + \sqrt{\text{q}}}) \cdot \left| z_+ \cdot z_- \right| \cdot \lambda_{0,i} + \frac{28.98}{\eta \cdot (\text{DT})^{1/2}}.$$
(3.38)

Для t=25 ⁰C : D=78,66; T=298 K; η=8,94·10⁻³.

$$\begin{split} z_{+} &= z_{Na^{+}} = 1 \; ; \; z_{-} = z_{HPO_{4}^{2^{-}}} = 2_{HJIH} \; z_{+} = z_{Na^{+}} = 1 \; ; \; z_{+} = z_{OH^{-}} = 1 \; . \\ q &= \frac{\left| z_{+} \cdot z_{-} \right|}{\left| z_{+} \right| + \left| z_{-} \right|} \cdot \frac{(\lambda_{0,+} + \lambda_{0,-})}{\left| z_{-} \right| \lambda_{0,+} + \left| z_{+} \right| \lambda_{0,-}} \; . \end{split}$$

Пример.

Раствор Na₃PO₄ при концентрации С^{исх}=10,75 мг/дм³.

После протекания гидролиза фосфатов в растворе:

$$3\mathrm{Na}^{+} + \mathrm{PO_4}^{3-} + \mathrm{H_2O} \rightarrow 3\mathrm{Na}^{+} + \mathrm{HPO_4}^{2-} + \mathrm{OH}^{-}$$

концентрации ионов равны: $C_{Na^+} = 3C_{HPO_4^{2^-}}^{ucx}$, $C_{HPO_4^{2^-}} = C_{PO_4^{3^-}}^{ucx}$, $C_{OH^-} = C_{PO_4^{3^-}}^{ucx}$. Условные электролиты: Na₂HPO₄ и NaOH.

Эквивалентные электропроводности ионов равны:

- для электролита Na₂HPO₄: q =
$$\frac{|1 \cdot 2|}{|1| + |2|} \cdot \frac{(50,1+57)}{|2| \cdot 50,1+|1| \cdot 57} = 0,45$$
;
 $\frac{q}{1+\sqrt{q}} = \frac{0,45}{1+\sqrt{0,45}} = 0,27$;
 $\lambda_i = (\frac{1,97 \cdot 10^6}{(78,66 \cdot 298)^{3/2}} \cdot 0,27 \cdot 2 \cdot \lambda_{0,i} + \frac{28,98}{8,94 \cdot 10^{-3} \cdot (78,66 \cdot 298)^{1/2}}) \cdot (\sqrt{c_i z_i^2}) =$
 $= (\frac{1,97 \cdot 10^6 \cdot 0,27 \cdot 2}{3,5880 \cdot 10^6} \lambda_{0,i} + \frac{28,98 \cdot z_i}{1,3687}) \cdot (\sqrt{c_i z_i^2}) = (0,2964 \cdot \lambda_{i,0} + 21,17 \cdot |z_i|) \cdot \sqrt{8C_{PO_4^{3-}}^{\muex}}$.
Тогда $\lambda_{Na^+} = 49,01$; $\lambda_{HPO_4^{2-}} = 55,22$, при $\lambda_{0,Na^+} = 50,1$; $\lambda_{0,HPO_4^{2-}} = 57,0$
- для электролита NaOH: $\lambda_{OH^-} = 198,3 - (0,229 \cdot 198,3+30) \cdot \sqrt{3C_{PO_4^{3-}}^{\muex}} = 196,91$

(против 198,3).

Тогда электропроводность раствора Na₃PO₄ может быть рассчитана по уравнению (3.33) и получена в пределах 50 мкСм/см, при измеренной величине электропроводности равной 45 мкСм/см. Отклонение в данном случае составит около 10 %.

Таким образом, расчеты ионных равновесий в растворах фосфатов представляют наиболее сложную задачу из рассмотренных. Упрощенная методика расчета электропроводности хорошо работает для Н-катионированных проб. Усложнение методики расчета возможно и оправдано в том случае, если обеспечит повышение точности расчета концентрации ионов по измеренной электропроводности, т.е. при решении обратной задачи, характерной для автоматизированного химконтроля: расчет концентрации фосфатов по измеренной электропроводности водного раствора. 3.4.3. Растворы смеси электролитов.

Оценка возможности использования измерений электропроводности прямой и Н-катионированной проб теплоносителя для автоматического химического контроля нормируемых ионных примесей может быть выполнена, прежде всего, на основе исследований модельных растворов смеси электролитов в лабораторных условиях. Наиболее сложной системой для измерений и последующих расчетов концентраций примесей в данном случае является котловая вода. Результаты опытов представлены в табл. 3.10 и на рис. 3.7.

Таблица 3.10. Результаты лабораторных испытаний модельных растворов электролитов (моделирование качества котловой воды барабанного котла высокого давления).

	Кон	центрации з	электролито	В	Измеренные величины						
No	NaCl,	NaOH,	Na ₂ CO ₃ ,	Na ₃ PO ₄ ,	χ^{25} ,	χ _H ²⁵ ,	nU	nЦ	Щ _о ,		
	мМоль/дм ³	мМоль/дм ³	мМоль/дм ³	мг/дм ³	мкСм/см	мкСм/см	pm	рп	мМоль/дм ³		
1	5,0	-	-	I	601,4	2010,0	6,20	3,29	-		
2	-	-	-	10,70	45,2	42,2	8,70	4,42	0,30		
3	1,0	-	-	5,20	140,7	428,6	7,64	3,86	0,20		
4	1,0	0,1	-	1,05	143,8	418,3	9,51	3,79	0,20		
5	5,0	-	-	5,00	616,2	2034,0	8,13	3,21	0,20		
6	5,0	0,4	-	5,00	715,6	2043,0	10,30	3,27	0,65		
7	10,0	0,8	-	30,00	1449,0	4142,0	10,67	2,90	1,45		
8	10,0	0,8	0,5	10,50	1448,0	4131,0	10,60	2,88	1,60		

Растворы №1, 2 – монорастворы основных солевых компонентов котловой воды, концентрация которых отвечает высокому уровню содержания в котловой воде барабанных энергетических котлов. Можно видеть, что для прямой пробы удельная электропроводность раствора Na₃PO₄ (проба №2) составляет 7÷8% от электропроводности раствора NaCl (проба №1), а для Н-катионированной пробы соответственно около 2%.

Как и табл. 3.10 рис. 3.7 показывает, что основной вклад в удельную электропроводность водных растворов вносит хлорид натрия как для прямой, так и для Н-катионированной пробы. Это дает основание предположить возможность использования измерения удельной электропроводности (χ и $\chi_{\rm H}$) для автоматического контроля солесодержания котловой воды при высоком содержании NaCl. Однако, возможность оперативного химического контроля концентраций других примесей, например, фосфатов, может быть оценена путем расчета χ и χ_н по известным концентрациям примесей и представляется возможной лишь при незначительных концентрациях NaCl в котловой воде. Такая ситуация имеет место для барабанных котлов CBД ($P_6 = 13,8$ МПа) при восполнении потерь пара обессоленной водой и, практически, нереальна для барабанных котлов ВД $(P_6 = 9.8 \text{ M}\Pi a)$ при восполнении потерь теплоносителя умягченной водой.



Рис. 3.7. Зависимость электропроводности прямой <u>х</u> и Н-катионированной пробы <u>х</u>_н от концентрации хлорида натрия в пробе (при различном содержании фосфатов по табл. 3.5) Значения измеренной удельной электропроводности Н-катионированной пробы; Значения измеренной удельной электропроводности прямой пробы

Для оценки возможности косвенного определения ионогенных примесей водного теплоносителя барабанных котлов с давлением 9,8 МПа были сформированы методики расчета по исходным концентрациям электролита модельных растворов и произведен оценочный расчет (Приложение 4).

Результаты расчета представлены в табл. 3.11 и на рис. 3.8 и 3.9.

141,8

693,8

смесь NaCl и

Na₃PO₄ (опыт 3) смесь NaCl, NaOH и Na₃PO₄

(опыт 6)

140,7

715,6

-				-						
контроля и косвенного определения										
Модельный раствор	Электропрон мой пробы,	водность пря- χ ²⁵ мкСм/см	Ошибка, %	Электропро Н-катионирон бы, үн ²⁵ м	Ошибка, %					
	Измеренная	Расчетная		Измеренная	Расчетная					
NaCl (опыт 1)	601,4 600,95		0,08	2010,0	2075,2	3,1				
Na ₃ PO ₄ (опыт 2)	45,2	46,1	2,0	42,2	41,75	1,07				

0,77

3,05

428,6

2043

443,2

2030,5

3,28

0,6

Таблица 3.11. Сравнение результатов исследования средствами автоматического хим-









Рис. 3.9. Сравнение результатов измерения и косвенного расчета удельной электропроводности Н-катионированнной пробы модельных растворов. А – данные полученные с помощью приборов автоматического химконтроля (анализ); Р – данные полученные при косвенном определении (расчет).

В первом опыте погрешность между измеренными значениями удельной электропроводности и расчетной составляет менее 0,1 %, что может быть обусловлено неточностью измерений, либо принятыми допущениями при расчете. При Н-катионировании обмен ионами Na⁺ на H⁺ идет на 95÷96%, т.е. 4÷5% соли не переходит в кислоту, что обуславливает причину разницы между измеренными и расчетными значениями удельной электропроводности Нкатионированной пробы модельного раствора.

Во втором опыте при концентрациях фосфат-иона равной 10 мг/л значительным оказывается присутствие в исходном растворе растворенной углекислоты, концентрация которой составляет около половины (или несколько больше) концентрации фосфат-иона. Это обстоятельство вызывает протекание реакции (слева-направо):

$OH^{-} + H_2CO_3 \leftrightarrow H_2O + HCO_3^{-}$,

что усложняет компонентный состав предельно разбавленного раствора.

В данном опыте не учитывалось образование HCO_3^- и CO_3^{2-} ионов, поскольку не известна концентрация H_2CO_3 в исходной воде, а принята концентрация OH^- – иона равной $0,75 \cdot C_{PO4}$. Этот факт обеспечил ошибку расчета для прямой пробы равную 2% (рис. 3.8), что может считаться приемлемым результатом.

В опыте №3 расчет выполнен с достаточной точностью и измеренное значение χ можно использовать для расчета концентраций ионов Na⁺ и Cl⁻. Однако, расчет концентрации PO₄³⁻ по измеренной величине χ может дать большую ошибку (10% и более), ввиду малого содержания фосфат-ионов в растворе по сравнению с содержанием NaCl.

Величина ошибки при Н-катионировании модельного раствора лежит в пределах максимальной ошибки измерения удельной электропроводности. При расчетах существенное значение имеет глубина ионного обмена на Н-колонке, которая в данном случае принята равной 90% от общей концентрации ионов Na⁺ в исходном растворе.

Таким образом, лабораторные исследования показали возможность расчетного определения удельной электропроводности по известным концентрациям ионных примесей с ошибкой не более 3,0-3,5% и концентраций ионных примесей, в основном, с ошибкой в пределах 10%, по измеренным значениям электропроводности моно-растворов и растворов смеси электролитов, характерных по составу и уровню содержания технологическим водам ТЭС. Установлено, что использование метода измерения электропроводности Н-катионированных проб повышает достоверность и расширяет возможности разработанного метода косвенного определения нормируемых характеристик водного режима энергетических котлов.

3.5. Разработка практического алгоритма косвенного определения минеральных примесей питательной и котловой воды барабанного котла СВД

Разработанная расчетная методика легла в основу практического алгоритма для реализации в системах контроля и управления ВХР барабанных котлов СВД ТЭС.

Блок-схема алгоритма расчета концентраций ионных примесей питательной и котловой воды приведена на рис. 3.10. Ниже приводится характеристика действий алгоритма по отдельным блокам.

1. Согласно рис. 3.10, исходными данными для расчета концентрации ионных примесей питательной и котловой воды являются удельная электропроводность прямой пробы питательной воды и котловой воды солевого отсека, удельная электропроводность Н-катионированной пробы питательной воды и котловой воды солевого и чистого отсека, pH питательной воды и котловой воды солевого отсека, а также температура пробы соответствующих потоков:

χ_{пв}, χ_{со}, χ_{H,пв}, χ_{H,co}, χ_{H,чo}, pH_{пв}, pH_{co}, t, где χ − измерена в мкСм/см.

Базу исходных данных дополняет константное обеспечение на основе справочных данных. К справочным данным относятся (при температуре t = 25 °C):

 а) термодинамические константы диссоциации углекислоты и фосфорной кислоты:

$$\begin{split} & K_{I,H_2CO_3} = 4,5 \cdot 10^{-7}; \\ & K_{II,H_2CO_3} = 4,7 \cdot 10^{-11} K_{I,H_3PO_4} = 7,6 \cdot 10^{-3}; \\ & K_{III,H_3PO_4} = 4,2 \cdot 10^{-13}; \\ & K_{NH_4OH} = 1,76 \cdot 10^{-5}; \end{split}$$

б) предельные подвижности отдельных ионов $\lambda_{0,i}$ (Ом⁻¹·см²·моль/экв):

$$\lambda_{0,\text{Na}^{+}} = 50,1; \lambda_{0,\text{CI}^{-}} = 76,4; \lambda_{0,\text{H}^{+}} = 349,8; \qquad \lambda_{0,\text{OH}^{-}} = 198,3; \qquad \lambda_{0,\text{HCO}_{3}^{-}} = 44,5; \\ \lambda_{0,\text{CO}_{3}^{2-}} = 69,3; \ \lambda_{0,\text{HPO}_{4}^{2-}} = 57,0; \ \lambda_{0,\text{H}_{2}\text{PO}_{4}^{-}} = 36,0; \ \lambda_{0,\text{NH}_{4}^{+}} = 73,6.$$



Рис. 3.10. Блок-схема алгоритма расчета концентрации ионных примесей в котловой воде солевого и чистого отсеков барабанных котлов СВД: χ , χ_H , t, pH – удельная электропроводность прямой пробы, удельная электропроводность Н-катионированной пробы, температура и pH пробы соответственно; ПВ, КВСО, КВЧО – пробы питательной воды, котловой воды солевого отека, котловой воды чистого отсека соответственно

2. Приведение результатов измерений к стандартной температуре 25 °С по уравнениям

$$\chi^{25} = \chi^t / (1 + 0.02 \cdot (t - 25)), \text{ MKCM/CM};$$

 $\chi^{25}_{\text{H}} = \chi^t_{\text{H}} / (1 + 0.015 \cdot (t - 25)), \text{ MKCM/CM};$
 $pH_{25} = pH_t + \alpha \cdot t \cdot (t - 25), \text{ MKCM/CM},$

где χ^t , χ^t_{H} , pH_t – измеренные значения исходных данных при температуре пробы, обычно15÷40 °C; α_t – температурный коэффициент, учитывающий влияние температуры воды на значение pH, α_t =0,03 при pH>8,5 и α_t =0,015 при pH<8,5.

3. Оценка достоверности результатов измерений состоит в проверке значений измеренных параметров на соответствие максимальному заданному интервалу (при t = 25 °C):

В случае нарушения заданного интервала формируется соответствующее сообщение.

Дополнительно необходима оценка достоверности измерения $\chi_{\rm H}$. На данном этапе проводиться контроль истощения катионита в Н-форме, загруженного в колонки, установленные на потоках питательной и котловой воды для измерения удельной электропроводности Н-катионированной пробы по уравнениям

$$(\chi_{\rm H})_{\rm i} - (\chi_{\rm H})_{\rm i-1} > 0;$$

 $\Delta \chi < 0.5 \cdot \Delta \chi_{\rm cp}.$

где і – номер любого отдельного опроса (измерения) приборных значений во времени (n > 1); $\Delta \chi = \chi_i - \chi_{H,i}$ – разность значений χ и χ_H i-го измерения; $\Delta \chi_{cp} = \chi_{cp} - \chi_{H,cp}$ – разность средних значений измерений χ и χ_H за установленный промежуток времени (5 суток), мкСм/см.

При срабатывании катионита следует заменить его на отрегенерированный или новый.

 После проверки на приемлемость измеренных данных производится расчет ионного состава питательной воды с учетом введения следующих коэффициентов:

n – отношение концентрации гидрокарбонатов и суммарной концентрации анионов сильных кислот, выраженной в пересчете на хлорид-ионы в Н-катионированной пробе питательной воды; диапазон изменения 0,1÷1,0, начальное значение принимается равным среднему в диапазоне, т.е.

$$n = \frac{\left[HCO_{3}^{-}\right]_{H,\Pi B}}{\left[Cl^{-}\right]_{H,\Pi B}} = 0,55;$$

а₃ – коэффициент, характеризующий соотношение концентрации ионов аммиака и натрия в питательной воде. При небольших присосах в конденсаторе и восполнении потерь теплоносителя обессоленной водой а₃=0,90÷0,95:

$$a_{3} = \frac{\left[\mathrm{NH}_{4}\mathrm{HCO}_{3}\right]_{\mathrm{\tiny IB}}}{\left[\mathrm{NH}_{4}\mathrm{HCO}_{3}\right]_{\mathrm{\tiny IB}} + \left[\mathrm{NaHCO}_{3}\right]_{\mathrm{\tiny IB}}} = 0.90.$$

Далее выполняется расчет концентрации аммиака, хлоридов и гидрокарбонатов в питательной воде по измеренным значениям χ_{nB} , $\chi_{H,nB}$, pH_{nB} .

Расчет концентрации аммиака:

$$\left[\mathrm{NH}_{3}\right]_{\mathrm{IIB}} = \left[\mathrm{NH}_{4}^{+}\right]_{\mathrm{IIB}} \cdot \left(1 + \frac{0,001}{\mathrm{H} + 1,88}\right) \cdot 17 \ _{\mathrm{MKF}/\mathrm{ZM}^{3}},$$

где $H = 10^{-pH_{IIB}+6}$ мкмоль/дм³;

$$\left[\mathrm{NH}_{4}^{+}\right] = \frac{0,01 \cdot (1-a_{3})}{\mathrm{H} \cdot (1+0,25 \cdot a_{3})} + \frac{a_{3}}{1+0,25 \cdot a_{3}} \cdot (10,57 \cdot \chi_{\mathrm{IIB}} - 3,168 \cdot \mathrm{H} - \frac{0,0163}{\mathrm{H}} - 1,337 \cdot \frac{1000 \cdot \chi_{\mathrm{H,IIB}}}{426,2})$$

Расчет концентрации хлоридов:

$$\left[Cl^{-} \right]_{\text{TB}} = \frac{1000 \cdot \chi_{\text{H,TB}}}{\left(426, 2 \cdot \left(l + n \right) - n \cdot 31, 9 \right)} \quad \text{MKMOJE/ZM}^{3}.$$

Расчет концентрации гидрокарбонатов:

$$\left[HCO_{3}^{-} \right]_{\Pi B} = \frac{\left(0,45+2,34 \cdot \chi_{H,\Pi B} \right) \cdot n \cdot \left[Cl^{-} \right]_{\Pi B}}{\left(0,45+10^{-pH_{\Pi B}+6} \right)} \text{ мкмоль/дм}^{3}.$$

Полученные значения концентраций ионных примесей питательной воды используются в расчете ионных равновесий котловой воды солевого отсека.

5. Переход к расчетам ионного состава и примесей котловой воды солевого отсека осуществляется с помощью коэффициента концентрирования анионов сильных кислот питательной воды в солевом отсеке с учетом щелочного коэффициента (b) и параметров уравнений ионных равновесий (согласно изложенному в разделе 3.3 вариант 2):

К_к – коэффициент концентрирования солей питательной воды до состояния солевого отсека (5< К_к <15), К_к=10 – среднее вероятное значение коэффициента концентрирования;

b – щелочной коэффициент, учитывающий добавление NaOH в рабочий раствор тринатрий фосфата (начальное значение принимается равным единице).

$$b = \frac{10^{(pH_{co}-0,1)-14}}{[HPO_4^{2-}]_{co}}, \text{ возможное значение b=1÷5;}$$
$$a = \frac{[HCO_3^{-}]_{_{IIB}}}{2 \cdot [C1^{-}]_{_{IIB}}} - \text{коэффициент соотношения гидрокарбонатов и хлоридов в}$$

питательной воде;

$$K_{a} = \frac{10^{-pH_{co}}}{K_{II,H_{2}CO_{3}}} -$$
коэффициент соотношения гидрокарбонатов и карбонатов

в котловой воде солевого отсека $K_a = \frac{a_{HCO_3^-,co}}{a_{CO_3^{2^-},co}}$.

Расчет концентраций хлоридов и фосфатов котловой воды солевого отсека: $[Cl^{-}]_{co} = K_{\kappa} \cdot [Cl^{-}]_{\Pi B}$, мкмоль/дм³; $[HPO_4^{2^{-}}]_{co} = 2,59 \cdot \chi_{H,co} - 17,1 \cdot \chi_{H,\Pi B}$, мкмоль/дм³. 6. Расчет концентраций натрия, карбонатов и гидратов в котловой воде солевого отсека с учетом измерения pH охлажденных проб:

$$\begin{bmatrix} CO_3^{2-} \end{bmatrix}_{co} = \frac{\left| CI^{-} \right|_{co} \cdot a}{(1+K_a)}, \text{ мкмоль/дм}^3;$$

$$\begin{bmatrix} OH^{-} \end{bmatrix}_{co} = 10^{(pH_{co}-0,1)-8} + K_a \cdot \left| CO_3^{2-} \right|_{co}, \text{ мкмоль/дм}^3;$$

$$\begin{bmatrix} Na^{+} \end{bmatrix}_{co} = \begin{bmatrix} OH^{-} \end{bmatrix}_{co} + 21,05 \cdot \begin{bmatrix} PO_4^{3-} \end{bmatrix}_{co} + \begin{bmatrix} CI^{-} \end{bmatrix}_{co} + (2+K_a) \cdot \begin{bmatrix} CO_3^{2-} \end{bmatrix}_{co}, \text{ мкмоль/дм}^3.$$

7. Уточнение расчета гидратов в котловой воде солевого отсека по измерению χ_{co}.

Расчетное значение удельной электропроводности прямой охлажденной до 25 °C пробы котловой воды солевого отсека

$$\chi^{\text{расч}}_{\text{со}} = \frac{(50,1 \cdot [\text{Na}^+]_{\text{со}} + 198,3 \cdot [\text{OH}^-]_{\text{со}} + 114 \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]_{\text{со}} + 76,4 \cdot [\text{CI}^-]_{\text{со}} + (138,6 + 44,5 \cdot \text{K}_a) \cdot [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{со}})}{1000}$$
, мкСм/см.
8. Если отклонение между расчетными и измеренными величинами удельной электропроводности прямой пробы котловой воды солевого отсека превышает 5 %, производится уточнение значения щелочного коэффициента (b) и пересчет концентраций гидратов и натрия:

$$\frac{\left(\chi_{co}^{\mu_{3M}} - \chi_{co}^{pac_{4}}\right)}{\chi_{co}^{\mu_{3M}}} > 0,05, \text{ то } b=b+0,25 \text{ и } \left[OH^{-}\right]_{co} = b \cdot \left[HPO_{4}^{2-}\right]_{co} + K_{a} \cdot \left[CO_{3}^{2-}\right]_{co};$$

$$\frac{\left(\chi_{co}^{pac_{4}} - \chi_{co}^{\mu_{3M}}\right)}{\chi_{co}^{\mu_{3M}}} > 0,05, \text{ то } b=b-0,25 \text{ и } \left[OH^{-}\right]_{co} = b \cdot \left[HPO_{4}^{2-}\right]_{co} + K_{a} \cdot \left[CO_{3}^{2-}\right]_{co}.$$
Иначе, если
$$\frac{\left(\chi_{co}^{\mu_{3M}} - \chi_{co}^{pac_{4}}\right)}{\chi_{co}^{\mu_{3M}}} \le 0,05, \text{ то } pac_{4}\text{ со } rate cчитается законченным и идет}$$

продолжение работы алгоритма с переходом действия на блок 9.

9. Далее идет расчет щелочного отношения и соотношения натрия к фосфатам в котловой воде солевого отсека.

Отношение натрий – фосфаты:

$$\frac{\text{натрий}}{\text{фосфаты}} = \frac{\left[\text{Na}^{+}\right]}{\left[\text{HPO}_{4}^{2^{-}}\right]} = \frac{\text{мкмоль/дм}^{3}}{\text{мкмоль/дм}^{3}}.$$

Щелочное соотношение:

$$\frac{\mathrm{III}_{\phi\phi}}{\mathrm{III}_{o}} = \frac{\left[\mathrm{OH}^{-}\right]_{co} + \left[\mathrm{CO}_{3}^{2-}\right]_{co}}{\left[\mathrm{OH}^{-}\right]_{co} + 10,525 \cdot \left[\mathrm{PO}_{4}^{3-}\right]_{co} + \left(2 + \mathrm{K}_{a}\right) \cdot \left[\mathrm{CO}_{3}^{2-}\right]_{co}}; \frac{\mathrm{MKMOJ}_{b}/\mathrm{ZM}^{3}}{\mathrm{MKMOJ}_{b}/\mathrm{ZM}^{3}}$$

10. Расчет концентраций ионных примесей в котловой воде чистого отсека. Полученные данные об ионном составе котловой воды солевого отсека используются в расчете концентраций ионных примесей в котловой воде чистого отсека с использованием коэффициента концентрирования растворимых примесей, согласно разделу 3.3.2.

Далее рассчитываются концентрации хлоридов, фосфатов и натрия:

$$\begin{bmatrix} Cl^{-} \end{bmatrix}_{40} = \frac{\left| Cl^{-} \right|_{c0}}{K_{KK}}, \text{ мкмоль/дм}^{3};$$
$$\begin{bmatrix} PO_{4}^{3-} \end{bmatrix}_{40} = \frac{\left[PO_{4}^{3-} \right]_{c0}}{K_{KK}}, \text{ где } [PO_{4}^{3-}]_{c0} = [HPO_{4}^{2-}]_{c0}, \text{ мкмоль/дм}^{3};$$
$$\begin{bmatrix} Na^{+} \end{bmatrix}_{40} = \frac{\left[Na^{+} \right]_{c0}}{K_{KK}}, \text{ мкмоль/дм}^{3}.$$

11. По окончании расчета осуществляется вывод результатов измерений и расчётов на автоматизированное рабочее место и, если требуется, во внешнюю информационную сеть.

Примечания:

1. Если χ_{пв} не измеряется, то расчет концентрации NH₃,_{пв} проводиться не будет, что в дальнейшем на расчет ионных примесей теплоносителя не повлияет. Значение NH_{3,пв} не воспроизводится.

2. Если χ_{co} не измеряется, то расчета удельной электропроводности котловой воды солевого отсека по уравнению (3.5) проводиться не будет, вследствие чего не производится уточнение параметра b (щелочного коэффициента) и расчет концентрации гидратов. В этом случае работа алгоритма переводится с п. 5 на п. 10. При этом возможно кратковременное использование измерения χ_{co} и уточнение параметра b в период наладки СХТМ. 3. Если измерены только $\chi_{H, пв}$ и $\chi_{H, co}$, то возможен расчет следующих концентраций: [Cl⁻]_{пв}, [Cl⁻]_{сo}, [PO₄³⁻]_{сo}.

Таким образом, принятый алгоритм обработки результатов измерений позволяет отсечь случайные ошибки измерений отдельных параметров, связанные с нарушением условий подготовки пробы или достоверности измерительного канала, диагностировать рабочее состояние Н-катионитной колонки и получить расчётное значение концентраций хлоридов, аммиака, бикарбонатов в питательной воде, натрия, хлоридов, фосфатов, гидратов, карбонатов, отношения натрия к фосфатам и щелочного отношения в котловой воде солевого отсека, а также концентрации натрия, хлоридов и фосфатов в котловой воде чистого отсека.

Пример расчета по данному алгоритму приведен в приложении 5.

Адаптация сложной (обобщенной) математической модели ионных равновесий к условиям работы барабанных энергетических котлов с $P_6 = 13,8$ МПа позволяет получить достаточно простой и надежный алгоритм расчета нормируемых и диагностических показателей качества питательной и котловой воды по измерениям χ , χ_H и рН. При этом возможно использование как полного набора из 3-х измеряемых величин в пробах питательной и котловой воды, так и частичного «недокомплекта», вплоть до измерений только $\chi_{H,nb}$, $\chi_{H,co}$, $\chi_{H,vo}$ без потери точности расчетного определения, но с уменьшением количества определяемых параметров.

Такая организация АХК предложена впервые и имеет большие перспективы. При этом возникает ряд технических вопросов, наиболее важным из которых является возможность использования Н-катионитовой колонки для получения (в режиме online) значений удельной электропроводности Н-катионированной пробы котловой воды солевого отсека. Решение этой задачи может производится в автоматическом режиме без привлечения дополнительных ресурсов (см. главу VI).

3.6. Промышленные испытания СХТМ ВХР барабанного котла СВД (*P_o*=13,8 МПа)

Промышленные исследования по программе 72-х часовых испытаний (Приложение 6) проводились с участием автора на Ивановской ТЭЦ-3 и ТЭЦ-26 «Мосэнерго». Кратковременные (разовые) измерения проводились на ТЭЦ-23 и ТЭЦ-9 «Мосэнерго», Пермской ГРЭС, Гусиноозерской ГРЭС и др.

По результатам исследований были проверены варианты объема автоматического химконтроля за качеством теплоносителя энергетического котла для получения оперативной информации в рамках системы химикотехнологического мониторинга состояния ВХР барабанного котла СВД ($P_6 = 13,8$ МПа).

Для создания опытной системы мониторинга состояния ВХР котла № 3 Ивановской ТЭЦ-3 было рекомендовано следующее.

1. Установить приборы АХК на основных точках:

- питательная вода – удельная электропроводность исходной и Н-катионированной пробы (χ и χ_H), pH, концентрация натрия [Na⁺];

 перегретый пар – удельная электропроводность Н-катионированной пробы (ҳ_H), pH, концентрация натрия [Na⁺];

- насыщенный пар – удельная электропроводность Н-катионированной пробы ($\chi_{\rm H}$), pH;

- котловая вода (солевой отсек) – удельная электропроводность исходной (χ) и Н-катионированной пробы (χ_H), pH;

котловая вода (чистый отсек) – удельная электропроводность
 Н-катионированной пробы (_{χ_H}), pH.

Такой объем автоматического химического контроля соответствует современным требованиям. На рис. 3.11, 3.12 представлены фотографии собранного приборного комплекта.



Рис. 3.11. Лаборатория АХК Ивановской ТЭЦ-3: кондуктометры (справа) и колонки, загруженные катионитов в Н-форме (слева)



Рис. 3.12. Лаборатория АХК Ивановской ТЭЦ-3: Na-меры, установленные на потоки перегретого пара и питательной воды

Приборы на время опытно-промышленных испытаний были предоставлены ООО «ВЗОР» (г. Нижний-Новгород), смонтированы работниками ИвТЭЦ-3.

2. Включить в систему сбора информации показания лабораторного (ручного) оперативного химконтроля:

- питательная вода – NH₃, Ж_о, концентрация натрия [Na⁺];

- перегретый пар – концентрация натрия [Na⁺];

- котловая вода (солевой отсек) – [PO₄³⁻], [SiO₂];

- котловая вода (чистый отсек) – [PO₄³⁻], [SiO₂].

3. Дополнить систему за счет сбора косвенных расчетных показателей качества среды:

- питательная вода: NH_3 , Na^+ , Cl^- ;

- перегретый пар: NH₃, Na⁺, Cl⁻;

- котловая вода (солевой отсек): солесодержание, концентрация фосфатов [PO₄³⁻];

- котловая вода (чистый отсек): солесодержание, концентрация фосфатов [PO₄³⁻].

Измерительная система является универсальной, достаточно проста в обслуживании и не требует сверхштатного комплекта кроме одного двухканального кондуктометра (удельная электропроводность (χ) прямой пробы питательной и котловой воды, остальные измерения нормируются в ПТЭ). Показания ручного оперативного контроля также являются обязательными для выполнения лаборантами.

Показания приборов и показания ручного химконтроля поступают или заносятся в систему сбора данных, обрабатываются по алгоритму (см. выше) и выводятся на экран автоматизированного рабочего места.

Промышленные испытания разработанной системы химикотехнологического мониторинга водного режима проводились на Ивановской ТЭЦ-3 на барабанном котле ТП-87 (ст. №3). Результаты автоматической регистрации измеренных значений электропроводности и рН питательной, котловой воды и пара в начальном периоде испытаний с 13.10.10 по 15.10.10 приведены в приложении 8.

Промышленные испытания проводились в течение отопительного сезона 2010/2011 годов. На рис. 3.13÷3.15 представлены результаты автоматического химконтроля качества теплоносителя: питательная вода, котловая вода чистого

и солевого отсека, перегретый пар в период с 25.02.11 по 01.03.11 на барабанном котле ТП-87 (ст. №3) Ивановской ТЭЦ-3. Временной интервал взят произвольно, так как испытания проводились в течении всего отопительного сезона 2011 года.



Рис. 3.13. Автоматическая регистрация значений pH водного теплоносителя котла №3 Ивановской ТЭЦ-3. 1 – Питательная воды; 2 – Перегретый пар; 3 – КВЧО; 4 – КВСО



Рис. 3.14. Автоматическая регистрация значений удельной электропроводности Н-катионированной пробы водного теплоносителя котла №3 Ивановской ТЭЦ-3: 1 – Питательная воды; 2 – Перегретый пар



Рис. 3.15. Автоматическая регистрация удельной электропроводности охлажденной Н-катионированной пробы водного теплоносителя котла №3 Ивановской ТЭЦ-3: 1 – Котловая вода (солевой отсек); 2 – Котловая вода (чистый отсек)

Анализ данных автоматического химконтроля: измерений и расчетов показывает следующее: удельная электропроводность прямой охлажденной (25 °C) пробы питательной воды находилась в пределах 3,5÷5,0 мкСм/см (табл. 3.7), перегретого пара – 3,5÷5,2 мкСм/см, т.е. χ_{nn} незначительно превышает χ_{nb} . Такое сходство объясняется тем, что значения χ_{nb} и χ_{nn} определяются в основном диссоциированным гидроксилом аммония:

$$NH_3 + H_2O \Leftrightarrow NH_4OH \Leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$$
,

который полностью переходит из котловой воды в пар.

При этом концентрация аммиака (расчетная) в паре на 50÷100 мкг/кг больше, чем в питательной воде (табл. 3.12). Последнее объясняется, в значительной мере, уменьшением расхода пара по отношению к расходу питательной воды на величину продувки (~10%), а так же увеличением удельной электропроводности прямой пробы пара по сравнению с питательной водой.

Увеличение удельной электропроводности Н-катионированных проб пара по сравнению с пробами питательной воды на значительную величину 0,03÷0,10 мкСм/см при измеренных значениях 0,25÷0,35 мкСм/см при одновременном уменьшении pH проб перегретого пара может свидетельствовать о присутствии в питательной воде потенциально-кислых органических веществ, разлагающихся при высоких температурах котловой воды с образованием летучих органических веществ кислого характера.

Удельная электропроводность охлажденных проб (t=25 °C) котловой воды солевого отсека не превышает значений 100 мкСм/см, а H-катионированных проб – 50 мкСм/см и определяется, главным образом, динатрий фосфатом – Na₂HPO₄ и гидроксилом мононатрий – NaOH в прямой пробе, и фосфатом (NaH₂PO₄) и хлоридом натрия малой концентрации (NaCl) – в H-катионированной пробе котловой воды.

Невысокие значения удельной электропроводности котловой воды (для сравнения: удельная электропроводность водопроводной воды в г. Иваново составляет 320÷380 мкСм/см) позволяют считать перспективным метод автоматического химконтроля измерением удельной электропроводности Н-катионированных проб котловой воды, давно принятый в энергетике для контроля качества питательной воды и пара энергетических котлов [69, 73].

Измерения удельной электропроводности котловой воды чистого отсека (χ_{H,y_0}) показывают низкие значения, в пределах 3,0÷4,5 мкСм/см (табл. 3.7), что меньше значений удельной электропроводности питательной воды (χ_{nB}), но на порядок больше $\chi_{\rm H}$ питательной воды. Это объясняется тем, ЧТО В Н-катионированных пробах, практически, отсутствует аммиак, однако, 10 – кратное увеличение $\chi_{\rm H}$ чистого отсека по отношению к $\chi_{\rm H}$ питательной воды не отвечает только концентрированию примесей воды при упаривании, а в значительной степени определяется присутствием в котловой воде NaH₂PO₄ кислой натриевой соли. Обращает внимание так же весьма небольшое увеличение значений рН котловой воды чистого отсека по сравнению с питательной водой, что является результатом процессов:

- уменьшение рН за счет уноса аммиака:

$$NH_4^+ + OH^- \Leftrightarrow NH_3 \uparrow + H_2O;$$

- увеличение рН за счет гидролиза фосфатов:

$$PO_4^{2-} + H_2O \Leftrightarrow HPO_4^{2-} + OH^-;$$

- увеличение pH за счет присутствия NaOH в рабочем растворе фосфатов: $NaOH \Leftrightarrow Na^+ + OH^-$.

Таблица 3.12. Результаты разовых измерений (случайная выборка) качества водного теплоносителя барабанного котла ТП-87 (ст. №3) Ивановской ТЭЦ-3 в период с октября 2010 по апрель 2011 года

			14.10.10	06.11.10	08.12.10	09.01.11	27.02.11	19.03.11	24.04.11
КВ-СО (ПП)	æ	мкСм/см	98	60	~10 (пуск)	70	74	85	80
(пц)	$a_{ m H}$	мкСм/см	45	27	7,5 (пуск)	28	27	22	25
	pН	ед. рН	10,65		10,3	10,45	10,40	10,5	10,5
КВ-ЧО	$a_{\rm H}$	мкСм/см	4,5	3,2	2,7	2,7	2,05	3,6	3,0
	pН	ед. рН	9,8		9,5	9,72	9,65		
Питат.	æ	мкСм/см	4,9	3,6	4,5	3,65	3,9		
вода	$a_{ m H}$	мкСм/см	0,31	0,25	0,25	0,20	0,26	0,28	0,28
	pН	ед. рН	9,2		9,35	9,25	9,24	9,25	9,17
	NH ₃	мкг/кг			360	290	370	350	270
Перегр.	æ	мкСм/см	4,9	3,6	4,5	3,7	4,1		
пар	$a_{ m H}$	мкСм/см	0,34	0,30	0,37	0,27	0,29	0,39	0,32
	pН	ед. рН	9,4		9,30	9,15	9,0	9,15	9,15
	NH ₃	мкг/кг			480	410	475	375	320

Компьютерная программа рассчитывает по измеренным приборным данным значения концентраций аммиака в питательной воде и фосфатов в котловой воде. Графические зависимости в период с 13 по 15 октября и с 01 по 05 ноября 2010 года полученные расчетом по программе, в сравнении с данными оперативного химконтроля химического цеха ИвТЭЦ-3 представлены на рис. 3.16÷3.20.



Рис. 3.16. Сравнительная зависимость концентрации аммиака в питательной воде котла №3 Ивановской ТЭЦ-3 в период с 13.10.10 по 15.10.10



Рис. 3.17. Сравнительная зависимость концентрации фосфатов в солевом отсеке (правом циклоне) барабана котла №3 Ивановской ТЭЦ-3 в период с 13.10.10 по 15.10.10



Рис. 3.18. Сравнительная зависимость концентрации фосфатов в чистом отсеке барабана котла №3 Ивановской ТЭЦ-3 в период с 13.10.10 по15.10.10

Представленные данные показывают достаточно хорошую сходимость расчетных и аналитических измерений (химическая лаборатория ИвТЭЦ-3) значений концентраций аммиака в питательной воде и фосфатов в котловой воде солевого и чистого отсеков.

143



Рис. 3.19. График изменения концентрации фосфатов в солевом отсеке (правом циклоне) барабана котла №3 Ивановской ТЭЦ-3 в период с 1.11.10 по 5.11.10



Рис. 3.20. График изменения концентрации фосфатов в чистом отсеке барабана котла №3 Ивановской ТЭЦ-3 в период с 1.11.10 по 5.11.10

Анализ результатов показывает, что, во-первых, расчетные значения концентраций фосфатов достаточно хорошо согласуются с аналитически измерен-
ными для каждого момента времени, и, во-вторых, отмечаются кратковременные выходы концентрации фосфатов за рекомендуемые пределы: в ночь с 01.11 на 02.11 – ниже 5 мг/л, а 04.11 – выше 12 мг/л, что и определяют колебания измеряемых значений χ_H. При этом расчет концентрации фосфатов для чистого отсека подтверждает запредельное снижение (ниже 0,5 мг/л) в ночь с 01.11 на 02.11 (рис. 3.20).

Сравнение расчетной и измеренной концентрации аммиака в питательной воде (рис. 3.18) показывает так же их достаточное для оперативного химконтроля соответствие, но отмечается подъем концентрации аммиака в ночь с 23.11 на 24.11 2010 года.

Наблюдение и анализ результатов промышленных испытаний системы автоматического химконтроля качества водного теплоносителя с использованием приборов автоматического химконтроля ООО « ВЗОР» выполнен в период с 1.10.2010 по 15.05.2011. Некоторые типичные результаты прямых измерений χ , pH и косвенного определения избытка фосфатов в котловой воде приведены в табл. 3.13.

На основании полученных данных был подписан акт промышленных испытаний системы автоматизированного химического контроля начальниками химического цеха и цеха ТАИ (Приложение 6).

Аналитические данные, полученные при выборочном контроле в ноябре 2010 года использованы для оценки состояния ВХР котла №3 по диаграмме состояния фосфатных водно-химических режимов (рис. 3.21).



Рис. 3.21. Диаграмма состояния фосфатного водно-химического режима барабанного котла ТП-87 Ивановской ТЭЦ-3

Рекомендованная правилами технической эксплуатации зона ведения водно-химического режима барабанных котлов с давлением 13,8 МПа соответствует прямоугольнику - зона «А» на рис. 3.21. Точками представлены данные автоматического контроля в период октябрь-ноябрь 2010 года. Откуда видно, что значения pH несколько выходят за пределы рекомендуемой зоны, что может отвечать избыточной дозировке NaOH в раствор фосфата натрия.

В целом опытно-промышленные испытания показали, что система адекватно реагирует на изменения качества теплоносителя со стороны удельной электропроводности, pH и концентрации аммиака в питательной воде, солесодержания, удельной электропроводности Н-катионированной пробы и концентрации фосфатов в котловой воде. Применение такой системы позволяет значительно расширить возможности оперативного химконтроля питательной и котловой вод (приложение 7).

146

	Питателы	ная вода	Котловая вода солевой отсек						Котловая вода чистый отсек					
Дата Время	χ, мкСм/см	χн, мкСм/см	pН	χ, мкСм/см	χ́н, мкСм/см	РО4 ³⁻ , мг/л Расчет	РО4 ³⁻ , мг/л Анализ	Откл, %	рН	χ́н, мкСм/см	РО4 ³⁻ , мг/л Расчет	РО4 ³⁻ , мг/л Анализ	Откл, %	
01.11.2010 03.00	3,545	0,268	10,55	94,46	38,118	9,074	8,9	1,9	9,67	3,815	0,738	0,7	5,1	
01.11.2010 11.00	3,563	0,263	10,5	85,76	32,798	7,252	6,9	4,85	9,66	3,716	0,678	0,7	3,2	
01.11.2010 19.00	3,547	0,315	10,34	54,901	19,49	4,338	4,4	1,5	9,5	1,882	0,559	0,6	7,3	
14.01.2011 03.00	3,502	0,182	10,55	97,576	38,346	7,277	7,0	3,8	9,79	3,463	0,738	0,7	5,1	
14.01.2011 11.00	3,471	0,177	10,55	95,337	39,223	6,505	6,9	6,0	9,79	3,48	0,743	0,7	5,8	
14.01.2011 19.00	3,222	0,201	10,44	74,484	29,762	7,098	6,9	2,7	9,74	3,155	0,652	0,6	7,9	
21.03.2011 03.00	3,662	0,262	10,44	73,993	22,124	5,085	4,8	5,6	9,89	2,904	0,668	0,7	4,8	
21.03.2011 11.00	3,912	0,267	10,51	86,976	24,792	5,745	5,9	2,7	9,84	2,443	0,566	0,6	6,0	
21.03.2011 19.00	3,69	0,3	10,47	80,219	22,599	5,239	5,7	8,8	9,8	2,351	0,535	0,5	6,5	

Таблица 3.13. Результаты косвенного определения избытка фосфатов в котловой воде солевого и чистого отсеков барабанного котла №3 ИвТЭЦ-3 по измерениям удельной электропроводности и рН

3.7. Выводы по третьей главе

1. Решением обобщенной ММ ионных равновесий для питательной и котловой воды в частных условиях работы барабанных энергетических котлов с $P_6 = 13,8$ МПа разработан новый метод косвенного определения нормируемых и диагностических показателей водного теплоносителя на основе измерения электропроводности и рН отличающаяся тем, что впервые в качестве базового параметра состояния водного режима использовано измерение удельной электропроводности H-катионированной пробы котловой воды (χ_H). Это позволило на базе штатных автоматических измерений χ , χ_H и pH питательной и котловой воды определять расчетом концентрации в питательной воде – аммиака, хлоридов, натрия (условного), в котловой воде – фосфатов, карбонатов, гидратов и солесодержание.

2. В лабораторных условиях подтверждена возможность использования измерения удельной электропроводности прямой и Н-катионированной пробы для количественной характеристики содержания минеральных примесей как в моно растворах, так и в растворах смеси электролитов, характерных для водного теплоносителя барабанных котлов СВД. Показано, что измеренные и расчетные значения удельной электропроводности водных растворов от бесконечно разбавленных до концентрации котловой воды различаются в пределах 3÷4 %, что может обеспечить косвенное определение основных примесей питательной воды (Аммиак и др.) и котловой воды (фосфаты и др.) в пределах ошибки 5÷10 %. Установлено, что использование штатных кондуктометрических Н-колонок не обеспечивает 100%-го удаления аммиака. Предложено использование эмпирического параметра «m» для коррекции расчетного результата по измерению электропроводности $\chi_{\rm H}$.

3. Разработан алгоритм и предложена структура СХТМ на основе измерения электропроводности и pH питательной и котловой воды барабанных котлов СВД, обеспечивающая оперативный контроль и диагностику состояния ВХР конденсатно-питательно тракта и котловой воды. Разработан программный модуль, встраиваемый в современные SCADA-системы, и реализован на котле ТП-87 (ст. №3) Ивановской ТЭЦ-3. Подобная разработка выполнена впервые в отечественной энергетике.

На способ косвенного определения концентраций ионных примесей питательной и котловой воды получен патент на изобретение [161]. Результаты исследований представлялись на всемирных инновационных салонах и международных конференциях, в т.ч. зарубежем [148-150]. Лабораторные стенды и разработанные методики использованы в учебном процессе при подготовке специалистов химиков–теплоэнергетиков по специальности «Технология воды и топлива на ТЭС и АЭС» [162, 163].

ГЛАВА 4. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ВХР КОТЛОВ-УТИЛИЗАТОРОВ ЭНЕРГОБЛОКОВ ПГУ

4.1. Характеристика ВХР котлов утилизаторов

Принципиальная тепловая схема блока ПГУ с двухконтурным котломутилизатором (КУ) приведена на рис.4.1. Водно-химический режим котлов утилизаторов определяется требованиями к качеству водного теплоносителя. До настоящего времени отсутствуют отраслевые нормы качества питательной, котловой воды и пара для блоков ПГУ. Не приходится ориентироваться и на существующие укрупненные нормы качества воды и пара барабанных энергетических котлов с давлением до 10 МПа [1], в связи с отличной от паровых котлов конструкцией трубной системы [2, 3]. Требования к качеству водного теплоносителя блоков ПГУ определяются производителями И поставшиками котловутилизаторов, формируются наладочными российскими организациями (например, ОРГРЭС) и публикуются в открытой печати или специальных изданиях [2, 3, 8, 24, 25]. В Приложении 9 представлены результаты обзора, полученные из разных источников и сопоставимые с опубликованными автором данными.

На зарубежных ТЭС с ПГУ предъявляются высокие требования к качеству добавочной воды, и ее обработка осуществляется по схеме трехступенчатого ионирования [164-166]. В том случае, если исходная вода содержит органические примеси в высоких концентрациях, в схеме подготовки добавочной воды используются органопоглотители, например активированный уголь. Применяются также мембранные методы обработки воды. На основании опыта эксплуатации ТЭС с ПГУ в EPRI и в энергокомпании VGB (ФРГ) были разработаны требования к качеству добавочной воды [166].

Проектный водно-химический режим котлов-утилизаторов ПГУ, как правило, гидразино-аммиачный с подщелачиванием (или фосфатированием) котловой воды (рис. 4.1). Реально нередко применяется водный режим с дозированием пленкообразующих аминов: хеламина или цитамина без ввода аммиака и гидразина, но часто с подщелачиванием котловой воды. Согласно [10] около половины энергоблоков ПГУ в России приняли ГАВР с дозировкой NaOH или Na₃PO₄ (табл. 4.1). В настоящее время количество таких энергоблоков увеличивается, в связи с удорожанием импортных аминосодержащих реагентов. Ввиду частых остановов энергоблоков, больших поверхностей нагрева КУ, особенностей дозируемых реагентов, не всегда удается выдерживать проектные (заводские) нормы качества водного теплоносителя котлов-утилизаторов ПГУ [8, 10, 167], что требует непрерывного химконтроля и информационного обеспечения оперативного персонала. Непрерывность химконтроля обеспечивается применением автоматических анакондуктометров, рН-метров, кислородомеров, лизаторов: водородомеров, рNa-меров. Информативность должна обеспечиваться системой сбора и обработки информации, где значительную роль могут играть методики и алгоритмы анализа ионных равновесий [167], позволяющие снизить (предупредить) повреждаемость котлов.

Анализ данных по состоянию поверхностей нагрева котлов-утилизаторов ПГУ позволил выявить следующее [10]:

- наиболее повреждаемыми элементами вертикальных КУ являются поверхности нагрева испарителей контура низкого давления из-за коррозионно-эрозионых явлений, особенно, когда параметры контура составляют 0,5÷0,7 МПа и 150÷170 °C;

- наиболее повреждаемыми элементами горизонтальных КУ являются поверхности нагрева пароперегревателей контура высокого давления и дренажные системы из нижних коллекторов поверхностей нагрева. Во всех случаях требуется организация надежного автоматического химконтроля качества водного теплоносителя, прежде всего, измерений электропроводности и pH.

Таолица 4.1. Водно-химические режимы российских энергоолоков III 5 [10]	Таблица -	4.1	. E	водно-химические	режимы	российских эне	ергоблоков ПГУ	[10]
---	-----------	-----	------------	------------------	--------	----------------	----------------	------

Таслица 1.1. Вод		Personal potencies of	process in t	[=*]				
Наименование	ПГУ Давление в	Количество ГТУ и ПТ на	Номер блока, год	Предпусковая	Водно-хи	мический р	ежим КУ	Охлаждение
ТЭС	барабане (высо-	блок, тип КУ деаэратора	ввода в эксплуа-	очистка и кон-	Летучие	Na ₃ PO ₄	Хеламин	конденсата
	кое/ низкое)		тацию	сервация	(AVT) +		марка	ПТ
	МПа				NaOH		-	
Северо-Западная	ПГУ-450 (8/0,6)	2 ГТУ-160,	№1, 22.12.2000	Щелочение хе-	Аммиак +	-	-	CT, CP
ТЭЦ С		1 T-150-7,7 2П-90, V, FC	№2, 2006	ламин BRW	NaOH			-
Петербург		двухконтурный, ДВ		150H				
Сочинская ТЭС	ПГУ-39	1 GT-10C,	№1, 20.12.2004	Хеламин BRW	-	-	906H	В
	(5,5/0,58)	Т-10/11-5,2/10,2 П-103, V,	№2, февраль 2005	150H				
		FC двухконтурный ДК 1						
Калининградская	ПГУ-450 (8/0,6)	2 ГТЭ-160,	№1, октябрь 2005	Хеламин BRW	-	-	BRW 150H	СТ
ТЭЦ-2		Т-150-7,7 двухконтурный	-	150H			+ 906H	
		Н, 2П-96; ЕС ДВ						
Дзержинская	ПГУ-195 (1,6)	1 ГТУ V94.2 Т-30/45-1,45	2006	Кислотная про-	-	-	BRW 150H	-
ТЭЦ		1 КУ Пр-310-1,5-275 (П-		мывка + октаде-				
		91) V, одноконтурный,		циламин				
		ДВ						
Ивановская ТЭЦ	ПГУ-325	2 ГТУ ГТЭ-110+1 ПТ К-	2007	Хеламин BRW	-	-	906H	Речное
	(7,5/0,7)	1106,5 + 2 KY E155/35-		150H				(пруд)
		7,2/0,7-501/231, Н, ДК						
		двухконтурный						
ТЭЦ-27	ПГУ-450 (8/0,6)	2 ГТУ-160, 1Т-150 КУП-	№1, ноябрь 2007	Хеламин BRW	Аммиак +	-	-	СТ
Мосэнерго		107, V, ДК, FC двухкон-	№2, июнь 2008	150H	NaOH			
_		турный						
ТЭЦ-21	ПГУ-450	2 ГТУ-160, Т-150-7,5	№1, май 2008	Хеламин BRW	Аммиак +	-	-	СТ
Мосэнерго	(7,7/0,57)	2 П-116, V, двухкнтур-		150H	NaOH			
_		ный, ДВ, FC						
Сити-ТЭЦ	ПГУ-120 (8,1-	2 ГТ-SGT-800, 1 ПТ-SST-	2006	Хеламин BRW	-	$Na_3PO_4 +$	-	СТ
г.Москва	0,7)	700 2 KY Alstom, V,		150H		NaOH		
		двухконтурный, ДВ, FC						

Примечание. Условные обозначения: V – вертикальный котел; Н – горизонтальный котел; FC – принудительная циркуляция;

ЕС – естественная циркуляция; ДВ – деаэратор выносной; ДК – деаэрационная колонка; СТ – градирня; СР – конденсатоочистка;

В – воздушное охлаждения; ПТ – паровая турбина; ГТУ – газотурбинная установка; КУ – котел-утилизатор.

4.2. Методика расчета ионных равновесий питательной воды котловутилизаторов ПГУ

4.2.1. Двухконтурный КУ барабанного типа с *Р*_{квд} < 7 МПа

В соответствии с требованиями к качеству питательной и добавочной воды (прил. 15.10) качество питательной воды котлов-утилизаторов ПГУ, в первом приближении, отвечает качеству питательной воды барабанных энергетических котлов с давлением 13,8 МПа [4]. При использовании ГАВР контроль качества ионных примесей питательной воды может строиться на основе измерений χ , $\chi_{\rm H}$, pH подобно тому, как разработано для питательной воды котлов с давлением 13,8 МПа [156-158]. В табл. 4.2 в качестве примера приведены показатели качества добавочной, питательной, котловой воды и пара на энергоблоке ПГУ-220 ГТЭС «Терешково» (г. Москва).

Таблица 4.2. Показатели качества химически обессоленной (после ФСД) и добавочной воды энергоблока с ПГУ ГТЭС «Терешково» в октябре 2012 года

			- F			
N⁰	Дата и время отбора	χ, мкСм/см	_{χн} , мкСм/см	pН	Концентрация [Na ⁺], мкг/дм ³	Концентрация [SiO ₂], мкг/дм ³
		Данны	е химцеха	ГТЭС п	ю воде после ФСД	
1	$02.10.2012, 16^{00}$	0,058	-	6,8	2,8	< 2
1	$04.10.2012, 16^{00}$	0,056	-	6,61	2,4	< 2
	$06.10.2012, 16^{00}$	0,056	-	6,47	1,9	< 2
		Даннь	ле ИГЭУ п	о добаво	очной воде из БЗК	
2	10.10.2012, 3 ⁴⁵	0,44	0,51	5,36	-	-
-	$10.10.2012, 14^{40}$	0,46	0,52	5,32	-	-
	$10.10.2012, 17^{00}$	$10.2012, 17^{00}$ 0.45 0.49 5.31 -		_	-	

При высоком качестве обессоленной воды после ФСД, предназначенной для подпитки котлов-утилизаторов ПГУ с $\chi \le 0,3$ мкСм/см, качество реально вводимой в контур добавочной воды может быть существенно хуже, что иллю-стрируется данными табл. 4.2.

Из табл. 4.2 видно, что добавочная вода отличается от «свежеприготовленной» химобессоленной воды (после ФСД) существенно большим значением удельной электропроводности χ и меньшим значением pH. Это может быть вызвано растворением углекислого газа из воздуха с образованием и диссоциацией углекислоты:

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$$
.

Небольшое отличие значений χ и $\chi_{\rm H}$ (данные обследования ВХР ГТЭС «Терешково» от 10.10.12) подтверждают такое предположение. Присутствие минеральных солей, например NaCl, вызвало бы значительное увеличение $\chi_{\rm H}$ по сравнению с χ .

Если в тепловой схеме ТЭЦ с паровыми барабанными котлами с давлением 13,8 МПа добавочная (химобессоленная) вода проходит сначала атмосферный деаэратор, а затем поступает в деаэратор повышенного давления (P = 0,6 МПа) для глубокого удаления O_2 и CO_2 , то в тепловой схеме блока ПГУ ГТЭС «Терешково» (рис. 4.1) добавочная вода подается лишь в атмосферный деаэратор, через который проходит и конденсат паровой турбины.



Рис. 4.1. Принципиальная схема ПГУ с двухконтурным КУ барабанного типа: 1 – конденсатор; 2 – бак питательной воды и деаэратор; 3 – контур низкого давления; 4 – контур высокого давления; 5 – паровая турбина; 6 – газовая турбина; 7 – КУ – котелутилизатор

В питательной воде котла-утилизатора блока ПГУ в этом случае остается недопустимо большое количество связанной углекислоты в форме NaHCO₃, NH₄HCO₃, что вынуждает изменить и методику расчета ионных равновесий в питательной воде по сравнению с методикой для барабанных котлов CBД (гл.3, пп. 3.2). При этом исходная система уравнений и схема расчета остается преж-

ней: сначала рассчитываются концентрации ионных примесей в питательной воде, а затем концентрации примесей в котловой воде.

При значениях $\chi_{пв}$, $\chi_{H, пв}$, pHпв, измеренных в охлажденной пробе питательной воды и приведенных к 25 °C, имеем:

1. Концентрация хлоридов (мкмоль/дм³) при $\chi_{H,пв}$, мкСм/см,

$$\left[Cl^{-}\right]_{IIB} = \frac{1000 \cdot \chi_{H,IIB}}{462, 2 \cdot a_{1} \cdot (l+n) + 126, 5 \cdot (l-a_{1}) \cdot (l+n) - n \cdot 31, 9}.$$
(4.1)

2. Концентрация гидрокарбонатов (мкмоль/дм³) при _{хн},пв, мкСм/см,

$$\left[\mathrm{HCO}_{3}^{-}\right]_{\mathrm{IIB}} = \frac{1000 \cdot \chi_{\mathrm{IIB}} - 299,7 \cdot 10^{6-\mathrm{pH}_{\mathrm{IIB}}} - 126,5 \cdot \left[\mathrm{Cl}^{-}\right]_{\mathrm{IIB}} - 271,9 \cdot 10^{\mathrm{pH}_{\mathrm{IIB}} - 8}}{50,1 \cdot \left(1 - a_{3}\right) + 73,6 \cdot a_{3} + 44,5} \cdot (4.2)$$

3. Концентрация аммонийных ионов $[NH_4^+]_{\Pi B}$ (мкмоль/дм³); аммиака $[NH_3]_{\Pi B}$ (мкг/дм³ при $\chi_{\Pi B}$, $\chi_{H,\Pi B}$ в мкСм/см)

$$\left[\mathrm{NH}_{4}^{+}\right]_{\Pi \mathrm{B}} = \left[\mathrm{OH}^{-}\right]_{\Pi \mathrm{B}} + \left[\mathrm{HCO}_{3}^{-}\right]_{\Pi \mathrm{B}} \cdot a_{3}; \qquad (4.3)$$

$$\left[\mathrm{NH}_{3}\right]_{\Pi\mathrm{B}} = \left[\mathrm{NH}_{4}^{+}\right]_{\Pi\mathrm{B}} \cdot \left(1 + \frac{0,001}{10^{-\mathrm{pH}+6} \cdot 1,88}\right) \cdot 17 . \tag{4.4}$$

4. Расчет концентрации Na⁺, мкг/дм³, по уравнению электронейтральности

$$Na^{+} \Big|_{\Pi B} = \left((1 - a_{3}) \cdot \left[HCO_{3}^{-} \right]_{\Pi B} + \left[C1^{-} \right]_{\Pi B} - 10^{6 - pH, \Pi B} \right) \cdot 23.$$
(4.5)

В записанных уравнениях присутствуют параметры: n, a₁ и a₃, содержание и численные значения которых следующие: $n = \frac{\left[HCO_3^{-1}\right]_H}{\left[Cl^{-1}\right]_H}$ – отношение концен-

трации гидрокарбонатов и хлоридов в Н-катионированной пробе, ожидаемые пределы изменения от 0,5 до 2,0. Первоначально принимается среднее значение n = 1. Параметр $a_1 = 0,1\div0,99$ отвечает глубине удаления Na^+ и NH_4^+ в обмен на H^+ на Н-колонке. Первоначально принимается значение $a_1 = 0,95$. Параметр a_3 отвечает доле нейтрализованной аммиаком свободной углекислоты от суммарной концентрации форм угольной кислоты ([HCO₃⁻]_{пв}+[H₂CO₃]_{пв}) в питательной воде, ожидаемый диапазон изменения a_3 от 0, 5 до 0,99; принимается $a_3 = 0,9$.

