

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

На правах рукописи



ИВАНОВА Анастасия Ярославовна

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ВОДНОГО
ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ ЭНЕРГООБЛОКОВ ПГУ НА ОСНОВЕ
ИЗМЕРЕНИЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И pH**

Специальность: 05.14.14 – Тепловые электрические станции,
их энергетические системы и агрегаты

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, доцент
Ларин Андрей Борисович

Иваново – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	5
ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ВОПРОСА. ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ	12
1.1. Особенности тепловых схем и ВХР энергоблоков с ПГУ ($p_0 \leq 7$ МПа; $p_0 > 7$ МПа; N = от 100 МВт до 800 МВт; с 2-х, 3-х барабанными и прямоточными контурами; ВХР: ГАВР + фосфаты, ГАВР + NaOH, АСР)	12
1.2. Нормы качества водного теплоносителя энергоблоков ПГУ	19
1.3. Системы обеспечения ВХР блоков ПГУ	24
1.4. Требования к организации химического контроля качества воды и пара на блоках ПГУ	26
1.5. Использование математических моделей электропроводности водных растворов для расширения функций СХТМ энергоблоков ПГУ	28
1.6. Проблемы химического контроля. Цель и задачи работы	30
ГЛАВА 2. ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ	33
2.1. Описание лабораторного стенда «Установка обратного осмоса и химического обессоливания»	33
2.2. Обоснование выбора приборной измерительной базы	38
2.3. Обоснование выбора расчетного метода по определению ионного состава питательной и котловой вод	41
2.4. Методика расчета ионных равновесий питательной и котловой воды котлов-утилизаторов ПГУ	42
2.5. Выводы по второй главе	45
ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА МЕТОДИК ХИМИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ВОДНОГО ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ ЭНЕРГООБЛОКОВ ПГУ ПО ИЗМЕРЕНИЯМ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И pH	46
3.1. Добавочная и питательная вода блоков ПГУ	46
3.2. Котловая вода: фосфатный ВХР	60
3.3. Котловая вода: гидратный ВХР	65
3.4. Расчетные зависимости нормируемых параметров ВХР ПГУ	67
3.5. Калибровка и измерение pH в условиях сверхчистой воды энергоблоков ПГУ	72
3.6. Выводы по третьей главе	77

ГЛАВА 4. РЕАЛИЗАЦИЯ РАСЧЕТНЫХ МЕТОДИК ДЛЯ БЛОКОВ ПГУ НА ОСНОВЕ ИЗМЕРЕНИЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И pH	79
4.1. Устройство для калибровки pH-метров	79
4.2. Анализатор примесей конденсата и питательной воды	83
4.2.1. Алгоритм косвенного определения показателей качества воды анализатором «Лидер-АПК»	83
4.2.2. Промышленные испытания опытного образца автоматического анализатора «Лидер-АПК» на Петрозаводской ТЭЦ	87
4.2.3. Испытание анализатора «Лидер-АПК» на питательной воде прямооточного котла СКД Костромской ГРЭС	94
4.3. Методика автоматического химического контроля фосфатов в котловой воде паровых котлов ТЭС	98
4.4. Выводы по четвертой главе	101
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	102
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	104
ПРИЛОЖЕНИЯ	115
Приложение 1. Автоматические анализаторы фирмы SWAN (Швейцария)	115
Приложение 2. Решение системы алгебраических уравнений, описывающих ионные равновесия в питательной и котловой воде при фосфатном ВХР блока ПГУ	119
Приложение 3. Водно-химический режим котлов-утилизаторов ТЭС с энергоблоками ПГУ	122
Приложение 4. Пример расчета концентраций ионных примесей питательной и котловой воды ГТЭС «Терешково» (г. Москва)	124
Приложение 5. Вариантные расчеты ряда нормируемых параметров ВХР ПГУ по измеренным значениям χ , χ_n , pH для питательной и котловой воды	128
Приложение 6. Оценка адекватности модели (по показателю pH) по критерию Фишера	129
Приложение 7. Сравнение расчетных методик ряда нормируемых и диагностических показателей качества водного теплоносителя блока ПГУ	132
Приложение 8. Вывод уравнения расчета pH в питательной воде котлов-утилизаторов блоков ПГУ по измерениям удельной электропроводности (χ и χ_n)	134

Приложение 9. Расчет концентраций ионных примесей питательной воды энерго- блока ПГУ-410Т ООО «Ново-Салаватская ТЭЦ» по методике «Лидер-АПК»	137
Приложение 10. Краткая характеристика анализатора «Лидер-АПК»	151
Приложение 11. Выписка из инструкции по эксплуатации СХТМ ВХР Петро- заводской ТЭЦ	155
Приложение 12. Участие в международной выставке в Женеве	156
Приложение 13. Алгоритм расчета концентраций хлоридов и фосфатов в кот- ловой воде по измерениям $\chi_{Н,пв}$ – в питательной воде и $\chi_{Н}$ – в котловой воде	160

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ПГУ – парогазовые установки;

КУ ПГУ – котлы-утилизаторы блока ПГУ;

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

ВПУ – установки водоподготовки: ХОВ – обессоливание воды химическим методом; ИУ – испарительные установки; УУФ – установки ультрафильтрации; УОО – установки обратного осмоса;

БОУ – обессоливающая установка конденсата паровой турбины энергоблока: МФ – механический фильтр; ФСД – фильтр смешанного действия;

БЗК – бак запаса конденсата;

АХК – автоматический химический контроль;

ЛХК – лабораторный химический контроль;

СХТМ – мониторинговая система химико-технологического контроля (система химико-технологического мониторинга);

C_{H^+} , C_{Na^+} и $[H^+]$, $[Na^+]$ и др. – выражения концентраций обозначенных примесей воды;

n , p , q , b , K_k – эмпирические коэффициенты;

χ^{25} , χ_H^{25} , pH^{25} – измеренные значения электропроводности и pH, приведённые к стандартной температуре 25°C.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. За последние десять лет энергоблоки с ПГУ занимают первое место в числе вновь установленного теплоэнергетического оборудования ТЭС. Эксплуатационная надежность и безопасность ПГУ определяется, в значительной степени, тремя факторами: схемными и конструктивными решениями, конструкционными материалами и водно-химическим режимом (ВХР). Как правило, проектный ВХР котлов-утилизаторов (КУ) ПГУ – гидразио-аммиачный с фосфатированием (или подщелачиванием) котловой воды. Во всех случаях ВХР реализуется в условиях жестких требований к качеству питательной воды, определяемых производителями котлов-утилизаторов и представленных в рекомендательных документах международной ассоциации по свойствам воды и пара IAPWS и ВТИ. Опыт эксплуатации выявил повышенную повреждаемость ряда элементов котлов-утилизаторов. Снижение повреждаемости возможно заменой гибов труб КУ на трубы из аустенитной стали, но в значительной степени может решаться средствами водно-химического режима. Эксплуатационная надежность ВХР невозможна без качественной системы химико-технологического мониторинга, основанной на автоматических измерениях удельной электропроводности и pH и использующей современные средства обработки информации. Такой подход нашел отражение в нормативном документе СТО ВТИ-2009, разработанном ВТИ и предполагающем измерения удельной электропроводности прямой и H-катионированной проб (χ и χ_H) во всех основных потоках водного теплоносителя блоков ПГУ. В современных условиях повышение информативности при невысокой стоимости химического контроля стало приоритетной задачей развития теплоэнергетики, в частности, энергоблоков ПГУ.

Степень разработанности темы диссертации. Тема «Совершенствование химического контроля водного теплоносителя на основе измерений электропроводности и pH» разрабатывается с конца прошлого века и представлена в работах ВТИ, МЭИ, ИГЭУ. В ИГЭУ такие работы проводились под руководством профессора Б.М. Ларина и были направлены на развитие СХТМ водоподготовительных установок (Коротков А.Н., Опарин М.Ю.) и традиционных паровых котлов – барабанных и прямоточных (Еремина Н.А., Бушуев Е.Н., Ларин А.Б.). Ими были разработаны расчетные методики для систем автоматического химконтроля (АХК) на основе измерений электропроводности и pH. В диссертации Бушуева Е.Н. разработана обобщенная математическая модель ионных равновесий и предложен новый метод, основанный на измерениях элек-

тропроводности и рН охлажденных проб водного теплоносителя. В диссертационной работе Ларина А.Б. предложены и исследованы в лабораторных и промышленных условиях практические алгоритмы нового метода АХК, обеспечивающие широкое применение в теплоэнергетике. Дальнейшее совершенствование нового метода и исследование применения его в условиях работы блоков ПГУ является актуальной задачей совершенствования ВХР и АХК.

Целью работы является совершенствование методов и средств АХК для систем химико-технологического мониторинга ВХР, отвечающих современным требованиям к качеству водного теплоносителя на энергоблоках ПГУ ТЭС.

Для достижения **поставленной цели** в работе решаются следующие **задачи**:

1. Составить и решить систему уравнений, составляющих математическую модель ионных равновесий в питательной и котловой воде энергоблока ПГУ при отсутствии измерений рН питательной воды и составе примесей котловой воды, характерном для фосфатного и гидратного водно-химических режимов.

2. Разработать методики калибровки лабораторных и щитовых рН-метров в условиях жесткого нормирования рН сверхчистой добавочной и питательной воды котлов-утилизаторов ПГУ.

3. Разработать методики и алгоритмы косвенного (расчетного) определения нормируемых и диагностических показателей химического качества питательной (рН, $[\text{NH}_3]$, $[\text{Na}^+]$, $[\text{Cl}^-]$) и котловой (солесодержание, фосфаты) воды блоков ПГУ, применимые для разработки отечественных анализаторов и систем АХК.

4. Разработать расчетные методики, провести промышленные испытания и дать рекомендации для совершенствования ВХР и химического контроля вспомогательных систем водопользования на ТЭС на основе измерений электропроводности и рН.

Научная новизна работы:

1. На основе теории растворов электролитов составлены и решены системы уравнений, описывающих ионные равновесия в водном теплоносителе энергоблоков с ПГУ, преобразованием уравнений получены аналитические зависимости, позволяющие определить значения ряда нормируемых и диагностических параметров ВХР по измерениям электропроводности охлажденных прямой и Н-катионированной проб (χ и χ_{H}), отличающиеся учетом особенностей конструкции и водного режима котлов-утилизаторов ПГУ и адаптированные для фосфатного и гидратного ВХР.

2. Разработаны методики косвенного определения pH для малобufferных предельно разбавленных водных растворов, характерных для теплоносителя блоков ПГУ, что обеспечило возможность контроля pH только по измерениям удельной электропроводности охлажденных проб и возможность калибровки штатных pH-метров непосредственно в производственных условиях.

3. Разработан алгоритм расчета для отечественного анализатора нового поколения «Лидер-АПК», применимого для автоматического химконтроля охлажденных проб воды и пара энергоблоков ПГУ и отличающегося от импортных аналогов увеличенным рабочим диапазоном pH (от 6,0 до 10,0 ед. pH) и объемом выходной информации.

Теоретическая значимость работы заключается в разработке математической модели фосфатного водно-химического режима блоков ПГУ, составлении расчетной методики и алгоритма определения pH теплоносителя по измерениям электропроводности охлажденных проб питательной воды, методики калибровки pH-метров в сверхчистых средах типа конденсата.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

1. Разработанные методики и алгоритмы могут использоваться при проектировании и эксплуатации систем АХК на ТЭС с блоками ПГУ.

2. На лабораторном стенде с использованием модельных монорастворов и растворов смеси электролитов получены результаты исследований для проверки зависимостей, положенных в основу расчетных методик, в том числе анализатора «Лидер-АПК», для отработки методики калибровки pH-метров в условиях сверхчистой воды типа конденсата паровых турбин; получены патенты на соответствующие способы и устройства, применимые в теплоэнергетике.

3. Проведена промышленная апробация разработанных методик, способов и устройств химического контроля ВХР блоков ПГУ на Ивановских ПГУ, Северо-Западной ТЭЦ г. С.-Петербурга, Минской ТЭЦ-5 и др. Показано, что косвенное (расчетное) определение таких показателей, как pH и концентрации аммиака, солесодержания и концентрации фосфатов по измерению удельной электропроводности охлажденных проб может выполняться в пределах 10%-ого отклонения от аналитически измеренных значений.

4. Разработанные способ измерения рН малобуферных вод типа конденсата и реализующее его устройство – анализатор «Лидер-АПК», – были оценены «Золотой медалью» на международном инновационном салоне в Женеве в 2017 году.

Положения, выносимые на защиту:

1. Методики и расчетные алгоритмы косвенных измерений ряда нормируемых параметров ВХР ПГУ (рН, концентрации аммиака, хлоридов, натрия (условного) и др.), основанные на измерениях электропроводности (в ряде случаев с использованием измерений рН) охлажденных проб питательной и котловой воды.

2. Результаты лабораторных исследований и промышленных испытаний методик, способов и устройств, основанных на измерениях электропроводности и предназначенных для автоматизированного химического контроля технологических потоков блоков ПГУ.

3. Способ измерения рН малобуферных вод типа конденсата, устройство калибровки рН-метров для контроля сверхчистого водного теплоносителя блоков ПГУ.

Степень достоверности полученных результатов подтверждаются использованием апробированных методов и программных средств моделирования химических процессов теплоэнергетического оборудования; проведением экспериментальных исследований в условиях промышленной эксплуатации теплоэнергетических объектов с использованием стандартизированных методов и средств измерения параметров; совпадением в пределах погрешности экспериментальных данных и результатов расчета показателей работы исследуемых объектов; согласованностью результатов диссертационной работы с опубликованными данными других авторов.

Методология и методы исследования определяются целью и задачами работы, сложившимися научными подходами и направлены на совершенствование химического контроля водного теплоносителя на энергоблоках ПГУ ТЭС. По существу, методология состоит в разработке расчетно-аналитического метода, основанного на наиболее достоверных и воспроизводимых для предельно-разбавленных водных растворов смеси электролитов приборных измерениях электропроводности и рН в сочетании с расчетными методиками для ионных равновесий водных растворов, адаптированных для питательной, котловой воды и конденсата пара энергоблоков ПГУ.

Личный вклад автора в получение результатов работы состоит в разработке расчетных методик, алгоритмов; непосредственном участии в лабораторных исследованиях

и промышленных испытаниях по совершенствованию химического контроля водного теплоносителя энергоблоков ПГУ ТЭС, включая расчет pH и концентраций ионных примесей питательной и котловой воды, разработку расчетного алгоритма анализатора «Лидер-АПК», методики калибровки промышленных pH-метров в условиях сверхчистой среды; подготовке основных публикаций по теме диссертации.

Соответствие диссертации паспорту специальности.

Диссертация соответствует паспорту научной специальности 05.14.14 «Тепловые электрические станции, их энергетические системы и агрегаты»: **в части формулы специальности:** «проблемы совершенствования действующих и обоснования новых ... систем...водоподготовки; ... вопросы ... водных режимов..., проблемы обеспечения надежности... оборудования тепловой электростанции, её систем»; **в части области исследования специальности** – пункту 1: «Разработка научных основ методов расчета... и оптимизации параметров, показателей качества ... систем»; – пункту 2: «Исследование и математическое моделирование процессов, протекающих в агрегатах, системах ...»; – пункту 3: «... исследование, совершенствование действующих ... технологий ... использования ... водных и химических режимов ...»; – пункту 5: «Повышение надежности и рабочего ресурса агрегатов, систем»; пункту 6: «Разработка вопросов эксплуатации систем и оборудования ...».