Параметр a_3 может быть настроечным параметром при определении $[NH_3]_{пв}$ путем сравнения расчетного значения $[NH_3]$ с аналитически измеренным аналогом и коррекции значения a_3 . Основным отличием в значениях параметров (от таковых для барабанных котлов СВД) является увеличение значения параметра «n» от 0,55 до 1,0 и увеличение значения a_3 , в связи с повышенным содержанием связанной углекислоты.

4.2.2. Котлы-утилизаторы ПГУ с $P_{\kappa ed} > 7 M \Pi a$

Типовая схема энергоблока ПГУ-450 МВт, реализованная на Северо-Западной ТЭЦ (г. С.-Петербург), отличается с точки зрения ВХР от схемы, представленной на рис. 4.1, наличием БОУ – блочной обессоливающей установки, обеспечивающей очистку 100% расхода конденсата паровой турбины, и установкой деаэратора повышенного давления ($P_{\rm d} = 0,65$ МПа). Такие технические решения обеспечивают дополнительную очистку добавочной воды, поступающей в конденсатный тракт до БОУ, и обеспечивают глубокую деаэрацию питательной воды как по кислороду, так и по углекислоте при температуре деаэрированной воды, равной 164 °С.

В этих условиях качество питательной воды за деаэратором не хуже такового для традиционных барабанных энергетических котлов СВД ($P_6 = 13,8$ МПа). Методика расчета нормируемых и диагностических показателей качества питательной воды по измерению электропроводности и pH такая же, как для традиционных котлов СВД, включая значение эмпирического параметра «n» в уравнениях 4.1 и 4.2 (n = 0,55).

Проведенный автором анализ качества водного теплоносителя блока ПГУ-425 Северо-Западной ТЭЦ С.-Петербурга (июнь – июль 2013 г.) показал следующее (табл. 4.3 и 4.4).

Показатели качества питательной и котловой воды контуров НД и ВД отвечают нормам СТО ВТИ - 2009[4]. При высоких концентрациях аммиака в питательной воде (1200÷1400 мкг/дм³), обеспечивающих рН на уровне 9,4÷9,5 ед. рН, концентрации аммиака в котловой воде минимальны, что определяется его уносом в пар, значение pH котловой воды регулируется дозировкой NaOH, что определяет концентрацию ионов натрия и щелочность котловой воды. Концентрация хлоридов при этом невысока и определяется концентрированием (упариванием) котловой воды.

Место отбора	[NH ₃],	$[{\rm CO_3}^{2-}],$	Щ _{фф} /Щ _о ,	Ок,	Fe,	[Cl ⁻],	[Na ⁺],	χ,	χн,	pН
пробы	мкг/дм ³	МКГ-	МКГ-	мкг/дм ³	мкг/дм ³	мкг/дм ³	мкг/дм ³	мкСм/см	мкСм/см	
		экв/дм [°]	экв/дм°							
Конденсат за	1200	0,2	-	-	5	-	5	-	0,4	9,5
КЭН										
Питательная	1200	0,2	-	3	5	-	7	-	0,4	9,4
вода за де-										
аэра-тором Д-7										
Питательная	-	-	-	4	-	-	-	-	-	-
вода перед										
котлом										
Конденсат за	-	0,2	-	-	7	-	-	-	0,3	-
БЗК										
Котловая	-	5	30/70	-	11	50	-	10,4	-	9,5
вода контура										
низкого дав-										
ления (КНД)										
Котловая	-	5	22/48	-	11	70	-	5,5	-	9,2
вода контура										
высокого										
давления										
(КВД)										
Насыщенный	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2	-
пар КНД										
Перегретый	-	-	-	-	-	-	-	-	0,3	-
пар КНД										
Насыщенный	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2	-
пар КВД										
Перегретый	-	-	-	-	-	-	-	-	0,4	-
пар КВД										

Таблица 4.3. Данные химического анализа химцеха Северо-Западной ТЭЦ за 11 – 12 июля 2013 г.

Расчет отдельных компонентов по табл. 4.4 позволяет контролировать качество котловой воды и может быть использовано для организации автоматического дозирования щелочи по измерению удельной электропроводности Нкатионированной пробы.

Таблица 4.4. Данные измерений и расчета	показателей	качества	водного	теплоносит	еля
Северо-Западной ТЭЦ (28 июля 2013 г.)					
а) питательная вода					

		Измерения		Расчет						
Время, ч	25 x C (a)	$\chi_{\rm H}^{25}$,	nЦ	[NH ₃],	$[C^{1}]$ M^{2}	[HCO ₃ ⁻],	[Na ⁺],			
	χ, мкСм/см	мкСм/см	pn	мкг/дм ³	[Сі], мкі/дм	мкмоль/дм ³	мкг/дм ³			
10.15	8,01	021	9,48	1241,4	17,0	0,390				
10.45	8,01	0,19	9,48	1243,5	10,9	0,335				
11.15	8,01	0,18	9,47	1260,6	10,3	0,309				
11.45	7,98	0,18	9,47	1250,4	10,3	0,309				
12.15	8,04	0,19	9,47	1269,7	10,9	0,335				

б) котловая вода контура низкого давления (НД)

Duality	Из	вмерения			Расчет									
время,	χ ²⁵ ,	$\chi_{\rm H}^{25}$,	ъЦ	v	$[NH_4^+],$	[Na ⁺],	[OH ⁻],	[Cl ⁻],	[HCO ₃ ⁻],	$[CO_3^{2-}],$				
Ч	мкСм/см	мкСм/см	рп	Γĸ	мкмоль/дм ³	мкг/дм ³	мкмоль/дм ³	мкг/дм ³	мкмоль/дм ³	мкмоль/дм ³				
10.15	10,37	7,71	9,43	53,4	2,9	1274,6	26,9	642,2	10,9	1,4				
10.45	10,19	7,12	9,43	54,5	2,9	1241,5	26,9	593,1	10,9	1,4				
11.15	10,09	7,20	9,42	58,2	3,0	1236,3	26,3	599,7	11,2	1,4				
11.45	10,06	7,19	9,42	58,1	2,9	1230,2	26,3	598,9	10,9	1,4				
12.15	9,97	7,04	9,41	53,9	3,0	1230,0	25,7	586,4	11,8	1,5				

в) котловая вода контура высокого давления (ВД)

Bnoug	Из	мерения			Расчет									
время,	χ ²⁵ ,	$\chi_{\rm H}^{25}$,	nЦ	v	$[NH_4^+],$	$[Na^+],$	[OH ⁻],	[Cl ⁻],	[HCO ₃ ⁻],	$[CO_3^{2-}],$				
Ч	мкСм/см	мкСм/см	pm	κ _κ	мкмоль/дм ³	мкг/дм ³	мкмоль/дм ³	мкг/дм ³	мкмоль/дм ³	мкмоль/дм ³				
10.15	10,92	10,1	9,48	69,9	2,7	1259,8	30,2	841,3	2,8	0,4				
10.45	10,72	9,92	9,48	75,9	2,7	1216,3	30,2	826,3	1,7	0,2				
11.15	10,66	9,42	9,48	76,1	2,7	1208,5	30,2	784,8	2,4	0,3				
11.45	10,81	9,56	9,48	73,2	2,7	1240,4	30,2	796,3	3,2	0,5				
12.15	10,79	9,37	9,47	71,7	2,8	1260,8	29,5	780,5	4,9	0,7				

4.3. Методика расчета ионных равновесий котловой воды и пара котлов-утилизаторов ПГУ

Расчет концентраций ионных примесей котловой воды контуров низкого (КНД) и высокого (КВД) давления энергоблока ПГУ может строиться на базе общей математической модели ионных равновесий котловой воды барабанных котлов СВД [156-158]. Математическая модель может быть видоизменена с учетом неполноты выноса аммиака в пар и отсутствия фосфатов, однако с добавлением в котловую воду NaOH (см. Приложение 10).

В условиях измерения в питательной воде значений χ, χ_н, pH можно считать известными концентрации [NH₃]_{пв}, [Cl⁻]_{пв}, [HCO₃⁻]_{пв} (уравнение 4.1 – 4.5). Тогда итоговая система уравнений ионных равновесий котловой воды котлаутилизатора блока ПГУ при дозировках NaOH и нулевой концентрации фосфатов может быть записана в следующем виде:

$$1000 \cdot \chi_{\mathrm{H}} = \left(\lambda_{\mathrm{H}^{+}} + \lambda_{\mathrm{Cl}^{-}}\right) \cdot \left[\mathrm{Cl}^{-}\right]; \tag{4.6}$$

$$K_{\kappa} = \frac{[Cl^{-}]}{[Cl^{-}]_{\Pi B}} ; \qquad (4.7)$$

$$(1 + K_a) \cdot \left[CO_3^{2-} \right] = K_{\kappa} \cdot 0.5 \cdot (1 + q) \cdot \left[HCO_3^{--} \right]_{\Pi B}; \qquad (4.8)$$

$$\left[NH_{4}^{+} \right] + \left[Na^{+} \right] = 10^{pH-14} + \left[Cl^{-} \right] + \left(2 + K_{a} \right) \cdot \left[CO_{3}^{2-} \right];$$
(4.9)

$$1000 \cdot \chi = \lambda_{\rm NH_4^+} \cdot [\rm NH_4^+] + \lambda_{\rm Na^+} \cdot [\rm Na^+] + \lambda_{\rm OH^-} \cdot 10^{\rm pH-14} + \lambda_{\rm Cl^-} \cdot [\rm Cl^-] + (2 \cdot \lambda_{\rm CO_3^{2-}} + \lambda_{\rm HCO_3^-} \cdot K_a) \cdot [\rm CO_3^{2-}],$$
(4.10)

где $K_a = \frac{10^{-pH} \cdot f_{II}}{K_{II}^{H_2CO_3} \cdot f_I}; q$ – доля гидрокарбонатов питательной воды, не подвер-

женная термолизу в котловой воде (2HCO₃⁻ \leftrightarrow CO₂↑+H₂O+CO₃²⁻), тогда 0,5·(1–q) – доля гидрокарбонатов, ушедших в пар в виде CO₂ и тоже перешедших в форму CO₃²⁻; 10^{pH-14} = [OH⁻] – концентрация гидроксильных ионов по измерению pH котловой воды, моль/дм³.

Дополнительными можно считать уравнения соотношения карбонатов и гидрокарбонатов в котловой воде

$$\left[\mathrm{CO_3}^{2-}\right] = 0.48 \cdot 10^{-\mathrm{pH}-10} \cdot \left[\mathrm{HCO_3}^{-}\right] \cdot \frac{\mathrm{f_I}}{\mathrm{f_{II}}}$$
(4.11)

и уравнение соотношения концентраций аммонийных ионов в котловой воде (моль/дм³) и суммарной концентрации аммиака ([NH₃]_{пв}) в питательной воде, мкг/дм³,

$$\left[\mathrm{NH}_{4}^{+}\right] = \frac{1,035 \cdot 10^{-7} \cdot \mathrm{p} \cdot \left[\mathrm{NH}_{3}\right]_{\Pi \mathrm{B}}}{(1,76 + 10^{\mathrm{pH}-9})} , \qquad (4.12)$$

где p = 0,0÷0,2 – доля концентрации аммиака питательной воды, оставшаяся в котловой воде.

В представленной системе уравнение (4.6) есть уравнение электропроводохлажденной Н-катионированной пробы ности И при $\chi_{\rm H} < 20$ мкСм/см можно принять $\lambda_{\rm H^+} = \lambda_{0,\rm H^+}$ и $\lambda_{\rm CF} = \lambda_{0,\rm CF}$. Уравнение (4.7) представляет соотношение хлоридов через коэффициент концентрирования солей питательной воды до состояния котловой воды. Уравнение (4.8) есть уравнение материального баланса углекислоты во всех её возможных формах, а именно HCO₃⁻ в питательной воде и сумма HCO₃⁻ и CO₃²⁻ в котловой воде. Параметр q, имея значения 0 для солевого отсека барабанных котлов с давлением 13,8 МПа, в котловой воде котлов-утилизаторов ПГУ имеет наиболее вероятное значение 0,0÷0,5, зависит от щелочности (Щ_{фф}, Щ_{мо}), величины продувки, расхода воды, что вынуждает подщелачивать котловую воду до значений pH=9,8÷10,2.

Гидроксильные ионы в котловой воде (охлажденная проба) формируются главным образом за счет гидролиза карбонат-ионов, т.к. аммиак в значительной степени (~80÷90 %) уносится в пар и точность их расчета определяется точностью измерения pH. При pH котловой воды 9,5÷10,2 и электропроводности 10÷20 мкСм/см точность измерения pH можно считать приемлемой для оперативного расчета концентрации OH⁻-ионов.

Уравнение (4.9) представляет собой уравнение электронейтральности (Σ Kt= Σ An), а уравнение (4.10) – уравнение электропроводности прямой охлажденной пробы с приведением измеренной величины χ к температуре 25 °C. В данном случае при малой минерализации котловой воды возможно упрощенное определение $\lambda_i = \lambda_{0,i}$.

Уравнение (4.11) позволяет определить концентрацию гидрокарбонатов в котловой воде, уравнение (4.12) – концентрацию аммиака.

Порядок решения системы уравнений (4.6)÷(4.12) при измерении χ , χ_H , pH котловой и питательной воды изображен на рис. 4.2. Корректировка параметра a_3 по измеренной концентрации NH₃ производится при настройке системы. В режиме штатных измерений корректировка не требуется.



Рис. 4.2. Блок-схема расчета примесей котловой воды

Тогда порядок расчета выглядит следующим образом:

1. Расчетное определение концентрации NH_3 , HCO_3^- , Cl^- в питательной воде по измерениям χ , χ_H и pH в питательной воде: $[NH_3]_{\Pi B} - MK\Gamma/M^3$; $[HCO_3^-]_{\Pi B}$, $[Cl^-]_{\Pi B}$, $[Na^+]_{\Pi B} - MOJB/M^3$ по уравнениям 4.1 – 4.5 с пересчетом в молярные концентрации.

2. Расчет концентрации Cl⁻ из уравнения (4.6).

3. Определение коэффициента концентрирования примесей Кк по уравнению (4.7). 4. Принимаем p = 0,1, т.е. среднее значение в интервале 0,0 \div 0,2, и выражаем из уравнения (4.13) концентрацию [NH₄⁺] в котловой воде (моль/дм³):

$$\left[\mathrm{NH_4}^+\right] = \frac{1,035 \cdot 10^{-7} \cdot \mathrm{p}}{1,76 + 10^{\mathrm{pH}-9}} \cdot \left[\mathrm{NH_3}\right]_{\mathrm{IIB}}, \qquad (4.13)$$

где [NH₃]_{пв} – концентрация аммиака в питательной воде, мкг/дм³. Значение параметра «р» может быть скорректировано по измерению [NH₃] в котловой воде, аналогично тому, как предложено для параметра «а₃» в расчете для питательной воды.

5. Выражаем концентрацию катионов натрия [Na⁺] (моль/дм³) из уравнения электронейтральности (4.9) в виде

$$\left[Na^{+} \right] = 10^{pH-14} + \left[Cl^{-} \right] + \left(2 + K_{a} \right) \cdot \left[CO_{3}^{2-} \right] - \left[NH_{4}^{+} \right].$$
(4.14)

6. Подставляем выражение [Na⁺] в уравнение (4.10) и решаем его относительно [CO₃²⁻], моль/дм³:

$$\left[CO_{3}^{2^{-}}\right] = \frac{1000 \cdot \chi - \left(\lambda_{OH^{-}} + \lambda_{Na^{+}}\right) \cdot 10^{pH-14} - \left(\lambda_{NH_{4}^{+}} - \lambda_{Na^{+}}\right) \cdot \left[NH_{4}^{+}\right] - \left(\lambda_{CI^{-}} + \lambda_{Na^{+}}\right) \cdot \left[CI^{-}\right]}{\lambda_{Na^{+}} \cdot \left(2 + K_{a}\right) + 2 \cdot \lambda_{CO_{3}^{2^{-}}} + \lambda_{HCO_{3}^{-}} \cdot K_{a}}$$
(4.15)

Подставляя в уравнение (4.15) значения $\lambda_i = \lambda_{o,i}$ при температуре, приведенной к 25 °C, и заменяя $K_a = 2 \cdot 10^{10-pH}$ (при температуре 25 °C и малых концентрациях), получим

$$\left[CO_{3}^{2-}\right] = \frac{1000 \cdot \chi - 248, 4 \cdot 10^{\text{pH}-14} - 23, 5 \cdot \left[NH_{4}^{+}\right] - 126, 5 \cdot \left[CI^{-}\right]}{238, 8 + 189, 2 \cdot 10^{10-\text{pH}}}.$$
(4.16)

7. Находим концентрацию ионов натрия [Na⁺], моль/дм³, по уравнению (4.14)

8. Концентрация гидрокарбонатов в котловой воде может быть найдена из уравнения (4.11):

$$\left[\mathrm{HCO}_{3}^{-}\right] = \frac{\left|\mathrm{CO}_{3}^{2-}\right|}{0,48 \cdot 10^{\mathrm{pH}-10}} \quad . \tag{4.17}$$

9. Пользуясь уравнением (4.8), находим параметр q в виде

$$q = \frac{\left(1 + K_a\right) \cdot \left[CO_3^{2-}\right]}{K_K \cdot 0.5 \cdot \left[HCO_3^{-}\right]_{\Pi B}} - 1.$$
(4.18)

10. Максимальная теоретическая доза щелочи в котловую воду, моль/дм³,

$$C_{\text{NaOH}} = q \cdot \left[\text{HCO}_3^{-1} \right]. \tag{4.19}$$

11. Максимальный расход щелочи в котловую воду (кг/ч) можно определить в виде

$$g_{\text{NaOH}} = C_{\text{NaOH}} \cdot D_{\Pi B} \cdot 40, \qquad (4.20)$$

где Dпв – расход питательной воды в барабан контура низкого и высокого давления, м³/ч; 40 – эквивалент NaOH.

12. Общая щелочность котловой воды, мг-экв/дм³,

$$\amalg_{O} = \left(10^{\text{pH}-14} + \left|\text{HCO}_{3}^{-}\right| + 2 \cdot \left|\text{CO}_{3}^{2-}\right|\right) \cdot 10^{3}.$$
(4.21)

13. Вынос CO₂ в пар находится в виде зависимости от величины (1–q). Согласно пояснению к уравнениям (4.6) – (4.10)

$$C_{CO_{2}}^{\Pi ap} = 0,5 \cdot (1-q) \cdot \left[HCO_{3}^{-1} \right]_{\Pi B} \cdot 44 \cdot 10^{3} , M\Gamma/M^{3}$$
(4.22)

где [HCO3⁻]_{пв}, моль/ дм³;

14. Массовый вынос углекислоты в пар (г/ч)

$$\mathbf{m}_{\mathrm{CO}_2}^{\mathrm{nap}} = \mathbf{C}_{\mathrm{CO}_2}^{\mathrm{nap}} \cdot \mathbf{D}_{\Pi} , \qquad (4.23)$$

где Dп – расход пара, т/ч.

Тепловая схема энергоблока ПГУ-425 Минской ТЭЦ-5 содержит три контура принудительной циркуляции котловой воды: высокого (ВД), среднего (СД) и низкого (НД) давлений. Деаэратор повышенного давления (0,6 МПа) обеспечивает питательной водой все контура. Показатели качества водного теплоносителя от 04.09.12 приведены в табл. 4.5. Принят аммиачный ВХР с дозированием щелочи в барабаны КУ.

Анализ данных таблиц 4.5 и 4.6 показывает следующее:

1. Качество конденсата, питательной воды и пара по показателю «χ_H», в основном, держится в норме (норма 0,3 мкСм/см), с периодическими «заброса-

ми» $\chi_{\rm H}$ до 0,4÷0,5 мкСм/см. Нормативный уровень pH (9,2÷9,6) обеспечивается повышенными дозировками аммиака в питательную воду (до 1500÷2000 мкг/дм³) и щелочи NaOH в котловую воду, что завышает нормативную концентрацию натрия в котловой воде (норма 500÷1500 мкг/дм³).

Автоматический контроль качества питательной, котловой воды и пара по измерениям χ , χ_H , pH обеспечивает надежный контроль основных ионогенных показателей качества теплоносителя, включая аммиак, солесодержание, щелочность, определяемые расчетом по авторской методике.

Таблица 4.5. Показатели качества конденсата (ОК), питательной воды (ПВ), котловой воды (КВ_i) контуров ВД, СД, НД, насыщенного (НД СД) и перегретого (ПП СД) блока ПГУ-425Т Минской ТЭЦ-5 (по данным химслужбы)

Монт	Показатоли	Размерность			Мест	о отбор	а пробь	I	
JN≌IIII	Показатель	газмерность	ОК	ΠВ	КВ _{ВД}	КВСД	КВ _{НД}	ΗП _{СД}	$ПП_{CД}$
1.	Жесткость общая	мкг-экв/дм ³	0,2	0,2	0,2	0,5	0,5	-	-
2.	Содержание железа	мкг-экв/дм ³	4	4	25	2	154	2	2
3.	Щелочность:	мкг-экв/дм ³							
	а) по фенолфталеину		-	-	54	76	74	-	-
	б) общая		-	-	84	104	100	-	-
4.	Концентрация ионов	мкг/дм ³	1,3	1,3	1090	1920	2280	1,3	1,3
5.	натрия	мкг/дм ³	18	10	9	7	6	5	4
6.	Концентрация ионов	мкСм/см							
	кислорода		9,02	9,20	12,5	22,3	21,1	10,3	9,61
	Уд. электропроводность:		0,2	0,3	0,58	0,55	1,7	0,34	0,20
7.	а) прямая проба (χ)		9,45	9,52	9,57	9,91	9,90	9,48	9,4
	б) Н-катионированная								
	(χ _H)								
	Показатель рН								

Результаты расчет показателей качества воды и пара по измеренным значениям χ, χ_H, pH приведены в табл. 4.6 на основе предложенной расчетной методики.

Таблица 4.6. Результаты расчета показателей качества водного теплоносителя блока ПГУ-425Т Минской ТЭЦ-5 по данным табл. 4.5

Покоратони	Depueption			Mec	то отбор	а пробы		
Показатель	газмерность	ОК	ΠВ	КВ _{ВД}	КВсд	КВ _{НД}	НПСД	ППСД
Аммиак	мкг/дм ³	1550	1600	76,4	151	148	1927	1722
Хлориды	мкг/дм ³	11,5	17,2	48,3	46	142	19,5	11,5
Натрий	мкг/дм ³	8,2	12,0	1322	2396	2107	14,5	8,2
Щелочность:	мкг-экв/дм ³							
а) по фенолфталеину		-	-	41	81	80	-	-
б) общая		33	34	68	100	86	38	35

Завышенные расчетные концентрации натрия в питательной воде и паре (табл. 4.6) объясняются тем, что расчетом определяется суммарная концентрация катионов натрия и жесткости, например, 0,2 мкг-экв/дм³ которой в пересчете на натрий дает 4,6 мкг/дм³. Возможно также увеличение Na_{усл.} за счет образования в паре катионов при термолизе органических веществ.

4.4. Анализ состояния химического контроля и водного режима энергоблока ГТЭС «Терешково»

Объем и численные значения показателей химического контроля ВХР энергоблока ПГУ «Терешково» (г. Москва) приведен в табл. 4.7 и отвечает требованиям к качеству теплоносителя (прил. 9).

Характер водного режима отвечает требованиям поставщика теплоэнергетического оборудования и соответствует требованиям эксплуатации энергоблоков ПГУ [2, 3, 8, 164-166], принятым в России и за рубежем.

В связи с периодическим превышением рекомендуемых норм по отдельным показателям в октябре – декабре 2012 года сотрудниками кафедры ХХТЭ ИГЭУ при активном участии автора проведено обследование состояния химконтроля и ВХР энергоблока ПГУ ГТЭС «Терешково» (г. Москва). Фрагменты суточной ведомости химконтроля представлены в табл. 4.7. Результаты обработки данных расширенного объема ХК, выполненного сотрудниками ИГЭУ, представлены в табл. 4.8–4.13.

1. Обследование путем сравнения измерений штатными приборами и образцовыми аналогами позволяет сделать следующее заключение в отношении измерительной техники и измерений.

1.1. Наиболее надежными и точными являются измерения удельной электропроводности охлажденных проб водного теплоносителя (вода и пар), приведенные, согласно требованиям, к температуре 25 °C. Однако следует заметить, что численные значения удельной электропроводности химически обессоленной воды (χ_{xoB}) после ФСД на ВПУ в ряде случаев занижены. Значение χ теоретически (абсолютно) чистой воды при t = 25 °C равно 0,056 мкСм/см. Поэтому более низких значений (0,04–0,05, табл. 4.2) быть не может. Например, питательная вода энергоблока Смоленской АЭС, выполненного, в основном, из нержавеющей стали, имеет значение χ, равное 0,07 мкСм/см.

1.2. Измерения pH являются менее точными и достоверными по сравнению с измерением удельной электропроводности и требуют учета температуры и состава примесей измеряемой среды. В чистых средах с добавлением аммиака, подобных питательной воде энергоблока, влияние температуры на измеренную величину pH учитывается выражением (4.24).

$$pH_{25} = pH_t + 0.03 \cdot (t_{\pi p} - 25), \qquad (4.24)$$

где р H_t – значение рH охлажденной (15÷35 °C) пробы воды; t_{np} – температура пробы воды, °C.

Из примесей питательной воды на показания pH-метра влияют пленкообразующие амины типа хеламина, цетамина, октадециламина при прямых измерениях pH потенциометрическими датчиками (электродами).

При косвенных измерениях pH, как это делается анализатором «FAM Deltocon pH» по измерению χ и χ_H, на показания pH влияют ионы водорода и углекислоты. В условиях повышенного содержания углекислоты в питательной воде показания pH могут завышаться.

Сравнение результатов измерений рН питательной воды энергоблока ГТЭС «Терешково», выполненных рН-метрами с проточной потенциометрической ячейкой ООО «ВЗОР» и Deltocon pH, показывает завышение значений рН по показаниям анализатора «FAM Deltocon pH» (табл. 4.13).

Представляются завышенными и некоторые измерения pH котловой воды. Так, по данным ХЦ ГТЭС (табл. 4.7) измерения в пробах котловой воды за 10.10.2012 (11.00) дают: pH = 9,78; $\chi = 11,4$ мкСм/см, в то время, как фактические значения pH не превышали 9,1.

Такой вывод подтверждается использованием уравнения электропроводности, согласно которому $1000 \cdot \chi = \Sigma \lambda_i C_i$. Левая часть уравнения характеризуется измерением начений удельной электропроводности котловой воды, правая – суммой произведений эквивалентных электропроводностей (λ_i) на концентрации ионов (C_i). Если среди ионных примесей выдеить гидроксильные ионы OH⁻, концентрацию которых можно определить по значению pH, измеренному станционным прибором (pH = 9,78), то можно записать выражение 11,4·10⁻³ < 14,97·10⁻³ + $\Sigma(\lambda_{i,coлu} \cdot C_{i,coлu})$, чего не может быть. Принимая расчет по уравнению электропроводности ($1000 \cdot \chi = \Sigma \lambda_i \cdot C_i$) дает следующее:

 $1000 \cdot \chi < \lambda_{\text{NaOH}} \cdot C_{\text{OH}^-} + \Sigma(\lambda_{i,\text{соли}} \cdot C_{i,\text{соли}});$ $11,4 \cdot 10^{-3} < 14,97 \cdot 10^{-3} + \Sigma(\lambda_{i,\text{соли}} \cdot C_{i,\text{соли}}),$ чего не может быть. Принимая достаточно высокую точность измерения удельной электропроводности котловой воды (χ), остается констатировать неточное измерение pH, где $C_{\text{OH}^-} = 10^{\text{pH}-14}$, а $\lambda_{\text{NaOH}} = 248,4$ $\text{Om}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot 3\text{KB}^{-1}$.

Таблица 4.7. Показатели качества питательной, котловой воды и пара котла-утилизатора (ст. № 1, 3) по данным Химцеха ГТЭС «Терешково»

Дата, время отбора	Место отбора	pН	χ, мкСм/см	_{χн} , мкСм/см	Жо, мкг-эк/л	[Fe], мкг/л	[SiO ₂], мкг/л	[Na], мкг/л	[NH ₃], мкг/л	[N ₂ H ₄], мкг/л	
<u>10.10.2012 КУ № 3</u>											
	Питательная вода	9,19	4,37	0,232					360	52	
06.00	Котловая вода ВД	9,86	18,9								
	Котловая вода НД	9,78	16,3								
	Перегретый пар ВД	9,1		16,3		10,3	2,1	3,1			
	Перегретый пар НД	9,1		0,715		82,9	6,3	3,4			
	Питательная вода	9,16	3,69	0,203	0,2	20,7	<2	6,4	400	28	
	Котловая вода ВД	9,78	11,4								
11.00	Котловая вода НД	9,68	11								
	Перегретый пар ВД	9,18		0,236		18,6	<2	3,9	380		
	Перегретый пар НД	9,12		0,238		24,9	<2	5,3	405		
	Котловая вода ВД	9,45	16,4								
14.00	Котловая вода НД	9,65	16,6								
14.00	Перегретый пар ВД	9,05		0,223							
	Перегретый пар НД	9		0,159							
	Котловая вода ВД	9,6									
16.00	Котловая вода НД	9,7									
10.00	Перегретый пар ВД	9,14		0,232							
	Перегретый пар НД	9,1									
	Питательная вода	9,11	3,66	0,181	0,2	6,2	3,2	4,6	285	31	
	Котловая вода ВД	9,73	11,7			63,6	66,3				
21.30	Котловая вода НД	9,62	10,4			133	66,3				
	Перегретый пар ВД			0,227	0,2	2,1	10,3	3,2			
	Перегретый пар НД			0,187	0,2	4,2	10,3	3,5			

]	Продол:	жение т	габл.4.7
Дата, время отбора	Место отбора	pН	χ, мкСм/см	χн, мкСм/см	Жо, мкг-эк/л	[Fe], мкг/л	[SiO ₂], мкг/л	[Na], мкг/л	[NH ₃], мкг/л	[N ₂ H ₄], мкг/л
	Питательная вода	9,2	4,43	0,187						
	Котловая вода ВД	10,00	18,30							
02.00	Котловая вода НД	9,99	20,50							
	Перегретый пар ВД			0,175						
	Перегретый пар НД			0,150						
	Питательная вода	9,2	4,4	0,183						
	Котловая вода ВД	10,00	19,90							
06.00	Котловая вода НД	9,98	21,00							
	Перегретый пар ВД			0,176						
	Перегретый пар НД			0,150						
	Питательная вода	9,18	2,9	0,184	0,2		4,24		407	26
	Котловая вода ВД	10,00	20,70							
10.00	Котловая вода НД	9,98	20,30							
	Перегретый пар ВД	9,16		0,195		5,3				
	Перегретый пар НД	9,14		0,157		3,2				
	Питательная вода	9,17	4,1	0,185						
14.00	Котловая вода ВД	9,99	21,20							
	Котловая вода НД	9,99	21,30							
18.00	Перегретый пар ВД	9,18		0,201						
18.00	Перегретый пар НД	9,11		0,164						
	Питательная вода	9,16	4	0,19	0,2	6,2	2,12		377	35
	Котловая вода ВД	9,96	21,50			31,8	141			
22.00	Котловая вода НД	9,97	22,80			108	207			
	Перегретый пар ВД	9,17		0,218		<2	2,1			
	Перегретый пар НД	9,16		0,177		<2	2,1			
	Питательная вода	9,14	3,88	0,2						
	Котловая вода ВД	10,01	21,30							
02.00	Котловая вода НД	10,00	24,90							
	Перегретый пар ВД			0,248						
	Перегретый пар НД			0,200						
	Питательная вода	9,13	3,76	0,232						
	Котловая вода ВД	9,97	19,00							
06.00	Котловая вода НД	10,01	20,70							
	Перегретый пар ВД			0,239						
	Перегретый пар НД			0,197						
	Питательная вода	9,12	3,75	0,236			4,2		390	24
	Котловая вода ВД	9,97	20,7							
10.00	Котловая вода НД	9,93	21,6							
	Перегретый пар ВД	9,16		0,247			4,2			
·	Перегретый пар НД	9,14		0,21						
	Питательная вода	9,13	3,76	0,223						
	Котловая вода ВД	9,92	19,8							
14.00	Котловая вода НД	9,83	20,9							
	Перегретый пар ВД	9,16		0,226			3,2			
	Перегретый пар НД	9,15		0,221						

				Из	мерение		Расчетные значения						
Время	o1		n		χ _H ^{nb} ,	ъЦПВ	$[Cl^{-}]^{\Pi B}$,	$[\text{HCO}_3^-]^{\Pi B}$,	$[NH_3]^{IIB}$,	[OH ⁻] ^{ΠB} ,	$[NH_4^+],$		
	al	as	п	χ, мксм/см	мкСм/см	рп	мкмоль/л	мкмоль/л	мкг/л	мкмоль/л	мкмоль/л		
10 октября 2012 года КУ №3													
12.00	0,95	0,9	0,8	3,24	0,32	8,14	0,448	24,241	423,3	1,380	23,197		
13.00	0,95	0,9	1	3,03	0,33	8,38	0,417	20,075	392,3	2,399	20,466		
14.00	0,95	0,9	1	3,03	0,34	8,37	0,430	20,189	392,2	2,344	20,515		
15.00	0,95	0,9	1	3,13	0,35	8,34	0,443	21,406	407,1	2,188	21,453		
16.00	0,95	0,9	1	3,23	0,3	8,42	0,379	21,302	422,4	2,630	21,802		
					12 декабр	оя 201	2 года КУ	V №1					
13.30	0,2	0,6	1	3,78	0,274	8,55	0,804	24,956	374,3	3,548	18,522		
14.30	0,2	0,6	1	3,8	0,27	8,56	0,792	24,948	377,2	3,631	18,599		
15.30	0,2	0,6	1	3,79	0,262	8,67	0,768	22,267	382,9	4,677	18,037		
16.30	0,2	0,6	1	3,79	0,267	8,63	0,783	23,279	380,3	4,266	18,233		

Таблица 4.8. Измерения и расчет показателей качества питательной воды котла-утилизатора ГТЭС «Терешково»

Таблица 4.9. Измерения и расчет показателей качества котловой воды контура низкого давления котла-утилизатора ГТЭС «Терешково»

	Парам	етры р	асчета	Из	вмерения		Результаты расчета (котловая вода низкого давления)						
Время	v	a	n	χ ^{квнд} ,	χ _H ^{квнд} ,	рЦ ^{КВНД}	[Cl ⁻],	$[{\rm CO_3}^2],$	[HCO ₃ ⁻],	[NH ₄ ⁺],	[OH ⁻],	$[Na^+],$	
	ις Κ	Ч	Р	мкСм/см	мкСм/см	pm			МКМ	оль/л			
10 октября 2012 года КУ №3													
12.00	7,913	0,028	0,100	11,82	1,51	8,8	3,543	3,015	99,558	1,832	6,310	109,626	
13.00	7,644	0,063	0,100	11,06	1,36	8,98	3,191	3,716	81,061	1,496	9,550	96,496	
14.00	6,819	0,165	0,100	10,41	1,25	8,9	2,933	3,064	80,349	1,589	7,943	92,549	
15.00	6,094	0,175	0,100	10,44	1,15	8,97	2,698	3,417	76,283	1,565	9,333	90,532	
16.00	7,419	0,044	0,100	10,8	1,2	8,93	2,816	3,368	82,431	1,675	8,511	95,521	
					12 дека	бря 2	012 го	да КУ М	<u>0</u> 1				
13.30	9,168	0,226	0,100	24,15	3,14	9,47	7,367	18,034	127,306	0,822	29,512	194,339	
14.30	9,452	0,178	0,100	24,24	3,19	9,48	7,485	18,228	125,745	0,817	30,200	194,038	
15.30	9,741	0,332	0,100	24,21	3,19	9,45	7,485	17,846	131,918	0,866	28,184	197,137	
16.30	9,529	0,225	0,100	23,45	3,18	9,46	7,461	17,123	123,693	0,848	28,840	188,445	

Таблица 4.10. Измерения и расчет показателей качества котловой воды контура высокого давления котла-утилизатора ГТЭС «Терешково»

	Параметры расчета Измерения							Результаты расчета (котловая вода высокого давления)							
Время	v	a	n	χ ^{кввд} ,	χ _Н ^{кввд} ,	ъЦ ^{КВВД}	[Cl ⁻],	$[{\rm CO_3}^2],$	[HCO ₃ ⁻],	[NH ₄ ⁺],	[OH ⁻],	[Na ⁺],			
	κ_{κ} q		р	мкСм/см	мкСм/см	pm			МКМ	юль/л					
10 октября 2012 года КУ №3															
12.00	9,275	0,016	0,100	14,63	1,77	9	4,153	5,436	113,253	1,587	10,000	132,161			
13.00	7,588	0,310	0,100	13,76	1,35	9,09	3,168	5,781	97,900	1,358	12,303	119,658			
14.00	6,765	0,436	0,100	13,3	1,24	9,06	2,909	5,325	96,629	1,396	11,482	116,409			
15.00	7,101	0,182	0,100	12,25	1,34	9,03	3,144	4,568	88,805	1,488	10,715	106,759			
16.00	8,038	0,141	0,100	14,1	1,3	9,15	3,050	6,446	95,069	1,378	14,125	119,955			
					12 дека	бря 2	012 го	да КУ М	<u>o</u> 1						
13.30	9,840	0,074	0,100	23,05	3,37	9,46	7,907	16,614	120,011	0,834	28,840	184,351			
14.30	8,741	0,049	0,100	22,52	2,95	9,53	6,922	16,571	101,883	0,758	33,884	170,997			
15.30	9,252	0,095	0,100	22,6	3,03	9,54	7,109	16,661	100,106	0,758	34,674	170,449			
16.30	8,839	0,018	0,100	22,14	2,95	9,56	6,922	16,092	92,336	0,730	36,308	163,326			

Dualia	Параметры расчета			Измерения			Результаты расчета						
Брс-мя	a1	a3	n	у мкСм/см	χн,	nH	[Cl ⁻],	[HCO ₃ ⁻],	[NH ₃],	[OH ⁻],	[NH4 ⁺],		
	aı	us		χ , micem/em	мкСм/см	pm	мкмоль/л	мкмоль/л	мкг/л	мкмоль/л	мкмоль/л		
<u>10 октября 2012 года КУ № 3</u>													
12.00	0,95	0,9	0,7	3,46	0,51	8,61	0,754	19,493	447,123	4,074	21,617		
13.00	0,95	0,9	1	3,71	0,46	8,61	0,582	21,840	490,823	4,074	23,730		
14.00	0,95	0,9	1	3,25	0,45	8,47	0,569	20,514	421,188	2,951	21,414		
15.00	0,95	0,9	1	3,43	0,45	8,5	0,569	21,574	448,410	3,162	22,579		
16.00	0,95	0,9	1	3,39	0,42	8,54	0,531	20,554	442,297	3,467	21,966		
_					12 дека	бря 2	012 года К	СУ № 1					
13.30	0,2	0,6	1	3,94	0,355	8,73	1,041	21,597	400,585	5,370	18,328		
14.30	0,2	0,6	1	3,79	0,295	8,69	0,865	21,603	382,709	4,898	17,860		
15.30	0,2	0,6	1	3,76	0,275	8,62	0,806	23,218	375,918	4,169	18,099		
16.30	0,2	0,6	1	3,8	0,27	8,61	0,792	23,840	380,125	4,074	18,378		

Таблица 4.11. Измерения и расчет показателей качества пара за барабаном контура низкого давления котла-утилизатора ГТЭС «Терешково»

Таблица 4.12. Измерения и расчет показателей качества пара за барабаном контура высокого давления котла-утилизатора ГТЭС «Терешково»

Dessue	Параметры расчета			Измерения			Результаты расчета						
врс-мя	al	a3	n	χ, мкСм/см	χн, мкСм/см	pН	[Cl ⁻], мкмоль/л	[HCO ₃ ⁻], мкмоль/л	[NH ₃] , мкг/л	[OH ⁻], мкмоль/л	[NH ₄ ⁺], мкмоль/л		
10 октября 2012 года КУ № 3													
12.00	0,95	0,9	0,7	3,62	0,33	8,17	0,488	27,249	476,840	1,479	26,004		
13.00	0,95	0,9	1	3,2	0,33	8,35	0,417	21,919	417,889	2,239	21,966		
14.00	0,95	0,9	1	3,07	0,31	8,35	0,392	20,824	399,133	2,239	20,980		
15.00	0,95	0,9	1	3,39	0,35	8,25	0,443	24,612	445,266	1,778	23,929		
16.00	0,95	0,9	1	3,8	0,35	8,37	0,443	26,828	506,469	2,344	26,489		
					12 дек	абря 2	2012 года 1	КУ № 1					
13.30	0,2	0,6	1	3,93	0,332	8,79	0,974	19,594	404,602	6,166	17,922		
14.30	0,2	0,6	1	3,75	0,286	8,61	0,839	23,326	373,738	4,074	18,069		
15.30	0,2	0,6	1	3,8	0,287	8,65	0,842	22,800	381,790	4,467	18,147		
16.30	0,2	0,6	1	3,8	0,287	8,62	0,842	23,545	379,993	4,169	18,296		

2. Проведенное обследование позволяет сделать следующее заключение в отношении сравнения с рекомендуемыми нормами качества водного теплоносителя энергоблока

Удельная электропроводность охлажденных проб (прямой и Н-катионированной пробы) несколько повышенная в периоды пусков, нормализуется через 1-2 суток для питательной и котловой воды. Отмечаются достаточно частые выходы за норму значений $\chi_{\rm H}$ пара (более 0,3 мкСм/см), что может быть вызвано повышенным уносом котловой воды (капельный унос) и (или) повышенной концентрацией в паре углекислоты. Снижение значения $\chi_{\rm H}$ деаэрируемой H-катионированной пробы против недеаэрированной свидетельствует в пользу последнего, т.е. повышенного содержания в паре углекислоты. Это же показывают расчеты ионных равновесий питательной, котловой воды и пара, выполненные по разработанной автором методике.

Значения pH проб разных потоков водного теплоносителя по данным XЦ ГТЭС находятся, как правило, в пределах рекомендуемых норм, однако с учетом отмеченных выше нарушений в измерениях можно предполагать существенные отклонения в сторону уменьшения pH от норм этого показателя. Результатом может быть интенсификация коррозионных процессов в эксплуатационных условиях и повышение концентрации Fe в котловой воде.

Подтверждением отмеченному могут служить заниженные значения щелочного отношения в котловой воде (отмечены ниже 0,5).

3. Анализ результатов расчета ионных равновесий

На рис. 4.3-4.5 приведены результаты расчета ионных равновесий и концентраций примесей в питательной воде энергоблока ПГУ-220 ГТЭС «Терешково» в сравнении с результатами расчета показателей качества водного теплоносителя Ивановской ТЭЦ-3. Из среднемесячных данных видно, что значения удельной электропроводности прямой пробы питательной воды Ивановской ТЭЦ-3 близки и несколько выше значений χ по данным суточных ведомостей ГТЭС «Терешково» (3,83 мкСм/см и 3,42 мкСм/см). Аналогичная картина наблюдается co значениями удельной электропроводности И Н-катионированной пробы (0,33 и 0,3 мкСм/см). Однако при одинаково малой концентрации хлоридов (около 0,58 и 0,52 мкмоль/л, рис. 4.4), концентрация гидрокарбонатов, представляющих форму углекислоты, имеет весьма существенные различия: около 22 мкг-экв/дм³ для ГТЭС «Терешково» и малые значения питательной воды Ивановской ТЭЦ-3 – 0,78 мкг-экв/дм³. Такая концентрация, как в питательной воде блока ПГУ ГТЭС «Терешково», недопустима даже для связанной аммиаком углекислоты, что приводит к выходу за норму значений хн пара (см. табл. 4.12; прил. 4.1).

















- расчетные и измеренные данные по Ивановской ТЭЦ-3;
- – расчетные и измеренные данные по ГТЭС «Терешково»;
- -----' данные химической лаборатории ГТЭС «Терешково»

Как видно из рис. 4.5, расчетное значение концентрации аммиака питательной воды ГТЭС «Терешково» сравнительно мало по отношению к концентрации аммиака на Ивановской ТЭЦ-3, что объясняется неверно измеренными значениями величины pH анализаторами «FAM Deltocon pH» и подтверждается расчетом значений концентрации гидрокарбонатов в питательной воде по представленной методике.

Данные табл. 4.9, характеризующие качество котловой воды контура НД, показывают, что степень концентрирования (Кк) котловой воды по отношению к питательной воде по хлоридам составляет от 6 до 10, большая часть гидрокарбонатов подвергается термолизу с выносом CO_2 в пар и образованием CO_3^{2-} в котловой воде. Однако часть гидрокарбонатов остается в котловой воде, определяя низкое щелочное отношение (низкое значение pH) и увеличивая потребную дозу щелочи. Солесодержание в пересчете на NaCl составляет 5,5 мг/дм³.

В отличие от контура НД в контуре высокого давления (ВД) (табл. 4.10) увеличиваются солесодержание, доля не подвергшихся термолизу гидрокарбонатов и потребная дозировка NaOH.

Что касается качества пара (табл. 4.11 и 4.12), то можно видеть высокое содержание связанной углекислоты (в форме гидрокарбоната аммония) на фоне малого солесодержания, что отвечает повышенному значению $\chi_{\rm H}$ охлажденных проб перегретого пара.

Таким образом, предложенный подход позволяет не только с высокой точностью определить ионный состав водного теплоносителя, но и диагностировать нарушения ВХР. Наряду с этим на ГТЭС «Терешково» были выявлены нарушения качества автоматического химконтроля. Измерения в пробах обессоленной воды (после ФСД) и добавочной воды по показателям χ , χ_H , pH, существенно отличаются от аналогичных данных за 10.10.12 по данным суточных ведомостей ГТЭС «Терешково» (табл. 4.2).

Сравнение отдельных измерений pH питательной воды с измерениями pH анализатором «FAM Deltocon pH» (табл. 4.13) показывает завышение значений pH, предоставленных «FAM Deltocon pH». Согласно техническим данным \mathbb{N}° 23.14 на анализатор «FAM Deltocon pH», вычисление pH производится в диапазоне от 7,5 до 10,5 единиц pH при условии присутствия в качестве примеси воды, т.е. кроме подщелачивающего агента – аммиака, только NaCl, а при измерениях вблизи нижней границы диапазона (pH < 8,0) концентрация NaCl должна быть много меньше концентрации аммиака. В нашем случае в качестве примеси присутствует угольная кислота в концентрациях, существенно больших (более чем в 10 раз) по сравнению с концентрацией NaCl. В этих условиях нарушается режим ионного обмена на H-колонке, в фильтрате которой остается не только HCl, как предполагается расчетной методикой, но и NH₄HCO₃, NH₄Cl, и H₂CO₃, что искажает (завышает) расчетное значение pH (рис. 4.6).

Таблица 4.13. Данные химического контроля питательной воды котла № 1 ГТЭС «Терешково» 12.12.12

Время	Измерен	ния приборамі	и ООО «В	Измерения прибором «FAM Deltocon pH»				
1	χ, мкСм/см	χн, мкСм/см	pН	рНн	χ, мкСм/см	χн, мкСм/см	pН	
13.00	3,80	0,315	8,69	7,16	3,78	0,231	9,13	
13.50	3,78	0,274	8,55	5,77	3,78	0,228	9,13	
14.10	3,80	0,270	8,56	6,05	3,79	0,226	9,13	
15.10	3,79	0,262	8,67	-	3,75	0,219	9,13	
15.50	3,79	0,267	8,63	_	3,76	0,214	9,13	



Рис. 4.6. Результаты сравнения величин pH измеренных различными приборами: 1 – измерения прибором MAPK-903 (ООО «ВЗОР»); 2 – измерения прибором «FAM Deltocon pH»; 3 – норма качества питательной воды (pH > 9,2)

Действительно, как видно из табл. 4.13, значение pH_H (величина pH H-катионированной пробы) находится в диапазоне 5,77÷7,16, т.е. значение pH в фильтрате H-колонки определяется не концентрацией HCl (ионов H⁺ очень мало), а смесью солей и угольной кислоты.

Таблица 4.14. Данные анализа производственных вод ГТЭС «Терешково» 12.12.2012 в 10.00

	Опред	селяемые показа	атели качес	тва
Контролируемый поток	Щфф	Що	pН	$[\mathrm{NH_4}^+]$
	мкг-экв/дм ³	мкг-экв/дм ³	ед. рН	мкг/дм ³
Обессоленная вода из БЗОВ	0	35	-	-
Обессоленная вода после ФСД	0	35	-	-
Питательная вода за Д-1,2	25	60	9,1	311
Перегретый пар НД КУ №1	25	60	9,08	332
Перегретый пар ВД КУ №1	25	60	9,14	322
Котловая вода НД КУ №1	65	140	10,03	44,3
Котловая вода ВД КУ №1	65	140	10,01	47

Согласно данным табл. 4.14, смесь солей и угольной кислоты можно принять равной $35 \cdot 10^{-6}$ моль/л, считая что в питательной воде вся углекислота находится в диссоциированной форме CO_3^{2-} и HCO_3^{-} , а в Н-катионированном фильтрате при $pH_H = 6,0$ концентрация HCO_3^{-} ионов может быть найдена из выражения

$$\begin{split} \kappa_{\mathrm{I},\mathrm{H}_{2}\mathrm{CO}_{3}} = & \frac{a_{\mathrm{H}^{+}} \cdot \mathrm{C}_{\mathrm{HCO}_{3}^{-}}}{\mathrm{C}_{\mathrm{H}_{2}\mathrm{CO}_{3}}} \,_{\mathrm{ИЛИ}} \,\, 4,5 \cdot 10^{-7} = \frac{10^{-6} \cdot \left(\mathrm{C}_{\mathrm{HCO}_{3}^{-}}\right)_{\mathrm{H}}}{35 \cdot 10^{-6} - \left(\mathrm{C}_{\mathrm{HCO}_{3}^{-}}\right)_{\mathrm{H}}} \,, \\ & \text{откуда} \, \left(\mathrm{C}_{\mathrm{HCO}_{3}^{-}}\right)_{\mathrm{H}} = 11 \cdot 10^{-6} \,_{\mathrm{MOЛЬ}/\mathrm{ZM}^{3}}. \end{split}$$

При концентрации хлоридов в питательной воде и в Н-катионированном фильтрате не более 0,5·10⁻⁶ моль/дм³ получаем, что концентрация HCO₃⁻-ионов в Н-фильтрате более чем в 20 раз превышает концентрацию [Cl⁻]_{пв}, что нарушает условия использования анализатора «FAM Deltocon pH».

4.5. Выводы по четвертой главе

Таким образом, можно заключить следующее:

1. Теоретическими расчетами, лабораторными опытами и промышленными испытаниями на ПГУ ГТЭС «Терешково», Северо-Западной ТЭЦ, Минской

ТЭЦ-5 показана возможность использования частных математических моделей ионных равновесий водного теплоносителя для характеристики солевых примесей питательной и котловой воды барабанных котлов-утилизаторов энергоблоков ПГУ, в том числе возможны косвенные определения концентраций ионных примесей на базе измерений удельной электропроводности и pH:

- для питательной воды (χ, χ_H, pH) аммиак, концентрация NaCl, Щ_o;
- для котловой воды (ҳ_H, pH) солесодержание, Щ₀;
- для пара (_{хн}) солесодержание.

При этом не требуется организация новой, отличной от существующей системы АХК как по объему измерений, так и по составу приборного парка.

Измерения выполняются автоматически в режиме реального времени с погрешностью в пределах погрешности аналитических измерений.

2. Разработана методика косвенного определения концентраций контролируемых и диагностических показателей качества питательной и котловой воды энергоблока ПГУ с аммично-гидразинным водно-химическим режимом и подщелачиванием NaOH.

3. Проведено обследование состояния химконтроля и ВХР ряда энергоблоков ПГУ. На ГТЭС «Терешково» выявлены отклонения в точности автоматических измерений ХК и возможные отклонения в состоянии ВХР. Был рекомендован ряд мер по нормализации состояния ВХР и ХК на основании использования разработанной расчетной методики, в том числе предложено:

дополнить объем измерений АХК котловой воды измерением χ_H; заменить косвенное измерение pH питательной воды (анализатором «FAM Deltocon pH») штатным приборным измерением, реализовать систему химикотехнологического мониторинга и диагностики состояния BXP по измерениям χ, χ_H, pH;

• провести обследование эффективности работы деаэратора по удалению свободной и связанной угольной кислоты, наладить работу деаэрационной ус-

тановки по удалению агрессивных газов, разработать мероприятия по снижению стояночной коррозии теплоэнергетического оборудования.

4. Промышленными исследованиями выполнен анализ состояния химконтроля и водного режима блоков ПГУ с давлением более 7,0 МПа (С.-Западная ТЭЦ г.С.-Петербурга, Минская ТЭЦ-5) показывает несоответствие нормируемых значений pH (9,2÷9,6) и концентраций аммиака (не более 1000 мкг/дм³) в питательной воде. Повышенные нормы pH, по сравнению с аммиачным режимом традиционных котлов СВД, где норма pH = 9,1 ± 0,1, требуют повышенных дозировок аммиака, как правило, превышающих норму в 1000 мкг/дм³. Так, на блоке ПГУ-450Т С.-Западной ТЭЦ дозировка аммиака составляет 1000÷1500 мкг/дм³, а на аналогичном блоке Минской ТЭЦ-5 – около 2000 мкг/дм³. Стремление выдерживать норму по аммиаку на блоке ПГУ ГТЭС «Терешково» ведет к снижению в питательной воде pH (табл. 4.5-4.10) и к увеличению в контуре концентрации железа. Этому же способствуют неправильные показания анализатора «FAM Deltocon pH».

ГЛАВА 5. ПОВЕДЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ И ВХР ПРЯМОТОЧНЫХ КОТЛОВ СКД И ССКП

5.1. Водный режим и химконтроль энергоблоков СКД и ССКП

Водный режим энергоблоков сверхкритических давлений (СКД) и суперсверхкритических параметров (ССКП) с прямоточными котлами характеризуется наиболее жесткими требованиями к качеству теплоносителя [1, 4]. Отсутствие непрерывной продувки котла, высокие тепловые потоки в топке и газоходе в условиях роста температуры рабочего тела от 300 °C до 550-600 °C при давлении 25-30 МПа заставляют обращать самое серьезное внимание на агрессивные свойства теплоносителя, вызванные как свойствами самой воды, так и присутствующими в ней примесями. Существующие системы обеспечения водного режима способны поддерживать в конденсатно-питательном тракте минимальное содержание или, практически, полное отсутствие минеральных примесей, однако, могут быть недостаточно эффективны по удалению органических примесей – потенциальнокислых веществ (ПКВ). Негативное влияние коррозионно-опасных продуктов термолиза таких веществ отмечалось в отечественной и зарубежной теплоэнергетике [168-176].

5.1.1. Анализ состояния ВХР и ХК энергоблоков СКД

С участием автора в разное время проведено обследование ряда энергоблоков с прямоточными котлами, в частности, Костромской ГРЭС, Конаковской ГРЭС, ТЭЦ-23 и ТЭЦ-26 «Мосэнерго» и др.

1. ТЭЦ-26 ОАО «Мосэнерго».

Усредненные показатели качества питательной воды, ее составляющих и острого пара блоков СКД приведены в табл. 5.1. Выборочные измерения показателя ₂_н, выполненные автором в различных точках конденсатно-питательного тракта показали значения, близкие к значениям <u>2</u> табл. 5.1.

	1							
Наиманорания рол	Жо,	χ,	SiO ₂	nЦ	[O ₂],	[Na ⁺],	[Cu],	[Fe],
Паименование вод	мкг-экв/дм ³	мкСм/см	мкг/дм ³	pm	мкг/дм ³	мкг/дм ³	мкг/дм ³	мкг/дм ³
Обессолен. за A-III	0,2	0,12	10,0	6,43		4,1	2,1	28,0
Пит. вода бл. 3	0,2	0,14	2,2	6,89	140,5	2,4	1,9	10,0
Пит. вода бл. 4	0,2	0,10	2,4	7,06	171,5	1,7	1,5	4,0
Пит. вода бл. 5	0,2	0,10	2,3	7,00	161,0	1,8	1,7	5,0
Пит. вода бл. 6	0,2	0,16	2,5	6,91	126,6	2,1	1,1	2,5
Пит. вода бл. 7	0,2	0,11	2,4	6,92	144,1	1,9	1,1	1,5
Конд. КЭН-І бл.3	0,2	0,11	3,8	6,91	13,1	2,7	4,5	7,5
Конд. КЭН-І бл.4	0,2	0,14	8,0	6,95	27,7	4,8	0,0	9,5
Конд. КЭН-І бл.5	0,2	0,15	5,7	6,79	17,1	3,7	4,2	7,5
Конд. КЭН-І бл.6	0,2	0,15	9,5	7,07	15,2	5,3	2,1	9,8
Конд. КЭН-І бл.7	0,2	0,16	5,7	7,04	21,7	3,6	2,5	2,4
Конд. КЭН-II бл.3		0,09	3,3	6,70		2,5	2,0	5,0
Конд. КЭН-II бл.4		0,08	8,0	6,80		2,7	1,6	9,5
Конд. КЭН-II бл.5		0,07	4,8	6,70		2,7	1,6	9,5
Конд. КЭН-II бл.б		0,11	6,6	6,80		2,0	1,2	2,5
Конд. КЭН-ІІ бл.7		0,08	2,9	6,90		2,0	1,0	1,5
Острый пар бл.3		0,14	2,3	6,92		2,4	2,0	2,0
Острый пар бл.4		0,14	2,4	6,85		2,2	1,6	3,8
Острый пар бл.5		0,13	2,2	6,79		1,6	2,0	4,2
Острый пар бл.6		0,17	2,6	7,11		1,7	1,4	4,2
Острый пар бл.7		0,12	2,5	7,11		2,3	1,1	1,5
БЗК						5,5	2,0	19,2

Таблица 5.1. Показатели качества питательной воды энергоблоков СКД ТЭЦ-26 и ее составляющих и качество пара

Сопоставление данных с нормами ПТЭ [1] и рекомендациями СТО ВТИ – 2009 [4] показывает, что качество воды и пара удовлетворяет нормам, за исключением удельной электропроводности Н-катионированной пробы, которая по СТО ВТИ – 2009 должна быть не более 0,1 мкСм/см для питательной воды и пара. (По ПТЭ норма составляет 0,3 мкСм/см). Кроме того СТО ВТИ – 2009 рекомендует нормирование общего органического углерода (ТОС), однако, на энергоблоках СКД такой контроль, практически, отсутствует. Анализ повреждаемости оборудования энергоблоков СКД, в том числе, блоков ТЭЦ-26 «Мосэнерго», выполненный НИИ ВОДГЕО и др. [174-176], выявил систематические коррозионные повреждения оборудования в зоне фазового перехода пара в конденсат в таких конструкционных элементах, как подогреватели высокого давления (ПВД) и сетевые подогреватели (ПСГ). Повреждение трубной системы ПВД связаны, прежде всего, с коррозионными процессами со стороны греющего пара. Такие повреждения дали до 10 % отказов в работе теплоэнергетического оборудования за контрольный период. Основной причиной повреждений считают наличие в первичных каплях конденсата углекислоты и кислых продуктов деструкции органических веществ примесей питательной воды, в том числе продуктов деструкции ионитов БОУ [177-179]. Считается, что реальной мерой предупреждения коррозии является снижение электропроводности Н-катионированной пробы до значений не превышающих 0,2 мкСм/см, что с запасом рекомендует СТО ВТИ-2009. Поддержание столь чистой воды требует специальных мероприятий и , прежде всего, совершенствование работы БОУ и работы системы автоматического химконтроля. В условиях сверхчистой воды становится проблематичной эксплуатация потенциометрических приборов – pH-метров и pNa-меров, усложняется калибровка кондуктометров.

2. ТЭЦ-23 ОАО «Мосэнерго», блок №5 с прямоточным котлом ТГМП-314.

Прямоточный энергетический ТГМП-314 энергоблока <u>№</u>5 котел (P=23 МПа) в период испытаний 24–25.10.2007 также работал со сбросом нагрузки в ночное время (рис. 5.1). При этом был отмечен довольно интенсивный сброс нагрузки с 960 до 680 т/ч, в районе 23⁰⁰-24⁰⁰ 24.10.07, примерно совпавший с появившейся нестабильностью качества питательной воды, определяемой автоматическим измерением удельной электропроводности (рис. 5.2). В целом следует отметить высокое качество конденсата после БОУ (линия 2) и устойчивое качество перегретого пара, удельная электропроводность которого, как правило, на 0,02 мкСм/см превышает значения удельной электропроводности питательной воды. Обычно такое увеличение, удельной электропроводности относят на термолиз органических примесей питательной воды. Повышенное значение удельной электропроводности конденсата из БЗК в среднем не превышает норму ПТЭ в 0,3 мкСм/см и, возможно, определяется небольшой дозировкой аммиака.

180


Рис. 5.1. Паропроизводительность котла ТГМП-314 энергоблока №5 ТЭЦ-23 ОАО «Мосэнерго» в период испытаний 24–25.10.2007



Рис. 5.2. Результаты автоматического химконтроля (удельная электропроводность) качества теплоносителя: 0 – турбинный конденсат за КЭН-1; 1 – конденсат греющего пара ПСГ-1; 2 – конденсата после БОУ до байпаса; 3 – конденсат греющего пара ПСГ-2; 4 – питательная во-

да за ПВД; 5 – перегретый пар; 6 – конденсат БЗК

Данные химконтроля качества теплоносителя в период испытаний приведены в табл. 5.2 согласно суточной ведомости химцеха и отвечают требованиям действующих норм ПТЭ. Результаты выполненных нами измерений приведены в табл. 5.3.

Показатель	20^{00}	Среднесуточное							
Питательная вода перед котлом									
Удельная электропроводность, мкСм/см	0,15	0,15							
Общая жесткость, мкг-экв/л	0,2	0,2							
Концентрация натрия, мкг/л	2,6	2,6							
Кремнесодержание, мкг/л	9	9							
pH	6,87	6,72							
Концентрация кислорода, мкг/л	196	151							
Острый пар									
Удельная электропроводность, мкСм/см	0,17	0,17							
Концентрация натрия, мкг/л		1,9							
Кремнесодержание, мкг/л		8							
pH	6,42/6,44	6,46/6,51							
БЗК									
Общая жесткость, мкг-экв/л	0,2	0,2							
Концентрация натрия, мкг/л	3,2	3,4							
Кремнесодержание, мкг/л	5	5							
Удельная электропроводность, мкСм/см	0,32	0,33							
рН	5,1/6,35	5,2/6,39							

Таблица 5.2. Данные химконтроля качества теплоносителя (24 октября 2007 г., энергоблок №5, ТЭЦ-23)

Таблица 5.3. Данные химконтроля качества теплоносителя энергоблока №5 ТЭЦ-23 (24-25.10.07)

Место и вре-	χ ²⁵ , мкСм/см	χ _H ²⁵ , мкСм/см	pН	[Na ⁺], мкг/л	ООУ, мкгС/л							
мя отбора												
Питательная вода												
22^{30}	0,17 (скачки	0,44	6,9	0,7	50							
	до 0,6)											
1^{00}	0,20 (скачки	0,56	6,8–6,9	6,0–7,5	80							
	до 0,8)											
6^{30}	0,16	0,256	7,1	1,2	25							
11^{00}	0,09	0,15	7,1	—	—							
		Питательн	ая вода									
22^{30}	0,16	0,55	6,5	1,3	60							
1^{00}	0,16	0,51	6,5	0,5	50							
6^{30}	0,15	0,30	6,6	0,3	_							
11^{00}	0,13	0,39	7,1	_	_							

Как следует из данных табл. 5.2 и 5.3 качество пара соответствует нормам ПТЭ и согласуется с данными автоматического химконтроля. Определение общего органического углерода показывает допустимые значения (меньше 100 мкгС/дм³), однако достаточно высокие для энергоблоков с установкой очистки турбинного конденсата (БОУ). Анализ на ТОС выполнен специализированной лабораторией химслужбы «Мосэнерго» (Приложение 11). Суточный мониторинг ВХР прямоточного котла ТТМП-314 (блок № 5 ТЭЦ-23) даёт основание предположить наличие нарушений ВХР при быстром сбросе нагрузки на ночной минимум (рис. 5.1 и 5.2). Качество пара по удельной теплопроводности при этом не выходит за допустимые нормы. Отклонения в показаниях приборов (χ , pH, pNa) наблюдались и там, хотя и не столь значительные, как по питательной воде. В период работы с переменной нагрузкой не представляется возможным обеспечение ВХР конденсатно-питательного тракта с удельной электропроводностью H-катионированной пробы менее 0,1 мкСм/см.

Уровень общего органического углерода в паре примерно такой же как и в питательной воде – 25÷80 мкгС/дм³. Оценка состояния ВХР по показателю ТОС требует накопления данных по другим прямоточным котлам. Для оперативного автоматического контроля питательной воды прямоточных котлов на содержание ПКВ требуется разработка нового метода основанного на надежных и достоверных измерениях.

3. Конаковская ГРЭС, энергоблоки с прямоточными котлами СКД.

В настоящее время на блоках СКД Конаковской ГРЭС применяется нейтрально-кислородный водный режим (НКВР) с дозированием газообразного кислорода. Он был введён в 1974 году взамен гидразинно-аммиачного водного режима. Т.к. кислород интенсифицирует коррозию латуней, то трубки латунных ПНД были заменены на нержавеющие. На всас конденсатных насосов II ступени и на всас бустерных насосов производится дозировка кислорода с поддержанием его в конденсате и питательной воде на уровне от 100 до 200 мкг/дм³. Ввод кислорода концентрацией не ниже 99,2% осуществляется от кислородной станции.

Эффективность НКВР основана на торможении коррозии металла из-за ограничения доступа коррозионных агентов к его поверхности путём создания на ней защитной плёнки.

Обязательным условием НКВР является глубокое обессоливание конденсата и питательной воды, электропроводимость которых не должна превышать 0,15-0,2 мкСм/см, во избежание язвенной коррозии углеродистых и малолегиро-

ванных сталей, а также коррозионного растрескивания аустенитных сталей. Дополнительным условием НКВР является тщательная очистка от органических примесей, термолиз которых может привести к опасному снижению pH среды. Поэтому для поддержания слабощелочного режима производится дозировка небольших количеств аммиака на уровне 100 мкг/дм³ (кислородно-аммиачный водный режим с pH=8,0±0,5). Ввод аммиака осуществляется в конденсатный тракт сразу после блочной обессоливающей установки. На энергоблоках ОАО «Конаковская ГРЭС» № 1-4; 7; 8 применяется нейтрально-кислородный водный режим (HKBP), на блоках № 5; 6 – кислородно-аммиачный водный режим (KABP). Нормы качества теплоносителя приведены в табл. 5.4.

Таблица 5.4. Нормы качества теплоносителя в тракте блока утвержденные на Конаковской ГРЭС

		Проба								
Показа- тель	Единицы измерения	Свежий пар (установив- шийся режим)	Питат.вода (установив- шийся ре- жим)	Деаэратор (установив- шийся режим)	Среда после ПНД-4	Кон- денсат	Среда перед ВЗ при растопке, перед подъемом параметров			
$[Na^+]$	мкг/дм ³	≤ 5	≤ 5							
χ	мкСм/см	≤ 0,3	≤ 0,2		за КЭН ≤ 0,15	0,5				
pН		$\begin{array}{l} \text{HKBP} \geq 6,5 \\ \text{KABP} \geq 7,5 \end{array}$	HKBP 7± 0,5 KABP 8± 0,5							
[SiO ₂]	мкг/дм ³	≤ 15	≤ 15				≤100			
[Fe]	мкг/дм ³		≤ 10				≤ 100			
Жо	мкг- экв/дм ³		≤ 0,2			0,5	≤ 3			
[Cu]	мкг/дм ³		≤ 5		≤ 5					
[O ₂]	мкг/дм ³			HKBP 100-200 KABP 100-200	HKBP 100-200 KABP 100-200	20				
Масла	мг/дм ³					≤0,1				

Для оценки состояния ВХР и ХК, влияния потенциально-кислых органических веществ (ПКВ) – примесей питательной воды на основные технологические показатели, нами (автором в составе бригады кафедры ХХТЭ ИГЭУ) в 2006-2008 годах было проведено приборное обследование качества теплоносителя энергоблока, работающего в режиме НКВР – без дозировки аммиака, и энергоблока №6, работающего в режиме КАВР с дозировкой аммиака. Результаты измерений удельной электропроводности прямой пробы (χ), Н-катионированной пробы (χ_H) и pH питательной воды и острого пара за начальный период наблюдений даны в приложении 11.

Результаты первичного обследования показали следующее:

Блок №1: анализ НКВР

1. Значения pH: Средние значения pH питательной воды составляют 6,85 при норме pH_{пв}=7±0,5 (т.е. в норме). Средние значения pH острого пара составляют pH_{кпп}=6,80 при норме

рН_{кпп}≥6,50 (т.е. в норме).

Уменьшение значений pH острого пара по сравнению со значениями pH питательной воды говорит о наличие ПКВ в питательной воде. Наибольшая величина $\Delta pH=0,05$ ед может быть вызвана, как малой концентрацией ПКВ, так и маскирующим действием гидрокарбонатов в паре, создающим условия буферной среды.

2. Значения удельной электропроводности Н-катионированной пробы питательной воды ($\chi_{\rm H}^{\rm nb}$) составляют в среднем 0,175÷0,204 мкСм/см при норме $\chi_{\rm H}^{\rm nb} \leq 0,2$ мкСм/см, т.е. практически находятся в пределах разрешенных норм.

Значения $\chi_{\rm H}^{\rm KNIII}$ (острого пара) составляют от 0,18 до 0,225 мкСм/см, что так же отвечает допустимому нормативу ($\chi_{\rm H}^{\rm KNIII} \leq 0,3$ мкСм/см). Увеличение электропроводности острого пара по сравнению с питательной водой $\Delta \chi_{\rm H}$ составляет около 0,02 мкСм/см и относится к наличию кислых продуктов термолиза органических веществ в паре.

Анализ КАВР энергоблока №6

1. Значения pH питательной воды практически в норме (pH_{пв}=8±0,5). pH острого пара всегда ниже норм (pH_{кпп}^{норм} \geq 7,5). В среднем pH_{пв}=7,9÷8,1, т.е. разность значений pH острого пара pH_{кпп}=6,9÷7,1 и питательной воды составляет Δ pH=1,0, что свидетельствует о наличие в питательной воде ПКВ.

2. Удельная электропроводность: χ^{nB} – прямой пробы питательной воды; χ^{nB}_{H} – Н – катионированной пробы питательной воды; χ^{Knn} – острого пара; χ^{Knn}_{H} – Н – катионированная проба острого пара. χ^{nB}_{H} =0,195÷0,225 мкСм/см (норма

 $\chi_{\rm H}^{\rm nB} \leq 0,20$), т.е. чуть выше нормы КГРЭС, но в пределах нормы ПТЭ. $\chi_{\rm H}^{\rm Knn} = 0,19 \div 0,25$ мкСм/см (в пределах нормы $\chi_{\rm H}^{\rm Knn} \leq 0,3$) как правило имеет место $\chi_{\rm H}^{\rm Knn} > \chi_{\rm H}^{\rm nB}$ на $0,01 \div 0,03$ мкСм/см.

Увеличение $\chi_{\rm H}$ свидетельствует о наличие ПКВ в питательной воде. Наибольшее увеличение $\Delta \chi_{\rm H} = (\chi_{\rm H}^{\rm Knn} - \chi_{\rm H}^{\rm nB})$ может быть связано с присутствием относительно большой концентрации гидрокарбонат-ионов, создающих условия нейтрализации части более сильных органических кислот типа уксусной кислоты.

Для уточнения данных автоматического химконтроля на энергоблоке №1, работающем на НКВР, нами был проведен суточный мониторинг с измерением χ , $\chi_{\rm H}$ и рН в питательной воде и паре с использованием поверенного автоматического кондуктометра МАРК-602. Отдельные результаты обследования приведены в табл. 5.5.

Таблица 5.5. Отдельные результаты суточного мониторинга качества ВХР энергоблока №1

N⁰	П	итательная вод	a	Острый пар (КПП)			
	χ, мкСм/см	χ _H , мкСм/см	pН	χ, мкСм/см	χн, мкСм/см	pН	
1	0,163	0,208	6,68	0,196	0,313	6,69	
2	0,149	0,200	6,68	0,182	0,247	6,69	
3	0,153	0,188	6,65	0,187	0,230	6,60	
4	0,175	0,205	6,65	0,208	0,268	6,65	
5	0,175	0,213	6,63	0,213	0,272	6,62	
6	0,159	0,205	6,65	0,193	0,242	6,62	

Из табл. 5.5 видно, что в целом полученные результаты согласуются с данными автоматического химконтроля, представленным выше. Однако, изменение удельной электропроводности охлажденной пробы питательной воды и пара существенно выше и составляет от 0,03 до 0,05 мкСм/см как для прямых, так и для Н-катионированных проб.

Для сравнительной оценки состояния ВХР энергоблоков Конаковской ГРЭС нами были выполнены:

- длительный контроль теплоносителя энергоблоков №1, №6 по измерению удельной электропроводности (χ^{кпп}, χ_H^{кпп}, pH)

- измерения удельной электропроводности и pH питательной воды и пара нескольких аналогичных энергоблоков. Для оценки полученных результатов автором проанализированы данные измерений χ и pH питательной воды и пара ряда энергоблоков с прямоточными котлами (табл. 5.6). Откуда следует, что усредненные данные по $\Delta \chi$ и Δ pH, измеренные на энергоблоках №1 и №6 Конаковской ГРЭС, согласуются с данными таблицы 5.6 для ГРЭС, работающих на добавочной воде, полученной из поверхностного источника с высоким содержанием органики.

Таблица 5.6. Значения удельной электропроводности и pH питательной воды, пара и их разности для ряда энергоблоков ТЭС с прямоточными котлами

Энергоблок ТЭС	Питательная		Пар		Разность пар-вода		
	вода						
	χ,	рН	χ,	pН	Δχ,	∆рН	
	мкСм/см		мкСм/см		мкСм/см		
Рефтинской ГРЭС	0,15	7,9	0,25	7,6	+0,10	-0,3	
ТЭЦ-26 ОАО «Мосэнерго» блок							
250 МВт	-	—	—	—	+0,10	-0,40	
(до замены ионитов БОУ, 1997 г.)							
ТЭЦ-26 ОАО «Мосэнерго» блок							
250 МВт	0,10	7,0	0,15	6,8	+0,05	-0,20	
(после замены ионитов БОУ, 2005 г.)							
Пермская ГРЭС	0,1	8,08	0,16	7,87	+0,06	-0,19	

Отмечено устойчивое увеличение удельной электропроводности проб пара по отношению к пробам питательной воды на 0,02-0,03 (до 0,05) мкСм/см и уменьшение pH соответствующих проб, что отвечает глубокому термолизу органических примесей - потенциально кислых веществ (ПКВ) питательной воды при прохождении по тракту котла.

Отмечено также периодическое значительное увеличение удельной электропроводности Н-катионированных проб пара. Выполненный анализ показывает необходимость повышения качества автоматического химконтроля, а так же качества водного режима энергоблоков СКД.

5.1.2. Требования к водному режиму и химконтролю энергоблоков ССКП

Тепловая схема энергоблока ССКП принципиально отличается от таковой для блоков СКД с учетом повышения давления и, возможно, температуры питательной воды на входе в котел, а также организации второго промперегрева. В этих условиях возникает потребность оценки состояния водного режима и необходимого качества водного теплоносителя энергоблока. Нормы качества воды и пара для блоков СКД [1] предусматривают глубокое удаление примесей из добавочной и питательной воды энергоблока, включая газы, но не содержат ограничений по органическим примесям – потенциально кислым веществам (ПКВ). В то же время поставщики импортного теплоэнергетического оборудования, включая котлы-утилизаторы блоков ПГУ, нормируют качество водного теплоносителя по показателю «Общий органический углерод» (в английском произношении – TOC), численно не превышающий 0,2÷0,3 мгС/кг для питательной воды и 0,1 мгС/кг для пара.

Нормы качества водного теплоносителя для энергоблоков с прямоточными котлами ССКП должны базироваться на нормах для котлов СКД с ужесточением как по минеральным, так и по органическим примесям. Обоснованием ужесточения норм качества питательной воды и пара служит переход на более высокие температуры – от 535–550 °C до 585–600 °C. С повышением температуры от 550 °C до 600 °C несколько уменьшается плотность пара, а вместе с ней уменьшается растворимость солей NaCl, CaCl₂ и др., оксидов железа [168]. Одновременно повышается глубина термолиза органических веществ с образованием простейших органических кислот и углекислоты, увеличивается в паровой фазе концентрация летучих продуктов термолиза и прежде всего CO_2 и H₂ [177-180].

В этих условиях для блоков ССКП следует говорить о необходимости уменьшения нормируемого значения удельной электропроводности Н-катионированной охлажденной пробы до значений 0,15÷0,20 мкСм/см, что уже более 10 лет назад принято в США для нормирования качества питательной воды и пара прямоточных котлов большой мощности [168-170]. Необходимо ввести нормирование качества теплоносителя по органическим примесям, например, по показателю «Общий органический углерод», как это сделано на зарубежных энергоблоках. Это особенно важно в связи с тем, что в настоящее время почти на всех энергоблоках России с прямоточными котлами используется окислительный вод-

188

но-химический режим с дозировкой кислорода в питательный тракт, что усиливает термолиз всех органических примесей.

5.2. Термолиз органических веществ (ОВ) в водной среде

Для разработки оперативных методов химконтроля качества питательной воды и пара блоков СКД и ССКП на содержание продуктов термолиза ОВ необходимо знать характер термолиза и состав продуктов их деструкции. Для этого можно использовать принятые в данной работе методы измерения электропроводности и pH.

В техническом анализе водных растворов и технологических вод на ТЭС и АЭС измерение электропроводности, равно как и pH, осуществляется в охлажденных пробах, температура которых не сильно отличается от 25 °C, обычно в диапазоне температур 10÷50 °C. При этом характеристика электропроводности и рН дается в значениях, приведенных к 25 °С (χ^{25} ; pH²⁵). Однако весьма важной характеристикой поведения ионных примесей питательной и котловой воды энергоблоков может быть величина удельной электропроводности, измеренная при реальных температурах рабочей среды (χ_t), так же как и величина pH_t. В практике химического контроля водного теплоносителя на АЭС используется величина pH_t, характеризующая реакцию среды (кислая, щелочная) при фактических параметрах состояния среды. Если измерение величины рН традиционным потенциметрическим методом при высоких температурах от 100 °C до 350 °C невозможно, то измерение электропроводности вполне реально и было разработано в МЭИ для стендовых условий еще во второй половине прошлого века [181]. В данном разделе приводятся некоторые результаты исследований значений χ_t водных растворов органических веществ - комплексов ЭДТК с железом (NaFeY), обработанные с участием автора для высоких температур среды, вплоть до 350 °С.

Зависимость удельной электропроводности χ раствора NaFeY (комплексоната Fe) от температуры при нагреве до t = 350 °C показана на рис. 5.3 [181].

Концентрации растворов составляли 1.10-4 М и 2.10-4 М.



Рис. 5.3. Зависимость удельной электропроводности воды и водных растворов от температуры [181]: 1 – глубокообессоленная вода; 2 – NaFeY, C = 1·10⁻⁴ M; 3 – NaFeY, C = 2·10⁻⁴ M; → прямой ход (нагрев); ← обратный ход (охлаждение)

Увеличение электропроводности растворов NaFeY при t = $150 \div 200$ °C соответствует значительному термическому разложению комплекса уже при этих температурах. Уменьшение χ растворов при t > 200 °C отвечает снижению концентрации подвижных ионов и может быть вызвано образованием малоподвижных ассоциатов, или выпадением осадка.

Увеличение удельной электропроводности растворов при t > 275 °C можно отнести к усилению процессов разложения исходного комплекса и промежуточных продуктов термолиза, ведущих к образованию в растворе смеси простых веществ, в т.ч. электролитов.

Таким образом, на кривых электропроводности растворов NaFeY (рис. 5.3) можно выделить три характерные зоны термического разложения комплекса: 150÷200 °C; 200÷270 °C и 270÷350 °C.

190

Для обратного хода зависимостей $\chi = f(t)$ комплексоната Fe характерно наличие ярко выраженного максимума при t = 170÷175 °C, зависящего не только от термического разложения исходного вещества, но и от изменения вязкости (η) и плотности (ρ) воды с изменением температуры [182], что может быть снято введением функции (χ ·η/ρ). Автором проведена обработка опытных данных, приведенных на рис. 5.3, с использованием функции (χ ·η/ρ), определяемой согласно правила Писаржевского-Вальдена [183].

На рис. 5.4 приведены зависимости функции $\chi \cdot \eta / \rho$ от температуры при нагреве раствора NaFeY концентрацией $2 \cdot 10^{-4}$ M до температур 150, 190, 270 и 350 °C. «Горб» на кривой прямого хода при нагреве до t = 350 °C наглядно показывает значительное увеличение электропроводности раствора за счет термолиза NaFeY при температурах 150÷200 °C. Интересно отметить, что функция $\chi \cdot \eta / \rho$ при t = 275 °C принимает почти то же значение, что было при t = 150 °C.

Увеличение электропроводности на температурных выдержках и характер обратного хода кривых дают основание отнести начало разложения NaFeY к температурам 140÷150 °C.



Рис. 5.4. Расчетная зависимость функции χ·η/ρ для водного раствора NaFeY концентрации 2·10⁻⁴ М в зависимости от температуры (нагрев, выдержка 3 часа и охлаждение): 1 – 150 °C; 2 – 190 °C; 3 – 270 °C; 4 – 350 °C; → прямой ход (нагрев); ← обратный ход (охлаждение)

Обратный ход кривой $\chi \cdot \eta / \rho$ после выдержки на t = 270 °C идет ниже соответствующей зависимости для t = 190 °C и $\chi \cdot \eta / \rho$ с понижением температуры возрастает незначительно. Из этого можно заключить, что образования продуктов с сильной зависимостью степени диссоциации α от температуры в значительных количествах не происходит.

Величина $\chi \cdot \eta / \rho$ обратного хода резко возрастает при t = 350 °C и при t < 100 °C; относительная разность $\Delta \chi / \chi$ обратного и прямого хода достигает 221,5 % (табл. 5.7).

192

Таблица 5.7. Относительная разность ($\frac{\chi_{oбp.x} - \chi_{пр.x}}{\chi_{пр.x}}$)t % растворов NaFeY (2·10⁻⁴ M) для обратного и прямого хода на t = 100 °C при охлаждении с разных температур

Температура выдержки, °С	150	190	270	350
$(\frac{\chi_{ofp.x} - \chi_{np.x}}{\chi_{np.x}} \cdot 100 \%) t=100 \text{ °C}$	23,1	72,2	43,5	221,5

Такое увеличение электропроводности обратного хода при t = 350 °C соответствует полному разложению NaFeY до простых веществ.

Примечание.

Согласно правилу Писаржевского – Вальдена [183], функция ($\lambda\eta$) (λ – эквивалентная электропроводность, η – вязкость раствора) для предельно разбавленных растворов электролитов есть величина постоянная (примерно) и не зависящая от температуры. В случае простых солей конечной концентрации зависимость ($\lambda\eta$) от температуры существует, но минимальная, и носит почти линейный характер, за исключением области температур около t = 350 °C, близкой к критической температуре воды (374 °C).

Эквивалентная электропроводность λ раствора электролита может быть представлена в виде

$$\lambda = \frac{1000 \cdot \chi}{C_{t}} = \frac{1000 \cdot \chi}{C_{0} \cdot \rho_{t}},$$

где χ – удельная электропроводность раствора (ом⁻¹, см⁻¹);

 C_t – объемная концентрация раствора электролита (при фактической t °C), (г-экв/дм³);

 C_0 – концентрация раствора электролита при t = 25 °C (г-экв/дм³);

 ρ_t – плотность раствора при t °C (г/см³).

Принимая электропроводность, обусловленную растворенным веществом, равной измеренной электропроводности раствора χ, а плотность и вязкость раствора равными плотности ρ и вязкости η воды при соответствующей температуре, можно записать:

$$\frac{1000 \cdot \chi}{C_0 \cdot \rho} \cdot \eta = \text{const.}$$

Откуда, перенося постоянную величину 1000/Со в правую часть, получим

$$\chi \cdot \frac{\eta}{\rho} = \text{const}$$

Данные химического анализа охлажденных растворов NaFeY, выдержанных в течение 3-х часов на температурах 150, 190, 240, 270 и 350 °C, приведены в табл. 5.8 [184]. На рис. 5.5 показана зависимость содержания аниона ЭДТА в растворах NaFeY при нагреве до t = 350 °C в сравнении с данными по Na₂CaY [185].

Таблица 5.8. Данные химического анализа продуктов термолиза NaFeY концентрации 2·10⁻⁴ М в водном растворе [184]

	Показатели							
Температура вы- держки, °С	pН	Щ _О ,	Остаточны ЭДТ	ій анион `А	Общее содержание Fe (Fe ²⁺ +Fe ³⁺)			
		MI - JKB/JI	моль/л	% Y _{исх}	моль/л	% Fe _{иcx}		
25	5,85	0,09	$1,7{\cdot}10^{-4}$	100	$2,0.10^{-4}$	100		
150	6,02	0,10	$1,09 \cdot 10^{-4}$	64	$2,0.10^{-4}$	100		
190	6,1	0,2	$0,87 \cdot 10^{-4}$	51	$2,0.10^{-4}$	100		
240	6,0	0,18	$0,57 \cdot 10^{-4}$	33,5	$1,65 \cdot 10^{-4}$	82,5		
270	6,12	0,22	$0,425 \cdot 10^{-4}$	25	$1,40 \cdot 10^{-4}$	70,0		
350	6,35	0,59	$0,05 \cdot 10^{-4}$	3,0	$0,21 \cdot 10^{-4}$	10,5		

Результаты химанализа, как и данные электропроводности, подтверждают значительное отличие в характере термолиза NaFeY в сравнении с Na₂CaY. В низкотемпературной зоне (до t = 200 °C) содержание исходного комплексоната Fe (остаточное Y⁴⁻) падает до 50 %, а с дальнейшим ростом температуры до 270 °C уменьшается лишь на 25 %. Щелочность раствора при этом остается низкой, вплоть до t = 270 °C. Следовательно, разложение NaFeY в зоне низких (150÷200 °C) и средних (200÷270 °C) температур не сопровождается интенсивным декарбоксилированием и разрывом внешних C-C связей. Такой вывод соответствует и данным по электропроводности (рис. 5.4), определившим отсутствие в продуктах термолиза NaFeY до t = 270 °C веществ с высокой ионной подвижностью и сильной зависимостью α от температуры. Увеличение температуры до 350 °C ведет к полному разложению комплексоната Fe. Резкое возрастание щелочности раствора соответствует интенсивному декарбоксилированию NaFeY при t > 270 °C.



Рис. 5.5. Изменение содержания аниона ЭДТА при термолизе NaFeY и Na₂CaY: 1 – NaFeY, C = 2·10⁻⁴ M; 2 – Na2CaY, C = 2·10⁻⁴ M; 3 – NaFeY, C = 2,5·10⁻⁴ M [184]

Анализ охлажденных растворов показал присутствие в жидкой фазе иминодиуксусной кислоты (ИДА), гидрокарбонатов натрия и аммония. При этом рост концентрации ИДА на низкотемпературной стадии сменялся резким снижением концентрации ИДА с увеличением температуры выше 200 °C, что отвечает 2-й стадии термолиза – распаду до простых веществ: H₂ и CO₂ в газовой среде, формальдегида CH₂O – в жидкой.

Таким образом, проведенное исследование позволяет заключить, что Feорганическое соединение, подвергаясь термолизу в условиях состояния водного теплоносителя блоков СВД, СКД и ССКП, дают промежуточный (типа аминоуксусной кислоты) и конечные продукты (типа CO₂, CH₃COOH) кислого характера. Такое утверждение согласуется с результатами измерения электропроводности модельных растворов и результатами химического анализа как модельных растворов, так и охлажденных проб водного теплоносителя в промышленных условиях. В частности, из рис. 5.3 и 5.4 видно, что электропроводность охлажденных проб тем больше, чем выше температура нагрева исходного раствора. При нагреве до температуры 350 °C, близкой к критической температуре воды, удельная электропроводность охлажденной пробы возрастала в три раза: с 22 мкСм/см до 68 мкСм/см при исходной концентрации NaFeY = 0,1 ммоль/дм³ и с 43 мкСм/см до 130 мкСм/см при исходной концентрации 0,2 ммоль/дм³.

Другим важным вопросом, относящимся к термолизу органических веществ в водном теплоносителе, является вопрос выноса продуктов термолиза OB в пар.

Выносу продуктов термического разложения органических веществ из котловой воды в пар посвящен ряд работ различных исследовательских школ [169-172, 186-188].

Однако, часто [175, 180] речь идет об определении, например, муравьиной и уксусной кислоты в паре на фоне термолиза сложных органических соединений, который протекает в котловой воде, что затрудняет идентификацию результатов.

Исследования на монорастворах чистых веществ [177-179] можно представить следующим образом. Предметом исследования явилось определение коэффициента распределения муравьиной и уксусной кислот между насыщенным паром и кипящей водой (К=Сп/Скв). При атмосферном давлении и температуре 100 °C в ВТИ [178] определены: для уксусной кислоты К=0,574, для муравьиной кислоты К=0,41 в диапазоне концентраций 1.10⁻⁴–1.10⁻² моль/дм³.

Попытка теоретическим путем экстраполировать полученные опытные коэффициенты распределения на более высокие температуры, вплоть до 313 °C при давлении p=10,4 МПа, [179] дала для уксусной кислоты мало меняющееся значение коэффициента распределения, близкое 0,5. Такое значение противоречит опытным данным, полученным в МЭИ [177] для температур 325 °C (P=12 МПа) и 250 °C (P=4 МПа). На рис. 5.6 приведены опытные значения коэффициентов распределения уксусной кислоты, муравьиной кислоты и аммиака при давлениях насыщения 4 и 12 МПа и экстраполяция их на критическое давление воды (22,1 МПа). По данным МЭИ [177] коэффициент распределения уксусной кислоты между паром и водой больше единицы и слабо растет с повышением давления.



Рис. 5.6. Коэффициенты распределения уксусной (1) и муравьиной (2) кислот и аммиака (3) [177]

5.3. Калибровка рН-метров в условиях рабочей среды энергоблоков ТЭС

Автоматический химический контроль (АХК) качества водного теплоносителя на ТЭС выполняется в настоящее время на базе отечественных приборов (фирмы «Техноприбор» г. Москва, «ВЗОР» г. Нижний-Новгород и др.) или импортных приборов (фирмы «SWAN» и др.). Прежде всего измеряются удельная электропроводность и pH, контролирующие быстротекущие нарушения водного режима. Результаты измерений обрабатываются и регистрируются в режиме online в рамках системы химико-технологического мониторинга (СХТМ) [18, 189].

Согласно нормам качества питательной воды, пара и конденсата, нормируются значения показаний приборов, приведенные к 25 °C. Однако наряду с температурной компенсацией электродной системы pH-метра необходимо вносить температурную поправку на характер среды, выражаемую усредненным уравнением (5.1) для нейтральной и щелочной среды [130]:

$$pH_{25} = pH_t + 0.03 \cdot (t - 25), \qquad (5.1)$$

где pHt – значение показателя pH при температуре пробы; t – температура пробы.

Настройка показаний pH-метра, согласно методическим указаниям, должна проводиться по буферным растворам. В условиях сверхчистой воды энергоблоков СКД, ССКП и вторых контуров энергоблоков АЭС такая настройка не обеспечивает надежных показаний pH-метров, что вынуждает искать другие решения. Это связано с тем, что, во-первых, при калибровке прибора по буферным растворам имеет место контакт пробы с воздухом, что недопустимо ввиду растворения углекислоты; во-вторых, буферные растворы готовятся, согласно [130], из значительных масс точно измеренных химических веществ, что требует значительных затрат времени и специальных устройств; в-третьих, дозировки буферных растворов изменяют свойства рабочей среды вследствие сильного увеличения минерализации пробы соединениями (химическими веществами) из буферного раствора.

Одним из таких решений является анализатор для расчетного определения рН воды типа конденсата на электростанциях по дифференциальному измерению электропроводности до и после H-катионитного фильтра «FAM Deltocon pH» и «AMI Deltocon Power» фирмы «SWAN» (приложение 1). В данном случае малонадежное для сверхчистых вод измерение рН заменяется косвенным определением рН по измерению электропроводности пробы и её Н-фильтрата. При этом предъявляются повышенные требования к точности измерения электропроводности и к составу примесей рабочей среды. Как записано в техническом описании приборов, проба должна содержать в качестве примеси в основном NaCl, а при значении pH<8 концентрация примеси (NaCl) в пробе должна быть значительно меньше концентрации подщелачивающего агента (NH₃). В реальных условиях работы энергоблоков на ГРЭС, и особенно на ТЭЦ, качество конденсата и питательной воды может меняться в широких пределах, включая общую минерализацию, концентрацию аммиака и углекислоты. При этом концентрация гидрокарбонатов, определяемая общей щелочностью, не меньше, а иногда и много больше концентрации хлоридов. Расчет рН по измерению удельной электропроводности исходной и Н-катионированной пробы в этом случае будет давать большую ошибку.

198

Существует методика расчетного определения примесей воды типа конденсата по измерению электропроводности и pH анализируемой пробы и её Hфильтрата [146, 190].

В Ивановском государственном энергетическом университете с участием автора разработан способ калибровки pH-метров непосредственно в условиях рабочей среды [191]. Способ основан на следующих последовательно проводимых операциях: отбирают и подготавливают пробы воды, для чего используют стандартные устройства подготовки пробы, измеряют удельную электропроводность автоматическими приборами в исходной пробе воды и в пробе, пропущенной через H-колонку (H-фильтрате), при этом также измеряют температуру пробы воды. Данные от приборов обрабатываются согласно разработанного алгоритма [191]. Рассчитывается значение pH, а затем сравнивается расчетное значение с измеренным и проводится уточнение измеренной величины непосредственно в контролируемой среде.

В условиях рабочей среды дозируется аммиак с известной и периодически изменяющейся в 2 раза концентрацией (например, концентрация аммиака равна 100, 200, 400, 600, 800 мкг/дм³) для более точного определения величины pH. При дозировании аммиака pH пробы увеличится пропорционально дозировке аммиака тем интенсивней, чем меньше концентрация углекислоты в пробе. Также при дозировании аммиака значительно увеличивается удельная электропроводность исходной пробы, в то время как удельная электропроводность H-катионированной пробы практически не изменяется. Значение pH среды рассчитывается решением системы уравнений (см. гл. II, III) и устанавливается на измеряющем pH-метре. С помощью графиков (рис. 5.7 и 5.8) по измеренным значениям электропроводность стей можно находить значение pH и корректировать измеренное значение pH. Для точной калибровки pH-метра необходимо провести несколько различных дозировок аммиака.



Рис. 5.7. График изменения показателя pH в зависимости от удельной электропроводности пробы и её H-фильтрата при малых дозировках аммиака (для кислородно-аммиачного BXP (КАВР) прямоточных котлов)



Рис. 5.8. График изменения показателя pH в зависимости от удельной электропроводности пробы и её H-фильтрата во всем интервале дозировок аммиака (для аммиачного BXP барабанных котлов СВД)

Таким образом, предлагаемый способ позволяет производить калибровку непосредственно в условиях рабочей среды, устранить негативное влияние углекислоты на величину pH среды дозировкой в пробу растворов аммиака известной концентрации и последующим расчетом pH пробы. Предлагаемый способ калибровки применим для калибровки pH-метров на питательной воде прямоточных котлов блоков СКД и ССКП.

Данный способ калибровки дал положительные результаты при использовании в промышленных условиях Ивановской ТЭЦ-3 и Костромской ГРЭС. При активном участии автора на Ивановской ТЭЦ-3 испытания проводились на энергоблоке с котлом ТП-87 и турбиной ПТ-80-130, а на Костромской ГРЭС на энергоблоке 300 МВт (котел ТГМП-114, турбина К-300-240). Некоторые результаты измерений и расчетов приведены в табл. 5.9.

Таблица 5.9. Результаты расчета рН по измерениям удельной электропроводности исходной и Н-катионированной пробы

Порирорания ам			~	Расчетные значения		
дозирование ам- миака в пробу	ΔС _{NH3} , мкг/дм ³	χ, мкСм/см	χн, мкСм/см	[NH ₃], мкг/лм ³	pH*	
1. Дозировка аммиа	ака на ТЭЦ (бар	абанный котел	СВД)	initi / Alii		
Без дозировки	_	6,96	0,778	790	9,26	
Дозировка	1200	12,4	0,722	1991	9,57	
-	1500	13,7	0,723	2306	9,61	
Без дозировки	_	6,44	0,857	729	9,25	
Дозировка	100	7,22	0,859	834	9,30	
-	130	7,33	0,947	863	9,33	
Без дозировки	_	7,86	0,784	1349	9,23	
Дозировка	150	8,34	0,797	1499	9,28	
	400	9,20	0,808	1782	9,35	
2. Дозировка аммиа	ака на ГРЭС (пр	ямоточный кот	гел СКД)			
Без дозировки	_	0,457	0,180	39	7,49	
Дозировка	20	0,704	0,232	63	7,85	
	40	0,909	0,162	78	8,36	

* Значения рН с учетом температурной поправки на среду.

Анализ данных табл. 5.9 по значениям суммы концентрации аммиака в исходной пробе (без дозировки) и добавленного ΔNH₃ показывает удовлетворительную сходимость с расчетными значениями [NH₃] для питательной воды как барабанных котлов CBД, так и прямоточных котлов СКД.

На основании этого метода фирмой ООО «Взор» (г. Нижний-Новгород) разработана система (устройство) калибровки рН-метров, установленных на питательной воде котлов СКД и СВД [192, 193].

5.4. Косвенный метод определения концентрации потенциально-кислых веществ в питательной воде прямоточных котлов СКД и ССКП

На зарубежных электростанциях контроль органических примесей обычно ведется по показателю «Общий органический углерод» (ТОС) в питательной воде и паре, где установлена норма ТОС в 100 мкгС/кг – для пара и 300 мкгС/кг – для питательной воды [2, 4, 18, 25]. На отечественных электростанциях предпринимаются попытки оценки количества ПКВ по измерению удельной электропроводности и рН в питательной воде и паре прямоточных котлов [42, 194]. Такой способ легко осуществим, но малоинформативен ввиду многофакторности влияния на электропроводность и рН со стороны присутствующих в воде и паре примесей.

Однако, изменения носят устойчивый характер и относятся на счет термолиза органических примесей питательной воды [195]. В табл. 5.10 приведены некоторые результаты анализов питательной воды и пара энергетических котлов на содержание продуктов термолиза органических примесей теплоносителя по данным литературы [196-198].

Исследования ВТИ [196] на блочных обессоливающих установках (БОУ) двух ГРЭС показали, что выход молочной и уксусной кислоты в конденсат после БОУ составил в среднем 20÷40 мкг/кг каждой из них. Однако в том случае, когда на БОУ были установлены фильтры смешанного действия (ФСД), основная часть сорбированной «органики» выходила во 2-й половине фильтроцикла. Когда же на БОУ использовалось раздельное H-OH-ионирование, выход органики наблюдался практически в течение всего фильтроцикла ионитных фильтров. Результаты анализов питательной воды и пара барабанных котлов СВД [197, 198] показывают существенно большие, по сравнению с прямоточными котлами, концентрации уксусной кислоты в питательной воде и паре, в среднем находящиеся на уровне 50÷100 мкг/кг. Обобщенные результаты зарубежных исследований [195] согласуются с отечественными данными и показывают концентрацию уксусной кислоты в паре от 1 до 7 мкг/кг при наличии БОУ и от 9 до 120 мкг/кг при ее отсутствии.

		Концентрация, мкг/кг			
Характеристика пробы	Литература	Уксусная	Муравьиная		
		кислота	кислота		
Конденсат турбины блока 300 МВт (после БОУ)	[196]	10–60	_		
Энергоблок ТЭЦ с барабанным котлом					
(Р=14 МПа), добавочная вода – дистиллят МИУ:					
питательная вода (разовая проба)		18,7	2,5		
перегретый пар (разовая проба)		28,1	4,8		
Энергоблок ТЭЦ с барабанным котлом					
(Р=14 МПа), химическое обессоливание при отклю-					
чении сырой воды 15–18 мгО/л:	данные ав-				
питательная вода	Topa	500-750	10-100		
перегретый пар		75–90	2–4		
ТЭЦ МЭИ перегретый пар	[197]	0–60	0–25		
Энергоблок Саранской ТЭЦ-2 с барабанным котлом					
(Р=15 МПа), нарушение режима работы МИУ:					
питательная вода	[198]	60–90	3–4		
перегретый пар		40-100	2		
Казанская ТЭЦ-3 (1997 г.):					
химически обессоленная вода		216	2		
дистиллят МИУ	[198]	54	2		
перегретый пар (Р=14 МПа)		82	2		

Таблица 5.10. Результаты анализов проб на содержание уксусной и муравьиной кислот

Измерительную систему, основанную на измерениях электропроводности охлажденных проб, а также на решении математических моделей ионных равновесий в питательной воде и паре прямоточных котлов, можно использовать для оценки уровня концентрации потенциально кислых органических веществ (ПКВ) в питательной воде [131]. Особенно актуально решение такой задачи для котлов суперсверхкритических параметров.

Принцип работы анализаторов общего органического углерода (ТОС) предполагает глубокую деструкцию органических веществ в потоке пробы, например, действием УФ-излучателя (рис. 5.9). Удельная электропроводность пробы измеряется до и после облучения, и разность значений электропроводности пересчитывается на общий органический углерод. Можно предложить другой метод определения органических примесей питательной воды – потенциально кислых веществ. Метод состоит в измерении $\chi_{H,nB}$ – удельной электропроводности H-катионированной пробы питательной воды и $\chi_{H,oc}$ – то же острого пара и расчетном определении концентрации органических веществ по разности значений электропроводностей ($\chi_{H,oc} - \chi_{H,nB}$) [131]. В этом случае вся глубина деструкции органических примесей водного теплоносителя относится на счет термолиза по водо-паровому тракту котла. Метод отличается простотой реализации, использованием штатных измерений электропроводности питательной воды и пара, а также выделением из всех продуктов деструкции органики лишь коррозионно опасных веществ кислотного характера. Как показывают отечественные и зарубежные исследования [2, 14, 131, 169, 170, 172, 199], наиболее вероятными продуктами термолиза органических примесей питательной воды являются простые карбоновые кислоты, прежде всего уксусная кислота.



Рис. 5.9. Принципиальная схема анализатора общего органического углерода в потоке водного теплоносителя (ТОС)

Для опытной отработки метода косвенного контроля содержания ПКВ в питательной воде энергоблока использован стенд, который позволяет моделировать питательную воду блока и определять зависимость удельной электропроводности от концентрации уксусной кислоты в глубокообессоленной воде без дозировок и с дозировками аммиака (глава II). Принципиальная схема реализации поставленной задачи в измерительной части стенда приведена на рис. 5.10.



Рис. 5.10. Принципиальная схема дозирования аммиака и уксусной кислоты на лабораторном стенде

Дистиллированная поступает Н-катионитный фильтр вода на И ОН-анионитный фильтр. Обессоленная вода после Н-ОН-ионитных фильтров имеет высокое качество ($\chi = 0,15 \div 0,2$ мкСм/см) и очень малую концентрацию минеральных солей. После дозировки раствора (аммиака или уксусной кислоты для имитации пробы пара) измеряется χ и pH смешанного раствора (прямая проба), и поступает на Н-колонку. После Н-колонки затем вода измеряется χ_H (Н-катионированная проба), и вода поступает в бак сбора воды.

Результаты опытов представлены в виде графических зависимостей удельной электропроводности прямой пробы И удельной электропроводности Н-катионированной пробы (рис. 5.11) от дозировки уксусной кислоты при разных концентрациях аммиака в пробах, откуда видно, что электропроводность прямой пробы (рис. 5.11, а) сильно меняется в зависимости от сочетания концентрации СН₃СООН и NH₃. Одному значению концентрации уксусной кислоты могут отвечать разные значения электропроводности, что осложняет расчетное определение уксусной кислоты по измерению удельной электропроводности. В отличие от этого удельная электропроводность Н-катионированной пробы (рис. 5.11, б) дает устойчивую линейную зависимость $\chi_H - C_{CH_3COOH}$ и мало зависит от концентрации аммиака в пробе.



Рис. 5.11. Зависимость удельной электропроводности прямой пробы (а) и Н-катионированной пробы (б) от концентрации уксусной кислоты: 1 – CNH₃=3 мкг/дм³; 2 – CNH₃=20 мкг/дм³; 1 – CNH₃=45 мкг/дм³

Тогда, используя измеренную разность электропроводностей Н-катионированных проб острого пара и питательной воды ($\chi_{\rm H}^{\rm oc} - \chi_{\rm H}^{\rm nb}$), можно предложить следующую формулу расчета концентрации кислых продуктов термолиза органики в пересчете на уксусную кислоту [97]:

$$C_{y\kappa} = 1000 \cdot \frac{\left(\chi_{H}^{on} - \chi_{H}^{nB}\right)}{\left(\lambda_{H^{+}} + \lambda_{CH_{3}COO^{-}}\right)}, \text{ мкмоль/дм}^{3},$$
(5.2)

В табл. 5.11 приведены результаты анализа и расчета концентраций уксусной кислоты и аммиака, дозируемых в проточную пробу глубокообессоленной воды на лабораторном стенде. Расчет концентрации уксусной кислоты выполнен по уравнению (5.2), расчет концентрации аммиака выполнен по ранее разработанному методу [146].

Предложенный метод был проверен на энергоблоках СКД с прямоточными котлами. Некоторые результаты представлены в табл. 5.12.

Таблица 5.11. Результаты расче	ета уксусной кислоты по методи	ке авторов
		Destruction

Дозированные концентрации		Расчетные концентрации		Расхождение расчетных и		
[NH ₃], мкг/л	С _{СН3} соон, мкг/л	С _{NH3} , мкг/л	С _{СН3} соон, мкг/л	опытных значений концен- трации CH ₃ COOH Δ, %		
_	25	_	34,71	+38,8		
_	24	—	27,95	+16,4		
_	60	-	63,88	+6,48		
	90	_	98,44	+9,38		
20	—	19,18	—	-4,10		
40	—	42,63	—	+6,58		
80	—	89,65	-	+12,05		
19,2	7,7	19,18	8,29	+7,66		
19,2	23	9,93	27,34	+18,85		
19,2	78	19,04	62,50	-19,87		
25	120	22,14	80,16	-33,20		
45	27,2	12,63	29,95	+10,1		
45	108	30,35	88,15	-18,38		

Среднее отклонение абсолютных значений: 15,5 %

Τ	Габлица	5.12	. Результа	аты расчета	концентрации	уксусной	кислоты	и аммиака	ПО	про-
Г	рамме а	втор	ов на эне	ргоблоках с і	прямоточными	котлами				

	Изг	Расчетные значения				
$pH_{\Pi B}$	_{χн,пв} , мкСм/см	_{2ПВ} , мкСм/см	$pH_{O\Pi}$	χ _{Н,ОП} , мкСм/см	$C_{\rm NH_3}$, мкг/дм ³	С _{СН3} СОО ⁻ , мкг/дм ³
8,179	0,090	0,40	7,97	0,13	21,1	6,14
8,083	0,083	0,28	7,74	0,14	10,3	8,76
8,08	0,100	0,31	7,87	0,16	13,8	9,22
8,30	0,103	0,593	8,01	0,125	38,0	3,38
7,99	0,080	0,28	7,9	0,11	14,9	4,62
6,60	0,188	0,153	6,5	0,230	0	6,40
6,60	0,214	0,176	6,5	0,272	0	8,90

Автором проведены исследования на энергоблоке с прямоточным котлом ТГМП-314 (P = 23 МПа) в период ночного сброса нагрузки (табл. 5.3).

Расчет условной концентрации уксусной кислоты в паре дал для времени отбора пробы 22^{30} значение 17,2 мкг/дм³, а для времени 11.00 – 6,1 мкг/дм³. Соотнесение концентраций ООУ и кислых продуктов термолиза органических веществ (C_{yk}) в паре не производилось, но результаты испытания показывают возможность оперативной оценки уровня ПВК в питательной воде по измерению удельной электропроводности (χ_{H}) в питательной воде и паре.

В табл. 5.13 – 5.15 представлены результаты измерений удельной электропроводности питательной воды ($\chi_{пв}$) и пара ($\chi_{оп}$) блока 800 МВт Рязанской ГРЭС, работающего в условиях нейтрально-кислородного водного режима. Из таблиц 5.13 и 5.14 видно, что в условиях устойчивой эксплуатации как зимой, так и летом расчетное значение концентрации уксусной кислоты (C_{CH_3COO}) находится в пределах, в основном, 1÷4 мкг/дм³. Однако, в период пуска блока (табл. 5.15) значения условной концентрации уксусной кислоты увеличиваются до 12,2 мкг/дм³, что характеризует качество питательной воды, заполнившей котел перед пуском блока.

Таблица 5.13. Значения удельной электропроводности и рН питательной воды, пара и их разности, результаты расчета концентрации уксусной кислоты энергоблока 800 МВт Рязанской ГРЭС (6 блок) за декабрь 2013 года

Потобит		Измеренн	ые значения	Расчетные значения			
декаорь	Питател	тьная вода	Остры	Острый пар		Разность ПВ-ОП	
числа	$pH_{\Pi B}$	χ _{ПВ} , мкСм/см	рН _{ОП}	χоп, мкСм/см	Δχ, мкСм/см	ΔрН	Ссн ₃ соо , мкг/дм ³
1	6,9	0,09	6,8	0,09	0	+0,1	0
2	6,9	0,09	6,8	0,09	0	+0,1	0
3	6,8	0,10	6,7	0,10	0	+0,1	0
4	6,8	0,09	6,8	0,10	- 0,01	0	1,536
5	6,9	0,10	6,8	0,10	0	+0,1	0
6	6,8	0,09	6,8	0,10	- 0,01	0	1,536
7	6,85	0,09	6,8	0,10	- 0,01	+0,05	1,536
8	6,85	0,10	6,75	0,10	0	+0,1	0
9	6,8	0,09	6,75	0,10	- 0,01	+0,05	1,536
10	6,8	0,10	6,8	0,12	- 0,02	0	3,072
11	6,8	0,09	6,7	0,10	- 0,01	+0,1	1,536
12	6,8	0,08	6,7	0,09	- 0,01	+0,1	1,536
13	6,8	0,09	6,7	0,11	- 0,02	+0,1	3,072

					Пр	одолжени	ие таблицы 5.13
14	6,8	0,09	6,7	0,10	- 0,01	+0,1	1,536
15	6,8	0,10	6,7	0,11	-0,01	+0,1	1,536
16	6,7	0,09	6,7	0,10	- 0,01	0	1,536
17	6,75	0,10	6,7	0,12	- 0,01	+0,05	1,536
18	6,85	0,09	6,7	0,10	- 0,01	+0,15	1,536
19	6,8	0,09	6,7	0,11	-0,02	+0,1	3,072
20	6,8	0,09	6,7	0,11	- 0,02	+0,1	3,072
21	6,8	0,10	6,7	0,12	-0,01	+0,1	1,536
22	6,8	0,09	6,7	0,10	- 0,01	+0,1	1,536
23	6,8	0,08	6,75	0,11	- 0,03	+0,05	4,617
24	6,8	0,10	6,75	0,11	- 0,01	+0,05	1,536
25	6,8	0,09	6,7	0,12	- 0,03	+0,1	4,617
26	6,75	0,10	6,75	0,12	- 0,02	0	3,072
27	6,8	0,11	6,75	0,12	- 0,01	+0,05	1,536

Таблица 5.14. Значения удельной электропроводности и рН питательной воды, пара и их разности, результаты расчета концентрации уксусной кислоты энергоблока 800 МВт Рязанской ГРЭС (6 блок) за июль 2014 года

Июль.	Измеренные значения				Расчетные значения			
числа	Пит	ательная вода	0	стрый пар	Разность ПВ-ОП		$C_{CH_2COO^-}$	
	$pH_{\Pi B}$	χ _{ПВ} , мкСм/см	рНоп	χ _{ОП} , мкСм/см	Δχ, мкСм/см	ΔрН	мкг/лм ³	
1	7,0	0,08	7,0	0,09	- 0,01	0	1,536	
2	6,95	0,09	6,95	0,09	0	0	0	
3	7,0	0,08	6,9	0,10	- 0,02	+0,1	3,072	
4	7,0	0,08	6,95	0,09	- 0,01	+0,05	1,536	
5	7,0	0,08	7,0	0,09	- 0,01	0	1,536	
6	7,0	0,08	7,0	0,09	- 0,01	0	1,536	
7	7,0	0,08	7,0	0,09	- 0,01	0	1,536	
8	7,0	0,08	6,9	0,09	- 0,01	+0,1	1,536	
9	7,0	0,08	7,0	0,09	- 0,01	0	1,536	
10	7,0	0,07	7,0	0,08	- 0,01	0	1,536	
11	7,0	0,08	6,95	0,09	- 0,01	+0,05	1,536	
12	7,0	0,08	7,0	0,09	- 0,01	0	1,536	
13	6,95	0,08	6,95	0,10	- 0,02	0	3,072	
14	7,0	0,08	7,0	0,09	- 0,01	0	1,536	
15	7,0	0,08	7,0	0,09	-0,01	0	1,536	
16	7,0	0,08	7,0	0,09	- 0,01	0	1,536	
17	6,95	0,09	6,85	0,12	- 0,03	+0,1	4,617	
18	6,85	0,08	6,85	0,12	- 0,02	0	3,072	
19	6,85	0,09	6,8	0,12	-0,03	+0,05	4,617	
20	6,85	0,08	6,85	0,12	- 0,04	0	6,144	
21	6,95	0,09	6,95	0,10	-0,01	0	1,536	
22	7,0	0,08	6,9	0,11	- 0,03	+0,1	4,617	
23	6,9	0,09	6,9	0,11	- 0,02	0	3,072	
24	6,95	0,08	6,95	0,09	- 0,01	0	1,536	
25	7,0	0,08	7,0	0,10	- 0,02	0	3,072	
26	6,95	0,08	6,95	0,10	- 0,02	0	3,072	
27	6,9	0,09	6,9	0,13	- 0,04	0	6,144	

Таблица 5.15. Значения удельной электропроводности и рН питательной воды, пара и их разности, результаты расчета концентрации уксусной кислоты энергоблока 800 МВт Рязанской ГРЭС за 5,6 августа 2014 года (блок № 6 включен в работу в 5.00 ч. 5 августа).

5, 6 августа		Измеренн	ые значе	Расчетные значения			
	Пит	ательная вода	а Острый пар		Разность ПВ-ОП		С _{СН2} СОО ⁻ ,
время ч.	$p H_{\Pi B}$	χ _{ПВ} , мкСм/см	$pH_{O\Pi}$	χ _{ОП} , мкСм/см	$\Delta \chi$, мкСм/см	ΔpH	мкг/дм ³
7.00	6,7	0,19	6,6	0,27	- 0,08	+ 0,1	12,288
9.00	6,75	0,14	6,65	0,20	- 0,06	+ 0,1	9,216
14.00	6,85	0,12	6,65	0,16	- 0,04	+0,2	6,144
18.00	6,85	0,12	6,7	0,15	- 0,03	+ 0,15	4,617
22.00	6,85	0,11	6,8	0,15	- 0,04	+0,05	6,144
2.00	6,9	0,11	6,8	0,13	- 0,02	+ 0,1	3,072
6.00	6,9	0,1	6,8	0,12	- 0,01	+0,1	1,536

Таким образом, проведенное исследование показывает возможность использования измерения электропроводности (и pH) для оперативного контроля качества питательной воды энергоблоков СКД и ССКП по органическим примесям – потенциально кислым веществам.

5.5. Использование ионитов для очистки конденсата паровых турбин от железо-органических веществ

Требования СТО ВТИ 2009 [4] по обеспечению качества питательной воды прямоточных котлов СКД и ССКП с удельной электропроводностью не более 0,1 мкСм/см может быть выполнено лишь при высокоэффективной работе блочной обессоливающей установки. Традиционно фильтры БОУ – механический Н-катионитовый фильтр и фильтр смешанного действия (ФСД) загружались отечественными ионитами КУ-2-8 и АВ-17-8. При этом обеспечивались менее жесткие нормы ПТЭ [1] с удельной электропроводностью конденсата не более 0,3 мкСм/см. Последние 10 – 15 лет в загрузке фильтров БОУ стали преобладать импортные иониты высокого качества, способные сорбировать как минеральные, так и органические примеси. Исследованиями характеристик ионитов в условиях работы БОУ занимались ведущие научно-исследовательские организации и группы, в т.ч. ВТИ, МЭИ, ОРГЭС, ИГЭУ и др. при активном участии эксплуатационного персонала ТЭС и АЭС [199-205]. Здесь приводится обобщение результатов таких исследований, выполненных с участием автора на ТЭЦ-26 «Мосэнерго» и Смоленской АЭС.

5.5.1. Блочные обессоливающие установки ТЭЦ-26 «Мосэнерго»

С целью оптимизации технологии конденсатоочистки на энергоблоках ТЭЦ-26 Мосэнерго с турбоагрегатами Т-250/300-240 в 1989 году с участием ВТИ была внедрена технология раздельного ионирования турбинного конденсата. Данная технология предусматривает совмещение процессов механической фильтрации и катионирования в одном фильтре. Второй ступенью очистки конденсата является анионирование.

С точки зрения оптимальных условий очистки вод типа конденсата методом ионного обмена скорость фильтрования должна быть не менее 30 м/ч. При этом условии минимальная производительность фильтра (d = 3 м) 270 т/ч. При меньшем расходе конденсат дополнительно загрязняется веществами, вымываемыми из катионита.