Апробация работы. Результаты работы представлены на международных научно-технических конференциях студентов и аспирантов «Энергия» (ИГЭУ, г. Иваново, 2013–2015 гг., 2017-2018 гг.), «Радиоэлектроника, электротехника и энергетика» (МЭИ, г. Москва, 2014-2017 гг.); на международных молодежных конференциях «Тинчуринские чтения» (КГЭУ, г. Казань, 2013-2015 гг.); на Всероссийском форуме «Наука и инновации в технических университетах» (СПбГПУ, г. С.-Петербург, 2013-2014 гг.); на конференции молодых ученых ИГЭУ «Энергия инновации» (ИГЭУ, г. Иваново, 2013-2014 гг.); Национальном конгрессе по энергетике (Казань, КГЭУ, 2014 г.); Всероссийской научно-практической конференции «Ресурсо-энергосбережение и экологическая безопасность промышленных городов» (Филиал МЭИ, г. Волжский, 2014); на Всероссийской школе-семинар «Коммерциализация научно-технических идей в энергетике» (МЦ «Решма», Иваново, 2014 г.); международных конференциях «Бенардосовские чтения» (Иваново, ИГЭУ, 2015 г., 2017г.); в сборнике научных трудов «Наука. Технологии. Инновации» (НГТУ, г. Новосибирск, 2015 г.); на межотраслевой научно-технической

конференции «Проблемы и перспективы развития химического и радиохимического контроля в атомной энергетике (Атомэнергоаналитика)» (г. Сосновый Бор, 2017 г.); на международной конференции «ВПУ и ВХР ТЭС» (Москва, ОАО «ВТИ» 2017 г.); на научно-практической конференции «Теоретические и практические вопросы применения приборов контроля ВХР в энергетике» (г. Нижний-Новгород, ООО «ВЗОР», 2015 г., 2017 г.).

Публикации. По результатам выполненных исследований опубликовано 34 печатных работы, в том числе, 5 статей в изданиях по перечню ВАК, 2 патента на изобретение и 1 патент на полезную модель, 26 тезисов и полных текстов докладов конференций.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 163 страницах и состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы из 109 наименований и 13 приложений. Основной текст объемом 114 страниц содержит 25 рисунков и 28 таблиц.

ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ВОПРОСА. ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ

1.1. Особенности тепловых схем и ВХР энергоблоков с ПГУ ($p_0 \leq 7$ МПа; $p_0 > 7$ МПа; $N =$ от 100 МВт до 800 МВт; с 2-х, 3-х барабанными и прямоточными контурами; ВХР: ГАВР + фосфаты, ГАВР + NaOH, АСР)

Для энергоблоков ПГУ характерно значительное ужесточение норм качества питательной, котловой воды и пара относительно установок традиционного паросилового цикла, что можно объяснить особенностями схемы энергоблока (рис. 1.1) и конструкцией КУ [1,2].

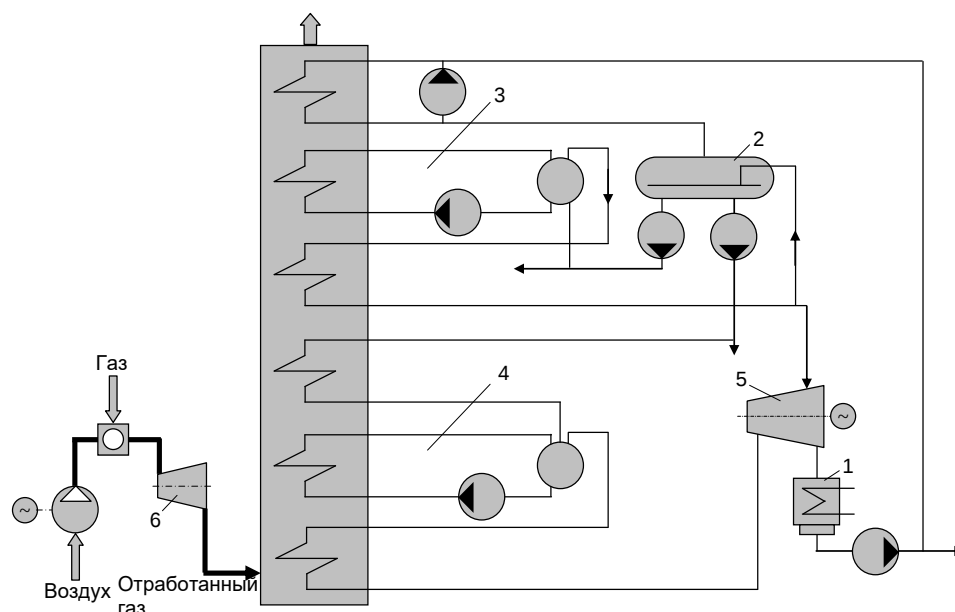


Рис. 1.1. ПГУ с двухконтурным КУ [1]:

- 1 – конденсатор паровой турбины; 2 – деаэратор и бак питательной воды; 3 – КНД; 4 – КВД;
5 – паротурбинная установка; 6 – газотурбинная установка

СХТМ ВХР энергоблоков ПГУ ограничена сбором и представлением текущей информации по данным АХК и ЛХК, не обеспечивает полного представления о состоянии и диагностике нарушений ВХР, что значительно снижает использование новых энергоэффективных технологий [3-6].

КУ ПГУ отличаются от паровых энергетических котлов более низкими температурами газового потока (на уровне 550°C) и развитой трубной системой [2, 6, 7]. Большинство КУ и оборудования ПГУ – импортного изготовления и характеризуются очень жесткими требованиями к качеству питательной и котловой воды [1-3, 8].

Водный режим характеризуется комплексом мероприятий, обеспечивающих работу теплоэнергетического оборудования с минимальной скоростью коррозии конструк-

ционных металлов и минимальными отложениями твердых продуктов на поверхностях теплообмена [1].

В условиях эксплуатации ТЭС интенсивность коррозионных процессов оценивается прямым измерением концентраций металла (Fe, Cu) в питательной и котловой воде, величина отложений – анализом вырезок труб, участвующих в процессах теплообмена. Состояние водного режима характеризуется химическими показателями, определяемыми нормами качества водно-химического режима (ВХР), и зависит от таких теплотехнических показателей, как температура, состояние и скорость движения среды, вид и состояние металла теплообменных поверхностей.

Для отечественных паровых энергетических котлов и другого оборудования тепловых схем ТЭС были определены и регулярно пересматривались нормы качества питательной, котловой воды, пара и других потоков водного теплоносителя. Основным руководящим документом были «Правила технической эксплуатации», последнее издание которого вышло в 2003 г. [9].

С тех пор нормы не пересматривались, а вновь вводимое оборудование ТЭС представлено, по большей части, энергоблоками бинарных парогазовых установок, укомплектованных в значительной степени испытанным импортным оборудованием [2,10].

В начальном периоде эксплуатации блоков ПГУ установлено [2,11], что основные эксплуатационные затраты, связанные с повреждениями котлов-утилизаторов и снижением КПД ПГУ, на 50-70% зависят от состояния водно-химического режима. Основные особенности, влияющие на выбор ВХР, определены конструкцией котлов-утилизаторов, имеющих меньшую толщину стенки труб (3 мм) и большую поверхность труб, по сравнению с традиционными энергетическими котлами. К числу таких особенностей относятся:

- повышение скорости двухфазной среды (пароводяной смеси) в верхней испарительной части контура низкого давления (до 20 м/с);
- большое число гибов труб КУ и трудность их опорожнения при дренировании котла;
- возможность заброса котловой воды в пароперегреватель при отключении газовой турбины.

В дополнение к названному, следует отметить значительно большее число пусков-остановов блоков ПГУ по сравнению с проектным режимом эксплуатации, в том числе на энергоблоках западных стран и США [13].

В отечественной печати достаточно полные сведения о состоянии водно-химического режима энергоблоков ПГУ появились около десяти лет назад и были связаны, прежде всего, с оценкой повреждаемости КУ [2, 11] и разработкой норм качества водного теплоносителя [8, 12]. Опыт эксплуатации блока ПГУ-450 Северо-Западной ТЭЦ г. С.-Петербург показал [2], что при существующей горизонтальной компоновке трубных пакетов КУ с провисанием средних секций до 18 мм происходит накопление конденсата при дренировании котла, что способствует развитию стояночной коррозии. При работе КУ происходило развитие коррозионных язв в результате многократного концентрирования гидрокарбонатов и хлоридов под слоем отложений. Отмечалось, что за шесть лет эксплуатации КУ-12 имел 130 остановов, из них более десяти остановов на срок до двух недель и более.

На первом этапе освоения блоков ПГУ в России примерно поровну распределились ГАВР и АСР – два основных типа водно-химического режима, согласно данных табл.1.1 [2].

Таблица 1.1. ВХР энергоблоков ПГУ России [2, 63]

Наименование ТЭС	ПГУ Давление в барабане (высокое/низкое) МПа	Количество ГТУ и ПТ на блок, тип КУ деаэратора	Номер блока, год ввода в эксплуатацию	Предпусковая очистка и консервация	Водно-химический режим КУ		
					Летучие (AVT) + NaOH	Na ₃ PO ₄	Хеламин марка
Северо-Западная ТЭЦ С.-Петербург	ПГУ-450 (8/0.6)	2 ГТУ-160, 1 Т-150-7.7 2П-90, V, FC двухконтурный, ДВ	№1, 22.12.2000 №2, 2006	Щелочение хеламин BRW 150Н	Аммиак + NaOH	-	-
Сочинская ТЭС	ПГУ-39 (5.5/0.58)	1 GT-10C, Т-10/11-5.2/10.2 П-103, V, FC двухконтурный ДК 1	№1, 20.12.2004 №2, февраль 2005	Хеламин BRW 150Н	-	-	906Н
Калининградская ТЭЦ-2	ПГУ-450 (8/0.6)	2 ГТЭ-160, Т-150-7.7 двухконтурный Н, 2П-96; ЕС ДВ	№1, октябрь 2005	Хеламин BRW 150Н	-	-	BRW 150Н + 906Н

Наименование ТЭС	ПГУ Давление в бара- бане (вы- сокое/ низкое) МПа	Количество ГТУ и ПТ на блок, тип КУ деаэратора	Номер блока, год ввода в эксплуатацию	Предпусковая очистка и кон- сервация	Водно-химический режим КУ		
					Летучие (AVT) + NaOH	Na ₃ PO ₄	Хеламин марка
Дзержинская ТЭЦ	ПГУ-195 (1.6)	1 ГТУ V94.2 T- 30/45-1.45 1 КУ Пр-310-1.5- 275 (П-91) V, одноконтурный, ДВ	2006	Кислотная про- мывка + окта- дециламин	-	-	BRW 150H
Ивановская ТЭЦ	ПГУ-325 (7.5/0.7)	2 ГТУ ГТЭ- 110+1 ПТ К- 1106.5 + 2 КУ E155/35-7.2/0.7- 501/231, Н, ДК двухконтурный	2007	Хеламин BRW 150H	-	-	906H
ТЭЦ-27 Мосэнерго	ПГУ-450 (8/0.6)	2 ГТУ-160, 1Т- 150 КУП-107, V, ДК, FC двухкон- турный	№1, ноябрь 2007 №2, июнь 2008	Хеламин BRW 150H	Аммиак + NaOH	-	-
ТЭЦ-21 Мосэнерго	ПГУ-450 (7.7/0.57)	2 ГТУ-160, Т- 150-7.5 2 П-116, V, двухконтурный, ДВ, FC	№1, май 2008	Хеламин BRW 150H	Аммиак + NaOH	-	-
Сити-ТЭЦ г.Москва	ПГУ-120 (8.1-0.7)	2 ГТ-SGT-800, 1 ПТ-SST-700 2 КУ Alstom, V, двухконтурный, ДВ, FC	2006	Хеламин BRW 150H	-	Na ₃ PO ₄ + NaOH	-

Высокая повреждаемость гибов труб КУ первых блоков ПГУ, отмеченная выше [2, 11], инициировала распространение аминосодержащих водно-химических режимов с использованием смесей органических аминов как в режиме непрерывных дозировок, так и в режиме консервации оборудования [4, 14-17]. Как правило, такие комплексные реагенты представляют смесь пленкообразующих и нейтрализующих аминов, с добавками других органических соединений. Первые создают защитную пленку на поверхности труб, препятствуя доступу деполяризаторов, вторые – повышают pH среды подобно действию аммиака [16-18]. Обладая меньшим коэффициентом распределения по выносу в пар по сравнению с аммиаком такие амины способны поддерживать щелочную реак-

цию среды как в питательной, так и в котловой воде, в то же время, подбор компонентов пленкообразующих аминов обеспечивает вынос значительной их части в пар и пассивацию парового тракта блока [19, 20].

Наибольшее распространение в России получили импортные реагенты для АСР с торговыми марками Helamin BRW- 150Н, Helamin – 906 Н, Getamine V211. Сотрудниками ОАО «ВТИ» разработан отечественный комплексный реагент, прошедший промышленную проверку на энергоблоке ПГУ-325 Ивановских ПГУ [16].

Имея реальные преимущества для блоков ПГУ по сравнению с фосфатным и гидратным ВХР, аминоксодержащий водно-химический режим имеет и ряд недостатков. Кроме высокой стоимости и значительного расхода комплексного реагента, возможно негативное влияние пленкообразующих аминов на иониты блочной обессоливающей установки (конденсатоочистки) и на чувствительные элементы датчиков автоматических приборов химконтроля. Наряду с этим необходим качественный входной контроль покупаемого реагента. Без решения означенных проблем распространение АСР может быть весьма ограничено. Необходима также и разработка нормативной базы аминоксодержащего ВХР, поскольку качество водного теплоносителя в этом случае не вписывается в нормы аммиачного режима. Разработки ВТИ [3] дают основные ориентиры в этом вопросе, однако, нормы качества воды и пара блоков ПГУ требуют дальнейшего уточнения.

Краткое описание тепловой схемы энергоблока мощностью 450 МВт

В состав энергоблока мощностью 450 МВт (рис. 1.2) входит следующее основное оборудование [80]:

- две газотурбинные установки;
- два котла-утилизатора;
- паровая турбинная установка.

Двухконтурный барабанный котел-утилизатор вертикального профиля, с принудительной циркуляцией в испарительных контурах высокого и низкого давлений, предназначен для работы в составе парогазовой установки с использованием в нем в качестве греющей среды продуктов сгорания природного газа [80].

Пароводяной тракт котла-утилизатора состоит из контуров высокого и низкого давлений и контура газового подогревателя конденсата. Конденсат пара после конден-

сатора паровой турбины поступает в газовый подогреватель конденсата, после чего подогретый конденсат поступает в деаэрационное устройство [80].