В качестве основных технологических показателей, по которым оценивалась работа фильтров, были приняты:

- для Н-катионитных фильтров – удельная электропроводность, содержание ионов натрия и соединений железа;

- для ОН-анионитных фильтров – удельная электропроводность, содержание кремниевой кислоты, натрия и железа.

Исследование ВТИ [174] на ТЭЦ-26, выполненное в 1989 г. показало следующее:

1. Ионитные фильтры БОУ № 3-6 ТЭЦ-26 Мосэнерго обеспечивают требуемое качество обессоленного конденсата по всем показателям, кроме кремниевой кислоты.

2. Во избежание десорбции в конденсат ионов натрия из анионита рекомендуется проводить аммиачную обработку анионита на заключительной стадии регенерации. 3. Вследствие сильного загрязнения катионита продуктами коррозии и нефтепродуктами рекомендуется ограничить фильтроциклы Н-катионитных фильтров до 1000 тыс. м³.

4. За время эксплуатации (1,5-3,5 года) емкость ионитов снизилась незначительно: максимальное уменьшение емкости катионита – 5 %, анионита – 12 %.

По результатам работы и с учетом эксплуатационного опыта ТЭЦ-26 предложено произвести замену ионитов БОУ на современные марки органопоглощающих материалов.

Для анализа смол, применяемых на блочных обессоливающих установках (БОУ), наиболее важным является правильный выбор анионита. Сотрудниками ООО «Энергоэкосервис» [204] были проанализированы технологические характеристики различных марок сильноосновных анионитов ведущих фирмпроизводителей – ROHM and HAAS, Dow Chemical, Bayer. Для испытаний были выбраны следующие смолы: MARATHON MSA (макропористая монодисперсная), Dowex Monosphere 500A (макропористая монодисперсная), Lewatit Mono plus MP 500 (макропористая монодисперсная), Amberlit IRA 900 Cl (макропористая полидисперсная).

В табл. 5.16 приведены показатели качества исходного и обессоленного конденсата по pH, щелочности (кислотности), электропроводимости, содержанию железа, кремнекислоты и «органики» (по перманганатной окисляемости), полученные в устоявшемся фильтроцикле.

F / J · · · ·								
Марки анионитов	Наиме-	Показатели состава						
	нование точек от- бора	pН	χ, мкСм/см	[SiO ₂], мкг/дм ³	[Fe] _{общ} , мкг/дм ³	ПО, мгО/л		
	исходная	6,35÷6,68	0,12÷0,19	2÷65	6,2÷14,8	0,1÷0,9		
MARATON MSA	ф. №1	6,3÷6,5	0,06÷0,087	1÷15	1,0÷9,6	0÷0,48		
Dowex Mono sphere 550 A	ф. №2	6,29÷6,47	0,065÷0,089	1÷18	2,4÷5,1	0÷0,40		
Levatit Mono plus MP500	ф. №3	6,25÷6,64	0,066÷0,12	1÷17	1,0÷5,1	0÷0,52		
Amberlit IRA 900Cl	ф. <u>№</u> 4	6,3÷6,6	0,065÷0,10	1÷18	2,0÷7,2	0÷0,56		

Таблица 5.16. Показатели качества исходного и обессоленного конденсата (после анионитных фильтров) в установившемся фильтроцикле [204]

Как следует из табл. 5.16, по интегральному показателю качества обессоленного конденсата – электропроводимости, все испытуемые марки анионитов обеспечивают высокую глубину удаления примесей и достижение значений электропроводимости в пределах 0,06÷0,09 мкСм/см.

Остаточное содержание кремнекислоты для всех испытуемых анионитов находится в пределах 5 мкг/дм³ на всем протяжении фильтроцикла кроме периода срабатывания. Причем указанные низкие концентрации выдерживались и в периоды присосов охлаждающей воды.

Закономерность поглощения железа характеризуется отсутствием стабильности. В нормальном режиме эксплуатации все аниониты обеспечивают снижение содержания железа с исходных концентраций 6÷15 мкг/дм³ до 1÷5 мкг/дм³. Имевшее место нарушения стабильности поглощения железа определялись работой H-катионитных фильтров БОУ.

Для всех испытуемых анионитов характерно стабильное поглощение органических веществ на всем протяжении фильтроцикла. Даже с учетом недостаточной корректности определения содержания «органики» по окисляемости (в диапазоне концентраций 1 мгO/дм³ и ниже) степень ее поглощения на всех анионитах составляла 20÷80 % от исходного содержания.

Для характеристики эффективности работы испытуемых анионитов целесообразна оценка не только качества обессоленного конденсата, но и степени регенерации.

Наибольшее количество железа вытеснялось из анионитов Levatit MP 500 и IRA-900, наименьшее – из анионитов марки Dowex. Вытесняемое количество железа совершенно не коррелируется с поглощенным количеством, а именно – на несколько порядков ниже последнего. Это свидетельствует о необратимом поглощении железа. Косвенно это также подтверждается тем, что в последующих регенерациях количество вытесненного железа из испытуемых анионитов снизилось в 1,5-3 раза. Органические соединения, оцениваемые по окисляемости, вытесняются в процессе регенерации в незначительном количестве. По-видимому, как и в отношении железа, наблюдается практически необратимое поглощение «органики», несмотря на макропористую структуру трех из четырех испытуемых анионитов.

При практически одинаковых технологических характеристиках всех исследуемых смол, гелевый анионит Dowex Monosphere 550 A имеет преимущества перед макропористыми анионитами по таким показателям, как стойкость против истирания, долговечность эксплуатации, повышенная обменная емкость, улучшенная кинетика, низкий показатель вымывания мелкодисперсных и коллоидных частиц, малые расходы воды на собственные нужды. В связи с этим эта марка анионита выделена из числа других испытуемых монодисперсных смол, имеющих отличительную от Dowex Monosphere 550 А макропористую структуру.

Макропористый анионит Umberlite IRA-900 Cl имеет преимущества по другим показателям, таким как осмотическая и химическая стабильность, а также высокая органическая нагрузка.

Согласно рекомендаций, разработанных ведущими специалистами [196, 204] были заменены иониты на БОУ ряда энергоблоков. В 2005 году сотрудниками кафедры ХХТЭ ИГЭУ с участием автора были проведены исследования эффективности использования ионитов в фильтрах ХВО и БОУ ТЭЦ-26 ОАО «Мосэнерго» [205].

В таблице 5.17 приведены эксплуатационные данные по высотам и типу загруженных ионитов во всех фильтрах БОУ блоков №3-7 на 22.08.2005.

Из анализа данных табл. 5.17 видно, что катиониты полностью заменены на 3-м и 6-ом энергоблоках, аниониты – на БОУ энергоблока №6. Срок работы этих смол не превышает 3-4 лет. На остальных энергоблоках иониты заменены частично примерно в половину от общего объема. Срок работы старых ионитов около 10 лет, у некоторых, например, катионит в фильтре №1 БОУ-5 и анионит в фильтре №3 БОУ-3,4 – около 20 лет. Основным типом вновь загружаемого катионита являются IR-120. Основным типом заменяемого анионита являются AB-17 и IRA-900.

БОУ		ОН-анионитные фильтры					
	Nº1	N <u>∘</u> 2	N <u></u> 23	<u>№</u> 4	№ 1	<u>№</u> 2	N <u>∘</u> 3
<u>№</u> 3	Н=750 мм	Н=740 мм	Н=480 мм	Н=530 мм	H=550	H=530	H=570
	IR-120H	IR-120H	IR-120H	IR-120H	мм	$\mathcal{M}\mathcal{M}$	мм
	2002 г	2002 г	2002 г	2002 г	Дуалит	AB-17	AB-17
	+досыпка	+досыпка			1984 г +	1985 г	1984 г
	2004 г	2004 г			AB-17	2001 г	
					2000 г		
<u>№</u> 4	Н=420 мм	Н=580 мм	H=1120	Н=650 мм	<i>H</i> =620	H=530	H=570
	IR-120H	IR-120Na	$\mathcal{M}\mathcal{M}$	КУ-2-8	мм	$\mathcal{M}\mathcal{M}$	мм
	2001 г	2005 г	КУ-2-8	1996,2000	AB-17	IRA-900	AB-17
			1984,1994,		1987 г	2001 г	1984 г
			1995 г				
№5	Н=440 мм	Н=690 мм	Н=310 мм	Н=390 мм	H=690	H=760	H=640
	КУ-2-8	Леватит	КУ-2-8	КУ-2-8	мм	мм	мм
	1985 г	1984 г +	1984,88,93,98	2000 г	AB-17	AB-17	IRA-900
		КУ-2-8	+ IR-120H		2003 г	1985 г	2003 г
		1994 г	2002 г			1996 г	
№6	Н=780 мм	Н=640 мм	Н=350 мм	Н=470 мм	H=530	H=630	H=370
	2001 г	IR-120H	IR-120H	IR-120H	$\mathcal{M}\mathcal{M}$	$\mathcal{M}\mathcal{M}$	мм
		2002 г+	2005 г	2005 г	IRA-900	IRA-900	MP-500
		досыпка			2005 г	2003 г	2005 г
		2004 г					
<u>№</u> 7	Н=630 мм	Н=600 мм	Н=370 мм	Н=900 мм	H=500	H=730	H=390
	КУ-2-8	КУ-2-8	КУ-2-8	КУ-2-8	мм	мм	мм
	1984,88,96+	1984,88,94,96	1984 г	1984 г	AB-17	AB-17	AB-17
	IR-120H	IR-120H	1988 г	1988,94,	1996 г	1985 г,	1996 г
	2004 г	2004 г	1996 г	1996 г		1988 г	

Таблица 5.17. Данные о загрузках фильтрующего материала в фильтрах БОУ №3-7

Сравнение показателей работы БОУ энергоблоков №3-7 в 1995 и в 2004 годах

приведены в табл. 5.18.

Таблица 5.18. Сравнительная характеристика показателей работы БОУ ТЭЦ-26 в 1995 и 2004 годах

Показатели	Размерность	Количести	во за год	$\Pi_{1}^{2004} - \Pi_{1}^{1995}$	
		1995	2004	$\frac{117}{\Pi^{1995}} \cdot 100\%$	
Очищено конденсата	1000 т	23543	29774	26,5	
Затрачено на собственные	1000 т	28,9	89,1	208,3	
нужды	%	0,12	0,3	-	
Количество регенераций					
Н-фильтров	ШТ	51	99	94,1	
ОН-фильтров	ШТ	61	60	0	
Расход реагентов					
H_2SO_4	Т	56,3	89,0	58,1	
NaOH	Т	64,0	88,2	37,8	

Из табл. 5.18 видно, что при увеличении расхода обработанного конденсата в 2004 г. на 26,5 % по сравнению с 1995 г. расход воды на собственные нужды уве-

личился более, чем на 200 % (т.е. более чем вдвое), расход серной кислоты на регенерацию катионитов Н-фильтров на 58,1 %, а щелочи на 37,8 %. Соотношение показателей за 1995 г. и 2004 г. вполне закономерно и определяется, во-первых, глубоким старением незамененных ионитов (прежде всего анионитов) и повышенным расходом воды на собственные нужды при замене старых ионитов на новые, что имело место в 2003-2005 годах.

Что касается качества обессоленного конденсата, то блочные обессоливающие установки работали устойчиво практически на всех энергоблоках ТЭЦ-26, снижая в среднем электропроводность конденсата с $0,11\div0,16$ мкСм/см (до БОУ) до $0,08\div0,11$ мкСм/см (после БОУ). Снижение концентрации кремнекислоты не столь существенно, в среднем с $3,5\div9,0$ мкг/дм³ до $2\div6$ мкг/дм³. По концентрации железа в конденсате нет устойчивой картины снижения после БОУ. Концентрация железа остается примерно на одном уровне от 2 до 10 мкг/дм³ при небольшом среднем уменьшении концентрации железа после БОУ.

Проведенный анализ показывает недостаточно высокую степень и возможность улучшения качества очистки турбинного конденсата по показателям: железо и кремниевая кислота. При этом следует отметить, что качество турбинного конденсата после БОУ отвечает нормам качества питательной воды, установленным для ТЭЦ-26:

- удельная электропроводность – 0,15 мкСм/см;

- кремниевая кислота не более 15 мкг/дм³;
- соединения железа не более 10 мкг/дм³.

Анализ состояния рабочих характеристик фильтров БОУ энергоблоков №3-7 позволяет отметить следующее: отказ от старой схемы БОУ *механические фильтры* – $\Phi C \mathcal{I}$ и переход к раздельной схеме Н-катионитные - ОН-анионитные фильтры (без механических фильтров) позволил обеспечить эксплуатацию БОУ и повысить ее техническую надежность; однако, качество обессоленного конденсата по железу и кремниевой кислоте (возможно и органическим веществам) было и остается на верхнем пределе допуска норм ПТЭ и не отвечает новым нормам, рекомендуемым ВТИ [4]. Радикальное совершенствование работы БОУ состоит в замене старых анионитов на новые с высокой сорбционной емкостью.

Новые аниониты представлены следующим рядом: Amberlite IRA-900; MP-500 и AB-17-8. Однако, как старые, так в ряде случаев и новые аниониты накапливают значительные количества железо-органических соединений и кремниевой кислоты (возможно с силикатом натрия) для удаления которых требуются специальные мероприятия. На ТЭЦ-26 опробованы разные технологии химической очистки анионитов от названных выше веществ, две из которых успешно применимы на анионитах БОУ и заслуживают внимания (см. Приложение 12).

5.5.2. Установки конденсатоочистки Смоленской АЭС

На САЭС в 1989 г. фильтры смешанного действия конденсатоочистки-5 и конденсатоочистки-6 (энергоблок №3) были загружены смесью анионита и катионита Dowex SBR-OH и HCR-S, позже на досыпку использовали Dowex monosphere. Эти смолы проработали в фильтрах без замены до 2000 г., то есть 11 лет. При этом следует отметить, что вода (теплоноситель) основного технологического контура в течение всех лет эксплуатации данных смол по своим химическим показателям была близка к теоретически чистой воде (величина удельной электрической проводимости конденсатно-питательного тракта в среднем составляла контуре многократной принудительной 0,07 мкСм/см, В циркуляции 0,1 мкСм/см и менее) (рис. 5.12). Продолжительность фильтроциклов ФСД КО со свежими смолами достигала максимально 5–6 млн m^3 , в среднем – 4 млн m^3 [202, 203].


Рис. 5.12. Изменение удельной электропроводимости воды КМПЦ за 25 лет работы САЭС: 1 – блок № 1; 2 – блок № 2; 3 – блок № 3 [76]

Выбор ионитов фирм "DOW CHEMICAL", "PUROLITE" и "BAYER" для установок с регенерацией фильтров обоснован высокой устойчивостью данных смол к механическим и осмотическим нагрузкам. Эти показатели являются важными характеристиками ионообменной смолы.

Усредненные данные по качеству турбинного конденсата, очищенного на установках с испытанными ионитами, за 2006 г. представлены в табл. 5.19, а результаты текущего автоматического химического контроля по измерению удельной электропроводимости до ФСД (ОК-21, ОК-41) и после ФСД (ОК-22 и ОК-42) на рис. 5.13 и 5.14. Из приведенных данных видно, что степень чистоты очищенного турбинного конденсата очень высока; удельная электропроводимость конденсата приближается к удельной электропроводимости абсолютно чистой воды, равной 0,055 мкСм/см.

При использовании смол с пониженной механической и осмотической стабильностью в установках, где предусмотрены регенерация и перегрузки, т.е. в ФСД БОУ (КО), происходит разрушение ионитов, что ведет к потере рабочей емкости, сокращению фильтроцикла, увеличению частоты регенераций, к большему расходу реагентов и отмывочных вод, не считая выноса продуктов разрушения зерен в конденсат.

Таблица 5.19. Данные химического контроля качества конденсата турбин, и	питательной
воды, насыщенного пара, воды КМПЦ [79]	

				Показат	ели качест	ва		
Контролируемая среда	pН	χ,	[Cl⁻],	$[Na^+],$	$[H_2SiO_3],$	Ок,	$[SO_4^{2-}],$	$[NO_3^-],$
	1	мкСм/см	мг/дм ³	мкг/дм ³	мкг/дм ³	мгО ₂ /дм ³	мг/дм ³	мг/дм ³
		Э	нергоблок	: №1		•		
Вход конденсатоочистки	6,83	0,071	<2	<1,5	<6	<0,1	-	_
TΓ №1								
Выход конденсатоочистки	7,10	0,055	<2	<1	<6	<0,1	_	_
Вход конденсатоочистки ТГ №2	6,97	0,078	<2	<1,2	<6	<0,1	_	_
Выход конденсатоочистки ТГ №2	7,03	0,057	<2	<1	<6	<0,1	-	_
Питательная вода (1ПВ-11)	6,90	0.060	0,5(ИОХ)	<1	<6	< 0,1	0.5(ИОХ)	0.5(ИОХ)
Питательная вода (1ПВ-21)	6,85	0,062	0,5(ИОХ)	<1	<6	<0,1	0,5(ИОХ)	0,5(ИОХ)
Вола КМПП	6,91	0,090	0,5(ИОХ)	5,3(ИОХ	<6	<0,1	2,9(ИОХ)	1,8(ИОХ)
2000	,	,	, , ,)		<i>,</i>	, , ,	, , ,
		Э	нергоблок	. №2				
Вход конденсатоочистки ТГ №3	6,80	0,082	<2	1,0–1,5	<6	<0,1	_	-
Выход конденсатоочистки	7,10	0,055	<2	<1	<6	<0,1	_	_
Вход конденсатоочистки	6,84	0,086	<2	1,0–1,06	<6	<0,1	_	_
Выход конденсатоочистки	7,05	0,055	<2	<1	<6	<0,1	_	_
	7 10	0.059	0.5(UOV)	~1	-6	<0.1	0.5(HOV)	0.5(UOV)
Питательная вода (211В-11)	7,10	0,058	0,5(HOX)	<1	<0	<0,1	0,5(HOX)	0,5(HOX)
Питательная вода (211D-21)	7,05 6,87	0,037	0,5(HOX)	<1 5(MOX)	<0	<0,1	0, 5(HOX)	1.5(MOX)
вода Кинц	0,87	0,080	0,5(107)	N_{0}^{2}	<0	<0,1	5,0(NOA)	1,5(HOA)
D	6.05	J 0.005	иергоолок	JN≌3 ∠1	-6	<0.1		
Вход конденсатоочистки ТГ №5	0,93	0,085	<2	<1	<0	<0,1	_	—
Выход конденсатоочистки ТГ №5	6,97	0,067	<2	<1	<6	<0,1	_	-
Вход конденсатоочистки ТГ №6	7,03	0,110	<2	<1	<6	<0,1	_	_
Выход конденсатоочистки ТГ №6	6,97	0,068	<2	<1	<6	<0,1	-	_
Питательная вола (ЗПВ-11)	6.87	0.064	0.5	<1	<6	<0.1	_	_
(SID-II)	-,0,	2,001	(ИOX)			00У-		
						$4_{MK\Gamma}/дM^3$		
Питательная вода (3ПВ-21)	6,88	0,065	0,5(ИОХ)	<1	<6	<0,1 ООУ-	0,5(ИОХ)	0,5(ИОХ)
						5мкг/дм ³		
Вода КМПЦ	6,9	0,101	0,5(ИОХ)	1,8	<6	<0,1	4,2(ИОХ)	0,5(ИОХ)

Примечания: В питательной воде оценочно проводился анализ на содержание общего органического углерода (ООУ). Для этого использовался анализатор А 10 ТОС Monitor (Millipore), устанавливаемый непосредственно в линию отбора проб; ИОХ – ионный жидкостной хроматограф.



Рис. 5.13. Результаты работы конденсатоочистки энергоблока №2 (иониты Dowex): 1 – OK-21; 2 – OK-022 [76]



Рис. 5.14. Работа конденсатоочистки энергоблока № 4 (иониты BAYER): 1– ОК-41; 2– ОК-42 [76]

Все испытанные в ФСД ионообменные смолы представляют собой монодисперсный ионообменный материал типа "monosphere". Чрезвычайная однородность и размер ионодисперсных гранул определяют оптимальное соотношение "поверхность/объем", что улучшает кинетику ионного обмена и повышает рабочую обменную емкость ионитов.

В результате увеличивается межрегенерационный цикл, уменьшается число регенераций и взрыхляющих промывок фильтров.

Для обеспечения новых более жестких требований к качеству ВХР необходимо использовать высококачественные ионообменные смолы.

Автор принимал участие в обработке результатов исследований по использованию ионитов на Смоленской АЭС и выступал с докладом на VII Международном научно-техническом совещании во ВНИИАЭС «Водно-химический режим АЭС» (17-19 октября 2006 г.).

5.6. Выводы по пятой главе

1. Проведены исследования ВХР энергоблоков ряда ТЭС с прямоточными котлами. Показано, что в стационарном режиме, а тем более в режимах работы с переменной нагрузкой, поддержание высокого качества конденсата и питательной воды, соответствующего требованиям СТО ВТИ – 2009, возможно при обеспечении эффективной работы БОУ и надежного автоматического химконтроля. За последние 10 – 15 лет накоплен положительный опыт использования импортных ионитов, обеспечивающих глубокую очистку конденсата от минеральных и органических примесей. В зависимости от плотности конденсаторов паровых турбин и режима работы энергоблока объем очищенного конденсата на БОУ (между регенерациями) может составлять от 1 до 4÷5 млн. м³ при значениях удельной электропроводности на уровне 0,15 мкСм/см и ниже. Остаточная концентрация органических примесей в конденсате после БОУ меньше в случае использования ФСД и может составлять 4÷5 мкгС/дм³ по ООУ по сравнению с использованием раздельного Н-ОН-ионирования с остаточным ООУ более 10÷15 мкгС/дм³. Подтверждены возможные способы очистки анионитов БОУ от продуктов необратимой сорбции железо-органичесикх веществ основанные на использовании органических комлексонов.

2. Предложен метод калибровки автоматических pH-метров непосредственно в условиях работы энергоблоков, что имеет большое значение при использовании потенциометрических анализаторов для контроля качества сверхчистых сред – питательной воды и конденсата. Метод основан на расчетном определении значений pH при калиброванных дозировках в пробу аммиака и измерениях удельной электропроводности прямой и H-катионированной пробы. Сотрудниками кафедры XXTЭ ИГЭУ разработана методика и получен патент на способ калибровки pH-метра. Способ использован ООО «ВЗОР» (г. H-Новгород) для разработки калибровочного устройства.

3. Выполнен анализ исследований по изучению характера термолиза органических веществ в водных растворах методом измерения электропроводности. Показано, что продуктами термолиза комплексоната железа NaFeY, как промежуточными, так и конечными, могут быть вещества кислотного зарактера: иминодиуксусная, уксусная, угольная кислоты и др. Отмечено трехкратное увеличение электропроводности охлажденных проб после выдержки на температуре 350 °C растворов с концентрацией NaFeY равной 0,1÷0,2 ммоль/дм³.

4. Ввиду сложности организации прямого оперативного химконтроля органических веществ и продуктов их термолиза в пароводяном тракте энергоблока, обращает на себя внимание метод косвенного контроля путем измерения электропроводности и pH питательной воды и острого пара на прямоточных парогенераторах. Можно считать, что увеличение электропроводности пара по сравнению с питательной водой более, чем на 0,05÷0,1 мкСм/см и уменьшение pH пара на 0,2÷0,3 единицы pH свидетельствует о значительном количестве органических (потенциально-кислых) веществ в питательной воде, способных существенно активизировать коррозионные процессы в зоне фазовых переходов теплоэнергетического оборудования.

С участием автора разработан метод оперативного контроля содержания потенциально-кислых веществ в питательной воде энергоблоков СКД и ССКП, основанный на штатных автоматических измерениях удельной электропровод-

221

ности охлажденных проб питательной воды им острого пара. Метод позволяет количественно оценить содержание ПКВ в пересчете на уксусную кислоту, как наиболее вероятный продукт термолиза ПКВ. Данная разработка докладывалась и получила одобрение на конференции международной ассоциации по свойствам воды и пара в Берлине (Германия, 2008 г.) [150].

ГЛАВА 6. РАЗРАБОТКА ПЕРСПЕКТИВНЫХ СИСТЕМ АХК ДЛЯ ТЭС С КОТЛАМИ СВД, СКД И ССКП

6.1. Совершенствование химконтроля водного режима на ТЭС на основе измерений электропроводности и pH

Организация химического контроля качества водного теплоносителя определяется параметрами и составом основного теплоэнергетического оборудования и регламентируется нормами его качества. Современная теплоэнергетика России представлена традиционными ТЭС (ТЭЦ и ГРЭС), новыми ТЭС с энергоблоками ПГУ и перспективными ТЭС с энергоблоками ССКП. В условиях отсутствия единых правил технической эксплуатации (последнее издание ПТЭ вышло более 10 лет назад) можно использовать нормативную разработку ВТИ «Водоподготовительные установки и водно-химический режим ТЭС. Условия создания. Нормы и требования» [4], представленную как стандарт организации 2009 года. Нормы качества водного теплоносителя согласно [4] для названных выше теплоэнергетических установок приведены в Приложении 15. Ужесточение норм качества воды и пара по сравнению с нормами ПТЭ [1] отмечались выше, здесь следует отметить увеличение объема химконтроля, прежде всего, введением дополнительных измерений χ и $\chi_{\rm H}$ на питательную, котловую воду и пар, чего раньше не было. Также имеет место сохранение объема измерений рН и введение нового показателя – ТОС (общий органический углерод – ООУ). Такой подход, как отмечено в документе [4], учитывает требование национальных стандартов США и Германии.

Ужесточение требований к качеству водно-химического режима (ВХР) на ТЭС, включая блоки с парогазовыми установками (ПГУ) и блоки суперсверхкритических параметров (ССКП), заставляет искать пути дальнейшего совершенствования как водного режима, так и методов и средств автоматического химического контроля за ним. Этому же способствуют развитие информационных технологий, с одной стороны, и продолжающаяся оптимизация (сокращение) численности эксплуатационного персонала, с другой. На конференциях и совещаниях Международной ассоциации по свойствам воды и пара (IAPWS) в последние годы постоянно обсуждаются и уточняются требования к химическому контролю водной среды энергоблоков ТЭС и АЭС, принятые как в России, так и за рубежом [2, 25, 150, 165, 206].

При высокой надежности кондуктометрических измерений новые нормы качества воды и пара и анализаторы для их контроля часто базируются именно на измерениях удельной электропроводности охлажденных проб. Такими являются: нормативный показатель «Общий органический углерод»; анализаторы фирмы «SWAN» – «FAM Deltacon pH» и «AMI Deltacon Power». Последний появился на рынке приборов автоматического химического контроля совсем недавно и дает косвенные измерения водородного показателя pH и концентрации аммиака в питательной воде энергоблока по измеренным значениям удельной электропроводности прямой и Н-катионированной пробы.

Косвенные измерения ряда нормируемых и диагностических показателей на базе измерений электропроводности и рН обеспечиваются расчетными алгоритмами. Достоверность расчетных алгоритмов в значительной степени определяет точность и надежность косвенных измерений. Так, названный выше анализатор фирмы «SWAN» дает значительные искажения косвенных значений pH при измерениях в воде, содержащей гидрокарбонаты, а также при фактических значениях рН, равных 7,5 единиц и ниже, что имеет место на энергоблоках с нейтральнокислородным водным режимом [131, 159, 207, 208]. В [207] показана возможность применения обобщенной математической модели (ММ) ионных равновесий, использующей измерения электропроводности и рН, для косвенных определений концентраций ионов в технологических водах ТЭС. Однако такая ММ имеет теоретический интерес, но малопригодна для практических измерений. Если принять в качестве измеряемых величин удельную электропроводность и pH в разных их сочетаниях, то можно предложить несколько расчетных алгоритмов косвенного определения нормируемых и диагностических показателей, полученных из ММ ионных равновесий и пригодных для оперативного автоматического химического контроля качества ВХР современных и перспективных энергоблоков ТЭС России:

1. Измерения удельной электропроводности охлажденных проб: прямой (χ) и Н-катионированной ($\chi_{\rm H}$) в сочетании с измерением pH конденсата пара или питательной воды энергетических котлов. Решение MM ионных равновесий в граничных условиях питательной воды энергетических котлов в этом случае обеспечивает косвенное определение концентраций аммиака, хлоридов, катионов жесткости и натрия в пересчете на ион натрия, что подтверждено патентом на изобретение [208] и многочисленными лабораторными и промышленными испытаниями, некоторые из них табл. 6.1. Концентрация аммиака рассчитывается в среднем с 10 %-ным отклонением от аналитически измеренных аналогов. С использованием такого алгоритма разработана конструкция промышленного анализатора минеральных примесей конденсата АПК-051 (совместно с НПП «Техноприбор» (г. Москва) [131, 159]).

Таблица 6.1. Расчет концентраций ионных примесей питательной воды и пара энергетических котлов СВД и СКД

	И	змеренные	парамет	Расчетные параметры			
ТЭС, котел, дата	χ ²⁵ ,	χ _H ²⁵ ,	nН	[NH ₃],	[Cl ⁻],	[Na ⁺] _{УСЛ,}	[NH ₃],
	мкСм/см	мкСм/см	PII	мкг/дм ³	мкг/дм²	мкг/дм²	мкг/дм ³
ИвТЭЦ-3,ТП-87,	3,87	0,31	9,18	-	20,5	11,86	427,3
(17.03.10)	3,91	0,17	8,99	-	14,51	6,37	431,8
Северо-Западная ТЭЦ	8,01	0,18	9,47	-	10,3	6,77	1260,5
(01.08.13)	8,04	0,19	9,47	1400	10,9	7,15	1270
Гусино-Озерская ГРЭС	4,05	0,4	9,1	486	22,9	15,49	450
Бл-2 22.08.13	3,22	0,45	9,1	-	25,8	17,54	326
Саранская ТЭЦ-2 Бл-2	5,42	0,9	9,2	700	51,5	37,18	698,04
(12.11.02)	3,97	0,9	8,9	500	51,5	37,17	446
ТЭЦ-26 "МЭ" Бл-1,	6,64	0,92	9,42	-	52,7	38,10	950,11
ТГМЕ-96Б (14.11.05)	4,44	0,72	9,13	-	41,2	29,07	517,76
Конаковская ГРЭС Бл-6	0,195	0,183	7,64	-	10,5	6,39	12,07
(27.03.07)	0,196	0,187	7,62	-	10,7	6,54	12,13
Пермская ГРЭС Бл-1, 2	0,28	0,08	7,99	-	4,6	2,72	17,91
(28.10.09)	0,27	0,09	7,99	-	5,2	3,09	17,21

В условиях промышленной эксплуатации ТЭС названный объем автоматических измерений в питательной воде (χ, χ_H, pH) реализуется в штатном режиме на прямоточных котлах и котлах-утилизаторах ПГУ. На питательной воде барабанных котлов (P₆ = 13,8 МПа) требуется дополнительная установка кондуктометра прямой пробы.

Технология реализована на барабанном котле (ст. №3) Ивановской ТЭЦ-3.

2. Измерение удельной электропроводности Н-катионированной пробы (χ_{H,кв}) и pH (pH_{кв}) котловой воды в сочетании с измерениями χ, χ_H, pH питательной воды (гл. 3).

Решение ММ ионных равновесий в граничных условиях котловой воды барабанных котлов СВД ($P_6 = 13,8$ МПа) позволяет предложить практический алгоритм, обеспечивающий косвенное определение концентрации фосфатов и солесодержания котловой воды.

Алгоритм реализован в системе химико-технологического мониторинга питательной и котловой вод Ивановской ТЭЦ-3 (котел ТП-87, ст. №3) и подтвержден патентом на изобретение [131]. Разработаны методики автоматического определения времени срабатывания Н-колонки и автоматического управления дозировкой фосфатов в котловую воду [96]. В последнем случае технический результат достигается тем, что в способе корректировки дозирования раствора фосфатов в котловую воду барабанных котлов, включающем дозирование раствора фосфатов в котловую воду насосом-дозатором по величине продувки (или расхода питательной воды), дополнительно измеряют удельную электропроводность Нкатионированной пробы питательной воды и удельную электропроводность Нкатионированной пробы котловой воды барабанного энергетического котла, рассчитывают концентрацию фосфатов в котловой воде.

Измерения удельной электропроводности и pH котловой воды являются штатными приборными измерениями на ТЭС.

3. Измерение удельной электропроводности Н-катионированных проб питательной воды и пара прямоточных энергетических котлов.

Решение ММ ионных равновесий для условий работы прямоточных котлов позволяет предложить простой метод расчетного определения потенциальнокислых примесей питательной воды в расчете на уксусную кислоту. Расчетное уравнение имеет вид

$$C_{y\kappa} = 1000 \cdot \left(\chi_{H}^{O\Pi} - \chi_{H}^{\Pi B} \right) \left(\lambda_{H^{+}} + \lambda_{CH_{3}COO^{-}} \right)$$

где C_{yk} – концентрация уксусной кислоты, мкмоль/дм³; $\chi_{H,on}$, $\chi_{H,nb}$ – удельная электропроводность охлажденных проб острого пара и питательной воды, мкСм/см.

Метод реализуется в рамках штатного автоматического химического контроля водного режима прямоточных котлов и может служить оперативным аналогом метода определения общего органического углерода, в том числе, для котлов СКД и ССКП [4].

4. Измерение удельной электропроводности и pH в технологических системах обеспечения водного режима энергоблоков ТЭС.

К числу таких систем относится, прежде всего, водоподготовительная и деаэраторная установки, обеспечивающие нормативное качество добавочной воды, а также блочные обессоливающие установки и системы водяного охлаждения статоров электрогенераторов энергоблоков. Такие задачи рассматриваются ниже (гл. 8)

6.2. Обоснование схемы АХК барабанного котла

6.2.1. Обоснование схемы АХК на барабанных котлах СВД

На рис. 6.1. представлена принципиальная тепловая схема энергоблока с барабанным котлом СВД на примере блока №2 Саранской ТЭЦ-2. Автор в составе исследовательской группы ХХТЭ ИГЭУ проводил химико-технологический мониторинг ВХР этого блока в период с 10 по 12 ноября 2003 года, с целью определения необходимого объема АХК за водным режимом [47]. Блок работал в режиме суточного изменения нагрузки с ночным сбросом мощности со 110 МВт до 70 МВт (рис. 6.2).

С целью определения динамики изменения нормируемых и диагностических показателей ВХР в течение одних суток нами был проведен контроль качества конденсатов питательной воды и пара энергоблока №2 Саранской ТЭЦ-2 (котел ТГМЕ 464, паровая турбина Т-100/120-130) с периодичностью 2 часа, с 18⁰⁰ 11 но-ября по 14⁰⁰ 12 ноября 2003 года.

Контролю подверглись следующие потоки (рис. 6.1):

- конденсат турбины;
- питательная вода (за деаэратором Д6);
- котловая вода (чистый отсек ЧО);
- котловая вода (солевой отсек CO);
- перегретый пар (ПП);
- конденсаты сетевых подогревателей (ПСГ-1 и ПСГ-2);
- добавочная вода (дистиллят МИУ).

Результаты измерений приведены на рис 6.2 и в табл. 6.2÷6.4.

Из рисунков видно, что 2-ой энергоблок (котел К-8, турбина ТГ-5) в период испытаний работал с переменной нагрузкой: от 110 МВт днем 11 ноября до 70 МВт – ночью с 11 на 12 ноября с последующим набором мощности до 100÷110 МВт днем 12 ноября 2003г.

Такой график электрической нагрузки ведет к резким изменениям теплотехнических параметров теплоносителя по тракту энергоблока. Так, расход питательной воды на котле №8 изменялся от 430 т/ч днем 11 ноября до 260 т/ч ночью с 11 на 12 ноября. Температура питательной воды изменялась в эти периоды от 240°С до 130°С, что свидетельствует об уменьшении теплообмена в системе регенеративного подогрева (ПНД-ПВД). Например, в результате отключения ПВД.



Рис. 6.1. Принципиальная тепловая схема блока III очереди Саранской ТЭЦ-2.



Рис. 6.2. Генерация электрической энергии блоками III очереди Саранской ТЭЦ-2 за 11.11.2003

Г.

Π	D		Γ	Іитател	іьная во	ода		Кон	денса	т ТГ-4		Деа 6 а	эр., та	П	СГ-1	П	СГ-2
дата	время	Жо	III	ш	[NH ₃]	[SiO ₂]	УЭП	Жо	[0]	УЭП	[Na]	Жо	[0]1	Жо	УЭП	Жо	УЭП
		мкг-э/л	щ _{фф}	щобщ	мкг/л	мг/л	мкСм/см	мкг/л	$[O_2]$	мкСм/см	мкг/л	мкг/л	$[O_2]$	мкг/л	мкСм/см	мкг/л	мкСм/см
11.11.03	0:00	0,2	18	52	600	0,02	0,8			0,8					0,8		1
11.11.03	2:00	0,2											10,0				
11.11.03	4:00	0,2	33	80	800		0,9			0,9					1,0		1
11.11.03	6:00	0,2															
11.11.03	8:00	0,2	20	72	700	0,02	0,9	0,2		0,9				0,2	1,0	0,2	1
11.11.03	10:00	0,2															
11.11.03	11:00										2,0						
11.11.03	12:00	0,2	15	68	700	0,02	0,9			0,9					1,0		1
11.11.03	14:00	0,2															
11.11.03	15:00												10,0				
11.11.03	16:00	0,2	6	42	500		0,9			0,9					1,1		1
11.11.03	18:00	0,2			600												
11.11.03	21:00	0,2	9	53	600	0,02	0,9	0,2		0,8				0,2	1,0	0,2	1
11.11.03	22:00	0,2															
12.11.03	0:00	0,2	3	40	400	0,02	0,9			0,9					0,9		1
12.11.03	2:00	0,2															
12.11.03	4:00	0,2	28	65	700		0,7			1,1					0,7		1
12.11.03	6:00	0,2															
12.11.03	8:00	0,2	6	40	400	0,02	0,8	0,2		0,9				0,2	0,8	0,2	1
12.11.03	10:00	0,2															
12.11.03	11:00								250				10,0				
12.11.03	12:00	0,2	12	57	600	0,02	0,8			0,8					0,8		1
12.11.03	14:00	0,2	10	55		0,02	10,0			0,8					0,9		1

Таблица 6.2. Данные оперативного химконтроля качества питательной воды и конденсатов блока № 2 за период 11-12.11.03

Время	Нагрузка, т/ч	Температура питательной воды, °С	Температура перегретого пара, °С
	12 /	11.11.2003	
02.00	320	150	550
06.00	325	150	550
10.00	420	240	555
14.00	425	240	555
18.00	430	240	555
22.00	395	240	555
		12.11.2003	
02.00	260	130	550
06.00	260	130	550
10.00	385	250	555

Таблица 6.3. Результаты теплотехнического контроля котла № 8 Саранской ТЭЦ-2

Таблица 6.4. Результаты измерений приборами АХК показателей ВХР энергоблока № 2 (К-8, ТГ-5) за 11-12 ноября 2003 г.

Время	t, °C	χ, мкСм/см	pН	[O ₂], мкг/дм ³
	Питательная во	ода (пробоотборі	ная точка за Д-6)	
18:00	19,5	4,535	9,54	27
20:00	27,0	3,878	8,85	22
22:00	20,0	3,460	7,65	24
24:00	19,8	3,093	8,59	24
2:00	19,6	6,242	9,58	22
4:00	19,8	5,360		18
10:00	18,7	4,740		16
12:00	20,8	3,632	8,70	19
14:00	19,0	56,32	9,55	16
		Конденсат ТГ		
18:00	30,0	6,110		270
20:00	29,8	4,908	7,80	245
22:00	25,7	4,447	7,87	227
24:00	23,4	3,743	7,30	225
2:00	21,0	7,645	9,46	329
4:00	28,8	6,749	9,39	313
10:00	27,7	5,300	7,90	250
12:00	27,7	4,812	8,75	250
14:00	29,1	4,861	8,92	234
		Конденсат ПСГ-	-1	·
18:00	32,7	5,136	9,14	
20:00	29,1	5,012	8,85	
22:00	34,2	4,557	8,97	
24:00	31,9	3,597	8,94	
2:00	36,6	9,115	9,29	
4:00	30,1	6,678	9,28	
10:00	32,4	5,232	9,12	
12:00	35,0	5,051	7,30	
14:00	28,5	3,563	8,52	

Время	t, °C	χ, мкСм/см	pН	[O ₂], мкг/дм ³
	·	Конденсат ПСГ-	-2	÷
18:00	31,0	4,964	9,09	
20:00	24,8	4,320	8,80	
22:00	29,5	4,433	8,88	
24:00	30,0	3,671	8,83	
2:00	23,8	7,650	9,44	
4:00	25,4	6,442	9,35	
10:00	34,9	4,455	9,18	
12:00	27,8	4,057	8,80	
14:00	25,4	2,038	8,97	
	1	Перегретый пар	0	1
18:00	32,5	5,625	9,03	
20:00	33,0	4,938	8,60	
22:00	40,0	5,567	8,85	
24:00	40,1	4,355	8,83	
2:00	37,0	9,280	9,20	
4:00	31,6	6,290	9,30	
10:00	33,0	5,166	8,90	
12:00	39,2	5,722	8,80	
14:00	31,9	2,744	8,87	
	Котл	овая вода (чисты	й отсек)	
18:00	30,4	257,4	8,55	
20:00	32,4	1,974	8,13	
22:00	33,0	1,663	8,11	
24:00	32,7	18,56	9,43	
2:00	34,5	22,91	9,74	
4:00	30,5	11,09	9,43	
10:00	32,5	2,059	8,61	
12:00	32,9	6,000	8,70	
14:00	35,3	2,043	9,94	
	Котло	овая вода (солево	й отсек)	
18:00	31,6	2,537	9,89	
20:00	31,2	13,32	9,04	
22:00	39,5	7,196	8,29	
24:00	38,1	127,1	10,40	
2:00	27,5	230,2	10,73	
4:00		18,01		
10:00	31,2	90,01	9,00	
12:00	37,6	909,8	10,02	
14:00	31,8	2,574	10,73	
		Дистиллят МИ	У	
18:00	30,8	38,00	7,95	
20:00	28,8	2,537		
4:00	27,4	13,32	7,50	
10:00	25,4	34,09	8,40	
14:00	22,9	2,509		

В определенных случаях такие изменения характеристик греющего пара могут привести к недогреву не только в теплообменных аппаратах, но и в деаэраторах и испарителях.

Возможной причиной таких изменений может стать заброс котловой воды в корпусах испарительной установки (МИУ) в дистиллят и далее в конденсатнопитательный тракт энергоблока, как наблюдается по данным химконтроля в последние часы измерений: 12^{00} , 14^{00} дня 12 ноября 2003г. Так, электропроводность дистиллята МИУ по измерению в 14^{00} 12 ноября возросло с 2,5 мкСм/см до 34 мкСм/см (предположительно, была и выше), содержание кремниевой кислоты возросла с 20 мкг/кг до 1800 мкг/кг. При этом волна нарушений ВХР пошла по питательному тракту котла, что соответствует прямой подаче добавочной воды (дистиллят МИУ) в деаэратор Д-6 питательной воды котла в этот период.

Так, при нормальном качестве турбинного конденсата и конденсатов греющего пара ПСГ-1,2 в пределах электропроводности 4÷5 мкСм/см, удельная электропроводность питательной воды по измерениям в 14⁰⁰ возросла с 3,6 до 56,3 мкСм/см, а котловая вода: с 6,0 до 257,4 мкСм/см (чистый отсек) и с 90 до 910 мкСм/см (солевой отсек).

Таким образом, проведенные исследование показало, что автоматический химконтроль основных потоков теплоносителя энергоблока (в более широком определении – химико-технологический мониторинг) необходим для контроля и поддержания норм ВХР в соответствии с НТД (нормативно-техническая документация), особенно в переходных режимах эксплуатации энергоблока для предотвращения быстро развивающихся процессов нарушений ВХР, при определенных условиях принимающих «цепной» характер.

На рис. 6.1 показан объем химконтроля отвечающий требованиям СТО ВТИ – 2009 [4].

Обращает внимание наличие измерений χ , χ_H и pH, практически, во всех основных контролируемых точках: турбинный конденсат, питательная и котловая вода, пар. На базе этих измерений может быть предложена система АХК, обеспечивающая высокую надежность водного режима при сокращении значительного

объема ручного оперативного химконтроля. Такая система АХК была разработана и внедрена под руководством автора на Ивановской ТЭЦ-3.

Для реализации алгоритма косвенного определения концентраций ионных примесей питательной и котловой воды датчики кондуктометров, pH-метров и Na-меров были установлены на пробоотборных точках основных потоков пароводяного тракта барабанного котла сверхвысокого давления, к числу которых относятся (табл. 6.5):

- питательная вода;
- перегретый пар;
- насыщенный пар барабана котла;
- котловая вода (солевой отсек);
- котловая вода (чистый отсек).

		Настиненный цар	Котпорая вола (со-	Котпорая вола (нис-
Питательная вола	Перегретый пар	Пасыщенный пар	Котловая вода (со-	Копловая вода (чис-
	-F F ···F	барабана	левой отсек)	тый отсек)
1. Удельная электро-	1. Удельная элек-	1. Удельная элек-	1. Удельная элек-	1. Удельная элек-
проводность χ ,	тропроводность Н-	тропроводность Н-	тропроводность χ ,	тропроводность χ ,
мкСм/см	катионированной	катионированной	мкСм/см	мкСм/см
2. Удельная электро-	пробы _{хн} , мкСм/см	пробы _{Хн} , мкСм/см	2. Удельная элек-	2. Удельная элек-
проводность Н-	2. Величина рН	2. Температура про-	тропроводность Н-	тропроводность Н-
катионированной	3. Концентрация	бы t, °C	катионированной	катионированной
пробы _{Xн} , мкСм/см	ионов натрия С _{Na} ,		пробы _{Xн} , мкСм/см	пробы _{хн} , мкСм/см
3. Величина рН	мкг/дм ³		3. Величина рН	3. Величина рН
4. Концентрация ио-	4. Температура про-		4. Температура	4. Температура
нов натрия С _{Na} , мкг/	бы t, °C		пробы t, °С	пробы t, °С
дм ³				
5. Температура пробы				
t, °C				

Таблица 6.5. Параметры, измеряемые приборами автоматического химконтроля на барабанном котле № 3 Ивановской ТЭЦ-3

Данные, поступающие в MasterScada, нуждаются в дополнительной обработке перед их использованием для выработки автоматического управляющего воздействия либо информирования оператора [209].

В алгоритме косвенного определения концентраций ионных примесей питательной и котловой воды используются различные формульные выражения. Для вычисления значений параметров водного теплоносителя, указанных в табл.6.6, применяется стандартная переменная MasterScada «Расчет». Сложность формул, глубина вложения операций, число операций фактически не имеют ограничений.

	Котловая вода (солевой от-	Котловая вода (чистый от-
питательная вода	сек)	сек)
1. Концентрация аммиака, мкг/	1. Концентрация хлоридов,	1. Концентрация хлоридов,
дм ³	мкг-экв/дм ³	мкг-экв/дм ³
2. Концентрация хлоридов,	2. Концентрация фосфатов,	2. Концентрация фосфатов,
мкг/ дм ³	мг/дм ³	мг/дм ³
3. Концентрация гидрокарбо-	3. Концентрация карбонатов,	3. Концентрация натрия,
натов, мкг-экв/ дм ³	мкг-экв/ дм ³	мкг/ дм ³
	4. Концентрация гидратов,	
	мкг-экв/дм ³	
	5. Концентрация натрия, мкг	
	/дм ³	
	6. Щелочное отношение	
	Шфф/Шо	

Таблица 6.6. Расчетные параметры алгоритма косвенного определения концентраций ионных примесей питательной и котловой воды для барабанного котла № 3 Ивановской ТЭЦ-3

Текущее значение той или иной переменной оператор может увидеть на мнемосхеме.

В диалоговом окне (рис. 6.3) отображается информация о нормируемых измеряемых параметрах непосредственно на каждом потоке теплоносителя, информация о рассчитываемых нормируемых показателях размещается на отдельной экранной форме в виде таблицы. Для каждого параметра предусмотрена справочная информация.

Изменения параметра во времени можно увидеть не только при помощи элемента мнемосхемы «График», но и в специальном приложении «Тренд» (рис. 6.4). Тренды MasterScada отображают любой параметр на всю глубину его сбора.

Наряду с оперативным контролем процесса необходимо и подведение итогов работы объекта по ВХР за определенные интервалы времени смена, сутки, месяц. В качестве такого результирующего документа используют печатные отчеты (см. Приложение 7).







Рис. 6.4. Графики изменения температуры охлажденных проб теплоносителя барабанного котла № 3 Ивановской ТЭЦ-3 от времени

Автоматизированная система химического контроля водного теплоносителя барабанных котлов сверхвысокого давления, разработанная с участием автора на основе разработанных математических моделей и алгоритмов, проходила испытания в промышленных условиях на Ивановской ТЭЦ-3 в период с 2010 по 2011 год. С середины 2011 года система принята в работу и успешно эксплуатируется по настоящий момент. За период эксплуатации системы был выявлен ряд недостатков и неточностей в алгоритме расчета ионных примесей, которые своевременно локализованы путем «подстройки» корректирующих параметров частной математической модели, таких как а₃ и п. Добавлен модуль формирования суточной ведомости, комплекс информационной поддержки в форме подсказок и рекомендаций оперативному персоналу, а также подготовлена база для автоматизации дозирования корректирующих реагентов в пароводяной тракт энергоблока.

Анализ эксплуатационных данных за период работы системы показал, что рассчитываемые значения концентраций фосфатов в котловой воде и концентрации аммиака в питательной воде в основном коррелируются с данными полученными химической лабораторией Ивановской ТЭЦ-3, что подтверждается графиками на рис. 6.5÷6.7 (приложение 16).



Рис. 6.5. График изменения концентрации аммиака в питательной воде барабана котла с 24.03.11 по 17.04.11: 1 – Аналитические данные; 2 – Расчетные данные



Рис. 6.6. График изменения концентрации фосфатов в котловой воде солевого отсека барабана котла с 15.02.12 по 22.02.12: 1 – Аналитические данные; 2 – Расчетные данные



Рис. 6.7. График изменения концентрации фосфатов в котловой воде чистого отсека барабана котла с 15.02.12 по 22.02.12: 1 – Аналитические данные; 2 – Расчетные данные

В частности, было установлено что, максимальная относительная погрешность результатов косвенного измерения значений концентрации аммиака составляет – 4,1 %, максимальная относительная погрешность результатов косвенного измерения значений концентрации фосфатов в котловой воде солевого отсека – 4,2 %, концентрации фосфатов в котловой воде чистого отсека – 5,7 %. Расхождение значений концентраций ионных примесей, полученных с помощью расчетной методики и значений, полученных путем химического анализа, обусловлено:

1. Погрешностью измерений удельной электропроводности и величины pH, на основе которых рассчитаны вышеуказанные показатели качества водного теплоносителя;

2. Неточностью химического анализа;

3. Транспортным запаздыванием пробы;

4. Допущениями, принятыми в процессе решения обобщенной математической модели.

В расчете относительной погрешности косвенных измерений не учитывались выбросы, которые, в свою очередь, могли возникнуть по причинам, зависящим от человеческого фактора, от качества химических реактивов, чистоты лабораторной посуды, а также по технологическим причинам, например, заброс загрязненной воды в пробоотборную линию. К примеру, отклонение аналитических данных от расчетных по концентрации фосфатов в чистом отсеке (рис. 6.7) связано, скорее всего, с увеличением случайной ошибки химического анализа малых концентраций – $[PO_4^{3-}] \leq 1$ мг/л.

Также данное предположение справедливо ввиду того, что концентрация фосфатов и аммиака косвенно зависят от величины удельной электропроводности и pH. В момент резкого возрастания концентрации аммиака (по данным химической лаборатории ИвТЭЦ-3), изменения значений χ , χ_H и pH не наблюдается, аналогичное справедливо и для концентрации фосфатов в котловой воде.

Таким образом, можно считать, что разработанные автором расчетные методики удовлетворяют требованиям химического контроля. Как отмечалось руководством Ивановской ТЭЦ-3 (приложение 6), автоматизированная система химического контроля водного теплоносителя показывает свою надежность и перспективность. Использование такой система существенно снижает трудозатраты и повышает эффективность работы основного и вспомогательного оборудования ТЭС.

Результаты исследований опубликованы в печати и докладывались на международной конференции IAPWS (Лондон, Англия, 2013 г.) [210]. И представлялись на Международном инновационном салоне в Брюсселе (Бельгия).

239

6.2.2. Контроль срабатывания *Н*-колонки при измерениях удельной электропроводности *Н*-катионированной пробы котловой воды.

Промышленное использование разработанной системы автоматического химконтроля может ограничиваться нарушениями в измерениях удельной электропроводности Н-катионированной пробы при быстром срабатывании катионита в Н-колонке, установленной на потоке охлажденной пробы котловой воды солевого отсека. Поэтому в данном разделе был представлен анализ работы Н-колонки в течении всего периода испытаний.

При загрузке катионита КУ-2-8 в Н-колонку объемом 1,7 л предварительный расчет дал время фильроцикла не менее 3000 чатов. Фактическое время работы Н-колонки на охлажденной пробе котловой воды солевого отсека при расходе пробы около 10 л/ч составило 3348 часов или 140 суток. С учетом остановов котла №3 Ивановской ТЭЦ-3 время окончания работы Н-колонки определилось 03.04.11 при включении в работу в октябре 2010 года. Таким образом Н-колонка отработала большую часть отопительного сезона.

С целью автоматизации контроля срабатывания Н-катионитовой колонки, предвключенной датчику измерения электропроводности, был разработан двухфакторный критерий оценки времени истощения катионита.

Принято, что процесс фильтрования через Н-катионитную колонку при измерениях $\chi_{\rm H}$ котловой воды солевого отсека барабана котла необходимо завершить при условиях:

1. Увеличение значения χ_{H}^{cp} на контрольном промежутке времени $(\chi_{H})_{n}$ - $(\chi_{H})_{n-1} > 0$.

2. Снижение $\Delta \chi = \chi^{cp} - \chi_{H}^{cp}$ до значений менее $0,5 \cdot \Delta \chi^{cp}$ (данное условие объективно при работе энергетического барабанного котла на нагрузке, т.е. исключая аварийные и пусковые режимы работы котла). Проверка критерия срабатывания Н-колонки в период испытаний представлена в табл. 6.6.

Как видно из таблицы 6.6, первый фактор срабатывания ((χ_H)_n - (χ_H)_{n-1} > 0) начинает прослеживаться начиная с 25 марта от значения 10,32 мкСм/см до значения 68,46 мкСм/см, но это не дает полной картины о процессе.

	Среднесуточное значение χ_H	Среднесуточное значение χ	Δ~ —	
Дата	котловой воды правого ци-	котловой воды правого ци-	$\Delta \chi = \chi^{cp} \chi^{cp}$	$0,5 \cdot \Delta \chi^{cp, март}$
	клона, мкСм/см	клона, мкСм/см	$\chi = \chi_{\rm H}$	
17.03.2011	19,25	57,53	38,28	
18.03.2011	20,85	59,83	38,98	
19.03.2011	23,87	75,85	51,98	
20.03.2011	20,97	67,57	46,59	
21.03.2011	23,32	80,75	57,42	
22.03.2011	18,08	59,54	41,45	
23.03.2011	24,18	91,41	57,23	
24.03.2011	25,30	88,85	63,54	
25.03.2011	10,32	62,06	51,73	
26.03.2011	10,87	54,44	43,57	16.00
27.03.2011	22,21	83,66	61,44	40,00
28.03.2011	29,37	72,53	43,16	
29.03.2011	30,86	67,50	36,63	
30.03.2011	37,16	75,16	38,00	
31.03.2011	51,18	97,83	46,64	
01.04.2011	52,96	75,21	22,24	
02.04.2011	54,66	71,47	16,81	
03.04.2011	55,20	69,52	14,32	
04.04.2011	59,60	72,12	12,51	
05.04.2011	68,46	81,46	12,99	

Таблица 6.6. Проверка адекватности критериев срабатывания катионита в марте- апреле 2011

Второй фактор срабатывания проявляется лишь с 1 апреля от значения $\Delta \chi = 22,24$ мкСм/см. В совокупности обоих факторов можно сделать вывод о выходе катионита загруженного в Н-колонку на регенерацию. Нагляднее процесс срабатывания изображен на рис. 6.8.



Рис. 6.8. Изменение показаний кондуктометра с предвключенной Н-колонкой (1) и без нее (2) в охлажденной пробе котловой воды на солевом отсеке правого циклона котла №3 Ивановской ТЭЦ-3

Таким образом, исходного объема катионита (V = 1,7 дм³) хватило на 4 месяца отопительного периода, а увеличение объема катионита до $2\div 2,3$ дм³ предположительно хватит на весь отопительный период работы барабанного котла с давлением 13,8 МПа.

Предложенный метод автоматического контроля срабатывания Н-колонки по разности показаний кондуктометра, установленного на котловой воде до и после Н-катионитной колонки вполне достоверен и не требует дополнительных устройств. Проверка метода оценки времени срабатывания Н-колонки проводилась при работе котла №3 в 2011-2012 годах (табл. 6.7, 6.8). Регистрация показаний датчиков электропроводности до и после Н-катинитовой колонки в период, предшествующий истощению катионита показан на рис. 6.9 и 6.10.

Подтверждением правильности сделанного вывода о срабатывании Н-колонки служит тот факт, что после замены колонки на другую со «свежим» катионитом в Н-форме показания кондуктометра по измерениям $\chi_{\rm H}$ вновь возвращаются на прежние значения (до начала истощения катионита).



Рис. 6.9. Показания измерений удельной электропроводность прямой и Н-катионированной пробы котловой воды солевого отсека (истощение Н-колонки ноябрь – декабрь 2011 года)

Дата	Среднесуточное значение χ_H котловой воды правого цикло- на мкСм/см	Среднесуточное значение котловой воды правого ци- клона мкСм/см	$\Delta \chi = \chi^{cp} - \chi^{H}$	0,5·Δχ ^{cp}
17.11.2011	72,42	27,22	45,2	
18.11.2011	72,97	27,64	45,33	
19.11.2011	115,85	39,22	76,63	
20.11.2011	99,72	35,88	63,84	
21.11.2011	85,57	34,79	50,78	
22.11.2011	65,26	28,35	36,91	
23.11.2011	63,74	22,43	41,31	
24.11.2011	58,92	25,53	33,39	
25.11.2011	62,27	18,12	44,15	
26.11.2011	54,59	19,04	35,55	22.01
27.11.2011	61,53	28,32	33,21	25,01
28.11.2011	68,9	57,08	11,82	
29.11.2011	71,73	67,53	4,2	
30.11.2011	81,24	75,45	5,79	
01.12.2011	74,93	73,42	1,51	
02.12.2011	73,69	77,03	-3,34	
03.12.2011	75,18	76,89	-1,71	
04.12.2011	79,35	81,9	-2,55	
05.12.2011	91,8	92,24	-0,44	
06.12.2011	77,67	81,06	-3,39	

Таблица 6.7. Проверка достоверности критериев срабатывания катионита в ноябредекабре 2011



Рис. 6.10. Показания измерений удельной электропроводность прямой и Н-катионированной пробы котловой воды солевого отсека (истощение Н-колонки февраль – март 2012 года)

	Среднесуточное значение	Среднесуточное значение		
Дата	χ _Н котловой воды правого	χкотловой воды правого	$\Delta \chi = \chi^{\rm cp} - \chi_{\rm H}^{\rm cp}$	$0,5 \cdot \Delta \chi^{cp}$
	циклона, мкСм/см	циклона, мкСм/см		
17.02.2012	68,51	30,78	37,73	
18.02.2012	70,44	34,78	35,66	
19.02.2012	49,96	21,82	28,14	
20.02.2012	54,49	23,12	31,37	
21.02.2012	42,8	17,72	25,08	
22.02.2012	52,29	21,40	30,89	
23.02.2012	48,32	21,58	26,74	
24.02.2012	48,11	14,62	33,49	
25.02.2012	59,98	16,40	43,58	16,60
26.02.2012	62,96	23,57	39,39	
27.02.2012	55,53	29,63	25,9	
28.02.2012	67,63	43,39	24,24	
29.02.2012	53,93	51,40	2,53	
01.03.2012	57,75	55,13	2,62	
02.03.2012	68,5	67,08	1,42	
03.03.2012	80,23	80,05	0,18]
04.03.2012	81,52	80,90	0,62	

Таблица 6.8. Проверка достоверности критериев срабатывания катионита в феврале 2012

Таким образом, предложенный метод контроля срабатывания Н-колонки может быть реализован в рамках системы автоматического химконтроля качества котловой воды. Результаты исследований опубликованы в печати [156, 157, 161, 167, 210].