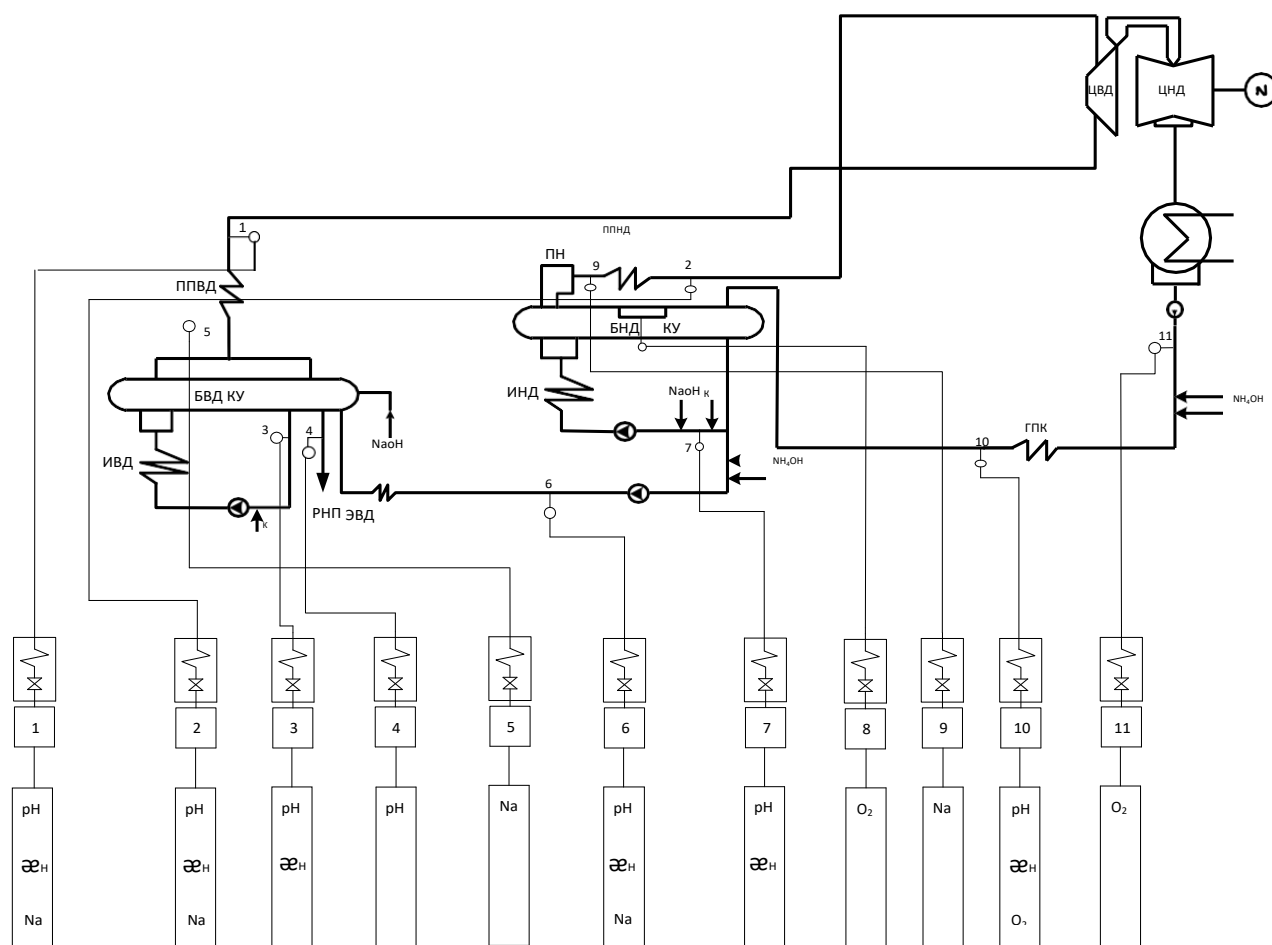


Рис. 1.2 - Схема химического контроля энергоблока парогазовой установки мощностью 450 МВт
 КУ - котел-утилизатор; ВД – высокое давление; НД – низкое давление; БВД, БНД - барабаны высокого и низкого давлений; ИВД, ИНД - испарители высокого и низкого давлений; ППВД, ППНД - пароперегреватели высокого и низкого давлений; ЭВД - водяной экономайзер высокого давления; ГПК - газовый подогреватель конденсата

Конденсат в корпус деаэрационного устройства подается через распылитель. Пар на деаэрацию поступает из барабана по подводящим трубам. Деаэрация происходит в барботажном коробе и в распыленном потоке конденсата на выходе из распылителя. Деаэрированная вода по трубам сливается в барабан [80].

Из барабана низкого давления котловая вода циркуляционным насосом низкого давления подается в испаритель низкого давления. Образовавшаяся там пароводяная смесь поступает в барабан, сепарируется, вода уходит в контур циркуляции, а пар в пароперегреватель низкого давления и затем в турбину [80].

Питательная вода из барабана низкого давления подается в экономайзер высокого давления питательным электронасосом, после чего подогретая вода по подающему тру-

бопроводу поступает в барабан высокого давления [80].

Из барабана высокого давления котловая вода одним циркуляционным насосом высокого давления подается в испаритель высокого давления. Образовавшаяся там пароводяная смесь попадает в барабан, сепарируется, вода уходит в контур циркуляции, а пар в пароперегреватель высокого давления. Из пароперегревателя высокого давления перегретый пар направляется в турбину [80].

Краткое описание тепловой схемы энергоблока мощностью 110 МВт

На энергоблоке ПГУ-110 (рис. 1.3) выхлопные газы газовой турбины, имеющие температуру 575,6 °С, поступают в котел-утилизатор, где большая часть их теплоты передается рабочему телу, в результате чего образуется пар в барабанах высокого и низкого давления. Перегретый пар из контура высокого давления поступает к стопорному клапану турбины, перегретый пар из контура низкого давления через регулировочную заслонку с гидроприводом поступает в часть низкого давления турбины [80].

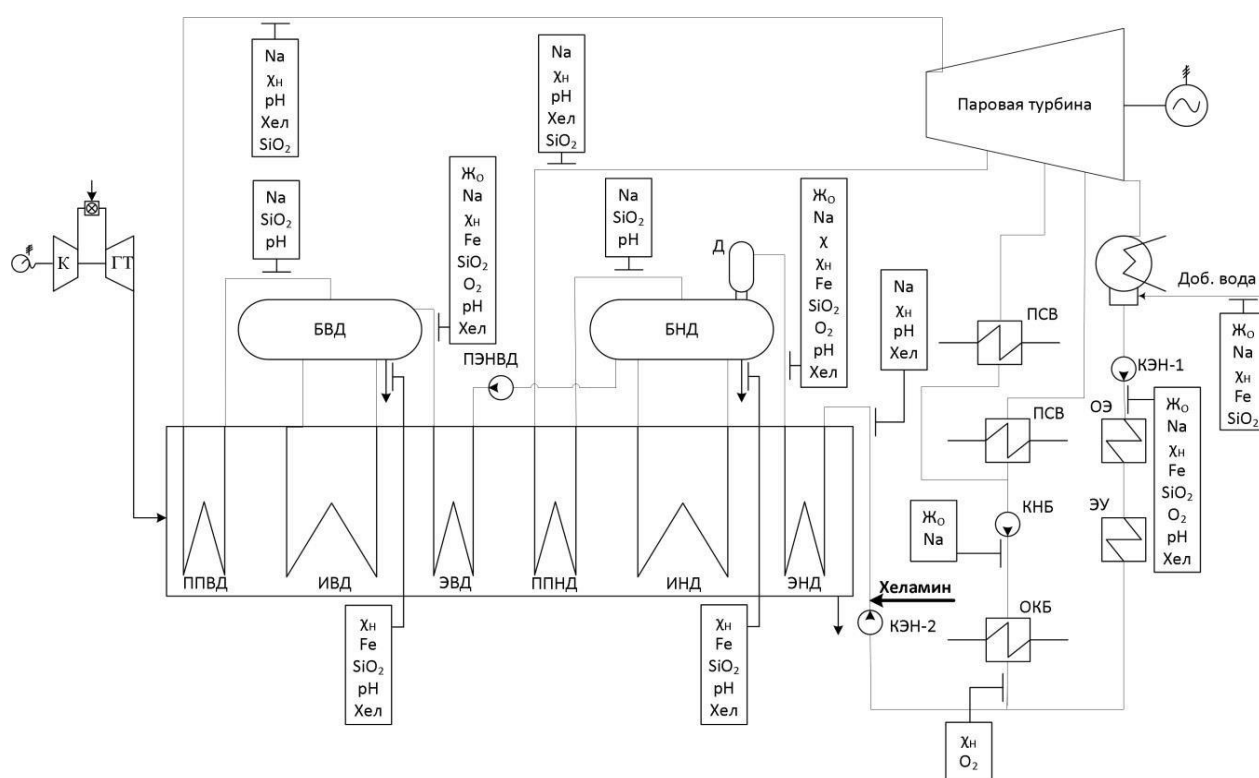


Рис. 1.3 - Схема химического контроля энергоблока двухконтурной парогазовой установки мощностью 110 МВт

Отработавший в турбине пар конденсируется в конденсаторе. Основной конденсат конденсатными насосами I ступени через охладители основных эжекторов и эжектора уплотнений подается на всас конденсатных насосов II ступени, далее в экономайзер

низкого давления котла- утилизатора. После экономайзера контура низкого давления конденсат поступает в деаэрационную колонку барабана контура низкого давления [80].

Контур низкого давления предусматривает постоянную работу с рециркуляционным контуром низкого давления экономайзера [80].

Из нижней части барабана низкого давления осуществляется непрерывная продувка, предназначенная для непрерывного удаления воды с повышенным содержанием из нижней части барабана. Из трубопровода непрерывной продувки производится отбор проб котловой воды КУ низкого давления. Непрерывная продувка составляет 0...2 % от производительности и заведена в расширитель периодической продувки [80].

Вода из барабана низкого давления с температурой 165 °С двумя питательными насосами напором 12,7 МПа подается в экономайзер высокого давления, где она нагревается до температуры насыщения 300 - 312 °С, соответствующей давлению в барабане высокого давления. После экономайзера высокого давления вода поступает в барабан высокого давления. Насыщенный пар отводится двумя трубопроводами в пароперегреватель. В перепускном трубопроводе для регулирования температуры перегретого пара установлен впрыскивающий пароохладитель. Вода для впрысков отбирается из трубопровода питательной воды перед экономайзером высокого давления. Из выходного коллектора пароперегревателя пар подается на паровую турбину [80].

1.2. Нормы качества водного теплоносителя энергоблоков ПГУ

Одним из способов повышения надёжности и экономичности работы оборудования на тепловых электростанциях, в том числе и на основе парогазовых установок, является снижение скорости коррозии конструкционных материалов и образования отложений в пароводяном тракте. Эти процессы могут быть сведены к минимуму за счёт использования воды с минимальным содержанием примесей и коррекционной обработкой теплоносителя.

Контроль за качеством теплоносителя необходимо осуществлять особенно тщательно на ТЭС с парогазовыми установками, на которых проводятся частые пуски и остановы [21].

В литературе [8, 12, 13, 21-23] показано, что на зарубежных ТЭС с блоками ПГУ предъявляются очень высокие требования к качеству водного теплоносителя, включая традиционные для российской энергетики показатели (удельная электропроводность,

pH, концентрации кислорода, железа, меди, натрия, кремниевой кислоты) и новые, в частности, «общий органический углерод» – ТОС. Отмечалась высокая потребность в организации надежных СХТМ ВХР основного и вспомогательных контуров энергоблоков ПГУ.

Обобщение первого опыта эксплуатации энергоблоков ПГУ с учетом зарубежных исследований позволило ОАО «ВТИ» разработать временные нормы водно-химического режима и представить их в форме стандарта организации [3].

В этом документе, аналогично зарубежным данным, выделены разные типы водно-химического режима для различных схем котлов-утилизаторов. Для КУ, выполненных по схеме с барабанными котлами (одно-, двух-, трехбарабанные), рекомендуются:

- аммиачно-гидразинный (ГАВР) и аминоксодержащей (АСР) – для конденсатно-питательного тракта с нормами, приведенными в табл. 1.2

Таблица 1.2. Качество питательной воды барабанных котлов-утилизаторов ПГУ [3]

Контролируемый показатель	Размерность	Водно-химические режимы	
		ГАВР	АСР
pH		9,2÷9,6	8,9÷9,2
χ_n - электропроводимость Н-катионированной пробы	мкСм/см	< 0,2	≤0,5
χ - удельная электропроводимость	мкСм/см	4,0÷11,0	-
NH ₃ - аммиак	мкг/дм ³	≤1000,0	-
O ₂ - содержание кислорода за деаэратором	мкг/дм ³	≤10,0	≤10,0
SiO ₂ - содержание кремниевой кислоты	мкг/дм ³	≤20,0	≤10,0
Fe - общее железо	мкг/дм ³	≤20,0	≤10,0
Na - натрий	мкг/дм ³	≤10,0	≤5,0
ТОС – общий органический углерод	мкг/дм ³	≤100,0	-
Содержание нефтепродуктов	мг/дм ³	≤0,1	≤0,1
Хлориды	мкг/дм ³	≤3,0	≤3,0

- фосфатный (ФР), гидратный (ГР), аминоксодержащий (АСР) – для контура испарения с нормами, приведенными в табл. 1.3

Таблица 1.3. Нормы качества котловой воды котлов утилизаторов ПГУ [3]

Контролируемый показатель	Размерность	Водно-химические режимы		
		Фосфатный	Гидратный	АСР
pH		9,3÷9,6	9,3÷9,6	8,9÷9,6
χ - удельная электропроводимость	мкСм/см	10,0÷30,0	6÷10	≤10
$\chi_{\text{н}}$ - электропроводимость Н-катионированной пробы	мкСм/см	-	≤30	-
SiO ₂ - содержание кремнекислоты	мкг/дм ³	≤200,0	≤200,0	≤200,0
PO ₄ - содержание свободных фосфатов	мкг/дм ³	0,5÷2,0	-	-
Cl - хлориды	мкг/дм ³	≤1200,0	≤1200,0	-
Fe - железо	мкг/дм ³	≤30,0	≤30,0	≤30,0
Na - натрий	мг/дм ³	-	0,5÷1,5	-
NaOH ¹⁾		-	1,0÷2,6	-
Содержание нефтепродуктов	мг/дм ³	≤0,1	≤0,1	≤0,1
Содержание полиаминов	мг/дм ³	-	-	≥2,0

Примечание: ¹⁾Соблюдать соотношение NaOH=2,5Cl

Нормы качества питательной и котловой воды по табл. 1.2, 1.3, а также нормы качества пара соответствуют зарубежным нормам [8] в отношении аммиачно-гидразинного ВХР при выполнении трубок конденсатора из аустенитной стали.

За последние 10 лет число энергоблоков ПГУ значительно возросло, и накоплен опыт ведения водно-химических режимов. Международной ассоциацией по свойствам воды и пара IAPWS были уточнены и опубликованы нормы качества водного теплоносителя для аммиачного ВХР питательной воды, фосфатного и гидратного режимов котловой воды [21, 24, 25]. Практически для всех случаев рекомендуется оборудование конденсаторов паровых турбин трубками из аустенитной стали с нормами питательной воды по pH в пределах 9,2 – 9,8, по удельной электропроводности Н-катионированной пробы – не более 0,3 мкСм/см, по концентрации натрия не более 3 мкг/кг.

При дозировках NaOH рекомендуется ограничивать pH котловой воды контура высокого давления значениями не выше 9,6 [2, 3] во избежание щелочного растрескивания. Для перегретого пара рекомендуются концентрации натрия – не более 2 мкг/кг, при удельной электропроводности Н-катионированной пробы – не более 0,2 мкСм/см. В табл. 1.4 приведены эксплуатационные данные для двух энергоблоков ПГУ большой мощности, работающих при гидратном ВХР с барабанными КУ двух- и трехконтурного исполнения. Как видно из данных табл. 1.4, показатели качества воды и пара двух бло-

ков ПГУ мало отличаются между собой и в основном, отвечают требованиям норм [3, 21]. Обращает внимание превышение нормируемой концентрации аммиака в питательной воде (более 1000 мкг/кг), что определяется высокими значениями pH (9,48-9,52) и высокие концентрации натрия в котловой воде в условиях дозировки NaOH.

Таблица 1.4. Эксплуатационные данные качества питательной и котловой воды блоков ПГУ

Показатель	Размерность	ПГУ-450Т	ПГУ-425
а) питательная вода			
1. Электропроводность	мкСм/см	8,0	9,2
2. Электропроводность Н-катионированной пробы	мкСм/см	0,19	0,3
3. pH	ед. pH	9,48	9,52
4. Концентрация:			
- натрия	мкг/кг	5	1,3
- аммиака	мкг/кг	1250	1600
- кислорода	мкг/кг	-	10
- железа	мкг/кг	5	4
б) котловая вода контура высокого давления			
1. Электропроводность	мкСм/см	10,8	12,5
2. Электропроводность Н-катионированной пробы	мкСм/см	9,5	0,58
3. pH	ед. pH	9,48	9,55
4. Концентрация:			
- натрия	мкг/кг	1210	1300
- железа	мкг/кг	10	25
в) перегретый пар			
1. Электропроводность	мкСм/см	-	9,6
2. Электропроводность Н-катионированной пробы	мкСм/см	0,3	0,2
3. pH	ед. pH	-	9,4
4. Концентрация натрия	мкг/кг	-	1,3

Значения pH на уровне 9,2÷9,6 для ГАВР [3] обеспечивается дозировкой аммиака на уровне 1000-2000 мкг/дм³ в питательную воду. Это противоречит норме $\text{NH}_3 \leq 1000 \text{ мкг/дм}^3$, записанной в СТО ВТИ-2009 [3].

Для некоторых ПГУ, например, ГТЭС «Терешково» (г. Москва) [26], возможно увеличение концентрации углекислоты, присутствие значительных количеств связанной углекислоты, что требует повышенной дозировки аммиака и может привести к выходу χ_{H} пара за нормативные значения ($\chi_{\text{H}} \leq 0,3 \text{ мкСм/см}$) [3]. В этом случае требуется снижение концентрации углекислоты в питательной воде или введение дополнительного параметра « χ_{H} » для дегазированной охлажденной пробы пара.

Для котловой воды (фосфатный и гидратный ВХР) можно использовать СХТМ на базе измерений χ , χ_n и рН, как показано для ГТЭС «Терешково» (г. Москва), Северо-Западной ТЭЦ (г. С.-Петербург), Минской ТЭЦ-5 (г. Минск) (табл. 1.5) [26].

Таблица 1.5. Показатели качества питательной воды котлов-утилизаторов энергоблоков ПГУ при гидразин-аммиачном водном режиме с дозировкой NaOH

Энергоблок, дата контроля	Измерения			Расчет	
	χ^{25} , мкСм/см	χ_n^{25} , мкСм/см	рН	[NH ₃], мкг/дм ³	[Cl], мкг/дм ³
ПГУ-450Т, Северо-Западная ТЭЦ, г. С.-Петербург, 28.07.2013	8,01	0,21	9,45	1241	17,0
	7,98	0,18	9,47	1250	10,3
ПГУ-425, Минская ТЭЦ-5, 04.09.2012	9,20	0,30	9,52	1600	17,2
ПГУ-220, ГТЭС «Терешково», г. Москва, 10.10.2012	3,24	0,32	8,4	423	16,0
	3,23	0,30	8,42	422	13,5

Повышенные требования к качеству добавочной воды энергоблоков ПГУ связаны с тем, что несмотря на невысокие (до 100 атм) давления на большинстве монтируемых котлов, все их отличает одна особенность: отсутствие солевых отсеков. В связи с этим качество добавочной воды должно соответствовать нормам СТО 70238424.27.100.013-2009. В том числе это касается содержания общего органического углерода.

При нормировании показателей следует учитывать:

- тепловую схему котла-утилизатора: зависимая (когда барабан низкого давления снабжен деаэрирующим устройством и его вода является питательной для других контуров) или независимая (когда конденсат после газового подогревателя конденсата (ГПК) поступает в блочный деаэратор);
- параметры котла-утилизатора: давление, температуру, наличие впрыска;
- наличие медных сплавов в контуре энергоблока;
- увеличение электропроводности Н-катионированной пробы питательной воды, пара и конденсата при применении аминов;
- отказ от определения общего органического углерода при ведении аминных режимов.

Следует понимать, что не существует отдельно «хеламинного», «цетаминного» или каких-то других ВХР по названию реагентов. Можно говорить только об аминном водно-химическом режиме, к которому предъявляются одинаковые требования вне зависимости от типа применяемого реагента. Также необходимо определить, что любая допол-

нительная корректирующая добавка (аммиак или едкий натр) приводит к замене чисто аминного режима на комбинированный.

Важнейшим показателем, помимо величины рН, является концентрация пленкообразующих аминов (ПОА) в тракте, поскольку именно они отвечают за создание защитных пленок на поверхности металла [4].

В связи с вышеизложенным, при ведении аминного водно-химического режима на блоке без медьсодержащих сплавов в тракте могут быть рекомендованы следующие показатели [27]:

а) конденсат турбины: электропроводность Н-катионированной пробы – менее 1,0 мкСм/см, концентрация растворенного кислорода – менее 20 мкг/дм³;

б) питательная вода: электропроводность Н-катионированной пробы – менее 1,0 мкСм/см, величина рН – от 8,9 до 9,5; концентрация растворенного кислорода после деаэратора – менее 10 мкг/дм³, ПОА – более 10 мкг/дм³; эти же значения следует применять и к котловой воде барабана низкого давления в случае зависимой «последовательной» схемы;

в) котловая вода: устанавливаются одинаковые требования к котловой воде всех давлений по значениям рН и содержанию ПОА: величина рН – от 8,9 до 9,5; ПОА – более 10 мкг/дм³.

В связи с наличием аминов следует установить предел по электропроводности Н-катионированной пробы в парах на уровне не больше 1,0 мкСм/см.

Применение аминосодержащих водно-химических режимов обеспечивает помимо самого водно-химического режима необходимую консервацию оборудования во время различных периодов резерва или ремонта.

Аминосодержащие реагенты позволяют исключить из использования реагенты 1 и 2 класса опасности [27].

1.3. Системы обеспечения ВХР блоков ПГУ

Состояние водно-химического режима энергоблоков ПГУ, как и других энергоблоков ТЭС, зависит от состояния систем обеспечения ВХР основного и вспомогательных контуров. Основными из них являются: СХТМ и ВПУ. Объем и содержание контроля в рамках СХТМ определяется нормами качества водного теплоносителя [3, 8, 12, 21] и для фосфатного и гидратного ВХР представлено известным набором автоматических анали-

затов. Импортные поставки оборудования блоков ПГУ часто комплектуются набором импортных приборов, однако и отечественный приборный парк в состоянии обеспечить химический контроль основных нормируемых и диагностических показателей [3, 12]. Представляет интерес расширение СХТМ по диагностическим показателям на базе использования математических моделей ионных равновесий водного теплоносителя и измерений удельной электропроводности и pH [28, 29]. Так, по измерениям удельной электропроводности и pH для блока ПГУ-425 (данные табл. 1.4 и другие эксплуатационные данные) получены расчетные значения, приведенные в табл. 1.6.

Таблица 1.6. Расчетные показатели водного теплоносителя энергоблока ПГУ-425 (по эксплуатационным данным и данным табл. 1.4)

Показатель	Место отбора пробы						
	ОК	ПВ	КВ _{вд}	КВ _{сд}	КВ _{нд}	НП _{сд}	ПП _{сд}
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

*Примечание: «хлориды» - сумма анионов сильных кислот в расчете на хлориды; «натрий» - сумма катионов в расчете на натрий; ОК – основной конденсат паровой турбины; ПВ – питательная вода; КВ_{вд} – котловая вода контура высокого давления; КВ_{сд} - котловая вода контура среднего давления; КВ_{нд} – котловая вода контура низкого давления; НП_{сд} – насыщенный пар среднего давления; ПП_{сд} – перегретый пар контура среднего давления

Автоматический химический контроль водного теплоносителя по измерениям электропроводности и pH дает количественные значения концентраций ряда нормируемых и диагностических показателей, включая аммиак, солесодержание и щелочность.

Система ВПУ энергоблоков ПГУ строится в соответствии с требованиями норм [3, 8, 12, 21] с учетом качества природной (исходной) воды и номенклатуры технических средств и аппаратов на рынке теплоэнергетического оборудования. На современном российском рынке сейчас преобладают аппараты и установки обратного осмоса (УОО), как правило импортного производства, что находит выражение в их преимущественном устройстве на энергоблоках ПГУ [30, 31]. Нередко это делается без учета качества исходной воды, что приводит к необходимости длительной подстройки состава и режима

работы УОО под конкретные характеристики обрабатываемой воды, включая потребность в химических промывках мембран [31, 32]. При этом во всех случаях работы УОО качество пермеата не отвечает требованиям к добавочной воде блоков ПГУ [3], что вынуждает усложнять технологическую схему водоподготовительной установки аппаратами финишной очистки воды. Наиболее надежными для этого можно признать ионитные фильтры, в частности, фильтры смешанного действия.

1.4. Требования к организации химического контроля качества воды и пара на блоках ПГУ

Целью химического контроля является быстрое выявление любых отклонений показателей качества теплоносителя от установленных для данного ВХР норм и причин этих отклонений с целью принятия мер к их ликвидации.

Объем химического контроля и требования к нему определяются [3]:

- типом установленного на ТЭС основного оборудования, его состоянием и повреждаемостью;
- особенностями ВХР (составом и сезонной изменчивостью исходной воды, составом возвратных конденсатов от предприятий потребителей пара, схемами водоподготовительных установок добавочной воды и очистки конденсатов, режимами коррекционной обработки теплоносителя);
- оснащенностью приборами автоматического химического контроля.

Определение показателей качества среды осуществляется с помощью следующих видов контроля [3]:

- автоматического непрерывного химического контроля регулируемых показателей качества теплоносителя (электрической проводимости и электрической проводимости Н-катионированной пробы; значения рН; содержания кислорода и натрия);
- ручного периодического химического контроля, применяемого для определения содержания в теплоносителе продуктов коррозии и ряда корректирующих присадок, установления источника загрязнения при нарушениях ВХР, проверки правильности показаний автоматических приборов, проведения эксплуатационного химического контроля при отсутствии или временной неисправности приборов автоматического контроля.

Для осуществления химического контроля ТЭС оснащаются комплектом автоматических и лабораторных приборов отечественного и импортного производства, про-

шедших метрологическую поверку и экспертизу на соответствие условиям эксплуатации на ТЭС и имеющих метрологические характеристики, указанные в табл. 1.7 [3].

Таблица 1.7. Характеристики приборов автоматического и ручного химконтроля

Контролируемый показатель	Прибор-анализатор	Диапазон измерений	Погрешность среднего измерения, %	Метод анализа
1 Приборы автоматического непрерывного контроля				
Удельная электрическая проводимость, мкСм/см	Кондуктометр с Н – фильтром	0,0÷0,5 0,0÷5,0 0,0÷50 0,0÷500	±2,5 ±10,0 ±10,0 ±10,0	Кондуктометрический
Соединения натрия (в пересчете на Na), мкг/дм ³	Автоматический натрий метр	0,1÷100	±7,5	Потенциометрический
Значение pH	pH-метр	5,00÷10,00	±0,05 pH	Потенциометрический
Содержание растворенного кислорода, мкг/дм ³	Кислородомер	0,0÷1000,0	±10,0	Амперометрический
Содержание общего органического углерода, мкг/дм ³	Анализатор «АТОС»	0,0÷1000,0	±2,5	Кондуктометрический с ультрафиолетовым окислением органических примесей
2 Приборы ручного периодического контроля				
Удельная электрическая проводимость, мкСм/см	Кондуктометр	0,01÷0,10 0,10÷1,00 1,00÷10,00 10,00÷100,00 100,00÷1000,0	±10,0	Кондуктометрический
Соединения натрия (в пересчете на Na), мкг/дм ³	Определитель натрия, прибор типа АТОН 101 МП	0,1÷100	±7,5	Потенциометрический
Значение pH	pH-метр	0÷14	±0,05 pH	Потенциометрический
Соединения железа, мкг/дм ³	Фотоколориметр	0,5÷5,0	±12,0	ОСТ 34-70-953.4-88Р.4
		5,0÷10,0	±3,0	Сульфосалициловый метод
		10,0÷100	±2,0	ОСТ 34-70-953.4-88Р.5
		0,5÷5,0	±10,0	Ортофенантролиновый метод
		5,0÷10,0	±3,0	
		10,0÷50,0	±1,0	

Контролируемый показатель	Прибор-анализатор	Диапазон измерений	Погрешность среднего измерения, %	Метод анализа
Содержание меди, мкг/дм ³	Спектрофотометр или Фотоколориметр	0,5÷5,0	±10,0	ОСТ 34-70-953.5-88Р.4
		5,0÷10,0		Купризоновый метод
Содержание кремниевой кислоты, мкг/дм ³	Спектрофотометр или Фотоколориметр		±50,0	ОСТ 34-70-953.5-88Р.4
			при чувствительности метода более 0,2 мкг в пробе	Метод, основанный на желтом кремнемолибденовом комплексе
			±0,5	ОСТ 34-70-953.5-88Р.5
			при чувствительности метода менее 0,2 мкг в пробе	Метод, основанный на синем кремнемолибденовом комплексе
Содержание гидразина, мкг/дм ³	Спектрофотометр или Фотоколориметр	0,52÷0,5	±50,0	ОСТ 34-70-953.5-88
		0,5÷1,0	±40,0	Парадиметил аминобальзадегидовый метод
		1,0÷3,0	±15,0	
		3,0÷8,0	±5,0	
Содержание фосфатов, мкг/дм ³	Фотоколориметр	Не более 20,0	±10,0	Фосфоромолибденовый метод
Жесткость, мкг-экв/дм ³		Более 5,0	±40÷45	ОСТ 34-70-953.5-88Р.4
		Более 20,0	±1	Объёмный метод ОСТ 34-70-953.5-88Р.5
		От 0,2 до 5,0	От 10 до 15	Визуально-колориметрический метод

1.5. Использование математических моделей электропроводности водных растворов для расширения функций СХТМ энергоблоков ПГУ

Во второй половине прошлого века в Российской и мировой теплоэнергетике проводились работы по разработке методов расчета концентраций примесей в водных средах ТЭС [35-44]. Главным результатом таких работ были номограммы и таблицы, определяющие взаимосвязь электропроводности и концентраций отдельных примесей (аммиака, углекислоты). Возможности таких работ были ограничены для практического (промышленного) использования. В настоящее время известны работы по созданию математических моделей (ММ) ионных равновесий, выполненные учеными кафедры

ХХТЭ ИГЭУ [44]. В диссертации Бушуева Е.Н. [34] представлена математическая модель ионных равновесий конденсата паровой турбины и питательной воды парового котла.