6.2.3. Автоматизированные системы дозировкой фосфатов

По результатам опытно-промышленного использования системы автоматического контроля авторами предложен способ корректировки дозирования фосфатов в котловую воду (рис. 6.11).

За основу исследований был принят способ автоматического управления дозированием раствора фосфатов в барабан котла по величине продувки (инструкция филиала ОАО «ОГК-2» Псковская ГРЭС по эксплуатации комплекса автоматизированного химического контроля блоков №1 и №2, 2003 г.), в котором дозирование раствора фосфатов в котловую воду осуществляется в зависимости от величины продувки:

$$q_{\pi p} \cdot C_{\pi p}^{PO_4^{3-}} = q_{pp}^{PO_4^{3-}} \cdot C_{pp}^{PO_4^{3-}}$$
, где

q_{пр} - расход котловой воды в продувку,









Рис 6.11. Схема дозирования раствора тринатрий фосфата в котловую воду барабанных котлов сверхвысокого давления

Недостатком существующих способов дозировки является то, что не учитывается фактическая концентрация фосфатов котловой воды и используется лабораторные методы анализа концентраций фосфатов в продувочной воде и рабочем растворе. Об изменении концентрации фосфатов в котловой воде можно судить только по результатам лабораторного химического контроля выполняемые один раз в смену, согласно руководящим документам [1]. Такой способ может привести к вводу недостаточного или избыточного количества фосфатов в котловую воду.

Способ дозирования корректирующих реагентов разработанный с участием автора позволяет повысить точность дозирования раствора фосфатов в котловую воду, улучшить качество ведения водно-химического режима и повысить надежность работы энергетического оборудования, путем количественного контроля и поддержания концентрации фосфатов в котловой воде на рекомендуемом уровне.

Результат достигается тем, что в способе автоматической корректировки дозирования раствора фосфатов в котловую воду барабанных котлов, включающем дозирование раствора фосфатов насосом дозатором по величине продувки (расхода питательной воды), дополнительно периодически измеряется удельная электропроводность Н-катионированной пробы питательной воды и удельную электропроводность Н-катионированной пробы котловой воды барабанного энергетического котла, рассчитывается концентрация фосфатов в форме PO_4^{3-} в котловой воде и по результатам расчетов корректируется дозирование раствора фосфатов насосом дозатором.

Пример.

Анализировалось дозирование фосфатов по величине продувки с периодическим включением насосов-дозаторов применительно барабанного котла сверхвысокого давления ТЭЦ-23 ОАО «Мосэнерго» (рис. 6.12).



Рис. 6.12. Изменение удельной электропроводности ($\chi_{\rm H}^{25}$) питательной, котловой воды и пара в период испытаний (данные автоматической записи ТЭЦ-23 ОАО «Мосэнерго»):

0 – удельная электропроводность питательной воды перед котлом; 1 – удельная электропроводность в правом чистом отсеке №1; 2 – удельная электропроводность в правом чистом отсеке
№2; 3 – удельная электропроводность в левом чистом отсеке; 4 – удельная электропроводность в левом соленом отсеке; 5 – удельная электропроводность перегретого пара за котлом

В табл. 6.9 представлены результаты измерения концентрации фосфатов в чистом отсеке барабана котла при периодическом включении насоса-дозатора с регулированием по величине продувки,а так же расчетные значения концентрации фосфатов по разработанному способу. Из табл. 6.9 видно, что дозирование тринатрий фосфата по традиционной схеме ведет к периодическому нарушению норм по содержанию фосфатов в котловой воде.

Tuomiqu 0197 Berni minu noobirna poequirob b subienmoern or Berni minbi npoqybin												
Время	Паропроизво-	Избыток [PO ₄ ³⁻] в	Избыток [PO ₄ ³⁻] в	Норма избытка [PO ₄ ³⁻]								
	дительность	чистом отсеке ба-	чистом отсеке ба-	для чистого отсека бара-								
	котла, т/ч	рабана котла,	рабана котла,	бана котла по ПТЭ элек-								
		мг/дм ³ (по величи-	мг/дм ³ (с использо-	трических станций и се-								
		не продувки)	ванием заявляемо-	тей российской федера-								
			го способа)	ции [1], мг/дм ³								
7.00	240	1,30	0,84									
7.30	240	0,90	0,84	0.5÷2.0								
8.00	240	0,70	0,83									
8.30	240	0,70	0,84	0,5÷2,0								
9.00	240	0,90	0,85									
11.00	240	2,1	0,86									

Таблица 6.9. Величина избытка фосфатов в зависимости от величины продувки

6.3. Автоматический анализатор ионных примесей питательной воды и пара АПК-051

Разработка является импортозамещающим решением анализатора западноевропейской фирмы «SWAN» - «FAM Deltocon pH» (см. приложение 1), появившегося на приборном аналитическом рынке в конце прошлого века. Преимуществом такого прибора были измерения в одном потоке охлажденной пробы двух нормируемых показателей – удельной электропроводности прямой пробы (χ) и удельной электропроводности H-катионированной пробы (χ_H), а так же расчетное определение показателя pH. Недостатком является отсутствие автоматической индикации момента срабатывания H-колонки, завышение требований к составу примесей анализируемой среды и невозможность определения pH в нейтральной и слабокислой средах.

Предложенный способ [161] основан так же на измерениях удельной электропроводности прямой (χ) и Н-катионированной пробы ($\chi_{\rm H}$), дополненных измерением рН пробы. Схема измерительного блока представлена на рис. 6.13



Рис. 6.13. Принципиальная схема гидравлического блока прибора АПК-051

Измеренные данные отвечают нормам СТО ВТИ-2009 и используются в аналитическом алгоритме, основанном на решении математической модели ионных равновесий в граничных условиях качества конденсата, пара и питательной воды энергетических котлов СВД (см. гл. 3). Результатом работы прибора являются:

- прямые измерения нормируемых показателей качества χ , χ_H , pH;

- косвенные (расчетные) определения нормируемых и диагностических показателей: концентрации аммиака, хлоридов, ионов натрия (условного).

Такой прибор способен производить измерения в щелочной среде как «FAM Deltocon pH», а так же в нейтральной и слабокислой среде без дозировки подщелачивающего агента. Измерительный блок обеспечивает сигнализацию момента срабатывания Н-колонки за счет использования двух последовательных Н-колонок и двух измерений удельной электропроводности χ_{H1} и χ_{H2} .

Расчетный алгоритм и способ косвенного определения концентраций аммиака, хлоридов, гидрокарбонатов и ионов натрия изложен ранее [150-152, 155] и защищен с участием автора патентом на изобретение [131]. Техническая реализация предложенного способа АХК и конструктивное исполнение осуществлено НПП «Техноприбор» (г. Москва) в виде анализатора АПК-051 (рис.6.14). Анализатор АПК-051 прошел промышленные испытания на Ивановской ТЭЦ-3, Костромской ГРЭС, Конаковской ГРЭС, ТЭЦ-9 «Мосэнерго». Блок-схема алгоритма расчета приведена на рис. 6.15.

Изобретение относится к теплоэнергетике и может применяться для контроля водного теплоносителя на тепловых и атомных электрических станциях.

Прототипом взят известный анализатор «FAM Deltacon pH» (фирма «Swan»), который состоит из Н-катионитовой колонки двух датчиков для измерения удельной электропроводности исходной и Н-катионированной проб.



Рис. 6.14. Из каталога НПП «Техноприбор» 2006/2007 – характеристика АПК-051

Как записано в техническом описании прибора, проба должна содержать в качестве примеси в основном NaCl, а при значении pH < 8 концентрация примеси (NaCl) в пробе должна быть значительно меньше концентрации подщелачивающего агента (NH₃). При значениях pH ниже 7,5 прибор не обеспечивает определе-

ния заданного параметра. В реальных условиях работы энергоблоков на ГРЭС и, особенно, на ТЭЦ качество конденсата и питательной воды может меняться в широких пределах, включая значение pH, общую минерализацию, концентрацию аммиака и углекислоты. При этом концентрация гидрокарбонатов, определяемая общей щелочностью (NaHCO₃), не меньше, а иногда и больше, концентрации хлоридов (NaCl). Расчет pH по измерению удельной электропроводности исходной и H-катионированной пробы в этом случае может давать большую ошибку.

Примеры использования АПК в сравнении с «FAM Deltacon pH».

Пример 1.

Конаковская ГРЭС, энергоблок №6. Кислородно-аммиачный водный режим (КАВР). Показатели качества питательной воды от 26.03.2007 г.: $\chi^{25} = 0,195$ мкСм/см; $\chi_{H}^{25} = 0,183$ мкСм/см; pH = 7,63; t = 31,1 °C:

- результаты расчета по алгоритму автора

 $pH_{pac4} = 7,58;$

$$[Na^+]_{ycn} = 3,0 \text{ мкг/дм}^3;$$

 $[NH_3] = 16,3 \text{ мкг/дм}^3;$

 $[C1^{-}] = 5,4 \text{ мкг/дм}^{3};$

- показания анализатора «FAM Deltacon pH»:

 $\chi^{25} = 0,205$ MKCm/cm; $\chi_{H}^{25} = 0,168$ MKCm/cm; pH = 7,75;

- показания штатного щитового рН-метра: 7,60.

Превышение показания pH анализатором «FAM Deltacon pH» над показанием щитового прибора составляет 0,15 ед. pH.

Пример 2.

Конаковская ГРЭС, энергоблок №8. Нейтрально-кислородный водный режим ([NH₃] = 0 мкг/дм³).

Показания анализатора примесей конденсата: $\chi^{25} = 0,142$ мкСм/см; $\chi_{H}^{25} = 0,189$ мкСм/см; pH = 6,52; t = 22,9 °C:

- результаты расчета по изложенной программе

 $pH_{pac4} = 6,58;$

 $[Na^+]_{ycn} = 5,5 \text{ мкг/дм}^3;$ $[NH_3] = 0 \text{ мкг/дм}^3;$ $[Cl^-] = 14,5 \text{ мкг/дм}^3;$

- показания анализатора «FAM Deltacon pH»:

Анализатор отключен, ввиду неправильных показаний рН.

- показания штатного щитового pH-метра: 6,58.



Рис. 6.15. Блок-схема алгоритма расчета концентраций минеральных примесей конденсата и питательной воды энергоблоков ТЭС и АЭС

Ниже приведены результаты испытания анализатора АПК-051 для контроля качества добавочной, питательной воды и пара энергоблоков Конаковской ГРЭС

В период 26 – 27 марта 2007 года проведен химико-технологический мониторинг качества теплоносителя энергоблоков №6 (с аммиаком) и 8 (без аммиака), а также обессоленной воды на ХВО с использованием анализатора АПК-051. Результаты измерений приведены в табл. 6.10.

Tensionoentesis na Ronaroberon 1150 (20 27 mapta 20071.)											
Дата и время от- бора проб	χ ²⁵ , мкСм/см	χ _H ²⁵ , мкСм/см	рН	С _{СО2} , мкг/дм ³	С _{Na+} , мкг/дм ³	С _{NH3} , мкг/дм ³	С _{СІ-} , мкг/дм ³	Щ _о , мкг-экв/дм ³			
Питательная вода (блок №8)											
19^{00} 26.03.07	0,142	0,189	6,51	0,30	5,6	0	14,5	0,01			
20^{45} 26.03.07	0,140	0,186	6,55	0,28	5,6	0	14,3	0,01			
Перегретый пар (блок №8)											
21^{10} 26.03.07	0,140	0,191	6,56		5,9	0	14,7	0,01			
6 ³⁰ 27.03.07	0,166	0,210	6,40		5,0	0	16,1	0,01			
6 ⁵⁰ 27.03.07	0,167	0,211	6,40		4,9	0	16,2	0,01			
8 ³⁰ 27.03.07	0,159	0,219	6,50		6,4	0	16,8	0,01			
Питательная вода (блок №6)											
9 ³⁰ 27.03.07	0,195	0,183	7,64		5,6	13,6	8,0	0,8			
10^{05} 27.03.07	0,196	0,185	7,64		5,6	13,7	8,1	0,8			
10^{30} 27.03.07	0,196	0,187	7,62		5,7	13,7	8,2	0,8			
Обессоленная вода (после ФСД-2 XBO)											
12^{00} 27.03.07	0,250	0,360	6,42	7,44	14,3	0	15,7	0,2			
12^{15} 27.03.07	0,250	0,345	6,44	3,55	13,1	0	15,0	0,1			

Таблица 6.10. Результаты измерений анализатором АПК-051 охлажденных проб теплоносителя на Конаковской ГРЭС (26-27 марта 2007г.)

Табл. 6.10 показывает следующее:

•Качество питательной воды и пара находится в пределах нормативных значений;
•В среднем удельная электропроводность перегретого пара на 0,01-0,02 мкСм/см больше, чем удельная электропроводность питательной воды, что можно отнести на термолиз потенциально-кислых органических веществ (ПКВ);

•Показания щитовых приборов АХК достаточно хорошо согласуются с показаниями приборов анализатора АПК-051, в то время как анализатор Deltacon pH не работает не блоке №8, где принят нейтрально-кислородный водно-химический режим без дозировок аммиака;

•Расчетные значения концентраций минеральных примесей, в частности, по натрию и аммиаку, адекватно отражают качество питательной воды.

Анализатор АПК-051 вошел в номенклатуру производственной «линейки» фирмы НПП «Техноприбор» (рис. 6.14) и был представлен на международном инновационном салоне.

6.4. АХК на блоках СКД и ССКП

На рис. 6.16 приведена принципиальная схема химконтроля энергоблока СКД с прямоточным котлом.



Рис. 6.16. Принципиальная схема химконтроля энергоблока 300 МВт.

На схеме показан объем контроля, рекомендованный СТО ВТИ-2009 для кислородно-аммиачного водного режима (КАВР). Численные значения нормируемых показателей даны в приложении 15. Практически все основные потоки воды и пара контролируются автоматическими измерениями χ , $\chi_{\rm H}$, pH, что позволяет использовать разработанную с участием автора методику косвенного определения ряда нормируемых показателей [гл. III-V]. Применение этой методики на энергоблоках СКД показано выше (см. раздел 6.3 и др.). Здесь следует отметить возможность косвенного определения в питательной воде и паре таких нормируемых показателей, как аммиак, хлориды и сульфаты – суммарно в расчете на хлориды, натрий (условный), т.е. сумма катионов жесткости и натрия, кроме H⁺ и NH₄⁺. Таким образом, возможно сокращение объема оперативного ручного химического анализа, путем косвенного определения ряда показателей в режиме реального времени по автоматическим измерениям χ , $\chi_{\rm H}$, pH.

Особенностью водного теплоносителя энергоблоков с прямоточными котлами, прежде всего, при НКВР (нейтрально-кислородный водный режим), являются очень малые концентрации примесей, определяемые нормативными значениями удельной электропроводности менее 0,1 мкСм/см. В этих условиях измерения показателя pH воды становятся мало надежными и плохо воспроизводимыми. Повышается востребованность измерительных систем на основе кондуктометрических измерений электропроводности с расчетным (косвенным) определением pH. Такими системами AXK являются автоматические анализаторы фирмы «SWAN» FAM Dtltacon pH и новый AMI Deltacon Power, а так же наш анализатор AПК-051 (раздел 6.3), использующий измерение pH как вспомогательное и воспроизводящий расчетный аналог.

Наряду с этим автором предлагается новый способ косвенного определения показателя pH, концентраций аммиака, хлоридов, натрия (условного), основанный лишь на измерениях удельной электропроводности прямой (χ) и H-катионированной (χ_H) проб питательной воды и пара. Способ основан на решении общей MM ионных равновесий вод типа конденсата в граничных условиях качества питательной воды и пара [93].

254

Способ реализуется следующим образом (рис. 6.17). Пробу пара, конденсата пара или питательной воды энергоблока с параметрами рабочей среды непрерывным потокам подают на устройство подготовки пробы – УПП, где охлаждают оборотной водой и снижают давление. Краном 2 устанавливают расход пробы в пределах паспортных значений используемого кондуктометра, через датчики которого 3, 4 и Н-катионитовую колонку 5, расположенную в потоке пробы между датчиками, непрерывным потоком пропускают охлажденную пробу – предельноразбавленный малобуферный водный раствор. Датчиками 3 и 4 измеряют удельную электрическую проводимость (электропроводность) и температуру пробы, а измеренные значения с заданной дискретностью поступают в обрабатывающий блок 6, где производят обработку сигналов до количественного значения pH контролируемой пробы и концентраций ионов.



Рис. 6.17. Принципиальная схема приборного комплекса

Обработку измернных значений проводят следующим образом. Приводят к температуре 25 °C, как требуют нормы контроля рабочей среды энергетических котлов (Правила технической эксплуатации электрических станций и сетей российской федерации. СО 153-34.20.501-2003. СПО ОРГРЭС. М., 2003) [4], согласно следующих уравнений:

$$\chi = \chi_{\rm H3M} / (1 + 0.02 \cdot (t - 25));$$

$$\chi_{\rm H} = \chi_{\rm H, \rm H3M} / (1 + 0.015 \cdot (t - 25)).$$

Проверяют достоверность результатов измерений на соответствие максимальному диапазону изменения величины удельной электропроводности (мкСм/см):

$$0,056 < \chi < 10,$$

$$0,056 < \chi_{\rm H} < 10.$$

Находят разность значений: χ - χ_H и определяют реакцию среды контролируемой пробы – установлено:

если χ - $\chi_{\rm H} \ge 0,$ то $pH \ge 7$ в присутствии подщелачивающего агента или без него:

если χ - $\chi_{\rm H}$ < 0, то pH < 7 в присутствии подкисляющего агента.

Таким образом, определяют однозначную зависимость между удельной электропроводностью и величиной pH малобуферного предельно разбавленного водного раствора согласно рис. 6.18.



Рис. 6.18. Кривые, отвечающие значениям удельной электропроводности и pH при изменении концентрации водных растворов NaOH (C = $1 \cdot 10^{-7} \div 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л) и HCl (C = $1 \cdot 10^{-7} \div 5 \cdot 10^{-7}$ моль/л) для различных температур [119]

Можно показать, что для чистой воды при температуре 25 °C удельная электропроводность связана с концентрацией ионов водорода, определяющих значение pH, следующим выражением:

$$\chi_{\rm H_2O} = 0.548 \cdot C_{\rm H^+},$$

где $\chi_{\rm H_2O}$ измерена в мкСм/см, а концентрация ионов водорода ($C_{\rm H^+}$) в мкмоль/дм³.

Из рис. 6.18 виден характер зависимости χ - pH как для чистой воды, так и для чистой воды при добавлении малых количеств кислоты или щелочи.

Конденсат пара и питательная вода энергетических блоков ТЭС и АЭС является чистой водой, содержащей очень малые количества солей, обычно, угольной кислоты или продуктов термолиза органических примесей и (или) подщелачивающего агента, обычно, аммиака в форме гидроксида аммония с нормируемой величиной $\chi_{\rm H}$ менее 0,3 мкСм/см.

Количественное значение величины pH определяется численным решением системы уравнений ионных равновесий малобуферного предельно разбавленного водного раствора, общий вид которых приведен выше (гл. I).

В этом случае при реализации расчетного алгоритма учитывается глубина ионного обмена на H-колонке подобно тому, как было показано в разделе 3.3.

В качестве примера в табл. 6.11 приведены результаты аналитических измерений по схеме рис. 6.17 и определения по предложенному способу значений pH предельно разбавленных водных растворов как с дозировкой аммиака (поз. 1-3), так и без дозировки аммиака (поз. 4-7). Использование предложенного способа для питательной воды энергоблоков ТЭС с прямоточными котлами сверхкритического давления (СКД) приведены в табл. 6.12.

№ проб	Измеренные величины					Расчётная величина		
	χ, мкСм/см	χ _Н , мкСм/см	pН	[NH ₃], мкг/дм ³	pН	[NH ₃], мкг/дм ³		
1	8,04	8,04 0,19 9,47 1400		9,47	1397			
2	5,42	0,90	9,2	700	9,24	744		
3	2,85	0,90	9,0	318	8,90	300		
4	0,28	0,27	7,8	отс	7,87	отс		
5	0,27	0,152	7,9	отс	7,93	отс		
6	0,164	0,204	6,8	отс	6,77	отс		
7	0,142	0,189	6,52	отс	6,58	отс		

Таблица 6.11. Измеренные и расчётные значения контролируемых показателей качества воды типа конденсата

Результат предлагаемого способа обеспечивается использованием надежных и достоверных измерений удельной электропроводности малобуферных предельно

разбавленных растворов типа конденсата вместо потенциометрических измерений ЭДС пары электродов и учетом количественной связи этих измерений с показателем pH. На изложенный способ подана заявка на изобретение.

Таблица 6.12. Измеренные и расчётные значения контролируемых показателей качества питательной воды прямоточных котлов ТЭС по измерениям удельной электропроводности охлажденных проб

	Измеренные величины			Расчётная величина
	χ, мкCм/см	χ _Н , мкСм/см	pН	pН
Конаковская ГРЭС	0,195	0,183	7,64	7,66
	0,453	0,212	8,16	8,13
Нижне-Вартовская ГРЭС	0,56	0,085	8,25	8,29
	0,59	0,070	8,32	8,32
Пермская ГРЭС	0,28	0,080	7,99	7,97
	0,27	0,090	7,99	7,95

6.5. Обработка результатов измерений электропроводности, pH и концентрации фосфатов

Обработку результатов измерений приборов автоматического химконтроля необходимо проводить, применяя расчетные методики для обработки результатов измерений приведенные в нормативной документации [86], а также специальной литературе [137, 138].

Отмечено, что при статистической обработке результатов наблюдений следует выполнить следующие операции:

- исключить известные систематические погрешности из результатов наблюдений;

- вычислить среднее арифметическое исправленных результатов наблюдений, принимаемое за результат измерения;

- вычислить оценку среднего квадратичного отклонения результата наблюдения;

- проверить гипотезу о том, что результаты наблюдений принадлежат нормальному распределению;

- вычислить доверительные границы случайной составляющей погрешности результата измерения;

- вычислить границы неисключенной систематической погрешности (неисключенных остатков систематической погрешности) результата измерения; - вычислить доверительные границы погрешности результата измерения.

Для определения доверительных границ погрешности результата измерения доверительную вероятность Р принято равной 0,95

В качестве примера приведена обработка результатов измерения удельной электрической проводимости исходной, Н-катионированной пробы и величины рН котловой воды солевого отсека барабанного котла Ивановской ТЭЦ-3. Измерения проводились приборами автоматического химконтроля кондуктометром МАРК – 602 и рН-метром МАРК – 903 (табл. 6.13 – 6.17).

Таблица 6.13. Результаты измерений величины pH, удельной электропроводности прямой и H-катионированной пробы котловой воды солевого отсека

χ _Н , мкСм/см	у мкСм/см	nЦ
	λ , international of λ	pm
28,81	59,38	10,26
28,81	59,43	10,26
28,81	59,50	10,27
28,79	59,54	10,27
28,77	59,56	10,27
28,77	59,56	10,27
28,78	59,47	10,27
28,80	59,44	10,27
28,82	59,48	10,27
28,83	59,62	10,27
28,83	59,63	10,27
28,82	59,57	10,27
28,80	59,57	10,27
28,80	59,68	10,27
28,82	59,68	10,28
28,83	59,64	10,28
28,82	59,63	10,28
28,82	59,70	10,28
28,83	59,75	10,28
28,84	59,78	10,28
	$\begin{array}{r} 28,81 \\ 28,81 \\ 28,81 \\ 28,81 \\ 28,79 \\ 28,79 \\ 28,77 \\ 28,77 \\ 28,78 \\ 28,80 \\ 28,82 \\ 28,83 \\ 28,83 \\ 28,82 \\ 28,80 \\ 28,82 \\ 28,80 \\ 28,82 \\ 28,80 \\ 28,82 \\ 28,82 \\ 28,82 \\ 28,82 \\ 28,82 \\ 28,82 \\ 28,82 \\ 28,82 \\ 28,83 \\ 28,82 \\ 28,83 \\ 28,83 \\ 28,83 \\ 28,84 \\ \end{array}$	$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$

Таблица 6.14. Расчет среднеарифметического значения

χ _H , мкСм/см	χ, мкСм/см	pH
28,810	59,581	10,272

$$S(\overline{a}) = \sqrt{\frac{\sum (\overline{a} - a_i)^2}{n \cdot (n - 1)}}$$

n = 20, n \cdot (n - 1) = 3800

Таблица 6.15. Вычисление среднеквадратического отклонения

χ _H , мкСм/см	χ, мкСм/см	pН
0,005	0,024	0,001

Определение коэффициента Стьюдента:

Число степеней свободы f = n-1=20-1=19

Доверительная вероятность р = 0,95

При f = 19 и p = 0,95 определим коэффициент Стьюдента [86] \Rightarrow t = 2,086

Таблица 6.16. Определение величины случайной ошибки $\Delta a_{cn} = \pm t \cdot S(a)$

Δa _{сл} , $\chi_{\rm H}$, мкСм/см	Δа _{сл} , χ, мкСм/см	Δа _{сл} , pH
$\pm 0,009$	$\pm 0,051$	$\pm 0,003$

Определение различных систематических ошибок. Расчет суммарной систематической ошибки:

$$\Delta a_{\rm cuct} = \pm \sqrt{\Delta a_{\pi}^2 + \Delta a_{\rm okp}^2 + \Delta a_{\rm cy6}^2 + \Delta a_{\rm usm}^2}$$

Δа_п – определяется чувствительностью прибора (обычно составляет 1/3 от предельной ошибки прибора)

Для кондуктометра предельная ошибка составляет 1,5 %.

Для диапазона измерений от 0 до 1 мкСм/см составляет 0,015 мкСм/см.

Для кондуктометра:

Для pH-метра и pNa-мера:

$$\Delta a_{\pi} = \frac{0.015 \cdot \chi}{3} = 0.005 \cdot \chi$$
 $\Delta a_{\pi} = \frac{0.3}{3} = 0.1$
 $\Delta a_{0 \kappa p} = \frac{C}{12}$ – ошибка округления

Измерения осуществляются с точностью до 0,01.

Для кондуктометра:

Для pH-метра и pNa-мера:

 $\Delta a_{okp} = \frac{0.01}{12} = 0.0008 \qquad \qquad \Delta a_{okp} = \frac{0.01}{12} = 0.0008$

 Δа _{суб} и Δа _{имз} – малы по сравнению с другими (здесь не учитываются)

 Для кондуктометра:
 Для pH-метра:

$$\Delta a_{cucr} = \pm \sqrt{(0,005 \cdot \chi)^2 + 0,0008^2} \qquad \Delta a_{cucr} = \pm \sqrt{0,1^2 + 0,0008^2} = \pm 0,101$$

Показатели	χ _H , мкСм/см	χ, мкСм/см	pН
Среднеарифметическое	28,810	59,581	10,272
S (ā) _{ср} (среднеквадра- тичное отклонение)	0,005	0,024	0,001
$(\Delta a_{c\pi} + \Delta a_{cист})$	0,009 + 0,145 = 0,154	0,051 + 0,298 = 0,349	0,003 + 0,101 = 0,104
Доверительный интер- вал (Р=0,95)	[28,656; 28,964]	[59,232; 59,930]	[10,168; 10,376]

Таблица 6.17. Расчет истинных значений

Результаты обработки данных представлены на рис. 6.19÷6.21.



Рис. 6.19. График обработки измерений удельной электропроводности прямой пробы котловой воды солевого отсека барабанного котла ТП-87 Ивановской ТЭЦ-3

На основе полученных результатов оценки погрешности прямых измерений, проведен расчет погрешности косвенного измерения концентрации фосфатов в котловой воде солевого отсека. Графическое представление полученных результатов приведено на рис. 6.22.



Рис. 6.20. График обработки измерений электропроводности Н-катионированной пробы котловой воды солевого отсека барабанного котла ТП-87 Ивановской ТЭЦ-3



Рис. 6.21. График обработки измерений величины pH пробы котловой воды солевого отсека барабанного котла ТП-87 Ивановской ТЭЦ-3



Рис. 6.22. График зависимости косвенного измерения концентрации фосфатов от значений удельной электропроводности Н-катионированной пробы котловой воды солевого отсека барабанного котла ТП-87 Ивановской ТЭЦ-3.

Таким образом, определены интервалы истинных значений измеренных величин. Если результаты измерений не укладываются в данный промежуток, то они признаются выбросами и при дальнейшей обработки результатов измерений не учитываются.

6.6. Выводы по шестой главе

1. Разработка перспективных систем АХК на ТЭС может и должна базироваться на наиболее надежных и достоверных анализаторах, прежде всего, кондуктометрах и pH-метрах, с расчетом нормируемых и диагностических показателей качества водного теплоносителя как для традиционных ТЭС, так и для новых энергоблоков ПГУ и перспективных блоков ССКП. Измерение электропроводности прямой и H-катионированной охлажденных проб возможно в непрерывном режиме для питательной, котловой воды и пара и может служить основой создания перспективных автоматических анализаторов и систем мониторинга для широкого круга задач контроля и управления водно-химическим режимом на ТЭС.

2. Внедреная и отработавшая в течение четырех лет на котле №3 Ивановской ТЭЦ-3 система АХК водного режима показала большие преимущества по сравнению с индивидуальным автоматическим химконтролем, представлялась и одобрена на Всемирном инновационном салоне в Брюсселе (Бельгия, 2011 г.) и на конференции международной ассоциации IAPWS (Гринвичский университет, Лондон, 2013 г.). Такая система может использоваться на все барабанных котлах СВД ($p_5 = 13,8$ МПа), оснащенных автоматизированной системой контроля и управления – АСУ ТП.

3. Разработанные автоматические анализаторы – АПК-051 и АПК «Лидер» успешно прошли промышленные испытания и представлены для разработки промышленных образцов для серийного использования в теплоэнергетике. Последний анализатор может использоваться на сверхчистых водах с удельной электропроводностью Н-катионированной пробы менее 0,1 мкСм/см на основе прямых измерений χ и χ_H и расчетных (косвенных) определений pH и ионных примесей, например, аммиака. Представленные автором технические решения подтверждаются патентами РФ на изобретение и отличаются от импортных аналогов расширением диапазона контролируемых сред, включая нейтральную и слабокислую среду, и увеличением числа косвенно определяемых параметров. Нормируемый по СТО ВТИ-2009 показатель общий органический углерод и требующий для реализации контроля дорогостоящего импортного оборудования, может быть успешно заменен косвенным определением условной уксусной кислоты по измерению электропроводности питательной воды и острого пара без какого-либо дополнительного оборудования.

ГЛАВА 7. СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СИСТЕМ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ОСНОВНОГО И ВСПОМАГАТЕЛЬНОГО КОНТУРОВ

В области технологии обработки воды на ТЭС XXI век отмечен преобладанием на Российском энергетическом рынке зарубежных систем водоподготовки, по большей части с мембранными аппаратами, импортных ионитов и материалов [42-44, 49-51, 211-214]. В условиях поставленной правительством России задачи импортозамещения необходимо провести анализ действующих технологий водоподготовки, выделить перспективные технологии и аппараты, провести лабораторные и промышленные испытания. Необходимо учитывать и качество исходной природной воды, изменяющейся в широком диапазоне по территории РФ [57-62]. В данной работе основное внимание уделено обработке природных вод невысокой минерализации (1÷5 мг-экв/дм³), но с повышенным содержанием органических примесей (ПО= 5÷50 мгО/дм³). Такие воды характерны для центра и севера европейской части России, где сосредоточен значительный энергетический потенциал. Здесь приводятся результаты исследований перспективных схем и аппаратов на всех стадиях очистки природной воды: предочистки (осветления), частичной деминерализации и глубокого обессоливания на ионитах и аппаратах мембранной обработки, выполненных в форме анализа опубликованных данных и (или) представления результатов собственных исследований при личном участии автора как в лабораторных исследованиях, так на действующих энергетических предприятиях России [55, 76, 132, 205, 215-218].

7.1. Предочистка, осветление природной воды

Качество обработанной (осветленной) воды определяется требованиями последующей обессоливающей технологии: менее жесткими требованиями в случае обработки воды ионитами, более жесткими - для аппаратов мембранной технологии. Для исходной воды установок обратного осмоса (УОО) коллоидный индекс SDI не должен превышать три единицы, что отвечает глубокому удалению грубодисперсных и коллоидных примесей [219]. Очистка воды производится как на традиционных установках, включающих осветлители и механические фильтры, так и на новых установках, включающих горизонтальные осветлители, механические фильтры и установки ультрафильтрации (УУФ). В первом случае повышение качества осветленной воды достигается подбором типа и дозы коагулянтов и флокулянтов, во втором – совершенствованием технологии в условиях очистки воды с повышенными скоростями [220-222].

Лабораторные исследования и промышленные испытания коагуляции поверхностных вод проводились на водах с повышенным содержанием железоорганических примесей, условно разделенных на три типа (табл. 7.1).

Таблица 7.1. Поверхностные воды с повышенным содержанием органических примесей

Тип	Щелочность (Щ _о), мг-эк $в/дm^3$	Перманганатная окисляемость (ПО), мгО/дм ³	Цветность, град. Pt-Co	pН
1	2,0-3,5	5-15	30-70	7,6-8,1
2	1,5-2,5	10-25	60-180	7,6-8,0
3	0,5-1,8	25-50	200-400	6,8-7,7

В качестве исходных вод исследованы воды трёх типов в следующем представлении: вода типа 1 – вода р. Уводь (г. Иваново); вода типа 2 – воды рек Шексны (г. Череповец) и Волги (г. Конаково, г. Волгореченск); вода типа 3 – Нигозеро (г. Кондопога), река Волхов (г. Кириши). Предложенное разделение вод по типам характеризует общую тенденцию изменения уровня содержания примесей. В ряде случаев имеют место более сложные сочетания. Например, исходная вода Ивановских ПГУ имеет $Ш_0 = 2,5 \div 3,5$ мг-экв/дм³, что относит её к типу 1, а ПО= 15÷30 мгO/дм³, что отвечает типу 2 или типу 3. В подобных случаях усложняется, как правило, и технология осветления воды. Большие диапазоны изменения $Ш_0$ и ПО в табл. 7.1 определяются значительными сезонными изменениями концентрации примесей.

Опытно-промышленные исследования проведены: на горизонтальных осветлителях SK (Германия) и на вертикальных осветлителях ЦНИИ (Россия). В качестве критериев эффективности коагуляции использованы критерии эффективности ВТИ [4]: показатели эффективности удаления из воды органики, соединений железа и алюминия; предельные допустимые значения показателей качества коагулированной воды, условия коагуляции.

7.1.1. Анализ эффективности осветления на отдельных примерах по типам вод

Киришская ГРЭС. Данные о качестве исходной воды реки Волхов на ХВО Киришской ГРЭС приведены в табл. 7.2 (вода тип 3).

Месяца	BB,	pН	Що,	Ж₀,	[Cl ⁻],	$[SO_4^{2-}],$	$[Fe^{3+}],$	ПО,
	мг/дм ³		мг-экв/ дм ³	мг-экв/ дм ³	мг/ дм ³	мг∕ дм ³	мг/ дм ³	мгО∕ дм ³
1	7,1	7,3	1,53	2,37	27,0	15,7	0,30	42,2
2	5,7	7,3	1,57	2,60	30,3	19,3	0,25	36,9
3	6,9	7,3	1,53	2,17	29,3	19,9	0,28	29,0
4	12,5	7,3	1,03	2,23	13,4	20,6	0,59	47,5
5	10,7	7,5	1,23	1,93	19,3	19,05	0,73	66,0
6	10,9	7,6	1,30	2,03	20,7	15,5	0,32	42,2
7	9,5	7,4	1,13	1,53	14,7	12,9	0,405	28,8
8	10,1	7,4	1,23	1,57	14,3	10,6	0,42	33,3
9	9,2	7,5	1,23	1,80	18,0	9,4	0,77	81,9
10	10,8	7,8	1,30	2,30	26	12,5	0,57	53,7

Таблица 7.2. Показатели качества воды реки Волхов из подводящего канала

Исходная вода на XBO после подогрева до температуры 20 °C направляется на предочистку, которая на XBO-1 представлена осветлителями ЦНИИ-3 и ЦНИИ-2, баками коагулированной воды и механическими фильтрами. На XBO-2 предочистка включает осветлители ЦНИИ-2, баки коагулированной воды и механические фильтры.

На ХВО-1 осветлители №1–4 – конструкции ЦНИИ-3, Q=230 м³/ч; осветлитель №5 – конструкции ЦНИИ-2, Q=450 м³/ч. На ХВО-2 осветлители №1–3 – конструкции ЦНИИ-2, Q=450 м³/ч.

В осветлители вводится коагулянт – сернокислый алюминий и флокулянт – полиакриламид (ПАА). Раствор коагулянта вводится в напорный трубопровод, подающий воду в осветлители. Раствор флокулянта 0,1 % концентрации подается в центральную трубу, расположенную на 0,5 м ниже уровня дырчатого листа воздухоотделителя. В период паводка в осветлитель вводится также едкий натр для повышения щелочности до 1,0–1,2 мг-экв/л. Раствор щелочи 6 % концентрации подается с помощью насоса-дозатора, который включается при снижении показателя щелочности сырой воды менее 1,0 мг-экв/л.

Доза коагулянта устанавливается в пределах 100÷220 мг/дм³ при работе осветлителей без подщелачивания. В паводковый период доза коагулянта поддерживается на уровне 90÷110 мг/дм³. Доза ПАА составляет 1 мг/дм³. Далее в обеих схемах вода поступает в баки коагулированной воды и насосами подается на механические фильтры.

В соответствии с инструкцией по эксплуатации вода после осветлителей должна иметь следующие показатели:

- прозрачность по кольцу 400 мм;
- pH 5,8÷6,1;
- окисляемость перманганатную 50÷60 % от исходной;
- остаточную концентрацию ионов алюминия 250 мкг/ дм³;
- остаточную концентрацию соединений железа 200 мкг/ дм³.

Фактические данные по эффективности удаления из природной воды соединений железа и органических примесей приведены в табл. 7.3.

Таблица 7.3. Эффективность удаления железа и ПО в осветлителях XBO-2 Киришской ГРЭС

Дата	Исходна	я вода	Осветлитель №1		Осветлитель №2		Осветлитель №3	
	[Fe] _{общ} ,	ПО,	% очистки		% O ¹	нистки	% очистки	
	мкг/дм ³	мгО/ дм ³	[Fe] _{общ}	ПО	[Fe] _{общ}	ПО	[Fe] _{общ}	ПО
10.01.00	1165	44	91,2	82	91,4	92,9	80,6	68,1
24.01.00	810	28	84,5	71,4	81,4	75	82,7	67,8
07.02.00	920	28	89,1	67,8	83,6	67.8	84,7	75
21.02.00	920	28	90,4	75	89,6	78,5	90,4	89,6
06.03.00	920	31,2	83,6	64	74,4	70,5	89	76,9
10.04.00	1650	39	92	82	83,9	76,9	93,9	84,6
1.7.04.00	2265	47	82,3	_	92	_	_	_
04.05.00	1220	32	84	78	87,7	81	90,5	75
13.06.00	1060	32	77,8	78	84	78	_	_
28.06.00	750	42	7537	80	82	85,7	_	_
14.07.00	1770	48	63,2	58	72,8	62	_	_

Из таблицы видно, что требуемые результаты предочистки по железу в основном достигаются, а по органическим примесям – превосходят нормы, несмотря на очень высокое их содержание в исходной, речной воде. Таким образом, в данном случае требуемый эффект качества осветленной воды достигается подбором и поддержанием оптимального режима и технологии осветления воды в осветлителях.

Конаковская ГРЭС. Предочистка ХВО Конаковской ГРЭС в 2001–2003 гг. претерпела серьезную реконструкцию, связанную с переходом с артезианской во-

ды на воду реки Волга (Иваньковское водохранилище). Качество воды Иваньковского водохранилища приведено в табл. 7.4 (вода тип 2).

Откорректированная предочистка работает по схеме коагуляция сульфатом алюминия в осветлителях – фильтрование на механических фильтрах.

Исходная вода реки Волги, подогретая до t=30±1 °C в подогревателях сырой воды, поступает на обработку в осветлители для удаления органических веществ, снижения щелочности, содержания кремниевой кислоты и железа.

В осветлители автоматически непрерывно подаются 5 % раствор коагулянта и 0,1 % раствор флокулянта (полиакриламида).

Затем коагулированная вода сливается в баки коагулированной воды и насосами подается на осветлительные фильтры, загруженные антрацитом.

Качество осветленной воды приведено в табл. 7.4. Из данных таблицы следует, что эффект осветления воды по органическим примесям составляет около 80 %, это выше требуемой нормы.

Таблица 7.4. Химический состав исходной и осветленной воды реки Волга (Конаковская ГРЭС)

Показатель качества	Исходная	Осветленная
Общая жесткость, мг-экв/дм ³	3,0	3,0
Карбонатная жесткость, мг-экв/дм ³	2,7	1,0
Концентрация ионов-кальция, мг-экв/дм ³	2,1	2,1
Концентрация ионов-магния, мг-экв/дм ³	0,9	0,9
Концентрация ионов-натрия, мг-экв/дм ³	0,7	0,7
Концентрация сульфатов, мг-экв/дм ³	0,35	0,35+1,6=1,95
Концентрация хлоридов, мг-экв/дм ³	0,4	0,4
Концентрация кремнекислот, мг/дм ³	7,5	6,0
Окисляемость, мг/дм ³	15,4	3,2
Содержание Fe, мг/дм ³	0,20	

Корректировка проекта с переходом на новую схему очистки воды позволила автоматизировать технологический процесс.

Создана автоматизированная система управления технологическими процессами предочистки воды, определен профиль АСУ и система взаимодействия основного и вспомогательного оборудования предочистки. Объем автоматизации и технические решения ориентированы на применение современных средств микропроцессорной техники и новых автоматических приборов химического контроля.

Применение указанных средств контроля и управления позволяет реализовать АСУТП предочистки, которая обеспечивает эксплуатацию установки с минимальным участием персонала. При этом повышается качество обрабатываемой воды, снижается объем сбросных шламовых вод и утилизируются стоки.

Структурная схема КТС АСУ ТП установки предварительной очистки воды приведена на рис. 7.1.



Рис. 7.1. Структурная схема комплекса технических средств и схема цифрового обмена АСУ ТП (установки предварительной очистки воды) Конаковской ГРЭС

Операторские станции подключены к системной сети и получают информацию от Ремиконтов, расположенных на нижнем уровне.

Кроме того, осветлители конструкции ВТИ-250, разработанные более 25 лет назад, морально устарели, и для получения осветленной воды, отвечающей современным требованиям водоподготовки, необходимо осуществить их реконструкцию в целях модернизации основных технологических элементов.

К основным конструктивным недостаткам осветлителей всех типоразмеров ВТИ можно отнести следующее: отрицательно влияющий на процессы осаждения неустойчивый турбулентный режим движения воды, неравномерность ее распределения и сбора, а также низкие коэффициенты объемного использования. Одним из наиболее распространенных, легко реализуемых и доступных методов повышения эффективности работы осветлителей является оборудование их тонкослойными элементами, в которых процесс осаждения взвеси протекает в наклонных слоях при устойчивом, близком к ламинарному, режиме движения воды. Наличие тонкослойных элементов обеспечивает наиболее благоприятные условия для осаждения и выделения из воды содержащихся в ней примесей. Небольшая высота осаждения позволяет выделить из воды более мелкую взвесь с небольшой гидравлической крупностью, а создание спокойного, близкого к ламинарному, режима движения воды увеличивает эффективность осаждения. Для обеспечения постоянного сползания выпавшего в тонкослойных элементах осадка они устанавливаются под углом 60° к горизонту воды.

Таким образом, предочистка воды поверхностных источников, загрязненных естественными, природными органическими примесями, может быть успешно реализована подбором дозировок коагулянта и флокулянта, а также реконструкцией и автоматизацией осветлителя, как на Конаковской ГРЭС.

ТЭЦ ОАО «Северсталь». Качество речной воды (р. Шексна) имеет средние показатели за 2002–2003 гг.: $\mathcal{K}_0=1,95\div2,56$ мг-экв/дм³; Щ₀=1,42÷2,00 мг-экв/дм³; ПО=5,6÷17,6 мгО/дм³; [Fe]=0,30÷0,60 мг/дм³ (вода тип 2). В условиях появления техногенных органических веществ на предочистке ХВО ТЭЦ-ЭВС-2 ОАО «Северсталь» (г. Череповец) были получены неудовлетворительные результаты предочистки воды в осветлителях: $\mathcal{K}_0=1,7\div2,0$ мг-экв/дм³; Щ₀=0,81÷1,02 мг-экв/дм³; ПО=3,5÷7,5 мгО/дм³; [Fe]=183÷456 мкг/дм³. Результаты анализов исходной и осветленной воды по месяцам в течение 2002–2003 гг. приведены на рис. 7.2 и 7.3.



В подобных случаях может быть рекомендовано дополнительно к коагуляции

использовать мелкодисперсные твердые адсорбенты.



Рис. 7.3. Концентрация органических веществ и кремнекислоты в исходной и коагулированной воде (р. Шексна, 2002–2003 гг.): 1, 2 – ПО в исходной и осветленной водах соответственно, мгО/дм³; 3, 4 – [SiO₂] в исходной и осветленной водах соответственно, мг/дм³

Смоленская АЭС. Получение добавочной воды энергоблоков на Смоленской АЭС производится по схеме традиционного трехступенчатого химического обессоливания воды с предочисткой в осветлителях ВТИ по технологии коагуляции с известкованием. В качестве третьей ступени используются фильтры смешанного действия. Качество исходной воды (р. Десна) определяется значениями $\text{Ш}_{0}=2,0\div3,5$ мг-экв/дм³; ПО=5÷15 мгО/дм³, что позволяет отнести воду к типу 1.

В результате, качество воды, обработанной по схеме полного химического обессоливания, соответствует требованиям, предъявляемым к качеству воды для заполнения и подпитки контуров АЭС, и имеет показатели, представленные в табл.7.5.

паолица 7.3. пормативные показатели качества подпиточной воды контуров А.У	Таблица	7.5.	Нормативные	показатели качества подпиточной воды контуров л	AЭ	С
--	---------	------	-------------	---	----	---

Показатели качества	Значение
рН при t=25 °С	5,7÷7,2
Удельная электропроводимость при t=25 °C, мкСм/см, не более	0,8
Массовая концентрация ионов натрия, мкг/дм ³ , не более	20
Массовая концентрация кремниевой кислоты, мкг/дм ³ , не более	30
Массовая концентрация хлоридов, мкг/дм ³ , не более	10
Массовая концентрация нефтепродуктов, мкг/дм ³ , не более	100

Однако, при такой технологии водоподготовки не удавалось снизить концентрацию органических веществ в обессоленной воде ниже рекомендуемого уровня в 1 мгO/дм³, в связи с чем были проведены исследования по удалению органических примесей на твердых адсорбентах, в том числе ионитах.

7.1.2. Повышение эффективности очистки воды от железо-органических соединений

Для все трех типов поверхностных вод (табл. 7.1) наиболее существенной задачей является глубокое удаление из воды железо-органических веществ. При традиционной схеме решения задачи коагуляции сернокислым алюминием с добавлением флокулянта полиакриламида (ПАА) можно выделить некоторые особенности по типам поверхностных вод.

Вода тип 3.

Для обработки таких вод могут успешно использоваться неорганические полимерные соединения, среди которых следует выделить полиоксихлорид алюминия (OXA), общая формула которого $Al_m(OH)_nCl_{3m-n}$. Оксихлорид алюминия чаще всего получают с модулем основности 1/3, 2/3, 5/6, что соответствует степени основности 1,0; 2,0; 2,5 и формулам $Al(OH)Cl_2$, $Al(OH)_2Cl$, $Al_2(OH)_5Cl$ соответственно.

По сравнению с сернокислым алюминием ОХА имеет существенные преимущества: в меньшей степени снижает рН и щелочность воды, что позволяет применять его при обработке вод с низкой щелочностью без предварительного подщелачивания; эффективен в более широком диапазоне pH – от 6 до 9, в некоторых случаях от 5 до 10; существенно снижает продолжительность образования крупных хлопьев и увеличивает скорость их осаждения. В обработанной воде увеличение содержания хлорид-ионов примерно в $2\div8$ раз меньше (в зависимости от модуля основности ОХА), чем сульфат-ионов при дозировке Al₂(SO₄)₃. Кроме того, при производстве оксихлорида алюминия расход соляной кислоты в эквивалентных единицах в $4\div5$ раз меньше, чем серной кислоты при производстве сульфата алюминия. Отмеченные преимущества оксихлорида алюминия позволяют рассматривать его как перспективный коагулянт при подготовке воды промышленного и питьевого назначения.

Для оценки эффективности применения ОХА различных модификаций в качестве коагулянтов в МЭИ были проведены лабораторные испытания отечественных и зарубежных образцов [76] на воде с .относительно невысокой минерализацией (примерно 200 мг/дм³), низкой мутностью и высокой цветностью при средней окисляемости. Процесс коагуляции воды исследовался при комнатной температуре. Дозы коагулянтов были рассчитаны в миллиграммах на литр по содержанию Al₂O₃ и составляли 4, 8, 12, 16 и 20 мг/л или соответственно 0,24; 0,47; 0,7; 0,94 и 1,18 мг-экв/дм³.

Установлено, что при проведении коагуляции оксихлоридом алюминия наблюдается более глубокое снижение содержания железа в осветленной воде. Осаждение его идет довольно хорошо даже при самой низкой дозе коагулянта, равной 4 мг/дм³ или 0,24 мг-экв/дм³ Al₂O₃. Остаточная концентрация железа в осветленной воде в этом случае составляет примерно 60 мкг/дм³, что соответствует нормам содержания железа в воде после коагуляции.

Снижение окисляемости и цветности при коагуляции воды оксихлоридом алюминия всех модификаций в основном зависит от дозы коагулянта. Однако по сравнению с коагуляцией сульфатом алюминия удаление органических примесей и снижение цветности воды в этом случае идет более глубоко.

Вода тип 2.

Этот средний тип воды можно считать наиболее распространенным. При использовании в качестве коагулянта сернокислого алюминия повышение эффекта по удалению железо-органических соединений следует искать в подборе флокулянта [76]. На кафедре ХХТЭ ИГЭУ проведено исследование влияния разных флокулянтов на эффективности очистки вод типа 1 и 2 [217-221].

Результаты исследования влияния типа, знака и плотности заряда флокулянтов на эффективность удаления железоорганических соединений из воды, выполненного с использованием модельного раствора, качество которого соответствует качеству вод типа 2, приведены на рис. 7.4.



◆ Органические соединения • Органические соединения ▲ Соединения железа • Соединения железа Рис. 7.4. Зависимость эффективности удаления из воды при коагуляции сульфатом алюминия органических соединений (определена по окисляемости) и соединений железа от знака и плотности заряда флокулянтов марок АР и СР (представлены фирмой GE). Вода типа 2: солесодержание 160 мг/дм³, щёлочность 2,4 мг-экв/дм³, Ок=23,2 мг/дм³, Fe = 1,8 мг/дм3, доза коагулянта 1,9 мг-экв/дм³, доза флокулянта 0,2 мг/дм³, температура 30 °С, длительность отстаивания 1 ч, отбор пробы из мерного цилиндра вместимостью 1 дм³ сифоном с глубины

5 см, без фильтрации.

В условиях опытов без применения флокулянта получены следующие значения эффективностей удаления загрязняющих веществ; органики по окисляемости 70 %, соединений железа 50 %. Данные рис. 7.4 показывают положительное влияние катионактивных и анионактивных флокулянтов на эффективность коагуляции, наличие максимумов у полученных зависимостей и наибольшую эффективность катионоактивных и анионоактивных флокулянтов со средней плотностью заряда (30-50 %). Исследование влияния дозы флокулянта на эффективность коагуляции вод типов 1, 2, 3 показало, что для практических целей вполне достаточна доза, равная 0,2 мг/дм³.

Далее лабораторные исследования были направлены на изучение влияния доз сульфата алюминия; pH вод; флокулянтов Праестол (Англия), SNF (Франция); на эффективность коагуляции вод рек Шексна (г. Череповец), Волга (г. Волгореченск) (тип 2); воды реки Уводь (г. Иваново) (тип 1). По их результатам установлено следующее:

• коагуляцию воды р. Шексна целесообразно проводить сульфатом алюминия с дозой 1,0-1,2 мг-экв/дм³ с использованием анионактивных флокулянтов Праестол 2520 TR или AN 910 PWG. При этом качество обработанной воды соответствует требованиям критериев эффективности;

• при коагуляции воды р. Волга наилучшие лабораторные результаты получены при дозе сульфата алюминия от 1,1 до 1,2 мг-экв/дм³ и применении флокулянтов AN 910 и FO 4240 с дозами 0,2 мг/дм³. Эти флокулянты в сравнении с использовавшимся на Костромской ГРЭС неионогенным флокулянтом ПАА позволят уменьшить гидравлический вынос шлама и получить коагулированную воду лучшего качества при большей производительности осветлителей;

• при коагуляции воды р. Уводь удалось получить (без подкисления серной кислотой) воду требуемого качества при коагуляции сульфатом алюминия с дозой от 1,2 до 1,6 мг-экв/дм³ и использовании катионактивного флокулянта Праестол 853 BC с дозой 0,2 мг/дм³.

Вода тип 1.

Традиционно воды этого типа подлежат обработке коагуляцией сернокислым железом совместно с известкованием в осветлителях. При повышенной окисляемости (ПО>10 мгO/дм³) снижается глубина удаления органических веществ, что может привести к проскоку «органики» в обессоленную воду, как было на ХВО Смоленской АЭС. Повышение эффекта удаления железо-органических соединений возможно при переходе на коагуляцию сернокислым алюминием с подбором

флокулянта, как было выполнено с участием автора на ВПУ Ивановских ПГУ в 2008 году.

7.1.3. Перевод на коагуляцию сернокислым алюминием предочистки воды на Ивановских ПГУ

В табл. 7.6 приведены среднемесячные показатели качества исходной и осветленной воды на ХВО ОАО «Ивановские ПГУ» (ИвПГУ) по данным химцеха с августа 2007 г. по январь 2008 г.

Таблица 7.6. Среднемесячные значения показателей качества воды на XBO ОАО «Ивановские ПГУ»

Показатели	Значения показателей по месяцам (2007 – 2008 гг.)								
качества воды	август	сентябрь	октябрь	ноябрь	декабрь	январь			
Сырая (исходная) вода									
Ж _о , мг-экв/дм ³	3,45	3,54	3,08	3,35	3,65	3,80			
Щ _о , мг-экв/дм ³	2,70	2,72	2,78	2,80	3,00	3,20			
ПО, мг/дм ³	23,4	27,8	15,8	21,5	25,0	24,0			
[Fe] _{общ} , мг/дм ³	767	585	680	564	820	1522			
pН	7,9	8,1	7,6	7,8	7,8	7,9			
		Осветленная і	вода до МФ						
Ж _о , мг-экв/дм ³	2,22	1,79	2,05	1,75	2,20	1,75			
$\coprod_{\phi.\phi}/\coprod_{o}$, мг-экв/дм ³	0,75/1,05	0,6/0,86	0,78/1,1	0,65/0,85	0,7/0,5	0,7/1,2			
ПО, мг/дм ³	13,3	16,0	8,6	11,2	18,2	16,4			
[Fe] _{общ} , мг/дм ³	2536	1566	1253	873	1650	1114			
pН	10,53	10,49	10,60	10,70	10,70	10,80			
Осветленная вода после МФ									
[Fe] _{общ} , мг/дм ³	427	365	374	302	227	280			

Оценить показатели качества исходной воды на ИвПГУ можно сравнением с аналогичными показателями качества природных вод, используемых на других ТЭС центра и севера России, где как правило, исходная вода проходит предварительную очистку на ХВО в осветлителях при использовании различных коагулянтов (табл. 7.7).

Приведенные данные в табл. 7.7 показывают, что качество исходной воды на ХВО ИвПГУ по минерализации относится к типу 1, а по содержанию органических примесей к типу 2 или 3. Степень удаления железа невысокая, а в воде после осветлителя отрицательная, т.е. содержание железа больше чем в исходной воде.

ТЭС	Исходная вода (сырая)		Осветленная вода		Степень		Метод обработки во-	
						ОЧИ	стки	ды в осветлителе
	Ж,,	[Fe] _{общ} ,	ПО,	[Fe] _{общ} ,	ПО,	ΔFe,	ΠО,	
	мг-экв/дм ³	мкг/дм ³	мгО/дм ³	мкг/дм ³	мгО/дм ³	%	%	
Ивановские ПГУ	3,5	800	23	330	14	59	39	FeSO ₄ +известь
Киришская ГРЭС	2,0	770	35	155	10	80	70	Al ₂ (SO ₄) ₃ +ΠAA
Конаковская	3,0	300	15	100	3,5	67	77	Al ₂ (SO ₄) ₃ +ΠAA
ГРЭС								
ТЭЦ ЭВС-1 «Се-	2,3	450	12	320	6	29	50	FeSO ₄ +известь
версталь»								
ТЭЦ-23 «Мос-	2,4	330	9,3	115	7,4	65	20	Коаг. ОХА
энерго»								
Курская ТЭЦ-1	5,8	340	5	64	2,5	81	50	FeSO ₄ +известь

Таблица 7.7. Содержание железа, перманганатная окисляемость и общая жесткость исходной и осветленной воды ряда ТЭС (усредненные данные)

Целью данного исследования являлся выбор эффективного метода предочистки исходной (сырой) воды на ХВО ИвПГУ. Проектный метод осветления коагуляцией сернокислым железом совместно с известкованием не всегда даёт требуемое снижение концентрации железа и окисляемости в осветлённой воде.

Для лабораторных испытаний использовался анионактивный среднемолекулярный флокулянт AN 923 VHM при коагуляции следующими реагентами: алюминием сернокислым водным (Al₂(SO₄)₃·18H₂O); железом треххлористым водным (FeCl₃·6H₂O); оксихлоридом алюминия.

При коагуляции железом сернокислым закисным водным (FeSO₄·7H₂O) совместно с известкованием использовался флокулянт DB 45 SH.

Концентрация приготовленных рабочих растворов флокулянтов составляла 0,1 мг/дм³. Доза флокулянтов во всех опытах – 0,2 мг/дм³.

Ниже представлены данные лабораторных опытов (рис. 7.5) по эффективности осветления воды по содержанию соединений железа в пересчете на Fe и перманганатной окисляемости по стадиям обработки. С учетом специфики предочистки на XBO Ивановских ПГУ была собрана лабораторная установка, включающая следующие стадии:

I – коагуляция закисным сернокислым железом с известкованием;

II – механическая фильтрация с загрузкой антрацита Purolite;

III – Nа-катионирование с загрузкой катионита КУ-2-6;

IV – обработка воды на фильтре-органопоглотителе с загрузкой высокоосновного анионита LEWATIT.

Во этой серии коагуляция проводилась сернокислым алюминием с флокулянтом AN 923 VHM.