Анализ решения уравнений обобщенной ММ Бушуева Е.Н. показал возможность ее использования при очень высокой точности измерений χ , χ_n , pH, что в условиях промышленного использования является невозможным. Поэтому требуется введение дополнительных эмпирических параметров, преобразование уравнений, описывающих ММ, с исключением малозначащих величин и учетом точности приборных измерений χ и χ_n (в пределах 3% ошибки) и pH (в пределах 0,1 ед. pH) [33, 34, 44, 45]. Такая ММ реализована в АХК качества питательной воды паровых котлов ТЭС (Свидетельство официальной регистрации программы для ЭВМ №2006614194) [33].

Значения концентраций аммиака, хлоридов и гидрокарбонатов используются в расчете концентраций примесей котловой воды солевого отсека.

Алгоритм расчета концентраций примесей представлен на рис. 1.4 [34].

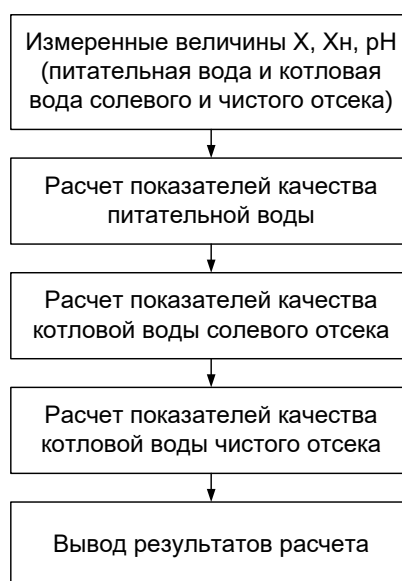


Рис. 1.4. Алгоритм расчета концентрации примесей в питательной и котловой воде

В табл. 1.8, 1.9 даны измеренные и расчетные значения концентраций примесей питательной (ПВ) и котловой воды чистого и солевого отсеков (КВЧО и КВСО) (ТЭЦ-26 ОАО «Мосэнерго») [44].

Таблица. 1.8. Данные измерений в потоках проб теплоносителя при 25 °С

Измерения	ПВ	КВЧО	КВСО
χ , мкСм/см	3,47	16,32	62,28
χ_n , мкСм/см	0,98	9,59	38,63
Значение pH	8,8	9,09	10,41
Концентрация $[\text{PO}_4^{3-}]$, мг/л	-	2,27	7,32
$\text{Щ}_{\text{фф}}/\text{Щ}_{\text{мо}}$	-	0,008/0,06	0,1/0,21

Таблица. 1.9. Расчетные значения концентраций примесей [44]

Показатели	КВЧО	КВСО	ПВ
Концентрация $[\text{PO}_4^{3-}]$, мг/дм ³	1,75	8,18	-
Концентрация $[\text{Cl}^-]$, мкг/дм ³	206,25	449,78	28,75
Концентрация $[\text{HCO}_3^-]$, мкг/дм ³	546,34		592,92
Концентрация $[\text{CO}_3^{2-}]$, мкг/дм ³	54,6	2523,00	-
Концентрация $[\text{OH}^-]$, мкг/дм ³	616,76	2043,74	140,25
Концентрация $[\text{Na}^+]$, мкг/дм ³	1547,9	9323,05	-
Концентрация $[\text{NH}_4^+]$, мкг/дм ³	551,48	-	-
Значение pH	9,56	10,08	8,92

Подобные решения для расчетного определения концентраций примесей по измерениям χ , χ_n , pH являются сложной задачей для блоков ПГУ, решение которой может быть найдено использованием ММ ионных равновесий для реальных условий теплоносителя ПГУ.

1.6. Проблемы химического контроля. Цель и задачи работы

1. Проблемы организации химического контроля ВХР блоков ПГУ

За последние десять лет энергоблоки с ПГУ занимают все большее место в числе установленного теплоэнергетического оборудования ТЭС. Первый опыт эксплуатации выявил повышенную повреждаемость элементов котлов-утилизаторов (КУ). Снижение повреждаемости возможно рядом конструктивных мер, например, заменой гибов труб КУ на трубы из аустенитной стали, но в значительной степени должно решаться средствами ВХР.

ВХР блоков ПГУ характеризуется применением как традиционного для ТЭС с барабанными котлами восстановительного аммиачно-гидразинного режима с дозировкой тринатрийфосфата в барабаны КУ, так новых ВХР: гидратного – с дозировкой NaOH в

котловую воду и аминоксодержащего с дозировкой комплексного реагента (смесь органических аминов) в питательную воду. Во всех случаях водно-химический режим реализуется в условиях жестких требований к качеству питательной воды, определяемых производителями котлов-утилизаторов и представленных в рекомендательных документах IAPWS и ВТИ.

Гидратный и фосфатный режимы широко применяются на зарубежных ТЭС с ПГУ, обеспечены нормами качества водного теплоносителя и комплектом автоматических анализаторов. На отечественных энергоблоках ПГУ гидратный и фосфатный ВХР также нашли применение, при этом качество питательной, котловой воды и пара, в основном, отвечает требованиям норм IAPWS и ВТИ. Аминосодержащий ВХР получил широкое распространение на российских энергоблоках, благодаря способности пассивации внутренних поверхностей нагрева КУ и всего водо-парового тракта, при одновременном подщелачивании водного теплоносителя. Устранение недостатков такого ВХР, включая разработку отечественных реагентов, позволит утвердить реализацию АСР на многих блоках ПГУ.

Эксплуатационная надежность водно-химического режима и, далее, энергоблока ПГУ невозможна без качественной системы химико-технологического мониторинга и системы подготовки добавочной воды. В российской энергетике имеют место значительные наработки в этих направлениях, однако, необходимость повышения качества и снижения стоимости вспомогательных систем ставит задачи их дальнейшего совершенствования.

2. Цель выполнения работы

Совершенствование методов и средств АХК для систем химико-технологического мониторинга ВХР, отвечающих современным требованиям к качеству водного теплоносителя на энергоблоках ПГУ ТЭС.

3. Задачи

– Составить и решить систему уравнений, составляющих математическую модель ионных равновесий в питательной и котловой воде энергоблока ПГУ при отсутствии измерений рН питательной воды и составе примесей котловой воды, характерном для фосфатного и гидратного водно-химических режимов.

- Разработать методики калибровки лабораторных и щитовых рН-метров в условиях жесткого нормирования рН сверхчистой добавочной и питательной воды котлов-утилизаторов ПГУ.
- Разработать методики и алгоритмы косвенного (расчетного) определения нормируемых и диагностических показателей химического качества питательной (рН, $[\text{NH}_3]$, $[\text{Na}^+]$, $[\text{Cl}^-]$) и котловой (солесодержание, фосфаты) воды блоков ПГУ, применимые для разработки отечественных анализаторов и систем АХК.
- Разработать расчетные методики, провести промышленные испытания и дать рекомендации для совершенствования ВХР и химического контроля вспомогательных систем водопользования на ТЭС на основе измерений электропроводности и рН.

ГЛАВА 2. ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Описание лабораторного стенда «Установка обратного осмоса и химического обессоливания»

Для моделирования питательной, котловой воды и конденсата пара котлов-утилизаторов энергоблоков ПГУ требуется высокочистая вода с удельной электропроводностью менее 0,2 мкСм/см (в ряде опытов – менее 0,1 мкСм/см). В поток такой «чистой» воды с температурой в пределах 15-35 °С требуется дозировать различные реагенты: аммиак, уксусную или угольную кислоту, едкий натр и др. для моделирования конкретной среды охлажденных проб водного теплоносителя с последующим измерением в проточной ячейке (без контакта с воздухом) удельной электропроводности и pH прямой и H-катионированной проб. Полученные значения используются в качестве входных данных расчетного алгоритма концентраций отдельных ионных примесей, отвечающих нормативным требованиям [3].

В создании такой установки и ее наладке автор принимал непосредственное участие. Установка скомпонована таким образом, что можно получать обессоленную воду отдельно по мембранной технологии обратного осмоса, отдельно – по ионообменной технологии и глубокообессоленную воду с $\chi < 0,1$ мкСм/см – по комбинированной – мембранной и ионообменной технологии.

Лабораторный стенд «Установка обратного осмоса и химического обессоливания» выполнен на основе заводской установки ИСТОК-4М/Е (производство ОАО «Медиана-фильтр»).

Паспортные характеристики установки ИСТОК-4М/Е

Установка ИСТОК-4М/Е – система очистки воды на основе обратного осмоса с четырьмя ступенями очистки и накопительным баком-гидроаккумулятором.

Степень очистки воды обратноосмотическим фильтром ИСТОК-4М/Е (паспортные данные):

- свободный хлор – более 99 %;
- соли тяжелых металлов – более 99 %;
- соли радионуклидов – более 99 %;
- соли жесткости – более 90 %.

Производительность: 150–190 литров очищенной воды в сутки. Нет потребления электроэнергии.

Рабочая температура: $5 \div 35$ °С.

Рабочее давление: не менее 2 атм.

Технологическая схема экспериментального стенда показана на рис. 2.1. В установку обратного осмоса входят насос, угольный механический фильтр, мембранный фильтр (содержащий обратноосмотический элемент), накопительный бак и мембранный клапан, необходимые для сбора воды и питания последующих элементов (Н-ОН-фильтров) для очистки воды, прошедшей через мембранный фильтр и далее, угольный постфильтр, который служит для придания необходимых органолептических свойств обессоленной воде.

В установку химического обессоливания входят: насос; угольный механический фильтр и две колонки, заполненные Н-катионитными и ОН-анионитными ионообменными материалами, которые служат для очистки воды с помощью обмена между ионами, входящими в состав воды, и ионами функциональных групп, входящими в состав ионитов. Стенд оснащен задвижками для смены подключения элементов установки и точками отбора проб воды для дальнейшего лабораторного или приборного анализа.

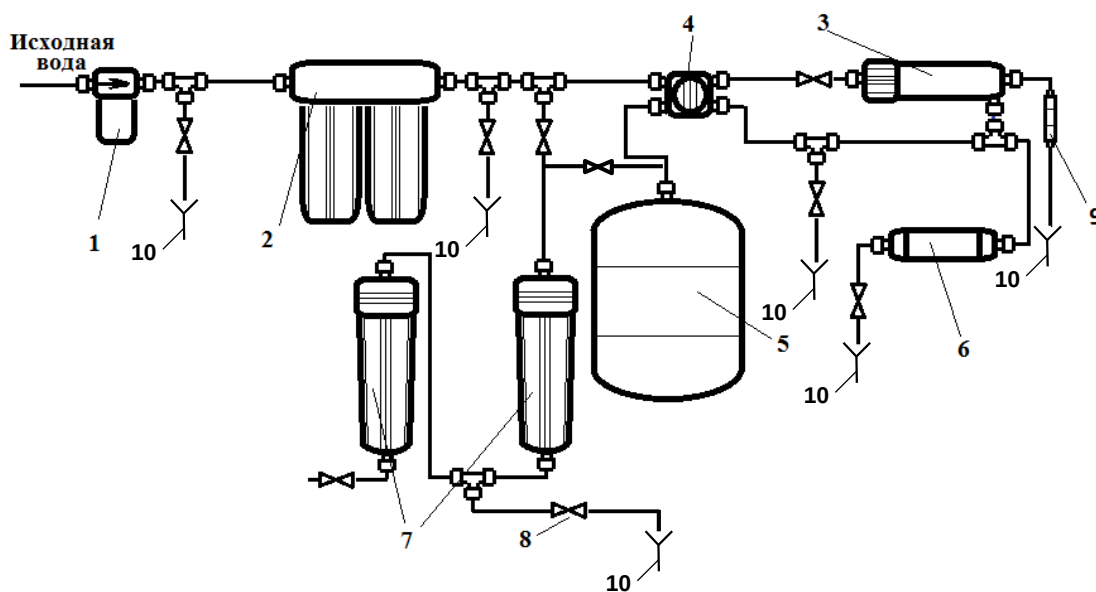


Рис. 2.1. Принципиальная схема экспериментального стенда: 1–питательный насос; 2– механические фильтры; 3– мембранный фильтр; 4 – переключатель потока; 5– накопительный бак; 6–угольный постфильтр; 7– колонки с ионообменным материалом; 8– задвижки; 9– ограничитель потока; 10 – точки отбора проб для анализа

Некоторые (основные) элементы стенда представляют собой следующее.

Механический фильтр (рис. 2.1, поз. 2)

Механический фильтр представляет собой две колонки с расположенными внутри картриджами фильтрующих элементов. В первой колонке находится картридж ЭФМ-250-5Т, представляющий собой пористый микрофильтр, удаляющий из исходной воды взвешенные частицы размером более 5 мкм (ресурс – 8000 л). Во второй колонке расположен картридж GAC-10N, заполненный гранулированным активированным углем, который используется для отчистки воды от свободного хлора и удаления органических веществ (ресурс – 4000–8000 л).

Мембранный фильтр (рис. 2.1, поз. 3)

Представляет собой колонку с расположенным внутри высокоселективным обратноосмотическим мембранным элементом TW30-1812-50, обеспечивающим очистку воды от коллоидных частиц, микроорганизмов, органических соединений, солей тяжелых металлов и радионуклидов. Обратноосмотическая мембрана предназначена для очистки воды с высоким солесодержанием (более 300–500 мг/л).

Технические характеристики обратноосмотической мембраны Filmtec TW30-1812-50:

- тип мембраны – полиамидная тонкопленочная композитная (TFC);
- расчетная производительность при давлении воды на входе 3,5 атм и 25 °С – 200 л/сутки;
- производительность – 5–15 л/час (зависит от входного давления);
- производительность: 100–400 л/сутки (зависит от входного давления);
- максимальная рабочая температура жидкости – +45 °С;
- максимальное рабочее давление – 8 бар;
- максимальная скорость подачи холодной воды – 7 л/мин.;
- диапазон pH (при продолжительной работе) – 2...11;
- диапазон pH (до 30 минут) – 1...12;
- максимальный коллоидный индекс (SDI) входной воды – 5;
- размеры: 295x55 мм;
- срок службы – 1–3 г.

Переключатель потока (рис. 2.1, поз. 4)

Представляет собой корпус с расположенным внутри мембранным клапаном, разделяющий потоки очищенной и питательной воды. Клапан управляет работой системы обратного осмоса, отвечает за направление и поток воды. Регулирование потока ведется за счет разности давлений между исходной и очищенной водой в накопительном баке.

Накопительный бак (рис. 2.1, поз. 5)

Скорость фильтрации воды через мембраны обратного осмоса мала, поэтому мембрана не может дать большое количество очищенной воды за короткое время, которое требуется при открывании крана. Вода постепенно накапливается в баке и с требуемым расходом подается на задвижку. Бак RO-122 RO-132 состоит из емкости, разделенной резиновой подвижной диафрагмой на две изолированные друг от друга части. В нижнюю часть емкости закачан воздух, а в верхней части между резиновой диафрагмой и полипропиленовым изолятором накапливается чистая вода. Со стороны воздушной камеры установлен ниппель, позволяющий в случае необходимости закачать воздух либо спустить давление воздуха в накопительном баке. Сверху на баке установлен резьбовой штуцер, на который накручивается кран накопительного бака, для подачи и забора воды. Максимальное рабочее давление накопительного бака 6,9 бар. При открывании крана вода под давлением сжатого воздуха нижней емкости выдавливается из бака. По мере слива воды из бака и расширения нижней емкости давление воздуха в верхней падает, становится ниже давления воды перед мембраной, и процесс выработки очищенной воды мембраной и наполнения бака запускается вновь через 4-х ходовой клапан.

Ионитные фильтры (рис. 2.1, поз. 7)

Выполнены в виде колонок из прозрачного пластика с нижними и верхними дренажными устройствами, заполненными сильноосновным и сильнокислотным ионитами.

Н-фильтр заполнен сильнокислотным катионитом Purolite C-100 в Н-форме. Перед заполнением была проведена регенерация и отмывка ионита.

Полная статическая обменная емкость – 2 г-экв/л;

ОН-фильтр заполнен сильноосновным анионитом Purolite PFA 400 ОН. Перед заполнением была проведена регенерация и отмывка ионита.

Полная статическая обменная емкость – 1,3 г-экв/л.

Ограничитель потока (рис. 2.1, поз. 9)

Производительность мембранного элемента по пермеату очень мала. Ограничитель потока представляет собой дроссельное устройство, которое устанавливается на линию концентрата для уменьшения ее производительности, тем самым повышая производительность мембраны по пермеату.

Выход обессоленной воды стенда может подключаться в линию подачи пробы автоматических анализаторов: кондуктометров, pH-метров, анализатора «Лидер-АПК». В последнем случае реализуется авторская методика расчета концентраций примесей воды.

Такая методика укладывается в рамки известной ММ [59, 60], основанной на измерениях χ , χ_H , pH (рис. 2.2) с отличием в том, что измерения pH заменяется его расчетным определением [34, 63].

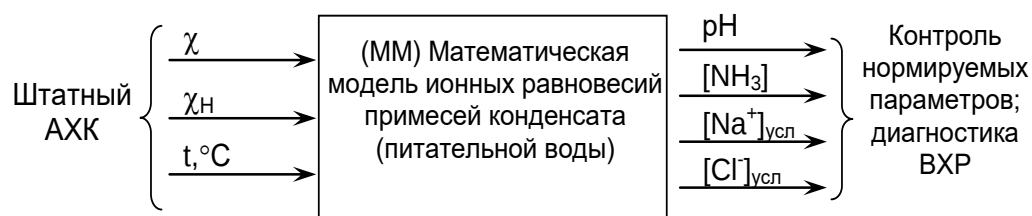


Рис. 2.2. Схема реализации математической модели ионных примесей питательной воды блока ПГУ

Реализация способа приведена в описании патента на изобретение РФ, полученного с участием автора [61] и основанного на измерениях удельной электропроводности охлажденных проб (χ и χ_H) с расчетным определением pH, концентраций аммиака, хлоридов и натрия условных.

На основе разработанной с участием автора методики компанией НПП «Техноприбор» был смонтирован опытный образец анализатора примесей теплоносителя «Лидер-АПК» (рис. 2.3, 2.4).

Пример работы анализатора «Лидер-АПК» приведен в табл. 2.1, где χ , χ_H – измеренные значения удельной электропроводности прямой и Н-катионированной пробы; pH, $[Na^+]_{усл}$, $[Cl^-]_{усл}$ – расчетное значение pH и концентраций катионов в пересчете на Na^+ и анионов Cl^- .

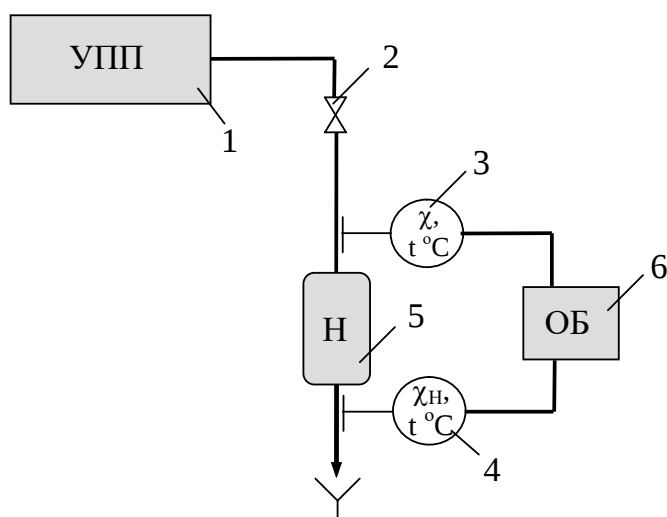


Рис. 2.3. Принципиальная схема приборного комплекса

Рис. 2.4. Анализатор примесей
«Лидер-АПК»

Таблица 2.1. Настроечный опыт на стенде с подключением «Лидер-АПК»: приборные измерения и расчет концентраций ионных примесей обессоленной воды

Время	Измерения «Лидер-АПК»				
	χ^{25} , мкСм/см	χ_n^{25} , мкСм/см	pH	$[\text{Na}^+]_{\text{усл}}$, мкг/дм ³	$[\text{Cl}^-]_{\text{усл}}$, мкг/дм ³
17 ³⁰	0,558	0,136	8,31	57,0	8,1
17 ⁴⁰	0,557	0,134	8,31	56,8	8,0
17 ⁵⁰	0,556	0,133	8,31	56,7	7,9
18 ⁰⁰	0,556	0,133	8,31	56,7	7,9
18 ¹⁰	0,556	0,132	8,31	56,7	7,9

2.2. Обоснование выбора приборной измерительной базы

Создание систем химико-технологического мониторинга на ТЭС производится давно [46-58]. Однако до последнего времени в приборном парке АХК не было приборов, совместимых с общестанционной системой мониторинга без дополнительного оборудования и систем согласования выходных сигналов.

Нормы ПТЭ [9] устанавливают диапазон контролируемых параметров нормируемых и диагностических показателей. Значения нормируемых параметров теплоносителя энергоблоков ТЭС могут изменяться в широком диапазоне, в зависимости от типа ВХР, температуры среды, места отбора пробы и пр.

В основу разрабатываемой системы АХК положены измерения удельной электропроводности прямой и Н-катионированной пробы. Аналогичный подход принят за рубежом и реализован в автоматических анализаторах фирмы SWAN (Швейцария) – «FAM Deltacon pH» и «AMI Deltacon Power» (Приложение 1).

Требования к обеспечению СХТМ

Предлагаемая система предназначена, прежде всего, для автоматического химического контроля ряда нормируемых и диагностических показателей качества водного теплоносителя на ТЭС с ПГУ, при измерении качества питательной и котловой воды и паров энергоблока в форме одновременных измерений в охлаждённой пробе χ , χ_H и t °С для расчётного (косвенного) определения pH, концентраций аммиака, натрия, хлоридов. Измеряемые показатели определяют уровень концентраций примесей водного теплоносителя и дают возможность определить быстротекущие нарушения ВХР. При дополнении такой системы кислородомером можно говорить о полной СХТМ за водным режимом энергоблока ПГУ.

Требования к измерительной базе соответствуют современным нормативным требованиям [3]. К числу основных требований относится следующее [48].

Метод реализован на кафедре ХХТЭ ИГЭУ для определения качества питательной и котловой воды с использованием модели измерительной системы рис. 2.5 [47], которая включает в себя: устройство подготовки пробы (УПП) (1), клапаны переключения потоков проб (2, 3), термометра (4), последовательно установленных датчиков кондуктометров (5, 7), Н-катионитовую колонки (6), расход пробы устанавливается по ротаметру (8).

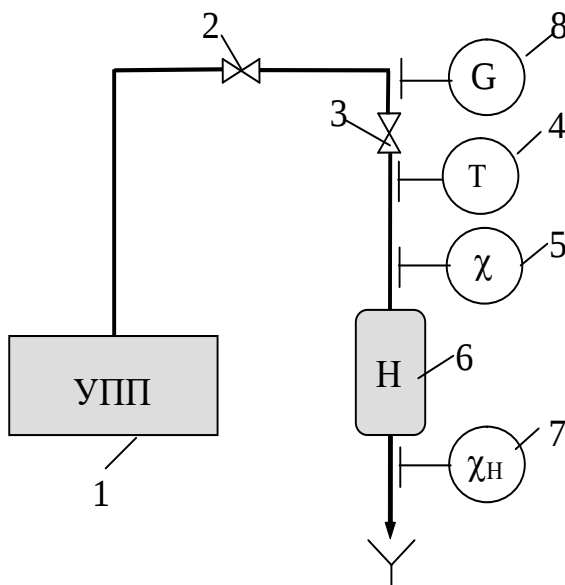


Рис. 2.5. Модель измерительного комплекса [47]

Программный комплекс системы мониторинга котла-утилизатора ПГУ представляет собой иерархически распределенную систему, содержащую технические средства, объединяемые локальными вычислительными сетями, и включающие в себя контроллеры нижнего уровня, устройство связи с объектом (УСО), информационно-вычислительные средства и технические средства отображения информации (рис. 2.6).

Технические средства обеспечивают контроль рабочего состояния водного теплоносителя энергоблока ПГУ, и представлены на рис. 2.6.

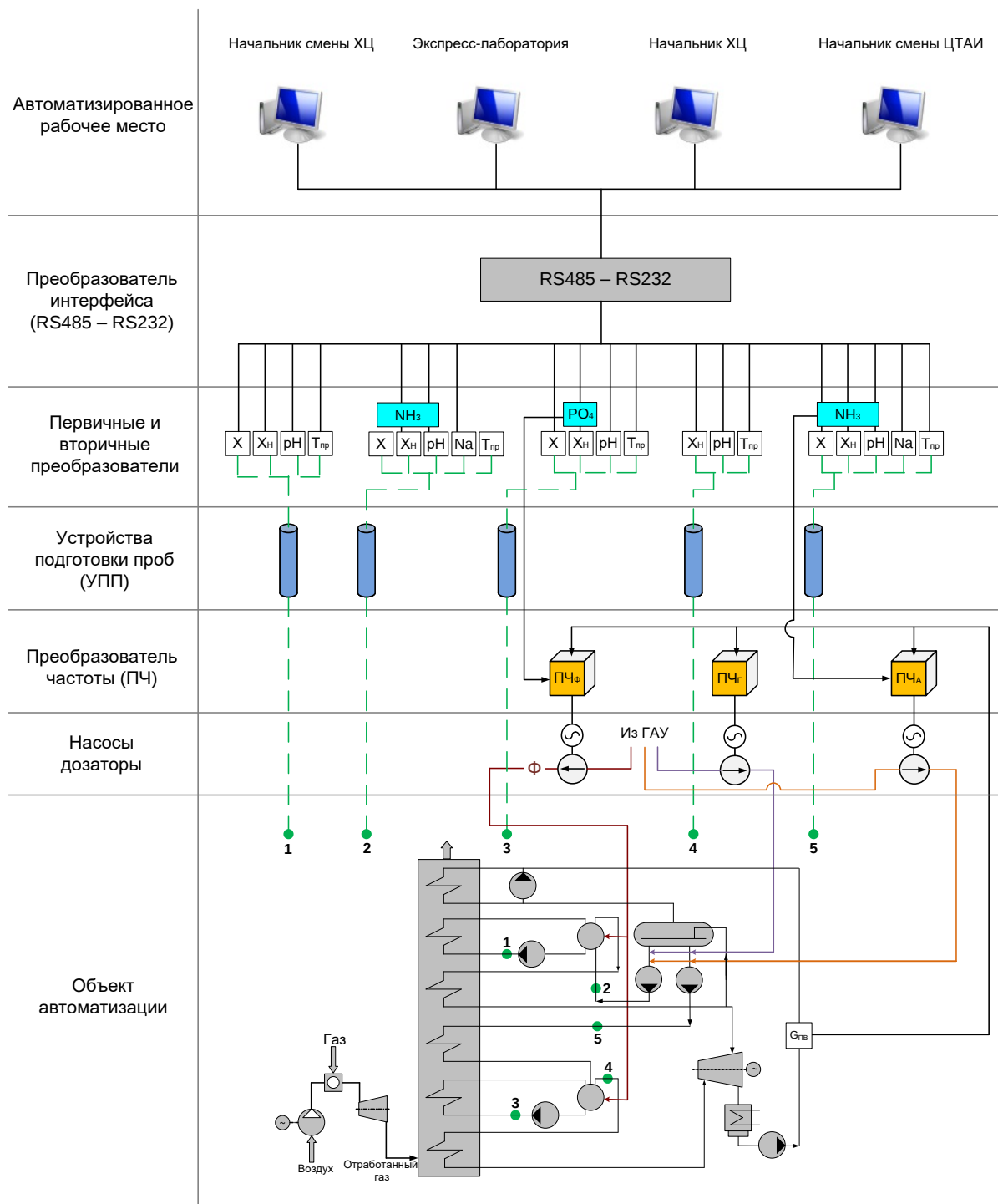


Рис. 2.6. Программный комплекс системы мониторинга котла-утилизатора ПГУ

В качестве альтернативы изложенному выше решению может рассматриваться создание отдельных автоматических приборов и комплексов, например, анализатор типа «Лидер-АПК» или «фосфатомер», реализующие значительную часть названных выше требований и работающих в автономном режиме, без обязательной связи с общестанционной сетью.

2.3. Обоснование выбора расчетного метода по определению ионного состава питательной и котловой вод

Входными данными для ММ состояния примесей питательной и котловой воды являются штатные измерения АХК согласно нормативного документа [3], т.е. результаты измерений удельной электропроводности исходной (χ) и Н-катионированной пробы (χ_H), а так же измерение температуры охлажденной пробы ($t, ^\circ\text{C}$) (рис. 2.7). Выходными данными являются расчетные значения рН, концентраций аммиака, натрия, хлоридов. Эти данные используются для состояния ВХР и диагностики его нарушений на блоке ПГУ.

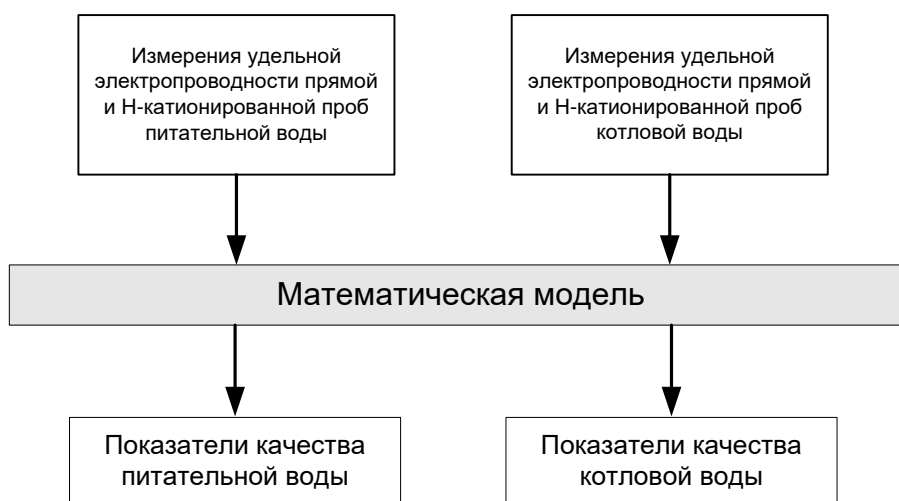


Рис. 2.7. Принципиальная схема реализации частной математической модели ионных равновесий питательной и котловой вод блока ПГУ

Задача данной работы – создание и анализ частных математических моделей, включающих обработку наиболее точных и достоверных физико-химических измерений теплоносителя, а именно, измерений удельной теплопроводности, а также повышение информативности приборов АХК за водным режимом блока ПГУ.