Рис. 7.5. Эффективность очистки воды по содержанию соединений железа (a) и по окисляемости (б): $1 - Al_2(SO_4)_3 + AN923$, $Д_K = 2,1$ мг-экв/дм³, $Д_{\Phi} = 0,2$ мг/дм³; $2 - FeSO_4 + Ca(OH)_2$

Сравнение эффективности осветления при коагуляции сернокислым алюминием (1) с дозой на уровне 2,0 мг-экв/дм³ и с добавлением анионактивного среднемолекулярного флокулянта AN 923 VHM с коагуляцией закисным сернокислым железом совместно с известкованием (2) показывает:

1) эффект осветления по содержанию соединений железа на всех стадиях существенно выше в первом случае;

2) эффект осветления по окисляемости по стадиям обработки также значительно выше при коагуляции сернокислым алюминием за исключением стадии фильтра органопоглотителя. Проведённое исследование показало следующее.

1. Качество исходной (сырой) и осветлённой воды на ХВО ИвПГУ характеризуется значительными изменениями значений ряда основных показателей по временам года (сезонное изменение). К числу таких показателей относятся, прежде всего, окисляемость и содержание железа. Так, в период перехода от весны к лету, с 06.05.2008 по 02.06.2008, перманганатная окисляемость и содержание железа в сырой и осветлённой воде находились в пределах, приведённых в табл. 7.8.

Таблица 7.8. Изменение окисляемости и содержания железа в сырой и осветленной воде в период испытаний (06.05.2008–02.06.2008, велись гидрологические работы)

Проба воды	ПО, мгО/дм ³	[Fe] _{общ} , мкг/дм ³
Сырая вода	21,3–43,0	2430–1120
Осветлённая вода	13,4–28,0	1060–5795

При этом средние значения окисляемости и железа характеризуются как высокие и трудно снижаемые при осветлении коагуляцией с известкованием, что подтверждено лабораторными исследованиями.

2. Лабораторные исследования по коагуляции природной (сырой) воды на ХВО ИвПГУ с использованием различных коагулянтов и флокулянтов показали, что наибольший эффект даёт использование сернокислого алюминия с дозой от 2,0 до 2,5 мг-экв/дм³ (в зависимости от качества сырой воды) в присутствии анионактивного среднемолекулярного флокулянта с дозой 0,2 мг/дм³, а также при подщелачивании в случае снижения щелочности. Близким по коагулирущей способности оказался другой коагулянт – хлорное железо, в присутствии этого же флокулянта и при таких же дозировках, однако проявляющих склонность к образованию всплывающего шлама.

3. Для условий осветления исходной (сырой) воды на ХВО ИвПГУ сернокислым алюминием с флокулянтом AN 923 VHM проведено исследование эффективности последующей очистки воды по схеме, представленной рис. 7.6.



Рис. 7.6. Схема обработки осветленной воды на ХВО ИвПГУ

Наши исследования [76] показали, что в качестве фильтрующего материала для механического фильтра лучшие сорбционные свойства проявил фильтрующий материал PUROLITE, несколько хуже – гидроантрацит и ещё хуже – кварцевый песок. Фильтрация осветлённой воды на Na-катионитных фильтрах (Na_I и Na_{II}) позволяет получить глубокоумягчённую воду и обеспечивает благоприятные условия для удаления ИЗ воды органических примесей на фильтреорганопоглотителе (ФОП), загруженном смолой LEWATIT S6328A. В среднем нормативная окисляемость воды после ФОП не превышает 2 мгO/дм³.

Программа проведения испытаний составлена с участием автора данной работы и согласована с руководством ИвПГУ. Испытания проводились в период с 21.08.2008 по 02.09.2008 со средним расходом воды 25 м³/ч на осветлителе ВТИ-100. Доза коагулянта устанавливалась на уровне 2÷2,5 мг-экв/дм³. Доза флокулянта составляла 0,1 мг/дм³. Анализы проб исходной и осветленной воды выполнялись авторами по принятым в энергетике методикам [41, 230]. Оперативный персонал химического цеха ИвПГУ выполнял анализы в штатном режиме эксплуатации предочистки.

Таким образом, промышленные испытания проведены в соответствии с утвержденной программой и показали возможность и целесообразность перехода от коагуляции с известкованием к коагуляции без известкования природной воды в схеме подготовки добавочной воды энергоблоков с ПГУ.

281

7.1.4. Возможность использования смол-органопоглотителей для предварительной очистки природной воды

В рамках данной работы большое внимание уделялось оценке сорбционных характеристик анионита LEWATIT S6328A, загруженного в фильтрыорганопоглотители, находящегося около года в эксплуатации.

Соблюдение условий эксплуатации, определенных по итогам проведения наладочных работ, обеспечивает качество фильтрата – не менее 2,5 мгO/дм³ при допустимом 5 мгO/дм³.

При участии автора данной работы проведены исследования представительных проб анионита LEWATIT S6328A из ФОП в лаборатории кафедры XXTЭ ИГЭУ и специализированной лаборатории Смоленской АЭС.

Полученные результаты подтвердили высокие сорбционные характеристики анионита-органопоглотителя после года эксплуатации в ФОП на химводоочистке ИвПГУ.

На Калининской АЭС проведены лабораторные испытания трех импортных смол-органопоглотителей для загрузки в предвключенные фильтры. Некоторые результаты представлены в табл. 7.9.

Из приведенных данных видно, что все три смолы показывают примерно равные сорбционные способности по органическим веществам, снижая окисляемость исходной воды на 75–80 %.

Обменная емкость составила 8,8÷9,1 гО/дм³ смолы (при объеме смолы – 50 мл).

Исход	цная вода		PUROLITE A-500P		AMBERLITE		DOWEX MARATHON				
						IRA 958Cl			11		
V,	ΠО,	[Cl ⁻],	ΠО,	[Cl ⁻],	ΣΟΕ,	ΠО,	[Cl ⁻],	ΣΟΕ,	ΠО,	[Cl ⁻],	ΣΟΕ,
дм ³	мгО/дм ³	мг/дм ³	мгО/дм ³	мг/дм ³	мгО	мг/дм ³	мг/дм ³	мгО	мгО/дм ³	мг/дм ³	мгО
0,14	10,2	14	1,4	86	12,0	1,0	80	12,4	0,64	96	13,0
16,4	10,2	9,3	1,4	48	140	1,4	55	139	1,3	50	141
55,9	9,8	8,7	2,5	8,5	442	2,5	7,5	449	2,1	11,5	454

Таблица 7.9. Результаты лабораторных испытаний смол-органопоглотителей

Подобную сорбционную емкость аниониты показывали в трех последовательных фильтроциклах при усложненном характере регенераций, включающих следующие операции: • приготовление трехкратного объему смолы регенерационного раствора, содержащего 10 % NaCl и 2 % NaOH;

• пропуск ¹/₃ объема раствора через фильтр с анионитом;

• выдержка в течение 8 часов следующей ¹/₃ объема регенерационного раствора;

• пропуск последней ¹/₃ объема раствора через смолу;

• отмывка смолы от продуктов регенерации.

Такие регенерации позволили вытеснить из смол от 78 % органических веществ на MARATHON до 83 % – на IRA-958Cl от количества сорбированной из фильтроцикла органики.

Проведенные опыты показали высокую эффективность применение анионитов-органопоглотителей для снижения окисляемости исходной (природной) воды. Однако следует обратить внимание на сложный характер регенераций таких смол, мало чем отличающихся от такого рода регенераций для анионитов, загруженных в первую ступень установки химического обессоливания. Применение органопоглотителей в предвключенных фильтрах – скавангерах требует хорошей предварительной механической очистки, т. е. не исключает наличия в схеме предвключенных осветлительных (механических) фильтров. Содержание окислителей в поступающей на органопоглотительный фильтр воде не рекомендуется более 0,1 мг/л в пересчете на железо. Загрязненные воды железом, медью и катионами тяжелых металлов способствуют необратимому разрушению смолы.

Эффективносёть очистки природной воды от коллоидных примесей для вод с повышенным содержанием органических веществ зависит как от вида загрязнений, так и способа обработки воды. В ряде случаев (Конаковская ГРЭС, Киришская ГРЭС, воды типов 2 и 3) высокая эффективность предочистки достигается рациональной организацией и наладкой режима коагуляции органических примесей в осветлителе. Иногда целесообразно переходить на другие коагулянты с добавлением флокулянтов (Ивановские ПГУ, ТЭЦ-ЭВС-2 ОАО «Северсталь», воды типов 1 и 2). В отдельных случаях очистку воды от органических примесей можно перенести на анионитные фильтры (Смоленская АЭС, вода тип 1).

Опытные исследования процессов коагуляции природной воды болотного типа на ХВО ИвПГУ показали наибольшую эффективность применения сернокислого алюминия в сочетании с применением малых добавок анионактивного среднемолекулярного флокулянта AN 923 VHM.

Для природных вод типа 1 и сложных вод положительный эффект дает применение фильтров-органопоглотителей (скавангеров), установленных после механических (или Na-катионитных, как на ИвПГУ) фильтров. При этом следует ограничить нагрузку на анионит-органопоглотитель по органическим веществам и предусмотреть регулярную промывку (регенерацию) фильтра солещелочным раствором.

В заключении раздела следует обратить внимание на возможность предочистки природной воды с использованием мембранной технологии, т.е. на установках ультрафильтрации (УУФ). Уменьшение железо-органических соединений принято характеризовать интегральным показателем SDI (коллоидный индекс). Установлено, что последующая очистка воды на установке обратного осмоса (УОО) требует снижение индекса SDI до значений не более трех единиц [211, 212].

На ТЭЦ-20 Мосэнерго сотрудниками НПК «Медиана-фильтр» были проведены лабораторные испытания УУФ, как предвключенной перед установкой обратного осмоса. Некоторые результаты проведенных исследований представлены в табл. 7.10.

Проба	Водный поток	pН	Щ _о , мг-экв/дм ³	С _{Fe} , мкг/дм ³	Ок, мгО/дм ³	С _{Аl} , мкг/дм ³	SDI
1.	Исходная вода	8,70	3,15	269	6,88	8	_
2.	Фильтрат УУФ (без коагуляции)	8,49	3,05	236	6,24	7	>6,67
3.	Фильтрат УУФ (Д _к =7 мгАl/дм ³ ; т=15 мин)	7,26	2,60	73	4,48	48	2,2
4.	Фильтрат УУФ (Д _к =8 мгАl/дм ³ ; τ=5 мин)	7,75	2,50	84	4,32	152	_

Таблица 7.10. Результаты лабораторных исследований УУФ

Из табл. 7.10 видно, что без использования коагулянта (проба №2) не достигается требуемое снижение содержания органических веществ и соединений железа, получаемый фильтрат не соответствует требованиям к поступающей воде на УОО.

Для эффективного использования УУФ в схемах водоподготовки на ТЭС, для получения гарантированного качества воды перед УОО необходима предварительная коагуляция исходной воды. Проведенные исследования показали, что продолжительность контакта коагулянта с водой после введения и перемешивания должно составлять не менее 10 мин до подачи на установку ультрафильтрации (табл. 7.10 поз. 3 и 4). Установлено, что первичное хлорирование с дозой 0,5÷1,0 мг/л по активному хлору существенно улучшает процесс и коагуляция возможна при меньших дозах. Однако, в случае применения хлорирования необходимо осуществлять связывание остаточного активного хлора для предотвращения повреждения мембран, чувствительных к нему.

Как показали исследования «Медиана-фильтр», проведенные на Среднеуральской ГРЭС, применение технологии напорной ультрафильтрации с предварительной коагуляцией для очистки природной воды обеспечивает стабильное уменьшение окисляемости (рис. 7.7) и цветности исходной воды, получение воды питьевого качества по требованиям СанПиН 2.1.4.1071-01 и требований к качеству питательной воды УОО.



Рис. 7.7. Изменение перманганатной окисляемости исходной воды (1) и фильтрата УУФ (2) в ходе эксперимента

Установлено, что в качестве коагулянта возможно использование сульфата алюминия и полиоксихлорида алюминия или их смеси. Использование органических катионактивных флокулянтов совместно с неорганическими алюминиевыми коагулянтами позволяет уменьшить дозу последних в 1,5 раза.

7.2. Химическое обессоливание и умягчение воды на ионитах

На ТЭС России обессоливание осветленной воды выполняется химическим, термическим или мембранным методами. Преобладающим является традиционное химическое обессоливание, непрерывно растет и число установок обратного осмоса. В течении последнего года с участим авторов проводилось обследование состояния водоподготовительных установок ряда ТЭС. Данные по качеству обессоленной воды Северо-Западной ТЭЦ (г. Санкт-Петербург), Костромской ГРЭС, Гусиноозерской ГРЭС, оснащенных установками химического обессоливания представлены в табл. 7.11.

Таблица 7.11. Показатели качества обессоленной воды - добавочной воды энергоблоков ТЭС

		Прямо	точные котлы	Барабанные котлы (р≥6,9МПа) в т.ч блоки			
Показатель	Размерность		СКД	ПГУ			
		Норма	Костромская	Норма	СЗ.ТЭЦ	Гусиноозерская	
		[4]	ГРЭС	[4]	(г. СПетербург)	ГРЭС	
Уд.электропроводность	мкСм/см	≤ 0,2	0,1	$\leq 0,2$	0,2	0,6	
Кремнесодержание (SiO ₂)	мкг/дм ³	≤ 10	2	\leq 20	10	50	
Натрий (Na ⁺)	мкг/дм ³	≤ 5	2	≤ 10	5	60	
Общая жесткость (Ж ₀)	мкг-экв/дм ³	отс	отс	отс	отс	-	

Из табл. 7.11 видно, что качество обессоленной воды Костромской ГРЭС и Северо-Западной ТЭЦ отвечает требованиям новых норм [4]. Для Гусиноозерской ГРЭС с барабанными котлами (P_6 =13,8 МПа) качество обессоленной воды не отвечает новым требованиям, но отвечает нормам ПТЭ [1], под которые проектировалась химводоочистка тридцать пять лет назад и работает до настоящего времени.

При проектировании основными критериями выбора технологии обессоливания воды являются экономические характеристики. Сравнение эксплуатационных затрат на обессоливание воды показывает преимущество химических методов – ионного обмена при концентрации анионов сильных кислот ([Cl⁻]+[SO₄²⁻]) менее 3 мг-экв/дм³. Такие маломинерализованные воды преобладают в центральных и северных регионах России [76].

7.2.1. Совершенствование технологии регенерации ионитов традиционных схем химического обессоливания

Наряду с разработкой новых перспективных технологий обработки воды на ТЭС, необходимо добиваться по возможности высоких показателей действующих установок обессоливания природной воды, выполненных, как правило, по схеме двух- или трехступенчатого химического обессоливания. Основная масса добавочной воды энергетических котлов ТЭС России готовится сейчас именно по таким технологическим схемам. Основные проблемы эксплуатации ионитных фильтров действующих ВПУ ТЭС связаны с ухудшением качества природных вод: повышением содержания разных форм органических соединений, старением ионитов и необходимостью подбора новых марок ионитных смол, с повышенными расходами реагентов на регенерацию и воды на отмывку ионитов. В рамках данной работы рассматриваются некоторые пути снижения расхода реагентов на регенерацию отечественных и импортных ионитов, повышение устойчивости к действию органических примесей обрабатываемых природных вод.

1. Ступенчатая регенерация Н-катионитного фильтра первой ступени с увеличением концентрации H₂SO₄. Метод не новый [76], но успешно забытый. Исследовательская группа кафедры XXTЭ ИГЭУ с участием автора реализовала метод в промышленных условиях ТЭЦ-ЭВС-2 (г.Череповец).

Химическое отделение ТЭЦ-ЭВС-2 ОАО «Северсталь» использует следующие ионообменные смолы:

•слабоосновные аниониты: MP-64, A-100;

•сильноосновные аниониты: AB-17, M 510;

•катиониты: СК-1, КУ-2-8, С-100, IR 120.

Восстановление рабочих обменных емкостей ионитов производится растворами серной кислоты и едкого натра.

Нами было проведено обследование работы ионитных фильтров, предложена и реализована ступенчатая регенерация Н-катионитных фильтров первой ступени. На рис. 7.8 и 7.9 приведены графические зависимости обычной регенерации

(рис. 7.8) и выходные кривые регенерации со ступенчатым увеличением концентрации кислоты (рис. 7.9).



Рис. 7.8. Графическая зависимость характеристик регенерации Н-катионитного фильтра I ступени № 4: 1 – кислотность на входе; 2 – кислотность на выходе; 3 – общая жесткость на



Рис. 7.9. Графическая зависимость характеристик опытной ступенчатой регенерации №1 Н-катионитного фильтра I ступени: 1 – кислотность на входе; 2 – кислотность на выходе; 3 – общая жесткость на выходе

Здесь приводятся характеристики ступенчатой регенерации Н-катионитного фильтра первой ступени и анализ ее результатов. Из рисунков видно значительное увеличение десорбции (выноса) катионов жесткости при ступенчатой регенера-
ции катионита в H_I. Удельный расход серной кислоты на регенерацию в этом случае составил 2,96 г-экв/г-экв, что существенно ниже полученного удельного расхода при обычной регенерации фильтра H_I №4, равного 4,9 г-экв/г-экв.

Рабочая обменная емкость катионита в этом случае составила

Е_р=832 г-экв/м³,

что существенно больше таковой для обычной регенерации на фильтре H_I №4, равной 410 г-экв/м³.

Рабочие характеристики фильтров ХВО ТЭЦ-ЭВС-2 приведены в табл. 7.12.

Таблица 7.12. Рабочие характеристики контролируемых фильтров

Фильтр	Диаметр, м	Высота загрузки,	Тип ионита	Время эксплуатации ионитов
		Μ		
H _I №4	3,4	2,0	КУ-2	9 лет
A _{II} №3	3,0	1,1	AB-17	9 лет

2. Регенерация анаионита в фильтре второй ступени с выдержкой в растворе щелочи. Регламент регенераций ионитных фильтров представлен в табл. 7.13 и согласован с требованиями РД 34.37.526-94. Обращает внимание нетрадиционный характер регенерации сильноосновного анионита в фильтрах второй ступени. После пропуска ³/₄ объема рабочего раствора щелочи производится выдержка анионита в щелочи в течение 12 ч с последующим пропуском оставшегося объема рабочего раствора NaOH.

Таблица 7.13. Регламент регенераций ионитных фильтров ВПУ ТЭЦ-ЭВС-2

Показатель		Стадия обработки	
	H _I	A _I	A_{II}
Продолжительность взрыхления,	$60 - H_1^{np}$	30	30
МИН	$60 - H_1^{OCH}$		
Пропуск регенерационного рас-			
твора:			
1,5–2,0% H ₂ SO ₄ (h _{БМ} , м)	1,4	1,3	1,2+0,4
4% NaOH (h _{БМ} , м)			(с промежуточным
(площадь сечения БМ $- 0,79 \text{ м}^2$)			отстаиванием 12 ч)
Продолжительность отмывки по	Ж₀≤2 мг-экв/дм ³	10	10
линии регенерации, мин	(декарбонизованной		
	водой)		
Домывка по основной линии	_	[Cl [−]]≤3 мг/ дм ³	[SiO ₂]<100 мкг/ дм ³
		Щ₀≤2 мг-экв/ дм ³	

График проведения регенерации ОН-анионитного фильтра второй ступени №3 реализован в следующей последовательности:

- подача разбавляющей воды 10¹⁰;
- включение насоса дозатора щелочи 10¹²;
- отключение насоса-дозатора NaOH при снижении уровня раствора щелочи в бака-мернике на 1,2 м – 10⁴⁷;
- отключение разбавляющей воды 10^{50} ;
- выдержка анионита в 4 % растворе NaOH в течение 10 ч до $21^{\frac{00}{2}}$;
- включение подачи разбавляющей воды в 21⁰⁰;
- включение насоса-дозатора NaOH в 21⁰⁰;
- отключение насоса-дозатора NaOH при снижении уровня в баке-мернике на 0,4 м в 21²²;
- отмывка обессоленной водой по линии регенерации до 21³⁷;
- домывка по основной линии до концентрации $[SiO_2] < 100$ мкг/л до 0^{30} .

Результаты химического анализа проб исходного (вход) и отработанного (выход) раствора щелочи представлены на рис. 7.10 и 7.11. Расход щелочи составил: на первом этапе 527,5 кг/рег, втором этапе 175,8 кг/рег, то есть суммарно – 703,3 кг/рег.



Рис. 7.10. Характеристики регенерации анионитного фильтра II ступени №3: 1 – общая щелочность на выходе, мг-экв/дм³; 2 – общая щелочность на выходе, мг-экв/дм³; 3 – суммарная концентрация солей на выходе, мг-экв/дм³



Рис. 7.11. Динамика распределения концентраций ионов хлора и соединений кремниевой кислоты: 1 – концентрация соединений кремниевой кислоты, мг/дм³; 2 – концентрация хлоридов, мг/дм³

Удельный расход 100 % щелочи на 1 м³ анионита составил100 кг/м³. Такой результат отвечает нижнему порогу нормы расхода щелочи на регенерацию анионитных фильтров второй ступени. В табл. 7.14 представлены результаты анализа проб отработанного раствора щелочи.

Таблица 7.14. Результаты анализа проб отработанного на A_{II} раствора NaOH

	1-я фаза	2-я фаза	Всего
Выход NaOH из А _I №3, кг	143,2	553,1	696,3
Выход углекислоты (в расчете СО ₂), кг	17,5	8,5	26
Выход хлоридов, кг	8,33	9,3	17,63
Выход кремнекислоты, кг	7,2	6,7	13,91

Рабочая обменная емкость анионита в фильтре A_{II} №3 по данным регенерации составила 109 г-экв/м³. При концентрации в воде после Н-катионитных фильтров второй ступени [CO₂]=2 мг/дм³ и [SiO₂]=1,5 мг/дм³ и расходе воды 75÷100 м³/ч продолжительность работы ОН-анионитного фильтра второй ступени №3 в следующем фильтроцикле составила 119 ч, что существенно превышает фильтроциклы при непрерывной регенерации.

3. Восстановительные химические отмывки анионита фильтров первой ступени от железо-органических веществ

Основным отечественным анионитом, загруженным в анионитные фильтры первой ступени, традиционно был слабоосновной анионит АН-31. При высокой сорбционной емкости (ПСОЕ≈2000 г-экв/м³) этот анионит имеет невысокую ме-

ханическую прочность (МП≈300 г/гранулу) и в настоящее время практически полностью заменен импортными аналогами. Среди них выделяются: Amberlite IRA-67 (США), Purolite A-847 (Англия), Lewatit MP-64 (Германия). Особенностью эксплуатации анионитов в фильтрах первой ступени является необратимое за-грязнение ионита железо-органическими веществами, что способствует существенному снижению обменной емкости и ускорению процесса старения смолы.

На ТЭЦ-26 ОАО «Мосэнерго» прошли успешно промышленную проверку аниониты: AMBERLITE IRA-67 в фильтре A_I и Amberlite IRA-900 в фильтре A_{II} [203–205]. Рабочие характеристики анионитов приведены в табл.7.15.

Показатель	AMBERLITE IRA-67	AMBERLITE IRA-900
Внешний вид	Белого) или желтого цвета
Полимерная основа	Акриловая	Стиролдивинилбензольная
Структура матрицы	Гелевая	Макропористая
Размер зерен	0,3÷1,2	0,3÷1,2
Полная обменная емкость		
(статическая),	1,6	1,0
не менее, Γ -экв/дм ³)		
Максимальная рабочая тем-	75	60
пература, °С		
Рабочий диапазон рН	0÷7	0÷14
Особенности	Высокая осмотическая и	Высокая физическая стабильность.
	химическая стабильность,	Применение – глубокое обессоливание
	не отравляется органиче-	при содержании высокомолекулярных
	скими веществами	органических примесей

На установке обессоливания аниониты IRA-67 и IRA-900 на различных фильтрах первой и второй ступени анионирования вводились в эксплуатацию с декабря 1997 г. по декабрь 1999 г.

Максимальное снижение рабочей обменной емкости наблюдалось на анионитном фильтре I ступени №5, имеющем наибольшую наработку. Расход воды на отмывку анионита IRA-67 не превышал 18 M^3/M^3 загрузки как при совместной, так и при раздельной регенерации, что соответствует данным фирмы «ROHM and HAAS».

В августе-сентябре 2005 г. сотрудниками кафедры ХХТЭ ИГЭУ с участием автора были проведены промышленные и лабораторные испытания анионита IRA-67 из анионитного фильтра первой ступени со станционным номером 5 (А₁

№5). Был «снят» режим раздельной регенерации анионита в промышленном фильтре. Особое внимание уделялось десорбции анионов минеральных кислот и органических веществ. Была отобрана проба анионита из фильтра $A_I №5$, и в лабораторных условиях проведена химическая очистка смолы по технологии, испытанной на ТЭЦ-26 [205], с последующим определением сорбционных характеристик.

По результатам промышленных испытаний и данным химцеха проведен анализ работы одного фильтра первой ступени с анионитом IRA-67 за весь период эксплуатации с 1998 по 2005 гг. Результаты показаны в табл. 7.16. Можно видеть, что основные технологические параметры имели характерную устойчивость, а анионит – высокую органоемкость вплоть до 2001 г. Наблюдаемые в первый год эксплуатации снижение рабочей обменной емкости и увеличение расхода воды на отмывку стабилизируются. Ранее отмечалось накопление в фильтре органических веществ и железа и увеличение перманганатной окисляемости обработанной воды.

Для восстановления анионита персоналом химического цеха ТЭЦ-26 ОАО «Мосэнерго» отработана технология химической отмывки смолы 5 % раствором серной кислоты. При опытно-промышленной отмывке в 2000 г. из анионита удалено почти 4 кг железа и свыше 68 кг органических веществ в пересчете на КМпО₄. Такие химические очистки проводятся один раз в два года. Это обеспечило возможность эксплуатации анионита IRA-67 без досыпки в течение почти 8 лет. Однако эксплуатационные данные за 2005 г. (табл. 7.16) и анализ пробы смолы в лаборатории показали значительную степень отравления анионита. Нами выполнена химическая очистка пробы анионита IRA-67 фильтра A_I №5 в 2005 г. Из анионита удалено около 1 кг железа в расчете на 10 м³ загрузки фильтра, т.е. существенно меньше, чем при химической отмывке в 2000 г. Но органических веществ в расчете на КМпО₄ удалено более 120 кг, что вдвое превышает приведенные выше значения. В среднем при химической очистке смолы из анионита удаляется железа и органических веществ в 5 раз больше, чем при традиционной щелочной регенерации.

Показатель	Дата испытаний					
	1998	1999	2000	2001	2005	
Объем обработанной воды, 1000 м ³	220	670	1100	1800	3600	
Рабочая обменная емкость по анионам сильных	1200	1100	1050	1080	750	
кислот, г-экв/м ³						
Органическая нагрузка фильтрата, (ПО) кг	8	6	5	5	4	
$KMnO_4/m^3$						
Удельный расход NaOH на регенерацию, кг/м ³	70	77	81	81	113	
Расход воды на отмывку, м ³ /м ³	15-17	18	18	20	35	

Таблица 7.16. Технологические показатели акрилового анионита IRA-67 за 7,5 лет эксплуатации на химводоочистке ТЭЦ-26 «Мосэнерго» (фильтр №5 первой ступени)

По результатам восстановительной химической отмывки эксплуатация анионита продлена на один год.

7.2.2. Входной эксплуатационный контроль качества ионитов

До 70–80-х годов прошлого века на ХВО ТЭС и АЭС использовались преимущественно отечественные иониты: катионит КУ-2-8 и аниониты АН-31 и АВ-17-8. Их свойства хорошо изучены и описаны [28]. В конце прошлого века отечественный рынок начал интенсивно заполняться импортными ионитами, часто без достаточного технического сопровождения. При этом производство отечественных ионитов уменьшалось, нередко со снижением качества продукта. В этих условиях возросли требования к входному и эксплуатационному контролю ионитов. Однако существующие методики по ГОСТу отвечали требованиям производства ионитов, но мало подходили для оценки характеристик использования ионитов в различных установках, включая установки химического обессоливания природной воды и установки очистки конденсата паровых турбин.

Появился первый опыт эксплуатации импортных ионитов на отечественных ТЭС при использовании природных вод средней и малой минерализации при повышенном содержании органических примесей. Сложившиеся условия потребовали вновь обратиться к разработке методик и исследованию технологических показателей перспективных импортных ионитов по сравнению с отечественными ионитами, традиционно используемыми на ХВО ТЭС и АЭС [4, 223, 224]. Одной из первых появилась специализированная лаборатория на Смоленской АЭС.

Автором в составе исследовательской группы кафедры XXTЭ ИГЭУ проводились исследования ионитов как в лабораторных условиях на стенде (гл. 2), так и в промышленных условиях с привлечением специалистов и проведением анализов на Смоленской АЭС.

Подбор показателей качества ионитов производился на основании предполагаемых условий их использования в схемах водообработки на ТЭС и АЭС с учетом паспортных характеристик производителя. Например, перечень технологических показателей качества ионита при входном контроле составил: осмотическая стабильность (ОС, %), полная статическая обменная емкость (ПСОЕ, моль/м³), механическая прочность (МП, г/гранулу), время оседания гранул (с), объемная доля рабочей фракции (%), доля целых гранул (%), эффективный размер зерен (мм), коэффициент однородности, массовая доля влаги (%), динамическая обменная емкость (ДОЕ, моль/м³), содержание примесей.

Для оценки качества обрабатываемой воды использовались известные методы химического анализа, лабораторные и промышленные приборы автоматического химического контроля. Выбор типа ионитов для исследований был основан на опыте работы с ними в теплоэнергетике [201-205, 223, 224]. В лаборатории контроля качества ионитов Смоленской АЭС только за 2002–2006 гг. по программе входного контроля было исследовано около ста проб отечественных и импортных ионитов. Усредненные результаты основных характеристик ионитов представлены в табл. 7.17 [202, 203].

Марка	ПСОЕ,	Объемная доля	Доля целых	OC, %	МΠ,	Время оса-
ионита	моль/см ³	рабочей фракции, %	гранул, %		г/зерно	ждения, с
		Катиони	ТЫ			
КУ-2-8чс	1,8÷2,3	97÷100	95÷99	80÷99	492÷897	5÷6
Импортные ана-	1,8÷1,9	99÷100	98÷100	97÷100	521÷1000	6÷7
ЛОГИ						
		Анионит	гы			
АВ-17-8чс	1,1÷1,2	97÷100	95÷100	50÷98	465÷800	13÷15
Импортные ана-	1,15÷1,30	98÷100	96÷98	96÷98	530÷1100	12÷14
ЛОГИ						

Таблица 7.17. Результаты изменения характеристик ионитов

В среднем входные характеристики отечественных ионитов близки к таковым для импортных ионитов, заметно уступая в показателях «осмотическая стабильность» и «механическая прочность». Требования в полном объеме к качеству вновь загружаемых ионитов (входной контроль) составлены ВНИИ АЭС и вошли в стандарт предприятия [223]. Немногим отличаются требования к ионитам, рекомендованные ВТИ для ХВО ТЭС [224].

В качестве примера можно привести результаты испытаний проб ионитов на XBO ТЭЦ-23 ОАО «Мосэнерго».

Удаление железа и органических веществ на предочистке (коагуляция в осветлителях с оксихлоридом алюминия и фильтрация воды на механических фильтрах) можно проследить по среднемесячным данным за третий квартал 2007 г. Данные приведены в табл. 7.18 и 7.19.

Таблица 7.18. Качество исходной воды (Пироговское водохранилище) на XBO ТЭЦ-23 ОАО «Мосэнерго» по среднемесячным данным

Показатель	Значение				
	07.2007	08.2007	09.2007		
Ж _о , мг-экв/дм ³	2,36	2,45	2,43		
Щ _о , мг-экв/дм ³	2,2	2,33	2,28		
[SiO ₂], мг/дм ³	0,9	0,6	1,38		
[Fe], мкг/дм ³	263	385	345		
[CO ₂], мг/дм ³	2,2	4,4	4,4		
Солесодержание, мг/дм ³	176	178	178		
ПО, мгО/дм ³	9,02	9,5	9,28		
[Na ⁺], мг/дм ³	—	-	5,8		
рН	8,24	8,12	7,97		

Таблица 7.19. Изменение концентрации железа и окисляемости в осветленной воде

Дата	[Fe], мкг/л			ПО, мгО/л		
	Сырая	Осветлен-ная	% снижения	Сырая	Осветлен-ная	% сниже-
	вода	вода		вода	вода	ния
07.2007	263	_	—	9,02	7,57	16
08.2007	385	111	71	9,50	7,25	24
09.2007	345	134	61	9,28	8,14	12

Из табл. 7.18 и 7.19 видно, что исходная (сырая) вода характеризуется невысокой минерализацией (солесодержание $\approx 180 \text{ мг/дм}^3$) и повышенным содержанием органических примесей (ПО $\leq 10 \text{ мгO/л}$) т.е. относится к типу 1 (табл. 7.1). Работу предочистки в этот период можно характеризовать как вполне удовлетворительную – по снижению содержания железа (60÷70 % от исходной) и недостаточно эффективную – по снижению органических примесей (в среднем 20 %).

Обессоливающая установка ТЭЦ-23 представлена на XBO-1 схемой химического обессоливания в 2 ступени при параллельном включении фильтров и схемой трехступенчатого обессоливания на XBO-2 при соединении фильтров двух ступеней в «цепочку». Изменение показателей качества воды по стадиям химического обессоливания в период испытаний приведено в табл. 7.20.

Точки отбора проб	ПО, мгО/дм ³	[Fe] _{общ} , мкг/дм ³	χ ²⁵ , мкСм/см	pН	ООУ, мкгС/дм ³
Исходная вода	7,4	348	—	_	—
Осветленная вода	5,3	166	336	_	—
		a) XBO-1			
Фильтрат H _I	—	—	338,6	_	—
Фильтрат А _I	1,6	182	10,70	4,7	—
Фильтрат Н _{II}	-	—	12,43	_	—
Фильтрат А _{II}	—	27	0,33	6,2	360
		б) XBO-2			
Фильтрат H _I	5,0	241	332	_	—
Фильтрат А _I	1,2	43	9,87	_	—
Фильтрат H_{II}	—	—	5,21	_	—
Фильтрат А _{II}	1,1	48	0,38	_	470
ФСД	~1,5	37	—	—	—
БЗК	1,0	27	0,99	_	380

Таблица 7.20. Изменение показателей качества воды по стадиям химического обессоливания на XBO-1,2 ТЭЦ-23 (24.10.2007)

Приведенные в табл. 7.20 данные показывают достаточную глубину удаления из воды минеральных примесей. По органическим примесям можно отметить, что сорбцию органики на первой ступени химического обессоливания можно считать удовлетворительной, а сорбция остаточных органических примесей на анионитных фильтрах второй ступени не может быть признана удовлетворительной (ПО-_{XOB}>1 мгO/л).

Для уточнения данного положения были отобраны пробы анионитов из фильтров первой ступени (фильтра №2 – LEWATIT MP-64 и фильтра №3 – AHC) и из фильтров второй ступени (фильтр №1 – АМП и фильтр №3 – AB-17-8).

Пробы отправлены в специализированную аттестационную лабораторию контроля качества ионитов на Смоленской АЭС. Результаты анализа проб анионитов приведены в табл. 7.21 и 7.22.

Результаты анализа подтвердили сделанные выше выводы. Аниониты из фильтров первой ступени показали достаточно высокие характеристики, за исключением показателя «механическая прочность», который не был оценен из-за «мягкости» гранул анионита, что может характеризовать частичную потерю упругости и сопротивляемости на раздавливание.

	Наименование	Требования при	
Наименование показателя	Анионитный фильтр	Анионитный фильтр	эксплуатацион-
	I ступени А _I №2 (1994 г.)	I ступени А _I №3 (2002 г.)	ном контроле
Номер пробы ионита	1	2	
Марка ионита	LEWATIT MP-64	AHC	
Тип и форма товарного	Слабоосновный анионит то	ехнического класса (органо-	
ионита	погло	титель)	
Внешний вид	Сферические непрозрач-	Сферические зерна светло-	
	ные зерна желтого цвета	коричневого цвета с приме-	
		сью светлых белых зерен	
Массовая доля влаги, %	49,8	49,3	
Объемная доля рабочей	99,9	99,5	-
фракции (0,315 – 1,25 мм),			
%			
Доля целых гранул, %	99,0	96,13	Не менее 80
Полная статическая об-			Не менее 1,12
менная емкость, ммоль/см ³	1,64±0,13	1,33±0,11	
Осмотическая стабиль-	98,5	98,13	-
ность, %			
Время оседания гранул, с	24,0	18,0	-
Механическая прочность,	*	*	Не менее 200
г/гранула			
Окисляемость фильтрата,	0,25±0,13	0,20±0,10	-
мгО⁄дм ³			

Таблица 7.21. Результаты эксплуатационного контроля слабоосновных анионитов LEWATIT MP-64, АНС с ХВО Московской ТЭЦ-23 (отбор пробы 23.10.07)

Примечание. * – невозможно провести тестирование, т.к. зерна раздавливаются без «щелчка». Заключение. Слабоосновные аниониты технического класса LEWATIT MP-64 и AHC не соответствуют установленным требованиям по показателю «механическая прочность».

Таблица 7.22. Результаты эксплуатационного контроля сильноосновных анионитов АМП, AB-17-8 с ХВО Московской ТЭЦ-23 (отбор пробы 23.10.07)

	Наименование	Требования при	
Наименование показателя	Анионитный фильтр	Анионитный фильтр	эксплуатацион-
	II ступени А _{II} №1 (2004 г)	II ступени А _{II} №3	ном контроле
Номер пробы ионита	3	4	
Марка ионита	АМП	AB-17-8	
Тип и форма товарного ионита	Сильноосновный аниони	ит технического класса	
Внешний вид	Смесь, состоящая из сфе-	Смесь, состоящая из	
	рических зерен от молоч-	сферических зерен бело-	
	ного до песочного цвета	го цвета и осколков тем-	
		но-коричневого цвета	
Массовая доля влаги, %	52,62	54,05	
Объемная доля рабочей фракции	99,8	98,0	-
(0,315 ÷ 1,25 мм), %			
Доля целых гранул, %	95,54	50,0	Не менее 80
Полная статическая обменная	$1,09{\pm}0,08$	$1,00\pm0,07$	Не менее 1,15
емкость, ммоль/см ³			
Осмотическая стабильность, %	85,5	73,4	-
Время оседания гранул, с	15,5	14,0	-
Механическая прочность,		*200	Не менее 200,0
г/гранула	200.0	**600-700	
Окисляемость фильтрата, мгО/дм ³	0,209±0,105	0,138±0,069	—

Примечания: * – механическая прочность зерен белого цвета; ** – механическая прочность зерен темнокоричневого цвета. Заключение. Сильноосновный анионит AB-17-8 из A_{II} №3 не соответствует установленным требованиям по показателю «доля целых гранул». Аниониты из фильтров А_П показали не столь высокие характеристики, и в первую очередь это относится к аниониту AB-17-8 из фильтра А_П №3. Имея низкое значение по показателю «доля целых гранул» (50 % вместо допустимых 80 %), анионит имеет и низкую осмотическую стабильность (ниже 80 %), и предельно низкую механическую прочность по части зерен (белого цвета). Низкая окисляемость фильтрата при обработке (глубокой регенерации) анионита может показывать низкую органоемкость смолы. Полученные результаты подтверждают предположение о недостаточно эффективной работе анионитов в фильтрах А_П.

Показательным примером целесообразности контроля качества ионитов является работа, выполненная по просьбе Владимирском ТЭЦ, по анализу качества импортных смол DOWEX SBR-LB и DOWEX \WB-500 – сильно- и слабоосновных анионитов, длительное время (с 1998 г.) хранившихся на складе и предназначенных для загрузки в новый противоточный анионитный фильтр XBO-2. Результаты анализа в сравнении с данными анализа ВТИ, сделанного в 2005 г., приведены в табл. 7.23.

Показатель	DOW	EX SBR-LB	DOWEX WB-500		Требования
	Автор,	ВТИ, 2005 г.	Автор,	ВТИ, 2005 г.	
	2007 г.		2007г.		
Тип товарного ионита	Сильноосн	ювный анионит	Слабоосн	ювный анионит	
Объемная доля рабочей	100	100	100	100	Не менее 95 % (силь-
фракции (0,315-1,25 мм), %					ноосновного)
					Не менее 92 % (слабо-
	01.2	90.4	08.0	09.4	
доля целых гранул, %	91,2	89,4	98,9	98,4	He menee 95 %
Полная статическая обмен-	$0,97\pm0,07$	—	$1,42\pm0,1$	-	1,15 моль/см ³ – для
ная емкость, моль/см ³			1		сильноосновного
					1,6 моль/см ³ – для сла-
					боосновного
Динамическая обменная	—	0,82	_	1,04	
емкость, моль/см ³					
Осмотическая стабиль-	83,5	97,4	99,1	99,2	Не менее 80-85 %
ность, %					
Механическая прочность,	425,9	658	*	541	Не менее 300 г/гран.
_г/гран.					

Таблицы 7.23. Результаты экспертизы качества проб ионитов

Примечание. * – зерна потеряли упругость, раздавливаются без «щелчка».

Как видно из табл. 7.23, аниониты, долго хранившиеся на складе, за последние 2 года значительно изменили свои свойства. Сильноосновный анионит DOWEX SBR-LB потерял часть обменной емкости, находится на пределе допуска по осмо-

тической стабильности и не проходит по показателю «доля целых гранул», слабоосновный анионит DOWEX WB-500 потерял значительную часть сорбционной емкости (ПСОЕ), а также значительно «сдал» по показателю «механическая прочность», что не позволяет рекомендовать его для использования в противоточном высокоскоростном анионитном фильтре.

7.2.3. Использование противоточной регенерации ионитов и высокоскоростной фильтрации

Переход к перспективным противоточным технологиям обработки воды на высокоскоростных ионитных фильтрах предъявляет повышенные требования к качеству ионитов и автоматизации контроля и управления оборудованием водоподготовительных установок. Однако в современных условиях реконструкции действующих ХВО такие требования не всегда выполняются (Калининская АЭС, Дзержинская ТЭЦ, ТЭЦ-ЭВС-2 ОАО «Северсталь»), что значительно снижает проектную эффективность таких технологий.

Большой выбор импортных ионитов пригодных для высокоскоростной фильтрации позволяет подбирать лучшие сочетания пар ионитов для обработки маломинерализованных вод с повышенным содержанием железо-органических веществ. Сильнокислотные и слабокислотные катиониты, сильноосновной и слабоосновной аниониты загружаются в один фильтр и образуют двухслойную загрузку. Основными преимуществами таких фильтров являются: малое количество фильтров в цепочке обессоливания (2 или3) и высокие скорости фильтрования (до 40-50 м/ч) при высоком качестве фильтрата и умеренных расходах реагента на регенерацию.

Особенности поверхностных вод центра и севера России заставляют проводить предварительные лабораторные испытания импортных ионитов перед их промышленным использованием.

Одним из таких ионитов является сильнокислотный катионит C-100 фирмы «Purolite», используемый как в схемах умягчения, так и в схемах обессоливания воды для энергетических котлов. Для исследования были взяты два катионита

разных фирм (ppC-100 фирма «Purolite» и КУ-2-8 отечественного производства). Был проведен ряд опытов с различной концентрацией регенерационного раствора соли при прямотоке и противотоке. Для проверки воспроизводимости результатов опыты проводились троекратно, далее бралось усредненное (среднеарифметиче-ское) значение ДОЕ (динамической обменной емкости).

Результаты лабораторных испытаний катионитов ppC-100 и КУ-2-8 на определение ДОЕ в зависимости от удельного расхода соли на регенерацию приведены на рис. 7.12–7.14. Из рис. 7.12 и 7.13 видно, что в условиях прямоточной (параллельно-точной) регенерации снижение расхода соли на регенерацию, прежде всего, влияет на увеличение проскока жесткости в фильтрат Na-катионитного фильтра, тогда как при противоточной регенерации – на уменьшение времени фильтроцикла при постоянной (высокой) степени очистки воды от солей жесткости.



Рис. 7.12. Выходные кривые фильтра с катионитом ppC-100 в условиях прямотока: 1 – q_{NaCl}>180 г/г-экв; 2 – q_{NaCl}=130 г/г-экв; 3 – q_{NaCl}=90 г/г-экв; V_в/V_к – объем обработанной воды, отнесенный к единице объема катионита







Рис. 7.14. Опытная зависимость рабочей обменной емкости катионитов ppC-100 (1) и КУ-2-8 (2) от удельного расхода соли на регенерацию в сравнении со справочными данными [47] для катионита КУ-2-8 (3): ∆ – прямоток; • – противоток

Проведенные лабораторные испытания показали следующее. Полученные данные подтвердили полную сорбционную емкость катионита ppC-100 по катионам жесткости, приведенную в сертификате (2,1 г-экв/дм³), и позволили получить динамическую обменную емкость при различных расходах соли на регенерацию (рис. 7.14). Было установлено, что данный катионит ppC-100 несколько (в пределах 20 %) превышает показатели ДОЕ отечественного катионита KУ-2-8 и может успешно использоваться для умягчения воды с $\mathcal{M}_0 \leq 20$ мкг-экв/дм³ в фильтрате. Для пускового периода промышленной эксплуатации катионита ppC-100 может быть рекомендован удельный расход соли на регенерацию в пределах

110–120 г/г-экв, рабочая обменная емкость (E_p) при этом равна 1200 г-экв/м³. Такие рекомендации были приняты для новой промышленной установки Na-катионирования воды на XBO СТАНА-2000 теплосилового цеха ОАО «Северсталь», включающей противоточные скоростные фильтры (Q=585 т/ч), выполненные по технологии Shwebebett.

Лабораторные исследования ионообменного обессоливания с использованием катионита C-100 по технологии SHWEBEBETT проводились на ионитах PURO-LITE при определении выходных кривых ионирования и обменных емкостей ионитов в условиях противоточной технологии для разных расходов реагентов на регенерацию при обработке маломинерализованных природных вод (M=ΣA=3 мг-экв/л) с Ок>5 мгO/дм³.

Схема лабораторной установки показана на рис. 2.2 при загрузке первой по ходу воды камеры слабокислотным катионитом С-104, а второй камеры сильнокислотным катионитом С-100. Анионитные фильтры установки загружены анионитами PUROLITE: слабоосновным А-100 и сильноосновным А-400. Фильтрация исходной (водопроводной) воды проводилась «снизу–вверх», регенерация и отмывка ионитов «сверху–вниз». Принятая схема соответствует технологии химического обессоливания новой ВПУ ТЭЦ ПВС-1 ОАО «Северсталь» по проекту фирмы «Chriwa».

Данные химического анализа изменения электропроводности по стадиям обессоливания подтверждают хорошую работу слабокислотного катионита, работающего по удалению карбонатной жесткости воды. Качество обессоленной воды по удельной электропроводности отвечает нормам и составляет 0,35 мкСм/см (менее 1,0 мкСм/см).

Удаление органических веществ из обрабатываемой воды происходит, главным образом, на анионитах, что определяется уменьшением ПО после каждой стадии. При этом на слабоосновном анионите (A_I) удаляется 30÷40 % поступающих органических примесей, а на сильноосновном (A_{II}) – 50÷60 % от остатка. Так как основное назначение A_{II} состоит в удалении из воды кремниевой кислоты, то правильным следовало бы считать обратное распределение сорбции поступающих органических веществ: 50÷60 % на A_I и 30÷40 % на A_{II}. Общая глубина удаления органических примесей может считаться удовлетворительной при норме в 1 мгO/дм³.

Регенерационные характеристики для катионитов (рис. 7.15) показывают высокие сорбционные емкости пары катионитов С-104 и С-100 во всем диапазоне исследованных расходов кислоты на регенерацию.



Рис. 7.15. Зависимость рабочей обменной емкости $E_P(1)$ и удельного расхода $H_2SO_4(2)$ $q_{H_2SO_4}$ (г-экв/г-экв) от массового расхода H_2SO_4 на регенерацию в расчете на 1 м³ загрузки сильнокислотного катионита H_{II}

На рис. 7.15 отчетливо видна тенденция приближения E_p (рабочей обменной емкости) к полной (динамической) обменной емкости, что позволяет достаточно точно определить требуемый расход кислоты на регенерацию в объеме 100÷120 кг 100 % H_2SO_4 на 1 м³ сильнокислотного катионита C-100. При этом удельный расход серной кислоты составляет 1,4÷1,5 г-экв/г-экв сорбированных катионов, что является хорошим показателем. Опытные данные (рис. 7.15) аппроксимированы аналитическими выражениями:

$$E_{p}^{C-104/C-100} = (-123, 5 \cdot G_{H_{2}SO_{4}}^{2} + 27833 \cdot G_{H_{2}SO_{4}} - 513077, 5)^{0,5}; (7.1)$$

$$q_{H_2SO_4}^{C-104/C-100} = 0,9263 \cdot 1,0077^{G_{H_2SO_4}},$$
 (7.2)

где $G_{H_2SO_4}$ - расход H_2SO_4 на регенерацию, кг/м³ ионита.

Расчет рабочей обменной емкости пары катионитов C-104/C-100 по уравнению (7.1) дает максимальное отклонение от опытных данных 5,8 % при среднем отклонении 2,9 %. Расчет удельного расхода кислоты на регенерацию _{qн₂SO₄}, г-экв/г-экв, дает максимальное отклонение от опытных данных 5,4 % при среднем отклонении 2,7 %.

Выражения (7.1) и (7.2) могут использоваться для оценки рабочих характеристик пары катионитов С-104/С-100 при обработке маломинерализованных вод на промышленных противоточных ВПУ.

Для сравнения полученных результатов с результатами отечественных аналогов были выполнены расчетные и экспериментальные исследования с катионитами: КУ-2-8 (сильнокислотный) и сульфоуголь СК-1 (слабокислотный).

Полученные данные показали некоторое (≈ 25 %) преимущество использования пары катионитов C-104 и C-100 при противоточной регенерации по сравнению с применяемой (традиционной) схемой ступенчато-противоточного Hкатионитного фильтра ($H_I^{np} - H_I^{och}$) с отечественными смолами.

Регенерационные характеристики пары анионитов А-100 и А-400 (рис. 7.16) не показали в условиях эксперимента положительных результатов, характерных для пары катионитов С-104 и С-100. Так, при сорбционной емкости по сумме концентраций всех анионов от 520 до 840 г-экв/м³ общей загрузки (рис. 7.16, кривая 1) большая часть этой сорбционной емкости занята бикарбонат-ионами (кривая 2).



Рис. 7.16. Зависимость рабочей обменной емкости пары анионитов A-100/A-400 от расхода щелочи на регенерацию в расчете на 1 м³ загрузки сильноосновного анионита A-400: 1 – сорбция всех анионов на двух анионитах; 2 – сорбция бикарбонатов на двух анионитах; 3 – сорбция [Cl⁻]+[SO₄^{2–}] на анионите A-100; 4 – сорбция кремниевой кислоты на анионите A-400

Гидрокарбонаты сорбированы в основном на сильноосновном анионите A-400, что значительно снижает кремнеемкость анионита. Во всем диапазоне расходов NaOH на регенерацию кремнеемкость не превышает 50 г-экв/м³. Сорбционная емкость одного отечественного сильноосновного анионита AB-17 в аналогичных условиях почти такая же, как для пары анионитов A-100 и A-400, и существенно больше сорбционной емкости одного сильноосновного анионита A-400 по кремниевой кислоте.

Полученные результаты использованы при составлении рекомендации для проектирования новой ВПУ ТЭЦ-ПВС-1 ОАО «Северсталь» (г. Череповец).

В 2003-2008 гг. были выполнены исследовательские и пусконаладочные работы на реконструированной по технологии Schwebebett водоподготовительной установке ОАО «Северсталь» [216]. Установка производительностью 1700 м³/ч предназначена для выработки глубоко умягченной воды (Ж₀<10 мкг-экв/дм³) и включает две стадии обработки исходной (р. Шексна) воды: осветление на механических однокамерных фильтрах (12 шт. с единичной производительностью M^{3}/Y 145 с периодическим подключением контактной коагуляции И Na-катионирование на противоточных фильтрах (4 шт. с единичной производительностью 585 м³/ч). Генеральным подрядчиком выступила фирма «Chriwa» $(\Phi P\Gamma).$

Na-катионитный фильтр, схема обвязки трубопроводов которого показана на рис. 7.17, предполагает фильтрацию осветленной воды снизу-вверх с расходом от 170 до 585 м³/ч. Фильтр представляет собой двухкамерный аппарат (D=3,8 м) с тремя дренажными устройствами типа «ложное дно» и тысячей колпачковых элементов в каждом устройстве, перекрывающем все поперечное сечение фильтра. Фильтр загружен катионитом ppC-100 (V=30 м³) с плавающим слоем инерта. Целью исследований была отработка режима солевой регенерации истощенного катионита при работе установки в автоматическом и ручном режимах на исходной воде с высоким содержанием органических примесей. Показатели качества воды представлены в табл. 7.24.

По результатам лабораторных исследований и промышленных испытаний было установлено, что примененный катионит ppC-100 (фирма «Purolite») устойчиво работает с рабочей обменной емкостью $E_p=1200\div1400$ г-экв/м³ при удельном расходе соли на регенерацию 100 г/г-экв. При нагрузке в диапазоне 170÷500 м³/ч на один фильтр (скорость фильтрации до 50 м/ч) жесткость умягченной воды держится на уровне 2 мкг-экв/дм³.

Таблица	7.24.	Показатели	качества	воды	реки	Шексны	3 a	2003	Г.	(водозабор	OAO
«Северст	галь»,	г. Череповец)								

Показатель	Значение		
	среднее	максимальное	
Жесткость общая, мг-экв/дм ³	2,2	4,5	
Щелочность общая, мг-экв/дм ³	1,6	2,3	
Концентрация хлоридов, мг-экв/дм ³	48,2	63,8	
Концентрация сульфатов, мг/дм ³	27,1	31,7	
Концентрация железа, мг/дм ³	0,8	3,2	
Концентрация кремниевой кислоты, мг/дм ³	1,7	4,4	
Окисляемость перманганатная, мгО/дм ³	13	19	
Сухой остаток, мг/дм ³	152	178	



Рис. 7.17. Принципиальная схема Na-катионитного фильтра:

AV01 – подвод осветленной воды/ввод доотмывочной воды; AV02 – выход химически очищенной воды; AV05 – опорожнение/выход отмывочной воды/выход отработанного регенерационного раствора; AV06 – воздушник; AV08 – подвод регенерационного раствора; AV09 – выход доотмывочной воды; IFAV05 – дренирование; IFAV04 – сброс отработанного регенерационного раствора в дренаж/сброс отмывочной воды в дренаж; \\ – катионит; // – инерт

Высокое качество химически очищенной воды при большой единичной производительности ионитных фильтров обеспечивается глубокой автоматизацией управления как отдельных фильтров, так и всей установки в целом (рис. 7.18). Установка может работать и периодически работает в полностью автоматическом режиме, включая переключение нагрузки на фильтры, взрыхляющие промывки механических фильтров и регенерации Na-катионитных фильтров. При этом оперативный персонал контролирует состояние технологического процесса, отдельных аппаратов, уровни в баках и пр. по компьютерным экранным формам визуализации и может в любой момент переключить управление установкой на ручной режим, реализуемый с пульта управления.



Рис. 7.18. Выходная зависимость регенерации Na-катионитного фильтра (Na-3, 18.02.04)

Автоматический режим управления ВПУ участка ХВО ТСЦ ОАО «Северсталь» является основным. Контроль и управление работы ВПУ осуществляется промышленным компьютером фирмы «Siemens», установленным в помещении центрального пульта управления (ЦПУ) участка ХВО. Общий вид экранной формы главного меню программы контроля и управления ВПУ представлен на рис. 7.19.



Рис. 7.19. Общий вид экранной формы главного меню программы контроля и управления ВПУ

При достижении общей жесткости фильтрата значения 10 мкг-экв/л Naкатионитный фильтр автоматически или оператором выводится на регенерацию, которая проводится в автоматическом режиме.

Оператор XBO в этой ситуации должен нажать клавишу Na-1 (Na-2, Na-3 или Na-4 в зависимости от того, какой фильтр сработался). В этом случае на экране монитора отображается состояние арматуры и управления Na-катионитного фильтра в автоматическом режиме (рис. 7.20).



Рис. 7.20. Состояние Na-катионитного фильтра

Представленная ВПУ ОАО «Северсталь» отработала под наблюдением автора с февраля по декабрь 2004 г., большей частью в автоматическом режиме. Выработка одним Na-катионитным фильтром глубоко умягченной воды за фильтроцикл составила в среднем 20 тыс. м³ против 6–8 тыс. м³ выработки традиционным прямоточным фильтром в равных условиях. Удельные расходы соли на регенерацию снижены на 20 % по сравнению с удельными расходами, полученными с применением традиционной прямоточной технологии. Расход воды на собственные нужды Na-катионитных фильтров составил около 1 % против 3–5 % – по традиционной технологии. Результаты обследования рабочих характеристик установки после двух лет эксплуатации представлены в открытой печати [76, 216, 217] и могут быть оценены положительно.

7.3. Физические методы обессоливания осветленной воды

Современные технологии обработки природных (осветленных) вод на ТЭС располагают такими физическими методами, как термическое обессоливание и мембранные методы очистки. Основная область их использования охватывает

природные воды средней и повышенной минерализации при сумме анионов сильных кислот ([Cl⁻]+[SO₄²⁻]) более 3 мг-экв/дм³ (см. гл. I), что выходит за пределы целесообразного использования для типов вод, рассматриваемых в данной работе. Однако, в ряде случаев имеют место испарительные установки и установки обратного осмоса, обессоливающие маломинерализованные воды с повышенным содержанием железо-органических веществ, часто с добавлением внутренних стоков.

В качестве примера здесь рассматриваются обессоливание добавочной воды на блочной испарительной установке (БИУ) Пермской ГРЭС с дообессоливанием на H-OH-ионитных фильтрах БОУ.

Исходной водой для установки умягчения является вода Камского водохранилища. Качество исходной воды Камского водохранилища нестабильно в течение года и имеет выраженный сезонный характер. Качество воды со шламоотвала (проектный вариант) также нестабильно и характеризуется большими концентрациями хлоридов, сульфатов и ионов натрия по сравнению с камской водой.

Основная схема подготовки воды для восполнения пароводяных потерь блоков СКД (исходная вода – коагуляция в осветлителях ВТИ-400 (ВТИ-160 при работе на воде со шламоотвала) – декарбонизация – осветление на МФ – двухступенчатое Na-катионирование – бак ХОВ – блочная испарительная установка (БИУ)) представлена на рис. 7.21.



Рис. 7.21. Принципиальная схема подготовки добавочной воды Пермской ГРЭС Осветленная вода насосами коагулированной воды (НКВ) подается на механические фильтры, где осуществляется задержка взвешенных частиц из воды.

После механических фильтров вода поступает на Na-катионитные фильтры первой ступени (Na_I), а затем Na-катионитные фильтры второй ступени (Na_{II}). Умягченная вода подается на бак XOB, откуда насосами XOB в деаэратор (Др), поверхностный теплообменник (ПТ) и на блочные испарительные установки (ИУ). Качество XOB после Na-катионитных фильтров приведено в табл. 7.25.

Таблица 7.25. Среднегодовые показатели качества химочищенной воды

Наименование потока	Ж _о , мкг-экв/дм ³	[Fe], мкг/дм ³	χ, мкСм/см	pН
ХОВ после Na-катионирования	3,1	69	500	7,0
Станционная норма	10	100	—	—

Дистиллят испарителей подается в конденсаторы турбин в качестве добавочной воды блоков.

В состав испарительной установки входят: испарители первой и второй ступеней, деаэрационная колонка с деаэрационным баком, подогреватель химочищенной воды, охладитель выпара испарителей, охладитель дистиллята, регуляторы уровней, арматура и трубопроводы.

Качество питательной воды по станционным нормам для блочной испарительной установки: $\mathcal{M}_0 \leq 10 \text{ мкг-экв/дм}^3$; [Fe] $\leq 200 \text{ мкг/дм}^3$; [O₂] $\leq 30 \text{ мкг дм}^3$; [CO₂] – отсутствие.