Согласно СТО ВТИ-2009 [3], на блоках ПГУ России используются три водно-химических режима: гидразин-аммиачный с фосфатированием котловой воды (фосфатный), то же, с дозированием в котловую воду гидроксида натрия (гидратный) и аминоксодержащий ВХР с дозированием в питательную воду аминоксодержащих органических реагентов в комплексе трех – пяти веществ (АСР). Последний режим продолжает испытываться на энергоблоках ПГУ, как правило, с использованием импортных реагентов неизвестного состава, что делает невозможным применение расчетного метода ИГЭУ на основе измерений удельной электропроводности и рН. Фосфатный ВХР отличается от такового для традиционных барабанных паровых котлов отсутствием солевых отсеков в барабанах низкого (БНД) и высокого (БВД) давлений, наличием двух (или трех) барабанов со своими контурами циркуляции и высокочистой питательной водой в условиях использования блочных обессоливающих установок (БОУ) по очистке конденсата паровых турбин. Названные отличия накладывают дополнительные условия на решение математического описания ионных равновесий котловой воды. Гидратный ВХР на традиционных барабанных котлах, практически, не применяется и математическая модель ионных равновесий для котловой воды блоков ПГУ впервые разрабатывается школой энергетической химии ИГЭУ.

2.4. Методика расчета ионных равновесий питательной и котловой воды котлов-утилизаторов ПГУ

Фосфатный ВХР

За основу может быть принята методика расчета ионных равновесий парового барабанного котла с давлением пара 13,8 МПа, разработанная ранее [26, 62] с учетом отмеченных выше особенностей.

Общая система уравнений в этом случае выглядит следующим образом:

$$[Na^+]_{co} = [OH^-]_{co} + 2 \cdot [HPO_4^{2-}]_{co} + [Cl^-]_{co} + (2 + 10^{pH_{co}}/K_{H_2CO_3}) \cdot [CO_3^{2-}]_{co}; \quad (2.1)$$

$$[OH^-]_{co} = b \cdot [HPO_4^{2-}]_{co} + (10^{-pH_{co}}/K_{H_2CO_3}) [CO_3^{2-}]_{co}; \quad (2.2)$$

$$1000 \cdot \chi_{co} = \lambda_{OH^-} \cdot [OH^-]_{co} + \lambda_{Na^+} \cdot [Na^+]_{co} + \lambda_{Cl^-} \cdot [Cl^-]_{co} + 2 \cdot \lambda_{HPO_4^{2-}} \cdot [HPO_4^{2-}]_{co} + (2 \cdot \lambda_{CO_3^{2-}} + \lambda_{HCO_3^-} \times 10^{-pH_{co}/K_{H_2CO_3}}) \cdot [CO_3^{2-}]_{co}; \quad (2.3)$$

$$1000 \cdot \chi_{n,co} = (\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-}) \cdot [Cl^-]_{co} + (\lambda_{H^+} + \lambda_{H_2PO_4}) \cdot [HPO_4^{2-}]_{co}; \quad (2.4)$$

$$[Cl^-]_{co} \cdot [HCO_3^-]_{пв} / (2 \cdot [Cl^-]_{пв}) = (1 + 10^{-p_{Hco}} / K_{II, H_2CO_3}) \cdot [CO_3^{2-}]_{co}. \quad (2.5)$$

где χ_{co} , $\chi_{n,co}$ – удельная электропроводность прямой охлажденной и Н-катионированной пробы котловой воды (co), $Om^{-1} \cdot cm^{-1}$ (Cм/см); b – щелочной коэффициент, определяющий состав рабочего раствора тринатрийфосфата: присутствие NaOH (b = 1,0÷5) или Na₂HPO₄ (b = 0,5÷1,0). При отсутствии b=1.

Рекомендуемые концентрации фосфатов в барабанах низкого и высокого давлений блоков ПГУ составляют 1 – 4 мг/л [21, 26], или $(10,5-42,1) \cdot 10^{-6}$ М, что соответствует удельной электропроводности Н-катионированной пробы 4–16 мкСм/см (уравнение 2.4). При концентрации хлоридов в котловой воде, согласно опытных данных, 50-150 мкг/л или $(1,4-4,2) \cdot 10^{-6}$ М вклад их в удельную электропроводность Н-катионированной пробы (уравнение 2.4) составит 0,6–1,8 мкСм/см. Таким образом, в среднем, вклад в измеренное значение χ_n котловой воды хлоридов составит 10-15 %, фосфатов 85-90%. При опытных значениях коэффициента концентрирования примесей питательной воды до котловой воды на блоках ПГУ в пределах 3÷9, т.е.

$$K_K = \frac{[Cl^-]_{KB}}{[Cl^-]_{пв}} = 3-9,$$

можно, в первом приближении принять $K_K = 5 \div 6$, что позволит определить концентрацию хлоридов в котловой воде в следующем виде:

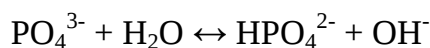
$$[Cl^-]_{KB} = K_K \cdot [Cl^-]_{пв},$$

где концентрация хлоридов в питательной воде определяется аналогично тому, как это сделано для традиционных паровых барабанных котлов ($p_6=13,8$ МПа) при значениях эмпирического параметра $n = 0,1 \div 1,0$ для блоков ПГУ с $p_6 > 7$ МПа и деаэрацией питательной воды в деаэраторах ДСП ($p=0,6$ МПа) и при значениях $n = 0,5 \div 1,5$ – для блоков ПГУ ($p_6 < 7$ МПа) с деаэрацией питательной воды в атмосферных деаэраторах или непосредственно в барабанах котла-утилизатора.

При необходимости расчетная система уравнений может быть уточнена учетом неполноты выноса аммиака в пар вводом дополнительного (шестого) уравнения (Приложение 2). Полученная система уравнений приведена в следующей главе.

Гидратный водно-химический режим котловой воды ПГУ

В условиях работы котла-утилизатора блока ПГУ на очень чистой питательной воде ($\chi_H < 0,2$ мкСм/см) применение фосфатирования котловой воды имеет лишь смысл повышения рН до рекомендуемых значений $9,3 \div 9,6$, за счет гидролиза фосфат-иона по реакции:



с использованием лишь одной ступени гидролиза и существенным повышением концентрации натрия. Поэтому в практических условиях эксплуатации котлов-утилизаторов ПГУ чаще применяется гидратный ВХР с дозированием в котловую воду рабочего раствора NaOH. При этом повышается ответственность автоматического химического контроля во избежание превышения рН котловой воды при передозировках щелочи.

Контроль качества котловой воды при гидратном ВХР может выполняться на основе измерений удельной электропроводности (χ) и рН прямой и удельной электропроводности Н-катионированной (χ_H) охлажденной пробы котловой воды с использованием разработанного ранее алгоритма решения математического описания ионных равновесий котловой воды [62, 63].

Так система уравнений ионных равновесий для котловой воды будет иметь вид:

$$[\text{Cl}^-] = 2,38 \cdot 10^{-6} \cdot \chi_H \quad (2.6)$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{пв}} \cdot (1 + 0,19 \cdot 10^{11-pH}) \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = [\text{Cl}^-] \cdot 0,5 \cdot (1 + q) \cdot [\text{HCO}_3^-]_{\text{пв}} \quad (2.7)$$

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{Na}^+] = 10^{pH-14} + [\text{Cl}^-] + (2 + 0,19 \cdot 10^{11-pH}) \cdot [\text{CO}_3^{2-}] \quad (2.8)$$

$$\chi \cdot 10^{-6} = 0,0736 \cdot [\text{NH}_4^+] + 0,0501 \cdot [\text{Na}^+] + 0,1983 \cdot 10^{pH-14} + 0,0764 \cdot [\text{Cl}^-] + (0,139 + 0,0085 \cdot 10^{11-pH}) \cdot [\text{CO}_3^{2-}] \quad (2.9)$$

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{1,035 \cdot 10^{-7} \cdot p \cdot [\text{NH}_3]_{\text{пв}}}{(1,76 + 10^{pH-9})} \quad (2.10)$$

где, χ , χ_H – удельная электропроводность охлажденных прямой и Н-катионированной пробы котловой воды, мкСм/см; $[\text{Cl}^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$, $[\text{NH}_4^+]$, $[\text{Na}^+]$ – концентрации ионов в котловой воде, моль/дм³; $[\text{Cl}^-]_{\text{пв}}$, $[\text{HCO}_3^-]_{\text{пв}}$ – концентрации хлоридов и гидрокарбонатов в питательной воде, моль/дм³; рН – значение рН котловой воды при 25 °С; q – доля гидрокарбонатов, ушедших в пар в виде CO₂; p = 0,1 ÷ 0,2 – доля аммиака питательной воды $[\text{NH}_3]_{\text{пв}}$, мкг/дм³ в котловой воде на момент измерения.

Личное участие автора в разработке алгоритма состояло в расчетном обосновании численных значений эмпирических параметров и в отладке алгоритма (см. третью главу диссертации).

2.5. Выводы по второй главе

1. Приведено описание экспериментального стенда, выполненного с участием автора и использованного в данной работе для отработки разрабатываемых алгоритмов частного решения математической модели ионных равновесий питательной и котловой воды блоков ПГУ.

2. Обоснован выбор приборной базы, сформулированы требования к СХТМ ВХР котлов-утилизаторов ПГУ.

3. Представлены исходные системы уравнений для разработки методик расчетного определения концентраций ионных примесей котловой воды котлов-утилизаторов, впервые обоснована система уравнений для фосфатного ВХР и составлена система уравнений на основе предыдущих исследований – для гидратного водно-химического режима.

Материалы главы 2 опубликованы в работах автора [59, 60, 61, 81-85, 88-91].

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА МЕТОДИК ХИМИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ВОДНОГО ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ ЭНЕРГБЛОКОВ ПГУ ПО ИЗМЕРЕНИЯМ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И pH

3.1. Добавочная и питательная вода блоков ПГУ

Высокие требования к качеству добавочной и питательной воды энергоблоков ПГУ [3, 21, 64, 65], увеличение объема химического контроля ставят новые задачи по организации автоматического контроля качества водного теплоносителя (Приложение 3). При значениях удельной электропроводности обессоленной воды менее 0,3 мкСм/см становится проблематичным достоверное измерение pH [66], дополнение объема химконтроля такими показателями, как «хлориды» и «сульфаты» с уровнем измеряемых концентраций от 1 до 3 мкг/дм³ требует использование дорогостоящих анализаторов типа жидкостного ионного хроматографа. Однако увеличение измерений удельной электропроводности в питательной и котловой воде, как в прямой, так и в Н-катионированной пробах [3], позволяет использовать новый метод, разработанный в ИГЭУ [59, 60, 63] и основанный на расчетном определении значений pH, концентраций хлоридов, натрия, аммиака по измерениям χ и χ_H охлажденных проб.

В настоящее время ведется практическая реализация алгоритмов и программ, созданных на основе частных решений обобщенной математической модели (ММ). Разрабатываемые алгоритмы и методики используются для создания новых систем мониторинга водного режима энергетических котлов ТЭС, в том числе блоков ПГУ. Появление на рынке высокотехнологичных приборов дает возможность измерения и расчета нескольких показателей качества при уменьшении количества устанавливаемых приборов на точку контроля [26]. Это направление отвечает мировой тенденции развития химконтроля на ТЭС и АЭС [64, 65].

Основной задачей данного этапа работы является разработка и промышленная адаптация вычислительных алгоритмов нормируемых и диагностических показателей качества питательной воды барабанных и прямоточных котлов при дозировании аммиака на основе измерений электропроводности.

Рассматриваются три варианта расчетной методики косвенного определения показателя pH и концентрации аммиака, основанных на измерениях удельной электропроводности охлажденных проб: прямой (χ) и Н-катионированной (χ_H) пробы питательной

воды. Способ основан на решении общей ММ ионных равновесий вод типа конденсата в граничных условиях качества питательной воды [67].

Обработку измеренных значений электропроводности проводят следующим образом. Приводят к температуре 25 °С, как требуют нормы контроля рабочей среды энергетических котлов [26], согласно уравнений:

$$\chi = \chi / (1 + 0,02(t - 25)) ; \quad (3.1)$$

$$\chi_H = \chi_H / (1 + 0,015(t - 25)) , \quad (3.2)$$

где t – температура пробы, °С; χ , χ_H – измеренные значения удельной электропроводности при фактической температуре пробы.

Проверка достоверности измеренных показаний по максимальному диапазону измерений (мкСм/см):

$$0,056 < \chi < 10,$$

$$0,056 < \chi_H < 10.$$

Находят разность значений $(\chi - \chi_H)$ и определяют реакцию среды контролируемой пробы по следующему критерию:

- если $(\chi - \chi_H) \geq 0$, то $pH \geq 7$ в присутствии подщелачивающего агента или без него;
- если $(\chi - \chi_H) < 0$, то $pH < 7$ в присутствии подкисляющего агента.

Таким образом, формируется зависимость между χ и pH малобуферного предельно разбавленного раствора согласно рис. 3.1 (вправо или влево от пунктирной линии «вода»).

Для абсолютно чистой воды (в которой нет примесей) при температуре 25 °С удельная электропроводность связана с концентрацией ионов водорода, определяющих значение pH , следующим выражением [26]:

$$\chi_{H_2O} = 0,548 \cdot [H^+], \quad (3.3)$$

где, χ_{H_2O} измерена в мкСм/см, а концентрация ионов водорода $([H^+])$ – в мкмоль/дм³.

Из данных рис. 3.1 видно, что при малых добавлениях кислоты или щелочи в воду одному значению χ_{H_2O} отвечают два возможных значения pH . При этом сохраняется однозначная зависимость между χ и pH . Таким образом, остается задача идентификации расчетного значения pH по измерению χ , что может быть определено в начальных усло-

виях, например, в условиях дозирования щелочного реагента в питательную воду блока ПГУ.