Качество обессоленной воды: $\mathfrak{M}_{o} \leq 0,2$ мкг-экв/дм³; $[SiO_{2}] \leq 20$ мкг/дм³; $[Na^{+}] \leq 15$ мкг/дм³; $\chi \leq 0,5$ мкСм/см.

Качество дистиллята в основном соответствует нормам режимной карты (табл. 7.26) за исключением содержания натрия после БИУ-1, что связано со значительной неплотностью в трубной системе.

Место отбора про-	W_{0}) (The purp $/\pi s^{3}$	[Fe],	[SiO ₂],	$[CO_2],$	[Na ⁺],
бы	ЖО, МКІ-ЭКВ /ДМ	мкг/дм ³	мкг/дм ³	мг/дм ³	мкг/дм ³
БИУ №1	0,2	11,8	13,1	0,96	18,7
БИУ №2	0,2	6,85	3,33	9,02	6,31
БИУ №3	0,2	7,7	2,6	1,07	11,1
Станционная		30	20	2	15
норма		50	20	2	13

Таблица 7.26. Среднегодовые показатели качества дистиллята БИУ

Качество конденсатов, поступающих с блочных бойлерных установок (ББУ) после ИУ и сетевых подогревателей (ПСВ) не ухудшает качества основного конденсата до БОУ и питательной воды.

Совершенствование работы подобных рассмотренной испарительных установок связано в значительной степени с необходимостью организации автоматического химконтрлля, как это рассматривалось для Саранской ТЭЦ-2 (см. гл. VI). Предложенный в данной работе метод АХК на основе измерений электропроводности и рН может с успехом использоваться для испарительных установок [76].

По экологическим показателям мембранные технологии водоподготовки имеют существенные преимущества перед ионным обменом, однако, требуют более тщательной предочистки воды и характеризуются повышенным, до 30% и более от производительности, расходом сточных вод. В последние годы накоплен положительный опыт эксплуатации установок ультрафильтрации и обратного осмоса. На этом основании может быть предложена схема комбинированной мембрано-ионообменной установки (рис. 7.22). Такая схема характеризуется высокой надежностью, т.к. даже при возможных нарушениях работы системы обратного осмоса узел доочистки обеспечит заданное качество воды. Вместе с тем, сохраняется необходимость в использовании кислоты и щелочи, поэтому данная технология, хоть и в значительно меньшей степени, имеет те же недостатки, что и традиционная. Такая технология внедрена на Шатурской ГРЭС, ТЭЦ-11 Иркутскэнерго, РТС «Строгино». После реконструкции по комбинированной схеме ВПУ Шатурской ГРЭС, имеющей номинальную производительность 250 м³/ч, потребность в кислоте уменьшилось с 950 до 40 т/год, а щелочи – с 450 до 12 т/год, по сравнению с технологией традиционного химического обессоливания. При этом обеспечивалось содержание в обессоленной воде: $C_{Na^+} \le 15$ мкг/дм³, $C_{SiO_2} \le 20$ мкг/дм³, а $\chi \leq 0,5$ мкСм/см.



Рис. 7.22. Схема комбинированной установки для подготовки глубоко обессоленной воды с применением ионообменной доочистки: ВО – воздухоотделитель; БР – емкость разрыва струи; СМФ – самопромывные механические фильтры; ББ – буферные емкости; УУФ – узел ультрафильтрации; Д – декарбонизатор; БЧОВ – бак частично обессоленной воды

Успешному распространению и совершенствованию мембранных технологий водоподготовки на ТЭС будет способствовать следующее:

Определение области рационального использования установок обратного осмоса (УОО) по типу природных вод и качеств осветленных вод – питательных вод УОО;

 Освоение отечественной промышленностью изготовления качественных мембран для УОО не уступающих импортным образцам;

 Разработка технологии и норм проектирования комплексных водоподготовительных установок с использованием мембранных элементов.

Вклад автора в этом отношении ограничивается анализом и разработкой расчетной методики для условий проектирования ВПУ с обратноосмотическими аппаратами [215]. В тоже время, разработанный метод АХК на основе измерения электропроводности и pH вполне применим для количественной характеристики обессоленной воды как по солевым составляющим, так и по содержанию свободной и связанной углекислоты.

7.4. Совершенствование BXP вспомогательных систем на основе измерений электропроводности и pH

К вспомогательным энергетическим системам, использующим или обрабатывающим воду для обеспечения эффективной эксплуатации основного энергетического оборудования ТЭС, можно отнести такие системы, как водоподготовительные установки (ВПУ) для подпитки котлов и оборудования, системы оборотного охлаждения конденсаторов турбин и статоров электрогенераторов, ВПУ подпитки теплосети и др. Здесь рассмотрены некоторые из таких систем, совершенствование эксплуатации которых может быть выполнено путем использования измерений электропроводности и рН водной среды с последующим расчетом конкретных технологических или режимных параметров.

7.4.1. Система охлаждения статора электрогенератора энергоблока СКД

Система водяного охлаждения статора электрогенератора обеспечивает интенсивный отвод тепла от обмоток и увеличивает располагаемую мощность генератора в 4 раза по сравнению с воздушным охлаждением. Однако, в водной среде возможно протекание коррозионных процессов, интенсивность которых зависит от значения водородного показателя pH охлаждающей воды, содержания окислителя – кислорода, общей минерализации, катализаторов коррозионных явлений, к числу которых можно отнести аммиак. Скорость коррозионных процессов увеличивается и с ростом температуры охлаждающей среды.

Для заполнения системы охлаждения статора (СОС) на энергоблоках ТЭС используется глубоко обессоленная вода (турбинный конденсат после БОУ), не содержащая аммиака и с минимальным содержанием кислорода. Изучению окислительных свойств такой воды посвящен ряд работ за рубежом [225-228], а также и в России, обобщенных в циркуляре [229]. Но в условиях эксплуатации энергоблоков ТЭС не всегда удается выдерживать нормы качества охлаждающей воды СОС и минимизировать коррозионные процессы на медных элементах, контактирующих с водой.

Согласно эксплуатационному циркуляру № Ц-10.85 (Э) [229], воднохимический режим системы охлаждения статора (СОС) генератора должен быть организован так, чтобы выполнялись нормы качества водного теплоносителя, приведенные в табл. 7.27.

Таблица 7.27. Нормы качества водного теплоносителя системы охлаждения обмоток статора электрогенератора [229]

N⁰	Нормируемый показатель	Размерность	Допустимое значение пока- зателя	Примечания
1	pH ²⁵	ед. рН	8,5±0,5	При pH<8,0 рекомендуется сменить
				загрузку ФСД и (или) увеличить рас-
				ход воды через ФСД
2	Уд. электропровод-	мкСм/см	≤5	
	ность χ^{25}			—
3	Кислород	мкг/кг	≤400	_
4	Медь	мкг/кг	≤100	_
5	Аммиак	мкг/кг	отс.	При наличии аммиака в добавочной
				воде концентрация кислорода должна
				быть снижена в 10 раз
6	Расход охл. воды	% от Ообщ	1÷5	
	через ФСД			_

Схема охлаждения обмотки статора электрогенератора водой по замкнутой системе показана на рис. 7.23.



Рис. 7.23. Схема питания обмотки статора водой: / – нормально открытый вентиль; // – нормально закрытый вентиль; 1 – эжектор; 2 – обратный клапан; 3 – реле уровня; 4 – регулятор уровня; 5 – вакуумметр; 6 – бак циркводы; 7 – термосигнализатор; 8 – струйное реле;
9 – ртутный термометр; 10 – термометр сопротивления; 11 – электроконтактный манометр; 12 – измерительная шайба; 13 – солемер; 14 – ионитный фильтр; 15 – теплообменник; 16 – предохранительный клапан; 17 – водяной насос; 18 – манометр

Циркуляционная вода с избыточным теплом после статора генератора поступает в вакуумный бак (6), где с помощью эжектора отсасывается парогазовая смесь и восполняются потери охлаждающей воды. Далее вода поступает на всас циркуляционных насосов (17), обеспечивающих прокачку воды через последовательно включенные теплообменники (15).

С напора циркуляционного насоса 5 % от общего расхода охлаждающей воды, что составляет около 2 т/ч, отводится на ионитный фильтр (14, основной и резервный), где вода проходит через смешанную загрузку из сильнокислотного катионита и сильноосновного анионита ядерного класса, находящихся в Na-OHформе, для дополнительной очистки и повышения водородного показателя pH до нормируемой величины (8,5±0,5) ед. pH. После такого фильтра смешанного действия поток возвращается на всас циркуляционного насоса и соединяется с основным потоком охлаждающей воды.

Теплотехнический контроль состояния рабочего тела – охлаждающей воды – производится термометрами, манометрами и расходомерами, установленными на всех потоках, согласно схеме рис. 7.23. Контроль химического состава рабочего тела производится кондуктометром, установленным на линии подачи воды в статор генератора (13). Кондуктометр установлен под электрогенератором на отметке 6,0 м. Там же производится отбор пробы на другие приборы химконтроля, в частности pH-метр.

Качество циркуляционной (охлаждающей) воды статора генератора контролируется персоналом химцеха регулярно с установленной периодичностью. В табл. 7.28 в качестве примера приведены результаты химического анализа охлаждающей воды, выполненные персоналом химцеха Конаковской ГРЭС (КГРЭС) в августе 2008 г. на энергоблоках №№ 3–5.

Из табл. 7.28 видно, что практически все показатели находятся в норме. По содержанию меди и кислорода – основных характеристиких процессов окисления – фактические значения много меньше допустимых норм, что определяется глубокой очисткой добавочной воды (конденсат после БОУ) и высокой плотностью СОС. Однако по показателю рН имеют место временные выходы за нижний пре-

дел нормы pH=8,0. При этом в воде появляется другой коррозионный агент – свободная углекислота (CO₂).

№ блока	Дата отбора	рН ²⁵ , ед. рН	χ ²⁵ , мкСм/см	С _{Си} , мкг/дм ³	С _{О2} , мкг/дм ³	Содержание взвеш. ве- щества	С _{СО2} , мг/дм ³	Вынос ио- нитов
	06.08.08	8,35	1,42	5	5 40 or		отс	нет
3	19.08.08	8,1	0,86	2	40			нет
5	29.08.08	8,2	1,0	2	40			нет
	06.08.08	-	—	_	_	—	—	—
1	19.08.08	8,0	0,85/-	4		отс	0,25	нет
+	29.08.08	8,0	0,84	3	_			нет
	06.08.08	8,0	0,72	2	80	отс	0,22	нет
5	19.08.08	7,8	0,55	2	40			нет
5	29.08.08	8,0	0,83	1	60			нет

Таблица 7.28. Результаты анализа охлаждающей воды статора генератора за один месяц

Для повышения pH охлаждающей воды КГРЭС согласовала с ВТИ ввод гидроксида натрия (NaOH), что осуществляется персоналом химцеха примерно один раз в 10 дней вводом 1 л 0,4 % раствора NaOH в вакуумный бак. Такое действие позволяет поддерживать нормативное значение pH охлаждающей воды, однако требует больших затрат времени и не исключает периодического выхода pH за нормируемые границы.

Анализ состояния водно-химического режима СОС КГРЭС позволяет отметить следующее.

1. Малоэффективная работа ФСД вызвана тем, что на подпитку СОС подает- $({\gamma_{\rm H}}^{25}),$ удельной электропроводностью равной очень чистая вода с СЯ 0,1÷0,5 мкСм/см. В системе БОУ конденсат паровой турбины проходит очистку на фильтрах смешанного действия, загруженных катионитом в Н-форме и анионитом в ОН-форме. Химобессоленная вода проходит очистку на ФСД ХВО. Подача такой воды на ФСД в Na-OH-форме в системе охлаждения статора генератора обеспечивает лишь отмывку ионитной смолы и практически не вызывает ионного обмена, способного заметно повлиять на рН охлаждающей воды. Поэтому одним из способов активизации работы ФСД и повышения рН до нормы $pH=(8,5\pm0,5)$ является переход на другой поток добавочной воды.

2. Согласованный с ВТИ вариант добавления в СОС раствора NaOH не активизирует работу ФСД, но обеспечивает повышение pH до нормы при непрерывной (или периодической) дозировке корректирующего агента. Практически непрерывная подача NaOH связана с практически непрерывной (периодической) подачей в СОС добавочной воды – конденсата после БОУ.

Добавочная вода: химобессоленная вода после ФСД или конденсат после БОУ, имеет следующие характеристики. Турбинный конденсат за БОУ имеет среднесуточную электропроводность 0,095 мкСм/см, значения pH = 6,95, содержание кислорода 85 мкг/кг. Мало отличается и химобессоленная вода после ФСД. То есть при очень малой минерализации воды даже небольшое количество углекислоты снижает pH до значений кислой реакции среды. Нейтрализация кислотности едким натром требует очень точной, контролируемой дозировки: при недостатке NaOH значение pH будет меньше 8,0, а при избытке перейдет за 9,0 – верхний допустимый предел для СОС.

Проведенное с участием автора исследование позволяет рекомендовать при существующем качестве добавочной воды и неизменной схеме СОС установку автоматизированной системы дозирования NaOH в циркуляционную воду по заданному значению удельной электропроводности.

Такая система может базироваться на техническом предложении работников КТЦ КГРЭС, основанном на установке дозировочного бачка (ДБ) с раствором NaOH в схеме СОС параллельного ФСД (рис. 7.24).

Работа бачка-дозатора NaOH, как и работа ФСД, в этом случае обеспечивается перепадом давления на напоре и всасе циркуляционного насоса (HOC). Однако предложенное решение не обеспечивает устойчивого поддержания величины pH в нормируемых пределах и зависит от концентрации раствора NaOH. Для обеспечения автоматизированной дозировки NaOH в охлаждающую воду необходимо следующее. Запорный вентиль 2 заменить регулируемым, который в дальнейшем может быть заменен шайбовым дозатором.



Рис. 7.24. Схема установки ионообменных фильтров в СОС генератора КГРЭС

Вслед за регулирующим вентилем следует установить запорный клапан с автоматическим приводом. Сигнал об открытии – закрытии клапана должен поступать от кондуктометра, штатно установленного на общей линии охлаждающей воды после статора генератора (рис. 7.23). При снижении удельной электропроводности до значения 1,0 мкСм/см клапан должен открываться, при увеличении удельной электропроводности до 2,0 мкСм/см – закрываться.

Частота загрузки дозировочного бачка раствором NaOH и частота открытия и закрытия запорного клапана с автоматическим приводом будут зависеть от концентрации раствора NaOH. С ростом концентрации NaOH (вплоть до 4 % концентрации) рабочий цикл для одной загрузки бачка будет увеличиваться, но частота открытия – закрытия клапана будет возрастать. По мере срабатывания раствора NaOH бачок будет наполняться циркуляционной водой, раствор разбавляться, частота открытия – закрытия клапана будет снижаться. Прекращение увеличения удельной электропроводности при открытом клапане будет свидетельствовать о необходимости вновь заполнить бачок-дозатор рабочим раствором NaOH.

320

Значение pH охлаждающей воды во всех случаях, кроме случая отсутствия раствора NaOH в бачке, должно находиться в установленных циркуляром пределах pH=8,0÷9,0.

Таким образом, представлены результаты исследований водно-химического режима системы охлаждения обмоток статора электрогенератора энергоблоков СКД и предложено решение, обеспечивающее поддержание нормируемого значения pH охлаждающей воды в диапазоне 8,0÷9,0 единиц pH. Произвольное добавление NaOH в систему водяного охлаждения при снижении pH не может вполне удовлетворить требованиям эксплуатационного циркуляра ввиду малой буферности водной среды. Получен патент на полезную модель – схему управления дозировкой NaOH в циркводу.

7.4.2. Расчетная оценка эффективности декарбонизации воды

Снижение содержания разных форм углекислоты в воде – декарбонизация – является одной из наиболее важных задач обработки воды на ТЭС. Большая часть природных вод России, являющихся источником водопотребления электростанций, относится к гидрокарбонатному классу [230]. Большая часть анионного состава солей таких вод представлена гидрокарбонатами кальция, магния и натрия. Являясь кислыми солями, гидрокарбонаты в некоторых условиях переходят в карбонаты, образующие накипь на теплонапряженных поверхностях нагрева, в других – в угольную кислоту, способную усиливать коррозию стали. Практически для всех водных потоков на ТЭС нормы качества теплоносителя предусматривают отсутствие свободной углекислоты [1, 4].

Химическая декарбонизация воды производится на химводоочистках ТЭС путем известкования (обычно с коагуляцией) в осветлителях, обеспечивая суммарное снижение форм углекислоты до концентраций 0,25÷0,50 ммоль/дм³ (0,5÷1,0 мг-экв/дм³ в расчете на карбонат-ионы) [231, 232]. Такие остаточные концентрации карбонатов, переходя в углекислоту, дают до 20 мг/дм³ свободной СО₂. При отсутствии известкования воды на предочистке концентрация свободной углекислоты может составлять 100 мг/дм³ и более.

Для физической декарбонизации воды, обрабатываемой на водоподготовительных установках (ВПУ), используют разного типа декарбонизаторы [231, 233]. Остаточную углекислоту и вновь поступившую из воздуха при хранении очищенной воды в баках удаляют обычно в термических деаэраторах – вакуумных, атмосферных, повышенного давления.

Во всех случаях при декарбонизации воды требуется контроль содержания свободной (и связанной) углекислоты, который ведется обычно эпизодически методами лабораторного химического анализа [230, 234]. Невысокая оперативность и жесткие требования к анализу не обеспечивают достаточной надежности, а иногда и достоверности результата, что может вызывать нарушение норм качества питательной воды и пара энергетических котлов.

В данной работе предлагается метод расчетного, косвенного определения концентрации свободной углекислоты в декарбонизованной воде и оценки эффективности декарбонизации, основанный на измерениях показателя pH (или электропроводности и pH), легко выполняемых автоматическими анализаторами в проточной пробе. Расчет основан на анализе равновесных состояний углекислоты и продуктов ее диссоциации в водной среде в условиях технологического процесса и при температурах не сильно отличающихся от 25 °C (в пределах нескольких градусов), что отвечает состоянию охлажденных проб, принятых в теплоэнергетике.

1. Декарбонизация воды в схеме химического обессоливания (на примере Костромской ГРЭС). Декарбонизатор с кольцами Рашига установлен в схеме ВПУ после I ступени и перед II ступенью Н-ОН-ионитных фильтров (рис. 7.25).



Рис. 7.25. Принципиальная схема блока фильтров химического обессоливания воды в три ступени (с системой автоматического химконтроля); χ – датчик кондуктометра; pH – датчик pH-метра

Значения показателей качества воды по стадиям обработки представлены в табл. 7.29. Из таблицы видно, что первым в цепочке фильтров срабатывается предвключенный Н-катионитный фильтр I ступени (HI^{np}) – после пропуска около 6000 м³ воды, что вызывает повышенную ионную нагрузку на основной фильтр H_I^{och} и последующее срабатывание катионита в этом фильтре. Этот момент наступает после пропуска 9000 м³ воды. Повышенный проскок Na⁺ в фильтрат H_I вызывает срабатывание и анионитного фильтра I ступени, о чем свидетельствует увеличение pH фильтрата A_I после пропуска 9000 м³ воды (при срабатывании A_I pH уменьшается).

Последнее обстоятельство говорит о том, что ограничивающим фактором объема обработанной воды блоком фильтров БФ-1 является срабатывание ступенчато-противоточного фильтра НІ. Качество обессоленной воды продолжает оставаться на высоком уровне вплоть до конца фильтроцикла и определяться отчасти эффективным удалением углекислоты в декарбонизаторе (рис. 7.25, элемент Д).

Представленный на рис. 7.25 объем автоматического химического контроля может обеспечивать оперативный контроль и управление работой блока фильтров. При этом не исключается периодический химический контроль, выполняемый дневной лабораторией и содержащий такие показатели, как жесткость на первой ступени и кремниевая кислота на выходе обессоленной воды после блока фильтров. Часть приборов, установленная за фильтром A_I, декарбонизатором и

фильтром H_{II}, способна контролировать основной процесс деминерализации и декарбонизации обрабатываемой воды.

Стадия	Контролируемые		(Объем обр	аботанной	і́ воды, м ³	ι ³				
обработ- ки	показатели	1050	2600	5620	6800	9100	9700	10200			
	Що, мг-экв/дм ³	-	-	-	0,5	0,7	0,7	0,8			
тт пр	Жо, мг-экв/дм ³	-	-	-	1,8	2,0	2,0	2,1			
ΠI	χ, мкСм/см	-	-	-	245	250	260	-			
	pH	-	-	-	6,47	6,68	6,52	-			
	К, мг-экв/дм ³	1,4	1,5	1,6	1,5	1,5	0,9	0,1			
тт осн	Жо, мг-экв/дм ³	-	-	-	~ 0	0,1	~ 0,1	0,5			
п	χ, мкСм/см	-	-	-	637	642	504,8	-			
	pН	-	-	-	3,14	3,14	3,28	-			
	С _{СІ-} , мг/дм ³	0,4	0, 4	0,4	0,4	0,4	0,6	7,5			
٨	Що, мг-экв/дм ³	-	-	-	0,1	0,5	0,9	1,2			
AI	χ, мкСм/см	27,0	21,0	16,0	11,9	28,2	73,4	100			
	pН	-	-	-	5,24	5,37	6,08	6,60			
	Що, мг-экв/дм ³	-	-	-		0,3	0,7	-			
Д	χ, мкСм/см	-	-	-	10,7	29,3	72,9	-			
	pН	-	-	-	6,08	6,84	7,28	7,35			
Ц	χ, мкСм/см	-	-	-	5,25	16,7	45,8	118,2			
ПII	pН	-	-	-	4,77	4,38	4,12	3,9			
	Що, мг-экв/дм ³	-	-	-	0,1	0,1	0,1	-			
A_{II}	χ, мкСм/см	-	-	-	0,16	0,17	0,68	-			
	pН	-	-	-	6,4	6,77	5,8	-			
	Що, мг-экв/дм ³	0,2	0,2	0,2	0,1	0,05	0,05	-			
H_{III}	χ, мкСм/см	-	-	-	0,26	0,32	0,67	-			
	pН	-	-	-	5,36	5,61	5,36	-			
	Що, мг-экв/дм ³	0,2	0,2	0,2	0,1	0,05	0,05	К*=0,2			
	C_{SiO2} , мкг/дм ³	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	3,0	2,0			
٨	C_{Na+} , мкг/дм ³	9,0	5,0	4,1	2,5	3,0	2,5	7,4			
AIII	pН	6,95	7,1	6,95	5,69	5,91	5,9	-			
	χ, мкСм/см	0,13	0,14	0,12	0,11	0,11	0,12	-			
	χн, мкСм/см	-	-	-	0,211	0,21	-	-			

Таблица 7.29. Изменение показателей качества воды по стадиям обработки на блоке фильтров БФ-1 в период с 01.02.2014 г. по 04.02.2014 г.

* Кислотность, мг-экв/дм³.

В данном случае может быть использован следующий частный случай модели ионных равновесий в обрабатываемой воде. С достаточной достоверностью состав ионных примесей может быть представлен в виде

- катионы (Kt): Na⁺, H⁺;

- анионы (An): Cl⁻, HCO₃⁻, OH⁻.
В воде после A_I, декарбонизатора и H_{II} химические равновесия характеризуются реакциями

$$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$$
$$H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3$$

и описываются уравнениями

$$C_{H^+} \cdot C_{OH^-} = K_W;$$
 (7.3)

$$C_{H^{+}} \cdot C_{HCO_{3}^{-}} = K_{I,H_{2}CO_{3}} \cdot C_{H_{2}CO_{3}};$$
 (7.4)

$$C_{H^+} + C_{Na^+} = C_{HCO_3^-} + C_{CI^-} + C_{OH^-};$$
 (7.5)

$$1000\chi = \lambda_{H^{+}} \cdot C_{H^{+}} + \lambda_{Na^{+}} \cdot C_{Na^{+}} + \lambda_{HCO_{3}^{-}} \cdot C_{HCO_{3}^{-}} + \lambda_{CI^{-}} \cdot C_{CI^{-}} + \lambda_{OH^{-}} \cdot C_{H^{-}}.$$
(7.6)

Система уравнений (7.3)÷(7.6) справедлива для каждой из названных ступеней обработки. Ограничение объема измеряемых величин заставляет начать решение с фильтрата H_{II}. Для этого потока концентрацию хлоридов, не изменяющуюся по тракту, A_I – Дек – H_{II} можно представить в виде уравнения (7.7) [22]:

$$C_{CI^{-}} = \frac{1000 \cdot \chi_{H_{II}}}{426, 2 \cdot a_1 \cdot (1+n) + 126, 5 \cdot (1-a_1) \cdot (1+n) - 31, 9 \cdot n},$$
(7.7)

где _{хніі} – удельная электропроводность фильтрата H_{II};

a1 – степень удаления катионов натрия из воды на H_{II}; может быть принята равной 0,9÷0,95;

n – соотношение гидрокарбонатов HCO_3^- и хлоридов Cl⁻ в фильтрате H_{II} , которое с учетом значений pH фильтрата H_{II} в пределах 4,0÷5,0 может быть принято равным 0,5÷1,0.

При значениях $a_1 = 0.9$ и n = 0.5 получим выражение (7.8):

$$C_{CI^{-}} = 1,73 \cdot \chi_{H_{II}} \cdot 10^{-6}, \qquad (7.8)$$

где χ_{нп} измерена в мкСм/см, концентрация хлоридов по уравнению (7.8) получена в моль/дм³. Такая концентрация хлоридов имеет место в фильтрате H_{II}, декарбонизованной воде и фильтрате A_I. Тогда система уравнений (7.3)÷(7.6) для фильтрата А_I имеет следующее решение:

$$C_{HCO_{3}^{-}}^{A_{I}} = 10,57 \cdot 10^{-6} \cdot \chi_{A_{I}} - 3,17 \cdot 10^{-pH_{A}} - 1,337 \cdot C_{CI^{-}} - 2,626 \cdot 10^{pH-14} , \text{ моль/дм}^{3};(7.9)$$

$$C_{Na^{+}}^{A_{I}} = C_{HCO_{3}^{-}}^{A_{I}} + C_{Cl^{-}} + 10^{pH-14} - 10^{-pH}$$
, моль/дм³; (7.10)

$$C_{H_2CO_3}^{A_I} = 2,2 \cdot 10^{6-pH_A} \cdot C_{HCO_3^-}^{A_I}$$
, моль/дм³, (7.11)

где $\chi_{A_{I}}$ – удельная электропроводность фильтрата A_I, мкСм/см; pH_A – значение pH фильтрата A_I, ед. pH; C_{Cl-} – концентрация хлоридов в фильтрате A_I, вычисленная по уравнению (7.8).

Решение системы уравнений (7.3)÷(7.6) для декарбонизованной воды в предположении измерения только значения рН_д имеет вид

$$C_{HCO_{3}^{-}}^{\mathcal{A}} = 10^{-pH_{\pi}} + C_{Na^{+}}^{A_{I}} - C_{CI^{-}} - 10^{pH_{\pi}-14},$$
моль/дм³; (7.12)

$$C^{\mathcal{A}}_{H_2CO_3} = 2,2 \cdot 10^{6-pH_{\mathcal{A}}} \cdot C^{\mathcal{A}}_{HCO_3^-}, \text{ моль/дм}^3.$$
 (7.13)

Проведенное решение позволяет рассчитать концентрацию свободной углекислоты ($C_{CO_2}^{\mathcal{A}}$) в декарбонизованной воде, мг/дм³,

$$C_{CO_2}^{\mathcal{A}} = C_{H_2CO_3}^{\mathcal{A}} \cdot 44000, \qquad (7.14)$$

и эффект декарбонизации $\Delta CO_2^{\mathcal{A}}$, мг/дм³,

$$\Delta CO_2^{\mathcal{I}} = (C_{HCO_3^-}^{A_1} + C_{H_2CO_3}^{A_1} - C_{HCO_3^-}^{\mathcal{I}} - C_{H_2CO_3^-}^{\mathcal{I}}) \cdot 44000 .$$
(7.15)

В ходе решения задачи определена концентрация хлоридов, характеризующая работу фильтра A_I,

$$[Cl]_{A_{I}} = C_{Cl^{-}} \cdot 35500, \text{ }_{M\Gamma/M^{3}}, \tag{7.16}$$

и концентрация катионов натрия [Na⁺]_{нI}, характеризующая работу первой ступени катионирования воды,

$$[Na^{+}]_{A_{I}} = C_{Na}^{A_{I}} \cdot 23000, \text{ MF}/\text{JM}^{3}.$$
(7.17)

Изложенный алгоритм был использован для расчета показателей качества воды после первой ступени химического обессоливания во второй половине фильтроцикла блока фильтров БФ-1 Костромской ГРЭС (по табл. 7.29). В расчете использованы измерения (по рис. 7.25), а именно:

- измерение электропроводности (χ_{AI}) и pH (pH_{AI}) фильтрата A_I;
- измерение pH (pH_д) декарбонизованной воды;
- измерение электропроводности (χ_{HII}) фильтрата H_{II}.

Результаты расчета представлены в табл. 7.30 и на рис.7.26.

Таблица 7.30. Расчетные значения показателей качества воды после фильтров I ступени химобессоливания (по данным табл. 8.3)

)			
Стадия об-	Покороточи	Объем обработанной воды, м ³			
работки	Показатель	6800	9100	9700	10200
H_{I}	[Na ⁺], мг/дм ³	2,27	6,22	17,2	22,7
A _I	[Cl ⁻], мг/дм ³	0,32	1,03	2,81	7,26
	Що, мг-экв/дм ³	0,096	0,246	0,669	0,783
	[CO ₂] _{своб} , мг/дм ³	53,2	101,5	53,9	19,0
Π	$[CO_2]_{cвоб}, MГ/дM^3$	7,3	3,4	3,4	3,2
декароо-	Що, мг-экв/дм ³	0,091	0,242	0,668	0,742
низатор Уд	Удалено ΣCO_2 , мг/дм ³	46,1	98,3	50,5	17,6



Рис. 7.26. Концентрация свободной углекислоты в декарбонизованной воде (1) и суммарный выход углекислоты (H₂CO₃ + HCO₃⁻) в воде после декарбонизатора (2) в зависимости от объема обработанной воды

Результаты показывают следующее.

Пропуск воды объемом до 6800 м³ можно считать отвечающим штатному режиму работы фильтров первой ступени обессоливания и декарбонизатора. Далее, возможно после 8000 м³, наблюдается увеличение проскока Na⁺ в фильтрат H_I с быстрым возрастанием концентрации проскоковых катионов (натрия и жесткости) в пересчете на натрий. С некоторой задержкой начинается проскок хлоридов в фильтрат A_I и выброс сорбированной углекислоты. Завершается фильтроцикл после пропуска 10000 м³ воды глубоким срабатыванием H-катионитных фильтров I ступени и массовым выбросом углекислоты (в форме HCO₃⁻), что негативно влияет на работу фильтров второй и третьей ступеней обессоливания (табл. 7.29).

Следует отметить, что декарбонизатор работал устойчиво в течение всего фильтроцикла, даже в период выброса ранее сорбированной углекислоты на фильтре A_I . Определение первопричины срабатывания всего блока фильтров в результате истощения катионита в фильтрах H_I основано на данных табл. 7.29, 7.30 и подтверждается предыдущими исследованиями химической школы профессора Ларина Б.М., представленными на рис. 7.27 [116]. Из рисунка видно, что при срабатывании H_I (проскок Na⁺) значение pH_{AI} увеличивается, а при срабатывании A_I – уменьшается. В нашем случае pH фильтрата A_I устойчиво повышался в течение всей второй половины фильтроцикла.

Таким образом, предложенная расчетная методика позволяет при минимальном объеме автоматического химконтроля путем измерения удельной электропроводности и pH контролировать работу как декарбонизатора, так и фильтров I ступени химического обессоливания. При небольшом количестве работающих «цепочек»: одна, две или три, что обычно имеет место, достаточно одного комплекта приборов с переключением потоков проб одноименных фильтров.



Рис. 7.27. Расчетные зависимости pH (Δ) и удельной электропроводности (Θ) фильтрата A_I от величины проскока Na_{HI}⁺ при истощении катионита в H_I (- - -) и от проскока Cl_{AI}⁻ при истощении анионита в A_I (—)

2. Оценка эффективности декарбонизации деаэраторами добавочной воды Химочищенная (умягчённая или обессоленная) вода перед подачей на подпитку паровых котлов или тепловых сетей проходит стадию дегазации в термических деаэраторах – атмосферных или вакуумных. Цель этой операции – снижение концентрации коррозионно-агрессивных газов: кислорода и углекислого газа [235, 236]. Как показывают исследования [236-238], при достаточно высокой эффективности удаления кислорода, степень снижения суммарных форм углекислоты (водный эквивалент углекислого газа) далеко не всегда отвечает требованиям, что может негативно влиять на водный режим теплоэнергетических систем. Повышение эффективности декарбонизации воды в таких деаэраторах может быть достигнуто конструкционными мероприятиями, в частности организацией барботажа пара в баках деаэраторов [238]. Однако это существенно увеличивает расход греющего пара.

Во всех случаях эксплуатации деаэраторов подпиточной воды целесообразно вести контроль как кислорода, так и углекислоты во всех её формах. Для этого

достаточно измерять общую щёлочность и pH в поступающей воде и pH в деаэрированной воде (рис.7.28).



Рис. 7.28. Принципиальная схема деаэратора струйно-барботажного типа ДСА

Тогда решать задачу можно с использованием теории ионных равновесий в водных растворах [162]. В химически обработанной воде (XOB) углекислотное равновесие характеризуется диссоциацией по первой ступени (при pH \leq 8),

$$H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$$
,

и концентрация углекислоты определяется уравнением

$$C_{H_2CO_3}^{XOB} = 2,2 \cdot \coprod_{O}^{XOB} \cdot 10^{3-pH_{XOB}}$$
, моль/дм³, (7.18)

а суммарная концентрация форм углекислоты в расчёте на CO₂ – уравнением (7.19),

$$\Sigma CO_2^{XOB} = (III_0^{XOB} + C_{H_2CO_3}^{XOB} \cdot 10^3) \cdot 44, \ _{M\Gamma/M^3},$$
(7.19)

где Щ₀^{XOB} – общая щёлочность химочищенной воды, мг-экв/дм³;

рН_{ХОВ} – измеренная величина рН воды перед деаэратором.

Химическое равновесие в деаэрированной воде можно характеризовать следующим образом:

а) вынос свободной углекислоты с выпаром

$$H_2CO_3^{XOB} \rightarrow CO_2\uparrow + H_2O;$$

б) «термолиз» гидрокарбонатов с выносом CO₂

$$2\text{HCO}_{3}^{-} \xrightarrow{\Delta\text{HCO}_{3}^{-}} \text{CO}_{3}^{2-} + \text{CO}_{2} \uparrow \text{H}_{2}\text{O};$$

в) гидролиз образовавшихся карбонат-ионов

$$CO_3^{2-} + H_2O \xleftarrow{x} HCO_3^{-} + OH^{-}.$$

Предполагая глубокое удаление свободной углекислоты H₂CO₃^{XOB} в деаэраторе, равновесие в деаэрированной воде можно описать следующей системой уравнений:

$$1,78 \cdot C^{\pi}_{CO_3^{2-}} \cdot f_{II} = C^{\pi}_{HCO_3^{-}} \cdot f_I \cdot 10^{pH_{\pi}-10};$$
(7.20)

$$C^{\pi}_{CO^{2}_{3}^{-}} = 0.5 \cdot \Delta HCO_{3}^{-} - x;$$
(7.21)

$$C^{\pi}_{\text{HCO}_{3}^{-}} = \coprod_{0}^{\text{XOB}} \cdot 10^{-3} - \Delta \text{HCO}_{3}^{-} + x;$$
(7.22)

$$x = 10^{pH_{\pi} - 14} + 10^{-pH_{XOB}} - 10^{-pH_{\pi}},$$
(7.23)

где $C_{CO_3^3}^{\pi}$, $C_{HCO_3^5}^{\pi}$ – концентрации карбонатов и гидрокарбонатов (моль/дм³) в деаэрированной воде (охлаждённая проба); ΔHCO_3^5 – концентрация гидрокарбонатов, подвергнутых «термолизу», моль/дм³; х – концентрация гидролизовавшихся карбонат-ионов, моль/дм³; рНд – измеренная величина рН охлаждённой пробы деаэрированной воды (t = 25 °C); f_I, f_{II} – коэффициенты активности в деаэрированной воде, которые могут быть приняты 0,95 и 0,85 соответственно.

Решая систему уравнений (7.20)÷(7.23) в отношении концентрации карбонатионов, получим:

$$C_{CO_{3}^{2^{-}}}^{\pi} = \frac{5,62 \cdot (\coprod_{0}^{XOB} \cdot 10^{-3} - 10^{pH_{\pi}-14} - 10^{-pH_{XOB}} + 10^{-pH_{\pi}})}{f_{II}/f_{I} \cdot 10^{11-pH_{\pi}} + 11,24}, \text{ моль/дм}^{3}. (7.24)$$

Далее находим:

$$C_{HCO_{3}^{-}}^{\pi} = III_{0}^{XOB} \cdot 10^{-3} - 2 \cdot C_{CO_{3}^{-}}^{\pi} - 10^{pH_{\pi} - 14} - 10^{-pH_{XOB}} + 10^{-pH_{\pi}}, \text{ моль/дм}^{3}; (7.25)$$

$$\Delta HCO_{3}^{-} = 2 \cdot (C_{CO_{3}^{-}}^{\pi} + 10^{pH_{\pi} - 14} + 10^{-pH_{XOB}} - 10^{-pH_{\pi}}), \text{ моль/дм}^{3}; (7.26)$$

$$C^{\mathcal{A}}_{H_2CO_3} = 2,2 \cdot 10^{6-pH_{\mathcal{A}}} \cdot C^{\mathcal{A}}_{HCO_3^-},$$
 моль/дм³. (7.27)

Переходя к технической терминологии, получим в деаэрированной воде следующие показатели:

а) концентрация свободной углекислоты в расчёте на СО2

$$\left[CO_{2}\right]_{\pi} = C^{\pi}_{H_{2}CO_{3}} \cdot 44000, \text{ MF/}\text{ZM}^{3};$$
(7.28)

б) общая щёлочность

в) эффект декарбонизации воды

$$\Delta \text{CO}_{2,\text{g}} = (\text{C}_{\text{H}_2\text{CO}_3}^{\text{XOB}} + 0.5 \cdot \Delta \text{HCO}_3^-) \cdot 44000, \text{ }_{\text{MF}/\text{gm}^3}.$$
(7.30)

Примечание. В приведённом анализе не учтено разбавление деаэрированной воды греющим паром, расход которого составляет 2–5 % от расхода воды.

В табл. 7.31 приведены результаты экспериментальных исследований [238] эффективности декарбонизации воды атмосферными деаэраторами различных конструктивных исполнений.

Таблица	7.31.	Результаты	экспериментальных	исследований	эффективности
декарбони	ізации в	воды в деаэрато	рах ДСА-300 и ДСА-30	Он [238]	

•	ХОВ на входе в деаэратор			Деаэрированная вода на выходе из бака		
Номер опыта	Що, мг-экв/дм ³	С _{СО2} , мг/дм ³	pН	Що, мг- экв/дм ³	С _{СО2} , мг/дм ³	pН
ДСА-300						
1	1,42	6,16	7,50	1,36	3,30	7,68
2	1,44	6,60	7,52	1,37	3,96	7,71
3	1,65	5,72	7,63	1,62	2,64	7,95
4	1,44	8,36	7,38	1,36	3,96	7,60
ДСА-300н						
1	1,72	4,42	7,68	1,65	0	8,84
2	1,74	4,62	7,69	1,62	0	8,58
3	1,76	4,40	7,73	1,64	0,88	8,40
4	1,36	6,60	7,60	1,27	0	8,71
ДСА-300 с одним струйным отсеком						
1	1,40	6,55	7,50	1,30	0	9,59
2	1,38	6,68	7,53	1,30	0	9,46
3	1,72	6,66	7,49	1,62	0	9,32
4	1,50	6,65	7,56	1,42	0	9,26

Haven any	Деаэрированная вода на выходе из бака							
номер опыта	Що, _д , мг-экв/дм ³	CO _{2,д} , мг/дм ³	$\Delta CO_{2,д}, M\Gamma/дM^3$					
ДСА-300								
1	1,419	2,85	4,55					
2	1,439	2,70	4,44					
3	1,648	1,77	4,19					
4	1,437	3,48	6,00					
ДСА-300н								
1	1,712	0,22	6,80					
2	1,736	0,42	5,35					
3	1,758	0,66	4,47					
4	1,352	0,24	5,34					
ДСА-300 с одним струйным отсеком								
1	1,360	0,02	15,83					
2	1,352	0,03	13,12					
3	1,699	0,06	14,08					
4	1,482	0,06	10,97					

Таблица 7.32. Результаты расчета технологических показателей эффективности декарбонизации воды (по данным табл. 7.31)

Результаты расчета по представленному алгоритму приведены в табл. 7.32, откуда видно, что остаточная концентрация свободной углекислоты ($CO_{2,д}$) в деаэрированной воде тем меньше, чем больше значение pH деаэрированной воды. Таким же образом изменяется и суммарный эффект декарбонизации ($\Delta CO_{2,n}$).

На рис. 7.29 приведена зависимость эффекта декарбонизации (ΔCO_{2,д}) от величины изменения pH деаэрированной воды по отношению к поступающей на вход деаэратора воде (ΔpH = pH_д – pH_{хов}).



Рис. 7.29. Расчетная зависимость эффекта декарбонизации от изменения pH деаэрируемой воды в атмосферных деаэраторах типа ДСА-300 (по данным табл. 7.32)

Можно видеть, что в третьем случае (ДСА-300 с одним струйным отсеком) деаэрация химочищенной воды увеличивает pH почти на 2 единицы и тем самым переводит в воду в зону наименьшей коррозионной агрессивности (pH = 9,2÷9,6) по отношению к котельной стали экранных труб.

Сравнение расчетных данных (табл. 7.32) и данных экспериментальных исследований (табл. 7.31) по деаэрированной воде показывает завышение результатов химического анализа на концентрацию CO₂ (опытные данные табл. 7.31). Возможно, это относится к растворению углекислоты из воздуха при отборе, транспортировке и анализе проб деаэрированной воды в химической лаборатории.

Таким образом, представленная расчетная методика позволяет вести оперативный химический контроль декарбонизации воды в атмосферных деаэраторах подпитки котлов по автоматическим измерениям значений pH на входе и выходе воды из деаэратора.

7.4.3. Утилизация регенерационных вод установки химического обессоливания добавочной воды на ТЭС

Стоки химического цеха ТЭС в значительной степени формируются водами взрыхляющих промывок, отработанными регенерационными растворами и отмывочными водами ионитных фильтров. Для установок химического обессоливания часть стоков содержит избыток кислоты, обычно серной кислоты, часть стоков – избыток щелочи, а нейтрализованный сток значительное количество солевых компонентов, нередко превышающих предельно-допустимые концентрации (ПДК), например, по сульфатам и хлоридам [239]. Обычно, перед сбросом в природные водоемы, стоки химцеха смешиваются с общестанционным стоком, что позволяет снизить концентрации солей, однако общий солевой сброс может превышать ПДК [57] и вызывать штрафные санкции со стороны контролирующих природоохранных органов.

Экологические проблемы химводоочисток ТЭС являются одним из основных аргументов в пользу применения мембранных технологий водоподготовки в замен ионитных фильтров [43, 57, 218, 211]. Однако и в этом случае финишная очистка воды производится, как правило, на H-OH-ионитных фильтрах, регенерируемых серной кислотой и едким натром. К этому добавляются стоки водных и химических очисток и концентрат мембранных фильтрующих элементов. Общий объем стоков установки обратного осмоса (УОО) обычно превышает объем стоков установки химического обессоливания равной производительности.

Вопросам утилизации стоков химводоочисток ТЭС и разработки малоотходных технологий посвящено много публикаций [43, 240, 241]. Тем не менее большинство электростанций ограничивается нейтрализацией и разбавлением стоков химводоочистки. Одной из причин является высокая стоимость и недостаточная технологическая надежность предлагаемых проектных решений.

В данной работе предлагается простой метод сокращения объема минерализованных сточных вод обессоливающей установки на основе использования измерений электропроводности, с последующей раздельной утилизацией условно чистого и минерализованного стоков.

В качестве примера рассмотрена установка химического обессоливания Костромской ГРЭС (КГРЭС). Качество исходной и сточной воды представлено в табл. 7.33.

Исходная вода относится к типу маломинерализованных вод гидрокарбонатного класса. Содержание взвешенных веществ – невысокое, содержание железоорганических соединений – среднее.

Сточная вода содержит высокие концентрации хлоридов и сульфатов, нормируемых по сбросам 300 мг/дм³ и 100 мг/дм³ соответственно [57, 239].

Подготовка обессоленной воды на КГРЭС производится по схеме трехступенчатого химического обессоливания с блочным включением фильтров (рис.7.30).

Принятая технологическая схема водоподготовки отвечает требованиям норм проектирования для прямоточных котлов СКД и обеспечивает требуемое качество обессоленной воды [4]. Блочное включение фильтров позволяет максимально сократить расход кислоты и щелочи на регенерацию и воды на собственные нужды.



Рис. 7.30. Принципиальная технологическая схема водоподготовительной установки (ВПУ) Костромской ГРЭС: МФ – механический фильтр; H_I^{np} , H_I^{och} – Н-катионитные фильтры первой ступени (предвключенный и основной); H_{II} , H_{III} – Н-катионитные фильтры второй и третьей ступени; A_I , A_{II} , A_{III} – OH-анионитные фильтры первой, второй и третьей ступеней; Д – декарбонизатор

Таблица 7.33. Среднегодовые показатели качества исходной и сточной воды КГРЭС (2012 год)

№ п/п	Наименование показателя	Размерность	Исходная вода	Сток
1	Жесткость общая	мг-экв/дм ³	1,97	10,5
2	Жесткость кальциевая	мг-экв/дм ³	1,2	7,6
3	Жесткость магниевая	мг-экв/дм ³	0,73	2,9
4	Щелочность фф/общая	мг-экв/дм ³	1,78	0,6
5	pH	-	7,7	7,1÷8,2
6	Содержание ионов натрия	мг/дм ³	14,7	811
7	Содержание хлоридов	мг/дм ³	4,87	529
8	Содержание сульфатов	мг/дм ³	17,7	1452
9	Содержание кремниевой кислоты	мг/дм ³	5,1	-
10	Содержание нитратов	мг/дм ³	2,9	-
11	Содержание нитритов	мг/дм ³	0,027	-
12	Содержание аммиака	мг/дм ³	0,54	13,1
13	Окисляемость перманганатная	мгО/дм ³	8,29	16,0
14	Содержание взвешенных веществ	мг/дм ³	4,87	21,6
15	Содержание соединений железа	мг/дм ³	0,533	1,04
16	Солесодержание	мг/дм ³	150	3432

При непосредственном участии автора проведено технологическое испытание оборудования обессоливающей установки КГРЭС, в ходе которого получены выходные кривые регенерации катионитных ($H_{III} - H_{I} - H_{I}^{och} - H_{I}^{np}$) и анионитных ($A_{III} - A_{II} - A_{I}$) фильтров первого блока фильтров (БФ-1). Регенерация проводилась в штатном режиме оперативным персоналом химцеха. На рис. 7.31 и 7.32 представлены изменения концентраций регенерационных агентов (NaOH и H_2SO_4) и вымываемых солей, а также изменения удельной электропроводности стоков на выходе H_1^{np} для кислотной регенерации и на выходе $A_1 - для$ щелочной. Для уменьшения расхода воды на собственные нужды установки на КГРЭС предусмотрен отвод от фильтров вод взрыхляющей промывки в бак промстоков с последующей очисткой и возвратом в технологический цикл (на рис. 7.31 этот период соответствует времени 11:00–11:30). Регенерационные и отмывочные воды транспортируются на узел нейтрализации, содержащий три бака по 600 м³, где производится их нейтрализация и сброс в общестанционный сток.



Рис. 7.31. Выходные кривые щелочной регенерации БФ-1 КГРЭС (выход A_I): 1 – Q, $M^3/4$; 2 – χ_{AIBbix} ·10, мСм/см; 3 – $C_{COЛИ}$, мГ-экв/л; 4 – C_{NaOH} , мГ-экв/л

Как видно из рис. 7.31, в период пропуска регенерационного раствора щелочи (11:30 – 12:30) удельная электропроводность (и солесодержание) стока анионитного фильтра A_1 находится на минимальном уровне, не превышающем 400 мкСм/см. При этом на бак-нейтрализатор отправляется около 30 м³ воды, вытесненной из фильтров A_3 , A_2 , A_1 и соединительных трубопроводов. Далее, вплоть до окончания отмывки по линии пропуска регенерационного раствора (13:55), наблюдается интенсивный рост удельной электропроводности стока, обусловленный выносом солей NaCl, Na₂SO₄, Na₂CO₃, Na₂SiO₃ и остатков щелочи NaOH. При этом на бак-нейтрализатор отправляется около 40 м³ раствора. Далее следует домывка обессоленной водой вплоть до 16:20 расходом 40 м³/ч. Из рис. 7.31 видно, что уже к 14:30 – 14:40 удельная электропроводность стока снижается ниже 400 мкСм/см, солесодержание – ниже 1,5 мг-экв/л и лишь остатки NaOH продолжают вымываться из анионитов. В бак-нейтрализатор сбрасывается около 30 м³ раствора. Начиная с этого времени и далее в сток идет «чистая» вода с остатками щелочи концентрацией 20 мг-экв/л и менее. Объем стока в этот период составляет 60÷70 м³.

Таким образом, появляется возможность разделения щелочного стока на условно чистый с концентрацией солей до $2\div3$ мг-экв/л и остатками щелочи (C_{NaOH} менее 20 мг-экв/л) общим объемом $90\div100$ м³ и минерализованный, с концентрацией солей $250\div300$ мг-экв/л, концентрацией щелочи $40\div50$ мг-экв/л общим объемом около 70 м³. Критерием разделения потоков можно принять значение удельной электропроводности в $400\div500$ мкСм/см.



Анализ кислотной регенерации (рис. 7.32) показывает следующее.

Рис. 7.32. Выходные кривые кислотной регенерации БФ-1 КГРЭС (выход H_{Inp}): 1 – Q, м³; 2 – χ ·5, мСм/см; 3 – C_{Na2SO4}, мг-экв/л; 4 – C_{H2SO4}, мг-экв/л

Выходные кривые солевой составляющей кислого стока (CaSO₄, MgSO₄, Na₂SO₄) опережают выход избытка кислоты (H₂SO₄) и сдвинуты по времени относительно выхода солей щелочного стока (см. рис. 7.31). Пропуск регенерационного раствора кислоты (без учета взрыхления) относится ко времени 13:25–14:20 (рис. 7.32). Практически до конца пропуска раствора кислоты (отключение насоса-дозатора НД-2 в 14:20) сохраняются невысокие значения удельной электропроводности и минерализации стока H_1^{np} . Объем воды, вышедшей из H_1^{np} (без учета взрыхляющей промывки), составил около 80 м³. Далее, как и в случае щелочной регенерации, наблюдается вынос основной массы солей и избытка кислоты в период отмывки осветленной водой по линии регенерации плоть до 15:30, когда удельная электропроводность водного раствора уменьшается до 500 мкСм/см. При этом объем стока составляет 80 м³. Концентрация серной кислоты на максимуме выхода (15:00) вдвое превышает концентрацию щелочи на максимуме выхода щелочной регенерации (рис. 7.31, время 13:50), что определяет необходимость добавления щелочи в бак-нейтрализатор для нейтрализации смешанного стока. Далее, отмывка по линии регенерации и домывка по рабочей линии проходит в условиях сброса условно чистой воды общим объемом около 60 м³.

Таким образом, кислотный сток, как и щелочной, может быть разделен на два потока: условно чистый сток с удельной электропроводностью менее 500 мкСм/см объемом около 140 м³ и минерализованный сток с концентрацией солей Na₂SO₄, CaSO₄, MgSO₄ до 150 мг-экв/л и такой же концентрацией серной кислоты объемом 80 м³.

При наличии нескольких баков-нейтрализаторов, как на КГРЭС, появляется возможность собирать условно чистые стоки кислотной и щелочной регенерации в один бак-нейтрализатор (общий объем стока составит 220÷250 м³), а минерализованные стоки кислотной и щелочной регенераций объемом около 150 м³ и минерализацией около 20 г/л – в другой бак-нейтрализатор (рис. 7.33).



Рис. 7.33. Принципиальная схема разделения и утилизации регенерационных вод обессоливающей установки: БН-1, БН-2 – баки-нейтрализаторы химцеха; Од – датчик измерения удельной электропроводности; АВ – выпарной аппарат; К – конденсатор; ПК – паровой компрессор; Ц – центрифуга; БМ – бак с мешалкой; БУ – бак упаренного раствора; ВН – вакуумный насос

Нейтрализованный условно чистый сток объемом до 250 м³ с электропроводностью до 200÷250 мкСм/см может быть направлен в бак промстоков для повторного использования. В другом баке-нейтрализаторе с минерализованным кислотно-щелочным стоком предполагается интенсивное образование осадка гипса CaSO₄, который может быть удален отстаиванием в баке-нейтрализаторе или другом специальном баке. После этого раствор может подаваться на выпарной аппарат, обеспечивающий выход увлажненных кристаллических солей, пригодных для транспортирования. Подобные проекты реализуются в теплотехнологиях, в том числе на ТЭС, например, на Стерлитамакской ТЭЦ в Башкирии по технологии НПП «Машпром» (г. Екатеринбург; рис. 7.33). Таким образом, под контролем электропроводности стоков регенерации ионитных фильтров обессоливающей установки с блочным включением (КГРЭС) возможна раздельная утилизация маломинерализованных и высокоминерализованных регенерационных вод. Маломинерализованные стоки могут быть возвращены в технологический цикл, высокоминерализованные – упарены до увлажненных солевых остатков, пригодных к вывозу с ТЭС.

7.5. Выводы по главе 7

1. Эффективность очистки природной воды от коллоидных примесей для вод с повышенным содержанием органических веществ зависит как от вида загрязнений, так и способа обработки воды. В ряде случаев (Конаковская ГРЭС, Киришская ГРЭС, воды 2 и 3 типов) высокая эффективность предочистки достигается рациональной организацией и наладкой режима коагуляции органических примесей в осветлителе. Иногда целесообразно переходить на другие коагулянты с подбором эффективных флокулянтов (Ивановские ПГУ, ТЭЦ-ЭВС-2 ОАО «Северсталь», воды 1 и 2 типов). В отдельных случаях очистку воды от органических примесей можно перенести на анионитные фильтры (Смоленская АЭС, вода 1 типа).

Опытные исследования процессов коагуляции природной воды болотного типа на ХВО ИвПГУ показали наибольшую эффективность применения сернокислого алюминия в сочетании с применением малых добавок анионактивного среднемолекулярного флокулянта AN 923 VHM.

Для природных вод 1 типа и сложных вод положительный эффект дает применение фильтров-органопоглотителей (скавангеров), установленных после механических (или Na-катионитных, как на ИвПГУ) фильтров. При этом следует ограничить нагрузку на анионит-органопоглотитель по органическим веществам величиной 5-7 кгO/м³ загрузки по перманганатной окисляемости и предусмотреть регулярную промывку (регенерацию) фильтра солещелочным раствором.

2. В современных условиях приобретения и использования ионитов на XBO ТЭС и АЭС необходимо организовать надежный входной контроль качества ионитов по основным технологическим показателям. Для этой цели могут использоваться специализированные лаборатории, примером которых может служить лаборатория анализа качества ионитных смол Смоленской АЭС. Возможна организация контроля качества ионитов по основным показателям (ПСОЕ, ОС, ДЦГ) в лаборатории ТЭС. Перечень основных показателей качества ионитов и перечень применяемых ионитов на ТЭС и АЭС определен нормативно в стандарте предприятия (организации). Там же определен уровень требований к рабочим ионитам по каждому показателю. При отклонении хотя бы одного из показателей от нормы ионит снимается с эксплуатации.

Практическое использование разработанных методик входного и эксплуатационного контролей качества ионитов помогает правильно оценить возможности ионитов для работы в фильтрах различных установок и провести своевременную замену отработавших смол без ухудшения качества обрабатываемой воды.

Весьма интересен опыт эксплуатации водоподготовительной установки Смоленской АЭС, где за счет перехода на анионит PUROLITE A-847 в анионитных фильтрах первой ступени удалось отказаться от предочистки природной воды в осветлителях и сократить расходы реагентов на регенерацию и воды на собственные нужды.

3. Проведенное исследование позволяет рассматривать три подхода и соответственно три основные схемы деминерализации осветленной природной воды: на основе химического обессоливания, термического обессоливания и применения мембранных технологий. Однако основной схемой, применяемой для обработки воды на ТЭС центра и севера России, остается схема химического обессоливания с традиционными и новыми – противоточными аппаратами, обеспечивающими высокое качество обработанной воды при большой единичной производительности фильтров.

Так, на действующих установках химического обессоливания воды возможно повышение их эффективности за счет проведения ступенчатой регенерации Нкатионитных фильтров первой ступени, организации выдержки сильноосновного анионита в щелочном растворе в процессе регенерации и проведения кислотнощелочных промывок слабоосновного анионита от железоорганических соединений.

Большие возможности по сокращению расхода реагентов и стоков открывают схемы термического или термохимического обессоливания воды, примером которых может служить установка Саранской ТЭЦ-2. Подобные установки дают высокое качество дистиллята при работе как на природных, так и сточных водах ТЭС.

Значительное место среди вновь создаваемых установок водоподготовки занимают установки с противоточным ионированием, ярким примером которых является установка глубокого умягчения воды производительностью 1700 м³/ч теплосилового цеха ОАО «Северсталь» (г. Череповец). Такая высокопроизводительная установка успешно работает в течение почти 10 лет как при ручном, так и при автоматическом управлении.

4. Ультрафильтрационная технология водоочистки может эффективно использоваться в качестве предочистки перед обратноосмотическим обессоливанием либо перед некоторыми системами противоточного ионообменного обессоливания, не предусматривающими систематического взрыхления фильтрующих материалов. Перспективным представляется использование ультрафильтрации для очистки маломутных природных вод, когда осветлители малоэффективны.

Однако, возможности ультрафильтрации в задержании низкомолекулярной органических примесей, т.е. природных соединений, ответственных за цветность воды, а также большей части техногенных органических веществ ограничены.

При высоком качестве фильтрующих мембран и снижении их стоимости установки обратного осмоса становятся конкурентоспособными с установками химического обессоливания, особенно при малых расходах обрабатываемой воды (до 50 м³/ч).

5. Таким образом, использование измерений электропроводности и pH охлажденных проб водного теплоносителя на ТЭС позволяет решить ряд важных задач оперативного химического контроля водного режима как основного контура, так и вспомогательных систем энергоблока ТЭС. Представленные методы ба-

зируются на штатных измерительных системах химконтроля и не требуют сколько-нибудь существенных изменений и дополнений в системы АХК. Основу предложенных расчетных алгоритмов составляет сочетание частных решений ММ ионных равновесий и измерений удельной электропроводности прямой и H-катионированной проб водного теплоносителя. Предложенные методы проверены в условиях промышленной эксплуатации на ТЭС и частично реализованы в новых разработках. Получен патент на полезную модель по схеме автоматической дозировки NaOH в системе охлаждения статора электрогенератора [242], опубликованы в журнале «Теплоэнергетика» результаты косвенного определения концентрации углекислоты в деаэрированной и декарбониованной воде [243], предложена схема утилизации сточных регенерационных вод установки химического обессоливания Костромской ГРЭС, которая может использоваться и для других установок ТЭС с блочным включением фильтров.

6. Результаты исследований, а также лабораторные стенды и методики используются в учебном процессе при подготовке специалистов химиковтеплоэнергетиков по специальности «Технология воды и топлива», т.ч. в форме монографии и учебных пособий, написанных с участием автора [76, 215].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках данной работы, состоящей в совершенствовании обработки и химконтроля водного теплоносителя на ТЭС в условиях эксплуатации традиционных, новых и перспективных энергоблоков при восполнении потерь водой с повышенным содержанием органических примесей, можно заключить следующее:

1. Разработан метод химического контроля на основе измерений электропроводности и pH и решения обобщенной математической модели ионных равновесий в водных растворах в частных условиях работы отдельных видов основного и вспомогательного оборудования ТЭС. Разработаны методики и алгоритмы контроля и управления водно-химическим режимом, реализованные или имеющие возможность широкой реализации в новом поколении приборов автоматического химконтроля, оперативных системах контроля и управления ВХР, технических решениях, повышающих эксплуатационные и экологические показатели теплоэнергетического оборудования.

2. Воспроизводимость и достоверность частных решений ММ ионных равновесий на основе измерений электропроводности и pH охлажденных проб обеспечена использованием классической теории электропроводности, развитой химической школой ИГЭУ применительно к технологическим водам ТЭС, проверена на модельных растворах на лабораторных стендах и рабочей среде промышленных энергоблоков. Показано, что измеренные и расчетные значения удельной электропроводности водных растворов: от бесконечно разбавленных до концентрации котловой воды различаются в пределах 3÷4%, что обеспечивает косвенное определение отдельных компонентов питательной воды (аммиак и др.) и котловой воды (фосфаты и др.) в пределах ошибки 5÷10%.

3. На базе штатного объема АХК, прежде всего, измерений электропроводности и pH в питательной, котловой воде и паре барабанного котла СВД (P₆=13,8 МПа), разработан новый метод определения нормируемых и диагностических показателей отличающийся тем, что впервые в качестве

базового параметра состояния водного режима использовано измерение электропроводности Н-катионированной пробы котловой воды (χ_{H} , с.о) что обеспечило, вместе с прямыми измерениями χ , χ_{H} , pH косвенные измерения аммиака, хлоридов, натрия (условного) в питательной воде и фосфатов, солесодержание – в котловой воде. Метод внедрен на котле TП-87 (ст.№3) Ивановской ТЭЦ-3, защищен патентом на изобретение РФ и получил высокую оценку на всемирном инновационном салоне в Брюсселе (Бельгия, 2011г.) и был представлен на конференции Международной ассоциации по свойствам воды и водяного пара (IAPWS) в Лондоне (Англия, 2013г.)

4. Разработана и проверена на энергоблоках ПГУ Северо-Западной ТЭЦ (г. Санкт-Петербург), ГТЭС «Терёшково» (г. Москва), Минской ТЭЦ-5 (г. Минск) методика косвенных определений концентраций нормируемых показателей аммиачно-гидразинного обеспечивающая водного режима, непрерывный контроль качества питательной, котловой воды и пара. Проведено обследование состояния BXP энергоблока ГТЭС «Терёшково», где выявлены отклонения как в измерительной системе, так и водно-химическом режиме. Установлено несоответствие рекомендаций СТО ВТИ-2009 по нормированию значений рН и аммиака питательной воды котла-утилизатора.

5. Проведено исследование ВХР энергоблоков СКД ряда ТЭС С прямоточными котлами. Показано, что в режимах работы с переменной нагрузкой конденсата поддержание качества питательной высокого И воды, соответствующего требованиям СТО ВТИ-2009, возможно при обеспечении эффективной работы БОУ и надёжного автоматического химконтроля. В зависимости от плотности конденсаторов паровых турбин и режима работы энергоблока объём очищенного конденсата на БОУ обычно составляет от 1 до 5 млн. м³ при значениях удельной электропроводности 0,1 мкСм/см и ниже. Остаточная концентрация органических примесей в конденсате после БОУ меньше в случае использования ФСД и может составлять 4÷5 мкгС/дм³ по общему органическому углероду по сравнению с использованием раздельного Н-ОН-ионирования с остаточным ООУ более 10÷15 мкгС/дм³.

6. Показана целесообразность увеличенного объёма АХК и, прежде всего, электропроводности прямой и Н-катионированной по измерениям проб. предложенного СТО ВТИ-2009 для водного теплоносителя энергоблоков ПГУ, блоков СКД и применимого для перспективных блоков ССКП. Показано, что термолиз сложных органических соединений, в частности, комплексоната железа, протекает в несколько стадий и даёт кислые продукты, в том числе уксусную и угольную кислоты, что даёт основание измерениями электропроводности и рН для разработки оперативного метода АХК по оценке содержания органических веществ в питательной воде блоков СКД и ССКП. Разработан с участием автора и использован фирмой-производителем метод калибровки рН-метров в условиях сверхчистой среды энергоблоков ТЭС. Проведённое исследование показывает, что признаком повышенного содержания в питательной воде органических потенциально-кислых веществ можно считать увеличение электропроводности острого пара по сравнению с питательной водой более, чем на 0,2÷0,3 мкСм/см и уменьшение величины рН на 0,1 единицу рН. Предложена простая формула пересчёта измеренных значений электропроводности на концентрацию условной уксусной кислоты. Предложенные способы защищены патентами на изобретение PΦ.

7. Разработанные методики и алгоритмы на основе представленного метода положены в основу новых приборных систем АХК, обеспечивающих прямые и основных нормируемых показателей косвенные измерения ряда BXP действующего и перспективного оборудования, включая энергоблоки ПГУ и ССКП. с ΗΠΠ «Техноприбор» (г. Москва) Совместно разработаны промышленные образцы приборов АХК нового поколения (АПК-051, АПК-Лидер), конкурентно-способные по отношению к импортным автоматическим анализаторам «FAM Deltocon pH» и «AMI Deltocon Power». Приборные системы обеспечены патентами на изобретение РФ.

8. Проведённое исследование позволяет считать основной схемой для обработки России обессоливание вод центра И севера химическое С традиционными фильтрами. Повышение И новыми противоточными

эффективности действующих установок химического обессоливания может быть применением ступенчатой достигнуто комплексным регенерации Н-катионитных фильтров первой ступени (H_I) с повышением концентрации серной кислоты, в сочетании с регенерацией сильноосновного анионита с выдержкой в растворе щёлочи (A_{II}); а также периодическими кислотно-солещелочными промывками слабоосновного анионита (A_I). Данные положения подтверждены лабораторными и промышленными испытаниями на XBO Костромской ГРЭС, Конаковской ГРЭС, ТЭЦ-23 и ТЭЦ-26 «Мосэнерго», ТЭЦ-ЭВС-2 ОАО «Северсталь» (г. Череповец), Смоленской АЭС и др. С участием автора проведены комплексные испытания И даны рекомендации по совершенствованию технологии подготовки Ивановских ПГУ. воды на энергетических предприятиях ОАО «Северсталь», Конаковской ГРЭС и др.

9. Использование измерений электропроводности И pН позволяет предложить пути совершенствования ВХР вспомогательных систем ТЭС. Так, измерение электропроводности оборотной воды системы охлаждения статора электрогенератора может быть использовано для автоматизации контроля и эксплуатационных управления водным режимом В рамках требований (Конаковская ГРЭС, Печерская ГРЭС, прил. 17). Использование измерений электропроводности и рН по стадиям химического обессоливания позволяет обеспечить количественный контроль эффективности удаления солевых компонентов, углекислоты и сократить стоки (Костромская ГРЭС). Измерение рН воды на входе и выходе деаэраторной установки позволяет количественно оценить эффективность декарбонизации воды в атмосферном деаэраторе. По отдельным разработкам получены патенты РФ.

10. Проведенное исследование позволило предложить рекомендации к разработке новых отраслевых норм качества водного теплоносителя ТЭС (прил. 20). Предложения доложены на Научно-практической конференции «Теоретические и практические вопросы применения приборов контроля ВХР в энергетике» (г. Н.Новгород, сентябрь 2015г.) и опубликованы в журнале «Энергосбережение и водоподготовка» (2015. №4. С.56-63).

348

11. Как расчётные методики, экспериментальные стенды, так и результаты промышленных испытаний на оборудовании действующих ТЭС реализуются в учебном процессе при подготовке специалистов химиков – теплоэнергетиков, в том числе в форме монографий и учебных пособий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Правила технической эксплуатации электрических станций и сетей Российской Федерации / Минэнерго России. – М.: СПО ОРГРЭС, 2003.

2. Воронов В.Н. Водно-химические режимы ТЭС и АЭС / В.Н. Воронов, Т.И. Петрова. – М.: Изд-во МЭИ. – С. 50–62.

3. Богачев А.Ф. Особенности эксплуатации и повреждаемость котловутилизаторов бинарных паровых установок / А.Ф. Богачев, Ю.А. Радин, О.Б. Герасименко. – М.: Энергоатомиздат, 2008. – 232 с.

4. СТО 70238424.27.100.013-2009. Водоподготовительные установки и воднохимический режим ТЭС. Условие создания. Нормы и требования. Стандарт организации. – М.: НП «ИнВЭЛ», 2009. – 93 с.

5. Юрчевский Е.Б., Петров А.Г., Андрианов А.П. Перспективы использования мембранных технологий водоподготовки для предотвращения загрязнений пароводяных трактов ТЭС органическими примесями природных вод // Теплоэнергетика. – 2006. №8. С.2-9.

6. Пантелеев А.А., Рябчиков Б.Е., Жадан А.В., Хоружий О.В. Проектные решения водоподготовительных установок на основе мембранных технологий // Теплоэнергетика. – 2012. №7. С.30-36.

7. Ходырев Б.Н. и др. Проблема удаления природных и техногенных органических веществ из воды на установках обратного осмоса // Теплоэнергетика. 2001. №6. С.71-76.

8. Суслов С.Ю., Кирилина А.В., Сергеев И.А., Соколова Е.А., Суслов И.С., Бороздина Л.А. Опыт ведения водно-химического режима с применением хеламина на энергоблоках ПГУ-39 Сочинской ТЭС // Теплоэнергетика. 2012. №7. С.15-21.

9. A. Bursik, B. Dooley. Organics A Retrospective look at fossil plant cycle Chemistry and the Possible requirements for the future // Power Plant Chemistry. 2005. 7 (10). 10. Богачев А.Ф. К вопросу влияния органических аминосодержащих соединений на коррозионные процессы в пароводяном тракте ТЭС // Новое в российской электроэнергетике. Эл. Ж. 2011. №12. С.19-26.

11. Тумановский А.Г., Шварц А.Д., Туголуков Е.А. и др. Пылеугольный котел для энергоблока нового поколения на суперкритические параметры пара // Теплоэнергетика. 2009. №6. С.2-9.

12. Супрунов В.М., Рябов Г.А., Мельников Д.А. Исследование возможности и целесообразности работы котла.

13. Дуб А.В., Скоробогатых В.Н., Щенков И.А. Новые жаропрочные хромистые стали для перспективных объектов тепловой энергетики // Теплоэнергетика. 2008. №7. С.53-58.

14. Ларин Б.М., Морыганова Ю.Л. Органические соединения в теплоэнергетике. Уч.пособие. Иваново. 2001. 144с.

15. Ларин Б.М., Бушуев Е.Н., Козюлина Е.В., Тихомирова Ю.Ю. Реализация мониторинга водно-зхимического режима барабанных котлов // Теплоэнергетика. 2005. №10. С.11-12

16. Исследование причин загрязнения органическими примесями и разработка очистки воды, поступающе й на ХВО Бийской ТЭЦ-1 / Ларин Б.М., Виноградов В.Н. и др. Отчет НИР № ГР 77073750. Иваново. 1978. 79 с.

17. Манькина Н.Н. Физико-химические процессы в пароводяном цикле электростанций. М.: Энергоатомиздат. 2008. 432 с.

18. Воронов В.Н., Петрова Т.И. Совершенствование водно-химических режимов и химконтроля на тепловых электростанциях // Теплоэнергетика. 2010. №7. С.2-6.

19. Essential of revised guideline: water conditioning and boiler in Japan / H. Takaku, V. Abe, M. Miyajima et al // IAPWS meeting, 2007. P.7.1-7.5.

20. Ходырев Б.М., Кричевцов А.Л., Соколюк А.А. Исследование процессов окисления органических веществ в теплоносителе ТЭС и АЭС // Теплоэнергетика. 2010. №7. С.11-16.

21. Net L.J., Dalgetty D. Problem Experienced Due to Organics and Othe Factors Duriny the Commissioning of Kendal Power Station // ESKOM Power Plant Symposium, ESKOM. South Africa. June 8-9. 1994.

22. Малахов И.А., Амосова Э.Г. Исследование состава и количества органических соединений в технологических потоках пара и воды блоков СКД и изучение их влияния на коррозионные повреждения труб сетевых подогревателей / Отчет ТОО «Экос» ГНЦ РФ НИИ ВОДГЕО.- М. – 1996. 148 с.

23. Петрова Т.И., Ларин Б.М. Международная конференция «Взаимодействие органических примесей и органических реагентов, используемых для коррекции водного режима с водой, паром и конструкционными материалами» // Теплоэнергетика. 2007. №1. С.77-78.

24. Шелыгин Б.Л., Мошкарин А.В. Котлы-утилизаторы парогазовых установок электростанций. Уч. пособие. Иваново. – ИГЭУ. – 2012. 284 с.

25. Петрова Т.И. Водно-химические режимы тепловых электростанций с парогазовыми установками (по зарубежным данным) / Т.И. Петрова, А.Ю. Петров // Новое в российской электроэнергетике (электронный журнал). – 2007. – № 4. – С. 44–56.

26. Суслов С.Ю. Исследование комплексных реагентов на основе аминов для ведения водно-химического режима и защиты поверхностей нагрева энергетических котлов ТЭС и котлов-утилизаторов энергоблоков ПГУ : дисс. ... канд. техн. наук / Сослов Сергей Юрьевич. – Иваново, 2013 – 128 с.

27. Методические указания по применению ионитов на водоподготовительных установках тепловых электростанций: РД 34.37.526-94. – М.: ВТИ, 1994. –43 с.

28. Справочник химика-энергетика. В 3 т. Т. 1. Водоподготовка и водный режим парогенераторов / Ф.И. Белан [и др.]. –М.: Энергия, 1972. –455 с.

29. Типовой эксплуатационный регламент водно-химического режима барабанных котлов высокого давления. –М.: СПО ОРГРЭС, 2000. –64 с.

30. Водно-химический режим атомных станций. Основные требования безопасности. РБ Г-12-43-97. –М., 1997. –44 с.

31. Методики входного и эксплуатационного контроля ионитов на атомных электростанциях: РД-ЭО 0368-02. –М.: ВНИИ АЭС, 2000. –120 с.

32. Живилова Л.М. Автоматизация химического контроля и диагностики нарушений качества теплоносителя энергоблоков ТЭЦ-25 «Мосэнерго» на базе непрерывно действующих анализаторов и средств вычислительной техники / Л.М. Живилова, В.Я. Каплина, В.Н. Князев // Электрические станции. –1994. –№ 4. –С. 15–17.

33. Ctarkson D.O. Cycle chemistry improvement program at Public Service company of Colorado / D.O. Ctarkson, P.E. Wigglesworth // IV conference EPRI. – USA. P. 223–232.

34. Мамет В.А. Автоматизированная подсистема контроля и управления водно-химическим режимом второго контура АЭС с ВВЭР на базе IBK «Комплекс-Титан-2» / В.А. Мамет, П.Н. Назаренко, Н.Г. Кисвелев // Теплоэнергитика. –1991. –№ 12. –С. 33–38.

35. Живилова Л.М. Автоматизация контроля и управления установками водоприготовления ВХР ТЭС / Л.М. Живилова, В.В. Максимов, Е.И. Мураховская // Теплоэнергетика. –1991. –№ 9. –С. 42–47.

36. Живилова Л.М. Система и средства автоматизации контроля воднохимического режима тепловых электростанций / Л.М. Живилова, В.В. Тарковский // Теплоэнергетика. –1998. –№ 7. –С. 14–19.

37. Подходы к разработке технологических алгоритмов управления и их реализации при создании СКУ ВХР / В.А. Гашенко [и др.] / под ред. проф. В.Н. Блинкова. – Электрогорск, 2003. –С. 179–186.

38. Общие технологические требования к системам химикотехнологического мониторинга водно-химических режимов тепловых электростанций (ОТТ СХТМ ВХР ТЭС). РД 153-34. 1-37. 532.4-2001. –М., 2001. – 40 с.

39. Совершенствование химико-технологических процессов в энергетике / В.Н. Воронов [и др.] // Теплоэнергетика. –2000. –№6. –С. 46–49.

40. Ларин Б.М. Повышение информативности мониторинга водного режима конденсатно-питательного тракта энергоблоков / Б.М. Ларин, Е.Н. Бушуев, Е.В. Козюлина // Теплоэнергетика. –2003. –№ 7. –С. 2–8.

41. Гостьков В.В. Контроль и восстановление свойств ионитов блочной обессоливающей установки / В.В. Гостьков, Б.М. Ларин // Вест. ИГЭУ. –2006. – Вып. 6. –С.12–16.

42. Федосеев Б.С. Современное состояние водоподготовительных установок и вводно-химических режимов ТЭС / Б.С. Федосеев // Теплоэнергетика. –2005. – № 7. –С. 2–9.

43. Юрчевский Е.Б. Разработка, исследование и внедрение водоподготовительного оборудования с улучшенными экологическими характеристиками / Е.Б. Юрчевский, Б.М. Ларин // Теплоэнергетика. –2005. –№7. –С. 10–16.

44. Гришин А.А. Совершенствование технологии обработки воды, загрязненной органическими веществами, на тепловых электростанциях: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Гришин Александр Александрович. –М., 2004. –20 с.

45. Водоподготовка. Процессы и аппараты / под ред. О.И. Мартыновой. –М., 1977. –358 с.

46. Ларин Б.М. Технологическое и экологическое совершенствование водоподготовительных установок на ТЭС / Б.М. Ларин, Е.Н. Бушуев, Н.В. Бушуева // Теплоэнергетика. –2001. –№ 8. –С. 23–27.

47. Ларин А.Б. Совершенствование технологии ионирования маломинерализованных вод : автореф. дис. ... канд. техн. наук / Ларин Андрей Борисович. – Иваново, 2006. – 20 с.

48. Внедрение намывной ионообменной фильтрации в установках спецводоочисток на действующих АЭС с РБМК / В.Ф. Тяпков [и др.] // Теплоэнергетика. –2005. –№ 7. –С.36–41.

49. Кишневский В.А. Системы обработки воды в энергетике / В.А. Кишневский. –Одесса: Астропринт, 2003. –196.

50. Громов С.Л. Технология противоточной регенерации ионитов для водоподготовки / С.Л. Громов, А.А. Пантелеев // Теплоэнергетика. –2006. –№ 8. – С.33–37.

51. Юрчевский Е.Б. Перспективы использования мембранных технологий водоподготовки для предотвращения загрязнения пароводяных трактов ТЭС органическими примесями природных вод / Е.Б. Юрчевский, А.Г. Первов, А.П. Андрианов // Теплоэнергетика. –2006. –№ 8. –С.2–9.

52. Исследование импортных ионитов для обработки природных вод с повышенным содержанием органических примесей / Б.М. Ларин [и др.] // Теплоэнергетика. –2006. –№ 8. –С.10–13.

53. Пирогов А.И. Испытание перспективной технологии «Швебебет» для умягчения воды на катионите С-100 / А.И. Пирогов, М.Ю Опарин, А.Б. Ларин // Повышение эффективности работы энергосистем: сб. тр. –М., 2003. –С. 123–132.

54. Опыт работы автоматизированной установки ионообменного умягчения природной воды / Е.В. Барочкин [и др.] // Теплоэнергетика. –2005. –№ 10. –С. 18–23.

55. Ларин А.Б. Анализ технологической эффективности схем химического обессоливания воды в условиях промышленной эксплуатации / А.Б. Ларин // Вестн. ИГЭУ. –2005. –Вып. 1.–С. 29–34.

56. Scheldon Zero Discharge Firmly Entrenched as a Power Plant Design strategy / Scheldon, D. Strauss // Power. –1994. –№ 10. –P.41–48.

57. Стратегия защиты водоемов от сброса сточных вод ТЭС ОАО «Мосэнерго» / Н.И. Серебряников [и др.] // Теплоэнергетика. –1998. –№ 7. –С. 2– 6.

58. Малахов И.А. Исследование состава и количества органических соединений в технологических потоках пара и воды блоков СКД и изучение их влияния на коррозионные повреждения труб сетевых подогревателей: отчет ТОО «Экос» ГНЦ РФ НИИ ВОДГЕО / И.А. Малахов, Э.Г. Амосова. –М., 1996. –148 с.

59. Мартынова О.И. О поведении органики и растворенной углекислоты в пароводяном тракте электростанций / О.И. Мартынова // Теплоэнергетика. –2002. –№ 7. –С.67–70.

60. О содержании отдельных групп органических веществ рек европейской территории СССР /А.Д. Семенов [и др.] // Гидрохимические материалы. –1966. – Т.42. –С.171.

61. Семенов А.Д. О содержании органических кислот и их сложных эфиров в речных водах / А.Д. Семенов, В.А. Брызгало // Гидрохимические материалы. – 1966. – Т.42.

62. Минаев Е.В. Проблемы охраны окружающей среды в топливноэнергетическом комплексе в новых экономических условиях / Е.В. Минаев // Теплоэнергетика. –1995. –№ 9. –С. 16–19.

63. Богоявленский Р.Г. Экологическая безопасность энергетики / Р.Г.
Богоявленский, Е.Б. Юрчевский // Тяжелое машиностроение. –1997. –№ 8. –С. 5–
7.

64. Седлов А.С. Экологические показатели тепловых электростанций / А.С. Седлов //Теплоэнергетика. –1992. –№ 7. –С. 5–7.

65. Бородулина Н.Н. Обзор состояния и показатели работы водоподготовительных установок электростанций за 1994–1997 гг. и основные направления по повышению их технического уровня / Н.Н. Бородулина, А.А. Гришин, Е.Б. Юрчевский. –М., 1997.

66. Мамет А.П. Принципы создания малоотходных водоподготовительных установок / А.П. Мамет, В.А. Таратута, Е.Б. Юрчевский // Теплоэнергетика. – 1992. –№ 7. –С. 2–5.

67. Черняев А.М. Состояние использования и охраны водных ресурсов в Российской Федерации / А.М. Черняев, Н.Б. Прохорова, Л.П. Белова // Материалы международного конгресса и выставки «Экватек – 2003». –С. 88–90.

68. Мамет А.П. Технология и переработка стоков водоподготовительных установок ТЭС / А.П. Мамет, Е.Б. Юрчевский. –М.: ЦНИТИТЭИТЯЖМАШ, 1990. –120 с.

69. Малахов, И А. Схемы и технология водоподготовки и утилизации отходов на ТЭС и АЭС / И А. Малахов [и др]. –М.: Информатомэнерго, 1986 (Сер. Сооружение атомных электростанций. Вып. 1).

70. Седлов, А.С. Водоподготовительные установки с утилизацией сточных вод / А.С. Седлов, В.В. Шищенко // Промышленная энергетика. –1992. –№ 10. –С. 29–30.

71. Седлов, А.С. Теоретическое и экспериментальное обоснование способов обессоливания с многократным использованием регенерационного раствора / А.С. Седлов [и др.] // Теплоэнергетика. –1995– № 3. –С. 64–68.

72. Карелин, Ф.Н. Обессоливание воды обратным осмосом / Ф.Н. Карелин. –
 М.: Стройиздат, 1988. –208 с.

73. Юрчевский, Е.Б. Совершенствование экологических характеристик водоподготовительного оборудования / Е.Б. Юрчевский, Д.Л. Цырульников, Ф.Н. Карелин // Тяжелое машиностроение. –1990. –№ 9. – с. 27–30.

74. Мамет, А.П. Использование уходящих дымовых газов паровых котлов для обработки воды / А.П. Мамет, В.П. Глебов, Е.Б. Юрчевский // Теплоэнергетика. –1989. –№10. –С. 47–51.

75. Мамченко, А.В. Обоснование и основные техникоэкономические показатели бессточного способа обессоливания воды ионитами / А.В. Мамченко, Т.И. Екимова // Химия и технология воды. –1991. –№ 6. –С. 538–544.

76. Ларин Б.М., Юрчевский Е.Б., Гостьков В.В., Ларин А.Б., Бушуев Е.Н. Обработка воды на ТЭС и АЭС. Иваново. ИГЭУ. 2010. 348 с.

77. Петрова Т.И., Петров А.Ю. Водно-химический режим тепловых электростанций с ПГУ (по зарубежным данным) / Новое в российской энергетике (эл. ж.). - №4. – 2007. – с. 44-56.

78. Деркасова В.Г., Карелин В.А. Потенциометрический анализ технологических вод ТЭС и АЭС. – М.: Энергоатомиздат, 1992, 160 с.

79. Методические указания по применению кондуктометрического контроля для ведения водного режима электростанций. МУ 34-70-114-85. – М.: СПО Союзтехэнерго, 1985, - 80 с.

80. Егошина О.В., Воронов В.Н., Назаренко П.Н. Разработка автоматического регулирования дозирования гидразина для систем химико-технологического мониторинга // Теплоэнергетика. – 2007. №7. С.25-27.

81. Живилова Л.М. Новая система автоматизации химического контроля водного режима ТЭС // Энергетик, 1992, № 7, с. 10-11.

82. Расчет концентрации ионогенных примесей водного теплоносителя энергоблока ТЭС по измерениям удельной электропроводности и рН / Ларин Б.М., Бушуев Е.Н., Козюлина Е.В., Ларин А.Б., Тихомирова Ю.Ю. // Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2006614194 от 7.12.2006.

83. Козюлина Е.В. Совершенствование мониторинга и диагностики воднохимического режима конденсатно-питательного тракта на тепловых электрических станциях: дисс. ...канд. техн. наук / Козюлина Екатерина Владимировна. - Иваново, 2004. – 130 с.

84. Еремина Н.А. Совершенствование химконтроля и диагностики нарушений водно-химического режима барабанного котла высокого давления: дисс. ...канд. техн. наук / Еремина Наталья Александровна. – Иваново, 2000. – 115 с.

85. Назаренко П.Н., Самаренко В.Н., Квасова О.Ф., Невский С.В. Опыт построения системы химико-технологического мониторинга паровых котлов ТГМ-96 с последующей интеграцией ее в АСУ ТП//Теплоэнергетика, 2001, №4.

86. Паули В.К. Экспертная система контроля и оценки условий эксплуатации котлоагрегатов ТЭС//Теплоэнергетика, 1997, №5, с.38-43.

87. Ларин Б.М. Технологическое обеспечение автоматического химконтроля и диагностики для установок обессоливания природной воды на ТЭС: дисс. ... докт.техн. наук / Ларин Борис Михайлович. – Иваново, 1991. – 306 с.

88. Лейзерович А.Ш., Баланчивадзе В.И., Бейзерман Б.Р. Локальные подсистемы диагностического контроля на базе персональных ЭВМ для энергоблоков 200—300 МВт, не оснащенных информационно-вычислительными комплексами // Энергетик, 1992, №11, С. 14—19

89. Тарасов Д.В., Мансуров А.А., Бедрин Б.К. Модернизация АСУ ТП ХВО на ТЭЦ-27 // Электрические станции, 2002, №10, с. 36—40.

90. Мартынова О.И. На международной конференции VGB «Химия на электростанциях-1993» // Теплоэнергетика, 1994, №7, с. 71—75.

91. Воронов В.Н., Назаренко П.Н., Никитина И.С., Титаренко А.П. Опыт разработки систем мониторинга водно-химических режимов ТЭС и АЭС // Теплоэнергетика, 1994, №1, с. 46–50.

92. Мартынова О.И 51-я Международная водная конференция // Теплоэнергетика. 1991. №4. С. 73–75.

93. Киет С.В. Разработка метода и устройства химического контроля водного теплоносителя на ТЭС: дисс. ...канд. техн. наук / Киет Станислав Викторович. - Москва. МЭИ (ТУ). 2009 -155 с..

94. Мостофин А.А. О температурных поправках к показателю рН воды // Электрические станции, 1979, №6, с. 60-62.

95. Бушуев Е.Н. Исследование и математическое моделирование химикотехнологических процессов водообработки на ТЭС: дисс. ... докт. техн. наук / Бушуев Евгений Николаевич. – Иваново, 2010. – 355 с.

96. Колегов А.В. Совершенствование системы автоматического химконтроля барабанных энергетических котлов на основе измерения электропроводности и рН: дис. ... канд. техн. наук / Колегов А.В. – Иваново, 2013.

97. Ларин Б.М., Ларин А.Б., Колегов А.В. Измерение электропроводности и рН в системах мониторинга водного режима ТЭС. Иваново. ИГЭУ. 2014. 332 с.

98. Зенова Н.В. Химико-технологический мониторинг ТЭЦ-27. Разработка освоение и развитие // Электрические станции, 2002, №10, с. 31—36

99. Паули В.К., Технология воды и надежность: Курс лекций. — М.: Изд-во МЭИ, 2000. — 88 с.

100. О внесении изменения в объём технологических измерений, сигнализации, автоматического регулирования на тепловых электростанциях. Циркуляр Ц – 02-94 (т). М. РАО «ЕЭС России», 1994. 101. Отчет ДГИЭС РАО «ЕЭС России» по результатам «Экспертной системы контроля и оценки условий эксплуатации котлоагрегатов ТЭС». 1999–2002 гг.// М.: РАО «ЕЭС России», 2002. 40 с.

102. Мартынова О.И Некоторые вопросы химического контроля, мониторинга и диагностики водного хозяйства на тепловых электростанциях США // Теплоэнергетика. 1990. №7. С. 72–75.

103. Bellows J.C., Weaver K.L. An on-line Steam Cycle Chemistry diagnostic System // Philadelphia. USA. ASME IEEE Power Generation Conference. 1988. C. 34–40.

104. Schematic of Chemistry monitoring data Acquisition System — Sargent and Lundy Co. Project // 1989. 50 c.

105. Мартынова О.И Некоторые вопросы химического контроля, мониторинга и диагностики водного хозяйства на тепловых электростанциях США // Теплоэнергетика. 1990. №7. С. 72–75.

106. Schematic of Chemistry monitoring data Acquisition System — Sargent and Lundy Co. Project // 1989. 50 c.

107. Мостофин А.А. Уточнение показаний кондуктометров с предвключенными Н-катионитовыми фильтрами//Электрические станции, 1974.-№1.- С. 79-81.

108. Кострикин Ю.М., Коровин В.А., Рубчинская С.М. Влияние повышения температуры пробы на значение рН и удельную электрическую проводимость // Теплоэнергетика, 1982, № 1, с. 76.

109. Маркин Г.П., Богословский В.Г. Контроль pH теплоносителя по удельной электропроводности // Энергетик, 1984, №4, с. 14.

110. Emory H. Hill, Pobert D. Bartholomew Rigorous calculation of sodium-tophosphate mole ratios for phosphate treatment programs / Power plant chemistry. – 2006, 8 (9), p. 526-536.

111. Клочков В.Н. О расчете ионных равновесий в конденсате энергоблоков высоких и за критических параметров // Теплоэнергетика. 1974. №2. С. 46–49.
112. Опарин М.Ю. Разработка методов диагностики и систем автоматизированного химконтроля процессов химического и термического обессоливания воды на ТЭС // Дисс. .. к.т.н. Иваново. ИГЭУ. 1997. 101 с.

113. Воробьев Н.И. Применение измерения электропроводности для характеристики химического состава природных вод // Изд. АН СССР. Л.: 1963. 141 с.

114. Говерт А.А. Расчет параметров процесса декарбонизации воды известкованием / А.А. Говерт // Сб. труды ин-та ВОДГЕО. –М.:, 1982. С.8–13.

115. Васина Л. Г. Константы диссоциации ионных пар для расчёта процессов водоподготовки / Л. Г. Васина, А. А. Говерт, А. В. Богловский // Сб. труды ин-та ВОДГЕО. –М.:, 1980. С.51–53.

116. Ларин Б.М. Основы математического моделирования химикотехнологических процессов обработки теплоносителя на ТЭС и АЭС : учеб. пособие / Б.М. Ларин, Е.Н. Бушуев. – М.: Издательский дом МЭИ, 2009. – 310 с.

117. Тихомирова Ю.Ю. Совершенствование контроля водного режима барабанных котлов сверхвысокого давления: дисс. ...канд. техн. наук / Тихомирова Юлия Юрьевна. - Иваново. ИГЭУ. 2007. –

118. Харнед Г. Физическая химия растворов электролитов / Г. Харнед, Б. Оуэн / М.: Изд-во ионстр. лит., 1952. – 625 с.

119. Робинсон, Р. Растворы электролитов / Р. Робинсон, Р. Стокс. –М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. –173 с.

120. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976.

121. Fuoss R.M. J. Phys. Chem. -1975. -79. 525 p.

122. Robinson R., Stokes R. J. Amer. Chem. Soc. -1954. -76. -P.1991.

123. Shedlovsky T. J. Amer. Chem. Soc. -1932. -54. -P.1405.

124. Shedlovsky T. J. Franklin Just –1938. –225. –P.739.

125. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия: Учеб. для хим.-технол. спец. вузов. –М.: Высш. шк., 1984. –519 с.

126. Исследование отложений, образующихся при комплексонной обработке питательной воды / В.Н. Глебов [и др.] // Теплоэнергетика. – 1978. – № 8. – С. 66–69.

127. Автоматизированная подсистема контроля и управления воднохимическим режимом второго контура АЭС с ВВЭР / В.А. Мамет [и др.] // Теплоэнергетика. – 1996. – № 12. – С. 33–37.

128. Беллоуз Дж. К. Система химической диагностики для электрических станций / Дж. К. Беллоуз // Искусственный интеллект: применение в химии. – М.: Мир, 1988. – С. 68–83.

129. РД ЭО 0418-02. Средства измерительной техники в составе систем химического контроля водно-химического режима водного теплоносителя на атомных станциях. Общие технические требования.

130. РД 34.37.308-90. Методические указания по определению pH питательной воды прямоточных котлов СКД в пределах от 8,0 до 10,0 лабораторными pH-метрами. – М., 1991. – С. 13.

131. Пат. 2348031 Российская Федерация, МПК⁷ <u>G01N27/27</u>. Анализатор примесей конденсата и способ их определения / Б.М. Ларин, Е.Н. Бушуев, Е.В. Козюлина, А.Б. Ларин, С.В. Киет; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО ИГЭУ им. В.И. Ленина – № 2007123881/28; заявл. 25.06.06; опубл. 27.02.09, Бюл. №6 – 3 с.

132. Ларин А.Б., Ларин Б.М. Результаты лабораторных и промышленных испытаний импортных ионитов в перспективных и традиционных схемах химического обессоливания // Повышение эффективности теплоэнергетического оборудования: Тез. Докл. Науч.-практ. Конф. / ИГЭУ. – Иваново, 2005. – с. 78-81.

133. Ларин А.Б., Антошин Д.А., Ларин Б.М. Разработка и испытание стенда «АХК процессов обработки воды на ТЭС» // Радиолектроника, электротехника и энергетика: Тез. Докл. IX межд. Науч.-техн. конф. студентов и аспирантов / МЭИ. – М.: 2003. Т.3. – с.115. 134. Жадан А.В. Совершенствование технологии обессоливания воды на ТЭС на базе ионного обмена и мембранных методов. Автореферат дисс. На соиск. Уч. ст. канд. техн. наук. Иваново. ИГЭУ. 2013. 20 с.

135. Пат. 2389014 Российская Федерация. Способ определения концентрации фосфатов в котловой воде барабанных энергетических котлов / Б.М. Ларин, Е.Н. Бушуев, А.Б. Ларин, Н.А. Еремина – Зарег. 10.05.2010.

136. Свид. На интеллектуальный продукт № 73200400063 от 15.03.2004. Способ контроля повышения надежности измерения электропроводности Нкатионированной пробы / Е.Н. Бушуев, Е.В. Козюлина, Б.М. Ларин, А.Б. Ларин, М.Ю. Опарин.

137. ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002. Точность (правильность и приемлемость) методов и результатов измерений. М. 2002. Часть 2.

138. ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Точность (правильность и приемлемость) методов и результатов измерений. М. 2002. Часть 6.

139. Разработка системы контроля и управления водно-химическими режимами 1 и 2 контуров АЭС с ВВЭР-1000. / В.А. Гашенко, А.Р. Преловский, А.В. Ульянов и др. // Материалы Межд. науч.-техн. совещания «Водно-химический режим АЭС» М. ВНИИАЭС. 2003.

140. рН – милливольтметр типа рН-011. Паспорт. НПП «Техноприбор». М.: 1996, 22 с.

141. рН-метр МАРК – 903. Руководство по эксплуатации ВР48.00.000РЭ. ООО «ВЗОР». Нижний Новгород: 2011, 66 с.

142. Кондуктометр автоматический КАЦ-037. Руководство по эксплуатации. НПП «Техноприбор». М.: 2001, 26с.

143. Кондуктометр МАРК – 603. Руководство по эксплуатации ВР41.00.000РЭ. ООО «ВЗОР». Нижний Новгород: 2011, 86 с.

144. ГОСТ 20255.2-89. Иониты. Методы определения динамической обменной емкости.

145. Кутуров М.В. Химконтроль и техника анализов. Иваново. 2001. с. 42.

146. Пат. 2168172. Российская Федерация, МПК⁷ G01N33/18. Способ контроля качества конденсата и питательной воды / Н.А. Еремина, В.Г. Киет, А.Н. Коротков, Б.М. Ларин; заявитель и патентообладатель Еремина Наталья Александровна, Киет Виктор Георгиевич, Коротков Александр Николаевич, Ларин Борис Михайлович – № 2000116132/28; заявл. 19.06.00; опубл. 27.05.01. – 3 с.

147. Коровин В.А., Рубчинская С.М. Влияние углекислоты на показания кондуктометра с предвключенными Н-катионитовыми фильтрами // Электрические станции, 1974, №1, с. 81-82.

148. Larin B.M., Kozyulina E.V., Tikhomirova U.U., Kiet S.V. Chemical monitoring of drum-type boilers // International conference «Instrumentation for power plant chemistry» 18-21.09.2006. - Zurich (Switzerland). – p. 41-48.

149. Bhatti, M.K.L. Use of mathematical model of ionic equilibrium for chemical monitoring of the operating mediumquality of once-trough boilers / M.K.L. Bhatti. B.M. Larin, E.N. Bushuev, A.B. Larin // International conf. "Instrumentation for power plant chemistry". Zurich (Swetzerland), 2006. P. 18.1-18.7.

150. A Calculation Method for Determining the Concentration of Potentially Acid Substances in Feedwater of Once-Through Boilers / B.M. Larin, E.N. Bushuev, A.B. Larin, and M.K.L. Bhatti//15th International Conference on the Properties of Water and Steam, Berlin, Germany, 2008.

151. Свид. на интеллектуальный продукт № 73200200213 от 06.12.2002. Способ контроля качества конденсата и питательной воды / Д.А. Антошин, Е.Н. Бушуев, Е.В. Козюлина, А.Б. Ларин, Б.М. Ларин.

152. Свид. На интеллектуальный продукт № 73200300111 от 06.06.2003. Способ контроля присосов охлаждающей воды в конденсаторах турбин / Д.А. Антошин, Е.Н. Бушуев, Е.В. Козюлина, А.Б. Ларин, Б.М. Ларин.

153. Свид. Об официальной регистрации программы для ЭВМ №2007611806. Расчет величины рН питательной воды энергоблока по измерениям удельной электропроводности исходной и Н-катионированной пробы / Б.М. Ларин, Е.Н. Бушуев, Е.В. Козюлина, А.Б. Ларин. – Дата поступления 19 марта 2007 г., зарег. 28 апреля 2007 г.

154. Ларин Б.М. Определение концентрации фосфатов в котловой воде путем измерения электропроводности / Б.М. Ларин, Е.Н. Бушуев, Ю.Ю. Тихомирова, С.В. Киет // Теплоэнергетика. – 2008. - №7. – с.21-27.

155. Ларин А.Б. Математическая модель ионных равновесий котловой воды барабанных котлов. Иваново. Вестник ИГЭУ. 2012. №3.

156. Ларин Б.М., Ларин А.Б., Козюлина Е.В., Колегов А.В. Расчет показателей качества водного теплоносителя и оценка состояния ВХР барабанных котлов //Теплоэнергетика. 2012. №7. С.10-14

157. Ларин Б.М., Ларин А.Б., Колегов А.В. Определение солевых примесей в котловой воде по измерению электропроводности и рН. Электронный журнал «Новое в российской электроэнергетике». 2012. №4. С.33-40.

158. Ларин А.Б., Колегов А.В. Обоснование использования эмпирических параметров и алгоритма расчета математической модели котловой воды // Вестник ИГЭУ. – 2012. - №4. – с.5-7

159. Бушуев Е.Н. Математическое моделирование ионных равновесий водного теплоносителя с использованием измерения электропроводности и рН // Теплоэнергетика. – 2009. - №7. – С. 13-18.

160. Ларин Б.М. Теоретические основы химико-технологических процессов на ТЭС и АЭС. Учебное пособие. Иваново. ИГЭУ. 2002. 268 с.

161. Патент РФ №2402766. Ларин Б.М., Бушуев Е.Н., Ларин А.Б., Козюлина
Е.В. Анализатор солевых компонентов котловой воды и способ их определения (от 27.10.2010).

162. Ларин Б.М., Ларин А.Б. Ионные равновесия в растворах и природных водах. Уч. пособие. Иваново. ИГЭУ. 2012. 92 с.

163. Ларин Б.М., Ларин А.Б. Теоретические основы химико-технологических процессов. Лабораторный практикум. Иваново. ИГЭУ. 2014. 100 с.

164. Therkildsen S.E. Water Chemistry Control and Monitoring Concept to Avoid Chemistry Related Failures in Small Combined Heat and Power Plant / S.E. Therkildsen // Proc. Seventh Int. EPRI Conference on Cycle Chemistry in Fossil Plants. Houston, USA. June 3-5. 2003. P. 2.3-2.17.

165. Rziha M. Cycle Chemistry in Combined Cycle Units – The Siemence Experimence / M. Rziha, R. Wilff // Proc. Sixth Int. EPRI Conference on Cycle Chemistry in Fossil Plants. Columbus, Ohio, USA. June 27-29. 2000. P. 33.1-33.15.

166. Svoboda R. Combined Cycle Power Plant Chemistry – Concepts and Field Experience / R. Svoboda, F. Gabrielly, E. Liebig et all. // Proc. Sixth Int. EPRI Conference on Cycle Chemistry in Fossil Plants. Columbus, Ohio, USA. June 27-29. 2000. P. 34.1—34.20.

167. Расчет показателей качества водного теплоносителя и оценка состояния ВХР барабанных котлов / Б.М. Ларин, А.Б. Ларин, Е.В. Козюлина, А.В. Колегов // Теплоэнергетика. – 2012. – № 7. – С. 10–14.

168. Белоконова Н.А. Проблемы контроля качества пара в тракте блоков СКД // Энергосбережение и водоподготовка. 2006. №5 (43). С. 28-29.

169. Петрова Т.И., Ермаков О.С., Ивин Б.Ф. О поведении органических примесей в тракте тепловой электростанции с барабанными котлами // Теплоэнергетика. 1995. №7. С.20-24.

170. Мартынова О.И., Петрова Т.И., Ермаков О.С. Поведение продуктов термолиза органических веществ в двухфазной области: кипящая вода – равновесный насыщенный пар // Теплоэнергетика. 1997. №6. С.8-11.

171. Ходырев Б.Н., Федосеев Б.С., Коровин В.А. и др. Нормирование содержания органических веществ в пароводяном тракте энергоблоков, работающих на НКВР //Электрические станции. 2005.

172. Organic-2005. International conference. // Power Plant Chemistrry. Stuttgart.

173. Йовчев М. Коррозия теплоэнергетического и ядерно-энергетического оборудования. :Пер. с болг.-М.: Энергоатомиздат, 1988.-222 с.

174. Повышение надежности водно-химического режима пароводяного цикла ТЭЦ-26 /Отчет ВТИ, М., -1997.

175. Богачев А.Ф. Изучение и предотвращение коррозии металла в зонах фазовых превращений энергетических установок // Теплоэнергетика. 1996. №8. с.17-24.

176. Крюков В.П., Чечко И.И., Лапухина Н.С. Исследование водородного повреждения труб ПВД после длительной эксплуатации /Труды ЦКТИ. Увеличение ресурса и надежности материалов сварных соединений энергетических установок, вып. 194., Л., 1982, с.22-26.

177. Семенов В.Н. Концентрирование примесей в первых каплях конденсата в жидких пленках при расширении пара в турбине с пересечением линии насыщения // Энергосбережение и водоподготовка. 2004. №4.

178. Салашенко О.Г., Петин В.С., Бускунов Р.Ш. Об источниках кислых органических продуктов в пароводяном контуре ТЭС //Энергетик.- 1996.- №8.- С.17-18.

179. Сутоцкий Г.П., Верич В.Ф., Ежунов В.Е. О причинах образования кислого первичного конденсата в паровом тракте блоков СКД /Труды ЦКТИ. Водно-химический режим и коррозия энергетического оборудования. Вып.231., Л., 1986, с. 32-34.

180. J.M. Prausnitz "Selected Examples of Aqueous Systems in Modern Chemical Technology". 15-th Int. Conf. On the Properties of Water and Steam. Berlin, Germany. 7-11.09.2008.

181. Электрофизические методы исследования свойств теплоносителей / Б.П. Голубев, С.Н. Смирнов, Ю.М. Лукашов, Е.П. Свистунов. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 182 с.

182. Воронов В.Н. Химико-технологические режимы АЭС с ВВЭР / В.Н. Воронов, Б.М. Ларин, В.А. Сенина. – М.: Изд-во МЭИ, 2006. – С. 116–121.

183. Харнед Г. Физическая химия растворов электролитов / Г. Харнед, Б. Оуэн. – М.: Изд-во иностр. лит., 1952. – С. 182–185.

184. Ларин Б.М. Физико-химические исследования процессов термолиза комплексонатов кальция и железа в водных растворах. Автореферат канд. дисс. М. МЭИ. 1974. 32с. 185. Мартынова О.И., Голубев Б.П., Миклашевская Е.П., Ларин Б.М. Исследование термической устойчивости разбавленных водных растворов комплексоната кальция // Теплоэнергетика. 1974. №7. С.77-79.

186. Ходырев Б.Н. Термические методы подготовки воды на ТЭС / Б.Н. Ходырев, В.В. Панченко, В.А. Коровин // Энергетическое строительство. – 1995. – № 5. – С. 31–34.

187. Поведение продуктов термолиза органических веществ в двухфазной области: кипящая вода – равновесный насыщенный пар / О.И. Мартынова [и др.] // Теплоэнергетика. – 1997. – № 6. – С. 8–11.

188. Коровин В.А. Исследование уноса паром органических кислот и аммиака из их водных растворов при атмосферном давлении: отчет НИР/ВТИ. № ГР 01850076571 / В.А. Коровин. – М., 1986. – 30 с.

189. Егошина О.В. Современное состояние систем химико-технологического мониторинга на тепловых станциях на основе опыта МЭИ – ООО НИЦ «Элемент» / О.В. Егошина, В.П. Воронов, М.П. Назаренко // Теплоэнергетика. – 2013. – № 7.

190. Ларин Б.М. Расчет минерализации и концентрации аммиака и углекислоты в водах типа конденсата / Б.М. Ларин, Н.А. Еремина // Теплоэнергетика. – 2000. – № 7. – С. 10–14.

191. Пат. RU №2244294, МПК⁷ G01N27/00, G01R35/00. Способ калибровки рН-метров / Е.Н. Бушуев, Е.В. Козюлина, Б.М. Ларин, М.Ю. Опарин; заявитель и патентообладатель Бушуев Евгений Николаевич, Козюлина Екатерина Владимировна, Ларин Борис Михайлович, Опарин Михаил Юрьевич – № 2002126046/28; заявл. 30.09.02; опубл. 27.03.04.

192. Пат. RU №2324927. Способ калибровки рН-метров и устройство для его осуществления. А.К. Родионов. Изобр. 2008. №14.

193. Родионов А.К. Метод калибровки рН-метров с использованием эталонных растворов с малой удельной электропроводностью // Теплоэнергетика. 2011. №7. С.41-47.

194. Пути совершенствования водно-химического режима энергоблоков СКД в системе ОА «Свердловэнерго» / Л.В. Корюкова [и др.] // Теплоэнергетика. – 1999. – № 7. – С. 30–34.

195. Michal A.S., Kevin J.S. Minimazing levels of Volatile Organic Acids and Carbon Diaxide in Steam / Water circnits. –Proc. Int. Con. Interaction of Organics and Organic Cycle Treatment Chemicals with Water, Steam. Germany, Stuttgart, 4–6 Oct. 2005.

196. Механизм «проскока» органических кислот через ионитные фильтры XBO и БОУ / Б.Н. Ходырев [и др.] // Теплоэнергетика. – 1999. – № 7. – С. 2–6.

197. О применении хроматографии для контроля качества воды и пара на ТЭС / О.И. Мартынова [и др.] // Теплоэнергетика. – 1996. – № 8. – С. 39–42.

198. Седлов А.С. Исследование выноса органических веществ в дистиллят испарительной установки / А.С. Седлов, Б.М. Ларин, И.П. Ильина // Теплоэнергетика. – 1999. – № 7. – С. 16–19.

199. Ходырев Б.Н., Федосеев Б.С., Коровин В.А. и др. Продукты термолиза органических соединений и их сорбция ионитами БОУ // Теплоэнергетика. 1998. №7. С.20-24.

200. Исследование изменения технологических характеристик ионообменных материалов, работающих на блочной обессоливающей установке при нейтрально-кислородном водном режиме/ Отчет ВТИ. М. 1989.

201. Испытания новых марок органопоглощающих ионитов в условиях работы БОУ, выбор и обоснование оптимальных материалов для замены загрузки БОУ энергоблоков ТЭЦ-26 Мосэнерго / Отчет ООО «Энергоэкосервис». М. 2001.

202. Ларин Б.М., Гостьков В.В. Обоснование использования ионообменных смол на Смоленской АЭС // Вестник ИГЭУ. 2003. Вып.6. с.9-11.

203. Ларин Б.М., Гостьков В.В. Контроль и восстановление свойств ионитов блочной обессоливающей установки // Вестник ИГЭУ. 2006. Вып. 2. С.41-44

204. Гришин А.А., Ларин Б.М., Малахов И.А., Федосеев Б.С. Исследование сорбции – десорбции на анионитных фильтрах органических примесей природных вод // Теплоэнергетика. 2004. №7. С.8-11

205. Ларин Б.М., Виноградов В.Н., Ларин А.Б., Доможиров В.А. Исследование импортных ионитов для обработки природных вод с повышенным содержанием органических примесей // Теплоэнергетика. 2006. №8. С.10-13

206. Петрова Т.И., Ларин Б.М. Взаимодействие органических примесей и органических реагентов, используемых для коррекции водного режима, с водой, паром и конструкционными материалами // Теплоэнергетика. 2007. №1. С.77-78

207. Ларин Б.М., Ларин А.Б. Обеспечение водно-химического режима котлов суперсверхкритических параметров // Энергосбережение и водоподготовка. – М. – ООО «ЭНИВ»: 2013. №8. С. 19-23

208. Ларин А.Б., Колегов А.В. Мониторинг водно-химического режима энергоблоков ТЭС с ПГУ // Вестник ИГЭУ: Журнал.— Иваново: ООО "ПресСто".— 2013.— №3. – С.14 – 18

209. Потоцкий И.В. Практикум по MasterSCADA / И.В. Потоцкий // ПиКАД. – 2007. – № 4. – С. 38–43.

210. Larin B.M., Bushuev E.N., Larin A.B. Mathematical simulation of ionic equilibriums of water coolant using electrical conductivity and pH measurements // 16-th International conference on the properties of water and steam. Conference abstracts. 1-5.09.2013. University of Greenwich, UK.

211. Пантелеев А.А., Рябчиков Б.Е., Жадан А.В., Хоружий О.В. Проектные решения водоподготовительных установок на основе мембранных технологий // Теплоэнергетика. 2012. №7. С.30-36

212. Пантелеев А.А., Жадан А.В., Громов С.Л., Тропина Д.В., Архипова О.В. Пуск системы водоподготовки ПГУ-410 на Краснодарской ТЭЦ // Теплоэнергетика. 2012. №7. С.37-39

213. Абдуллаев К.М., Агамалиев М.М., Малахов И.А. и др. Сорбционные – мембранные технологии подготовки добавочной воды на приморских ТЭС // Теплоэнергетика. – 2008. №4. С.26-30

214. Аскерния А.А., Малахов И.А., Корабельников В.М. и др. Опыт эксплуатации установок обратноосмотического обессоливания воды на ТЭС и в промышленных котельных // Теплоэнергетика. 2005. №7. С.17-25

215. Юрчевский Е.Б., Ларин А.Б. Расчет технологических схем обессоливания воды на ТЭС с установками обратного осмоса. Уч. пособие. Иваново. ИГЭУ. 2011. 84 с.

216. Ларин Б.М., Ларин А.Б., Опарин М.Ю., Виноградов В.Н. Опыт эксплуатации новой установки противоточного ионирования маломинерализованной природной воды с повышенным содержанием органических примесей // Теплоэнергетика. 2009. №6. С.55-58

217. Ларин Б.М., Коротков А.Н., Опарин М.Ю., Ларин А.Б. Опыт освоения новых технологий обработки воды на ТЭС // Теплоэнергетика. 2010. №8. С.8-13

218. Ларин Б.М., Ларин А.Б. Состояние технологии подготовки водного рабочего тела на отечественных ТЭС // Теплоэнергетика. 2014. №1. С.75-78

219. Юрчевский Е.Б., Первов А.Г., Андрианов А.П. Перспективы использования мембранных технологий водоподготовки для предотвращения загрязнений пароводяных трактов ТЭС органическими примесями природной воды // Теплоэнергетика 2006. №8. С. 2-9.

220. Опарин М.Ю., Карпычев Е.А., Овчинникова М.А. Анализ и пути повышения повышения эффективности работы предварительной очисток ВПУ ТЭЦ-5 филиала ОАО ТГК-5 «Кировский» // Теплоэнергетика. 2012. №7. С. 22-25

221. Виноградов В.Н., Смирнов Е.А., Жадан А.В., Аван В.К. Повышение эффективности осветлителей для коагуляционной обработки воды // Теплоэнергетика. 2010. №8. С. 14-16.

222. Ларин Б.М., Опарин М.Ю., Карпычев Е.А. Исследование и выбор условий коагуляции воды на ТЭЦ ОАО «Северсталь» // Теплоэнергетика. 2010. №7. С.7-10

223. Требования к входному и эксплуатационному контролю ионообменных смол для атомных электростанций с реакторами типа ВВЭР: РД ЭО 0161-99. –М.: ВНИИ АЭС, 2000. –52 с.

224. Стандарт организации. Основные требования к применению ионитов на водоподготовительных установках тепловых электростанций. Технологические

рекомендации по диагностике их качества и выбору : СТО ВТИ 37.002 –2005. – М.: ОАО «ВТИ», 2006. –84 с.

225. Low Temperature Corrosion Problems in Fossil Power Plants – State of Knowledge Report, Chapter 16. EPRI report 1004924, December 2003.

226. R. Svoboda, H.G.Seipp: Flow restrictions in water cooled generator stator coils-prevention, diagnosis and removal. Part 1: Behaviour of copper in water-cooled generator coils. Power Plant Chemistry, 6 (2004) 1, pg 7–14.

227. Prevention of Flow Restrictions in Generator Stator Water Cooling Circuits. EPRI report, 1006684, February 2002.

228. Behavior of Aqueous Electrolytes in Steam Cycles. The Final Report on the Solubility and Volatility of Copper(I) and Copper(II) Oxides. EPRI Report, 1011075, September 2004.

229. Об организации водно-химического режима системы охлаждения обмоток статоров турбо- и гидрогенераторов. – М.: СПО ОРГРЭС, 1985.

230. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды / Л.А. Кульский, И.Т. Гороновский, А.М. Когановский, М.А. Шевченко. – Киев: Наукова думка. – 1980. – Т. 1. – С. 158 – 182.

231. Копылов А.С. Водоподготовка в энергетике / А.С. Копылов, В.Н. Лавыгин, В.Ф. Очков. – М.: Изд-во МЭИ, 2003.

232. Предварительная очистка воды в схемах водоподготовки: учеб. пособие / А.В. Богловский [и др.]. – М.: Изд-во МЭИ, 2002.

233. Шарапов В.И. Термические деаэраторы / В.И. Шарапов. – Ульяновск: Изд-во УлГТУ, 2003. – 560 с.

234. Химический контроль за водоподготовкой, водно-химическим режимом паровых котельных низкого давления, тепловых сетей и оборотных систем охлаждения / М.В. Кутуров, В.Н. Виноградов, Л.Г. Андрианова, И.А. Шатова; Иван. гос. энерг. ун-т. – Иваново, 1999. – 132 с.

235. Чебанов С.Н. Водоподготовка и водно-химический режим тепловых электростанций / С.Н. Чебанов, Б.М. Ларин; Иван. гос. энерг. ун-т. – Иваново, 2009. – С. 242–250.

236. Шарапов В.И. Подготовка подпиточной воды систем теплоснабжения с применением вакуумных деаэраторов / В.И. Шарапов. – М.: Энергоатомиздат, 1996. – 175 с.

237. Курнык Л.Н. Удаление свободной углекислоты в деаэраторах с барботажными колонками / Л.Н. Курнык // Электрические станции. – 1980. – № 6.

238. Коротков А.А. Повышение эффективности декарбонизации воды термическими деаэраторами атмосферного давления: дис. ... техн. наук / Коротков А.А. – Иваново, 2013.

239. Правила охраны поверхностных вод (типовые положения). – М.: Гос. комитет СССР по охране природы, 1991.

240. Фейзиев Г.К. Высокоэффективные методы умягчения, опреснения и обессоливания воды / Г.К. Фейзиев. – М.: Энергоатомиздат, 1988. – 192 с.

241. Повышение экологической безопасности ТЭС: учеб. пособие для вузов / А.И. Абрамов [и др.]. – М.: Изд-во МЭИ, 2002. – 378 с.

242. Патент на полезную модель РФ № 153825. Контур водяного охлаждения обмотки статора электрогенератора паровой турбины / Ларин А.Б., Сорокина А.Я. Опубл. 10.08.2015. Бюл. № 22.

243. Ларин Б.М., Ларин А.Б. Оценка эффективности декарбонизации добавочной воды атмосферными деаэраторами / Теплоэнергетика. 2015. №2. С.77-80.

244. Ларин Б.М., Бушуев Е.Н., Ларин А.Б., Карпычев Е.А., Жадан А.В. Совершенствование водоподготовки на ТЭС // Теплоэнергетика. 2015. №4. С.58-64.

245. European standart EN 12952-12: 2003. Water – tube boilers and auxiliary installation – part 12: Requirement for boiler feed water and boiler water quality.

246. Guidelines for feed water, boiler water and steam quality for Power Plants // Industrial Plants VGB-R 450 Le (Second Edition, 2004).

247. Ларин Б.М., Ларин А.Б. Автоматический химконтроль водного режима ТЭС на основе измерений электропроводности и pH // Сб. докладов V Межд. Конф. «Водоподготовка и водно-химические режимы ТЭС. Цели и задачи». М., ОАО «ВТИ» 26-28.05.2015. с.56-60.

248. Ларин Б.М., Ларин А.Б., Сорокина А.Я. Нормы качества водного теплоносителя и отраслевой стандарт по водоподготовке и водному режиму на ТЭС // Материалы III научно-практической конференции «Теоретические и практические вопросы применения приборов контроля ВХР в энергетике». Н. Новгород. ОАО «ВЗОР». 22-24 сентября 2015г. с. 13-21.

249. Ларин Б.М., Ларин А.Б., Сорокина А.Я. Нормы качества водного теплоносителя и отраслевой стандарт по водоподготовке и водному режиму на ТЭС // Энергосбережение и водоподготовка. 2015. №4. С. 56-63.