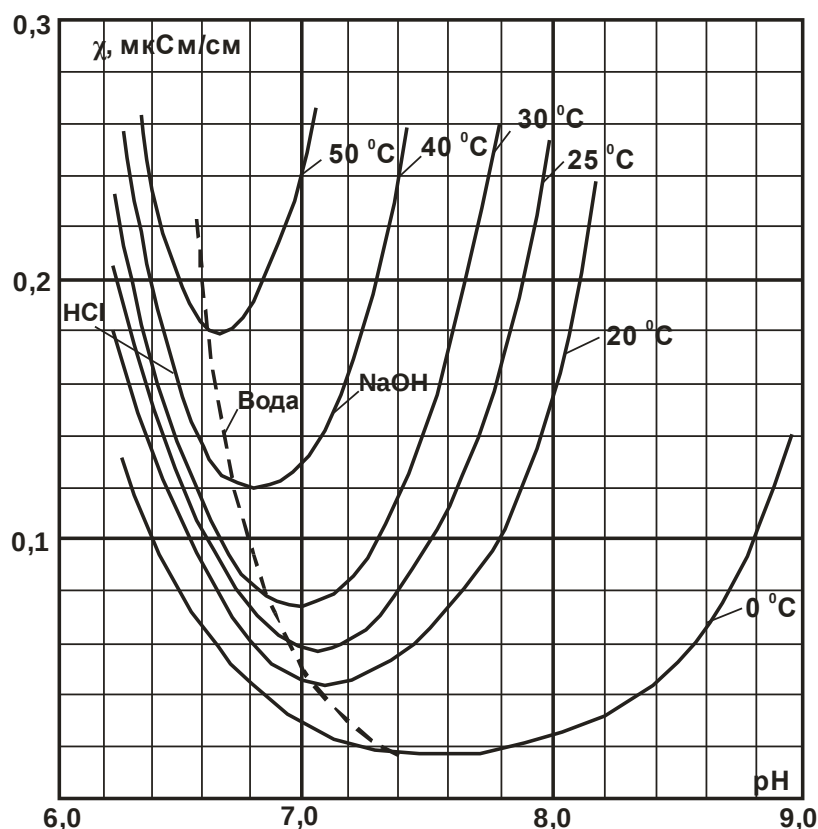
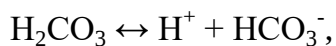


Рис. 3.1. Зависимость значений удельной электропроводности и pH воды при добавлении NaOH ($C = 1 \cdot 10^{-7} \div 1 \cdot 10^{-6}$ моль(экв)/дм³) и HCl ($C = 1 \cdot 10^{-7} \div 5 \cdot 10^{-7}$ моль(экв)/дм³) для разных температур

Расчет значений pH и концентраций ионных примесей можно проводить по следующим вариантам.

1. Первый вариант расчетной методики предполагает анализ ионных равновесий питательной воды при отсутствии солевых примесей, когда в воде есть только угольная кислота и аммиак. Рассматриваются ионные равновесия как в фильтрате Н-катионитовой колонки, так и в пробе воды до Н-колонки.

Предположим, что в фильтрате Н-колонки может быть только угольная кислота. Тогда, согласно уравнения диссоциации по первой ступени:



имеем:

- уравнение, описывающее диссоциацию угольной кислоты в Н-фильтрате:

$$K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}; \quad (3.4)$$

- уравнение электропроводности для Н-фильтрата:

$$\chi_H \cdot 10^{-3} = (\lambda_{H^+} + \lambda_{HCO_3^-}) \cdot [H^+] = 394,3 \cdot [H^+]; \quad (3.5)$$

- уравнение электронейтральности для Н-фильтрата:

$$[H^+] = [HCO_3^-]. \quad (3.6)$$

Откуда:

$$[H^+]_H = 2,536 \cdot \chi_H \cdot 10^{-6}, \text{ моль/дм}^3; \quad (3.7)$$

$$[HCO_3^-]_H = 2,536 \cdot \chi_H \cdot 10^{-6}, \text{ моль/дм}^3; \quad (3.8)$$

$$[H_2CO_3]_H = 14,3 \cdot \chi_H^2 \cdot 10^{-6}, \text{ моль/дм}^3. \quad (3.9)$$

Обозначим $[HCO_3^-]_H + [H_2CO_3]_H = A$.

Запишем систему уравнений ионных равновесий для прямой пробы воды (до Н-колонки) с учетом равенства суммы форм уголекислоты до и после Н-колонки:

- уравнение электронейтральности для анализируемой воды:

$$[NH_4^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}]; \quad (3.10)$$

- балансовое уравнение форм состояния уголекислоты:

$$[HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = [H_2CO_3]_H + [HCO_3^-]_H = A; \quad (3.11)$$

- уравнения, описывающие диссоциацию слабых электролитов в анализируемой воде:

а) гидрокарбоната:

$$K_{II} = 4,8 \cdot 10^{-11} = \frac{[H^+] \cdot [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}; \quad (3.12)$$

б) воды:

$$K_W = 1 \cdot 10^{-14} = [H^+] \cdot [OH^-]; \quad (3.13)$$

- уравнение электропроводности для анализируемой воды:

$$\chi \cdot 10^{-3} = \lambda_{NH_4^+} \cdot [NH_4^+] + \lambda_{OH^-} \cdot [OH^-] + \lambda_{HCO_3^-} \cdot [HCO_3^-] + 2 \cdot \lambda_{CO_3^{2-}} \cdot [CO_3^{2-}]$$

или

$$\chi \cdot 10^{-3} = 73,6 \cdot [NH_4^+] + 198,3 \cdot [OH^-] + 44,5 \cdot [HCO_3^-] + 2 \cdot 69,3 \cdot [CO_3^{2-}], \text{ при } \lambda_i = \lambda_{0,i}, \quad (3.14)$$

где $\lambda_{0,i}$ – предельная подвижность ионов при бесконечном разбавлении.

В уравнения (3.4)–(3.14) входят следующие величины:

- входные данные – показания приборов АХК:

χ , χ_H – соответственно измеряемые удельные электропроводности в анализируемой воде и Н-фильтрате, мкСм/см, приведенные к 25 °С;

- выходные данные – искомые концентрации ионов в анализируемой воде:

$[H^+]$, $[NH_4^+]$, $[HCO_3^-]$, $[CO_3^{2-}]$, $[OH^-]$ - концентрации соответствующих ионов в анализируемой воде, моль/дм³; $[H^+]_H$, $[HCO_3^-]_H$, $[OH^-]_H$ - концентрации соответствующих ионов в фильтрате Н-фильтра, моль/дм³;

- параметры (внутренние характеристики математической модели):

K_W , K_I , K_{II} , K_{NH_4OH} – концентрационные константы ионных равновесий воды, углекислоты по первой и второй ступеням и аммиака; λ_{H^+} , $\lambda_{NH_4^+}$ и т.д. – предельные подвижности (или эквивалентные электропроводности) соответствующих ионов, См·см²/г-экв [79].

Тогда расчетная система состоит из пяти уравнений (3.10)–(3.14), содержит пять неизвестных величин (не считая χ и χ_H) и имеет одно решение. Решать систему можно методом подстановки или другим численным методом. Недостатком является большое различие численных значений определяемых величин, например $[H^+] = 1 \cdot 10^{-9}$ при $[NH_4^+] = 1 \cdot 10^{-5}$, что может создавать значительные ошибки в определении рН или выводить решение за пределы допустимых значений, например, получение отрицательных значений концентраций.

2. Второй вариант повторяет исходные данные первого варианта (угольная кислота и аммиак), но использует итерационный метод решения системы уравнений (3.10)–(3.14) с начальным заданием приближенного значения рН. При изменении рН в диапазоне от 8,5 до 9,5, что обычно имеет место для питательной воды энергетических котлов, задаемся средним значением $pH_1 = 9,0$ лишь для преобразования уравнений (3.11) и (3.12).

Тогда, из уравнения (3.12) получим

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_{II} \cdot [HCO_3^-]}{[H^+]} = \frac{4,8 \cdot 10^{-11}}{1 \cdot 10^{-9}} \cdot [HCO_3^-] = 0,048 \cdot [HCO_3^-].$$

Подставляя выражение $[CO_3^{2-}]$ в уравнение (3.11), получим

$$[HCO_3^-] \cdot (1 + 0,048) = A;$$

$$[HCO_3^-] = \frac{A}{1,048},$$

$$\text{тогда } [CO_3^{2-}] = 0,048 \cdot \frac{A}{1,048} = 0,046 \cdot A.$$

Тогда, уравнение (3.10) будет иметь вид:

$$[NH_4^+] = [OH^-] + \frac{A}{1,048} + 2 \cdot 0,046 \cdot A = 1,046 \cdot A + [OH^-].$$

Далее, подставляя $[NH_4^+]$, $[HCO_3^-]$, $[CO_3^{2-}]$ в уравнение (3.14), получим:

$$\chi \cdot 10^{-3} = 73,6 \cdot (1,046 \cdot A + [OH^-]) + 198,3 \cdot [OH^-] + 44,5 \cdot \frac{A}{1,048} + 2 \cdot 69,3 \cdot 0,046 \cdot A,$$

$$\text{или } \chi \cdot 10^{-3} = 77 \cdot A + 73,6 \cdot [OH^-] + 198,3 \cdot [OH^-] + 48,84 \cdot A,$$

$$\text{или } [OH^-] = \frac{\chi \cdot 10^{-3} - 125,84 \cdot A}{271,9} = \chi \cdot 3,68 \cdot 10^{-3} - 0,46 \cdot A, \text{ моль/дм}^3, \quad (3.15)$$

где χ – измеряется в мкСм/см; $A = [H_2CO_3]_H + [HCO_3^-]_H$, моль/дм³.

$$\text{Зная } A \text{ и } \chi \text{ находим } [OH^-] \text{ и рН в виде: } pH_2 = -\lg \frac{1 \cdot 10^{-14}}{[OH^-]}.$$

Если расчетное значение рН отличается от принятого более чем на 0,1, что определяется нормативной точностью измерения рН, тогда повторяем расчет по методу 2 с заданием уточненного значения рН равного $\frac{pH_1 + pH_2}{2}$.

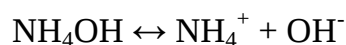
Далее находим концентрацию NH_4^+ по уравнению (3.10) и находим концентрацию NH_3 :

$$[NH_3] = [NH_4^+] \cdot 10^{-6} \cdot (1 + 5,32 \cdot 10^{-4} \cdot [OH^-]) \cdot 17, \text{ мкг/дм}^3. \quad (3.16)$$

Такой вариант привлекает простотой решения задачи, не дает отрицательных значений концентраций и может использоваться в промышленных системах АХК.

3. Третий вариант (или оценочный метод) предполагает упрощение задачи путем исключения из исходных данных концентрации угольной кислоты. В абсолютно чистой воде растворен только NH_4OH . Тогда достаточно одного измерения удельной электропроводности (χ) без Н-колоники.

Рассчитываем ионное равновесие:



Уравнение диссоциации записывается следующим образом:

$$K_o = 1,76 \cdot 10^{-5} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]}. \quad (3.17)$$

Уравнение электропроводности имеет следующий вид:

$$\chi \cdot 10^{-3} = (\lambda_{NH_4^+} + \lambda_{OH^-}) \cdot [NH_4^+] = 271,9 \cdot [NH_4^+] \quad (3.18)$$

или

$$[NH_4^+] = [OH^-] = 3,68 \cdot \chi \cdot 10^{-6}, \text{ моль/дм}^3. \quad (3.19)$$

Уравнение диссоциации воды можно представить в виде:

$$K_w = 1 \cdot 10^{-14} = [H^+] \cdot [OH^-] \quad (3.20)$$

$$\text{Из решения следует } pH = -\lg\left(\frac{2,72}{\chi} \cdot 10^{-9}\right), \quad (3.21)$$

где χ – удельная электропроводность охлажденной пробы, мкСм/см,

и подставляя выражение (3.19) в выражение (3.16), получим

$$[NH_3] = 62,56 \cdot \chi + 13,07 \cdot \chi^2, \text{ мкг/дм}^3. \quad (3.22)$$

В данном варианте расчетной методики будет получаться максимальное значение рН, так как при наличии углекислоты часть ионов OH^- будет расходоваться на связывание H^+ от диссоциации H_2CO_3 , и рН будет уменьшаться. Это может служить проверкой измеряемых значений рН в условиях сверхчистой питательной воды прямоточных котлов СКД и ССКП.

В табл. 3.1 приведены результаты измеренных и расчетных значений по трем вариантам расчетной методики.

Таблица 3.1. Результаты измеренных и расчетных значений рН и концентрации аммиака в питательной воде парового котла на энергетическом предприятии

Энергетическое предприятие	Исходные данные		Результаты измерений		Результаты расчета					
	χ , мкСм/см	χ_n , мкСм/см	рН	$[NH_3]$, мкг/дм ³	Вариант 1		Вариант 2		Вариант 3	
					рН	$[NH_3]$, мкг/дм ³	рН	$[NH_3]$, мкг/дм ³	рН	$[NH_3]$, мкг/дм ³
Петрозаводская ТЭЦ	4,6	0,225	9,22	587	9,21	559	9,19	564	9,23	564
	4,13	0,238	9,17	499	9,16	481	9,14	445	9,18	481
Северо-Западная ТЭЦ	8,04	0,19	9,47	1400	9,46	1303	9,46	1306	9,47	1348
Конаковская ГРЭС	0,196	0,187	7,62	-	7,44	22	7,47	22	7,86	13
	0,453	0,212	8,16	-	7,76	31	8,06	42	8,22	32
Костромская ГРЭС	0,686	0,108	8,09	-	8,37	53	8,37	53	8,4	49

При больших дозировках NH_3 (больше 100 мкг/дм^3) результаты расчета рН достоверны в пределах паспортной ошибки измерения прибора рН-метра по каждому из трех вариантов. Концентрации NH_3 отличаются на (5-10)% от аналитически измеренных значений.

Для предельно разбавленных водных растворов приближенные методы расчета, включая и вариант 1, могут давать отклонение значений рН от измеренных, превышающих паспортную неопределенность результата измерения прибором: $\pm 0,05$. Концентрация NH_3 в этих случаях мала и обычно не измеряется, т.к. в этих условиях химический анализ на NH_3 не дает достоверных результатов. Тогда практически единственным методом остается расчетное определение NH_3 . Предпочтительным является второй вариант расчета (табл. 3.1, метод 2). Метод 3 может использоваться для «грубой» оценки максимально возможного значения рН при нарушениях в работе рН-метра.

Таким образом, предложенный упрощенный подход к решению задачи может быть принят в качестве приближенного, оценочного метода определения рН и концентраций ионных примесей питательной воды по измерениям χ и $\chi_{\text{н}}$. Как отмечено выше, каждый из 3-х способов решения имеет свои недостатки, в частности, простой по исполнению второй способ итерационного решения при задании начального значения рН, в ряде случаев дает расходящиеся итерационные решения, т.е. не может быть использован в условиях промышленной эксплуатации.

Кроме того, принятые в методике допущения не удовлетворяют точности косвенных измерений с переходом к питательной воде котлов-утилизаторов энергоблоков ПГУ ($p_6 < 7,0 \text{ МПа}$), в связи с недостаточной декарбонизацией питательной воды в атмосферном деаэраторе тепловой схемы блока.

Автором предлагается иная методика расчета ионных примесей питательной воды, основанная лишь на измерениях удельной электропроводности охлажденных прямой и Н-катионированной проб питательной воды энергетических котлов, включая котлы-утилизаторы ПГУ. Далее приведены результаты теоретического анализа ионных равновесий в питательной воде и представлен расчетный алгоритм, применимый для широкого круга задач автоматического химического контроля качества водного теплоносителя современных энергоблоков ТЭС, включая блоки ПГУ. Подобный подход давно интересовал специалистов как в России [35, 36], так и за рубежом [38, 69], однако практическая

реализация расчетных методов стала возможной лишь с развитием систем химико-технологического мониторинга [26].

Преобразование обобщенной математической модели ионных равновесий, приведенное в литературе [26], определяет концентрацию хлорид-ионов (мкмоль/дм³) в питательной воде в виде выражения:

$$[Cl^-] = \frac{1000 \cdot \chi_H}{426,2 \cdot a_1 \cdot (1+n) + 126,5 \cdot (1-a_1) \cdot (1+n) - n \cdot 31,9}, \quad (3.23)$$

где $a_1 = 0,1 \div 0,99$ – параметр, характеризующий эффективность удаления катионов натрия на Н-катионитовой колонке; $n = [HCO_3^-]_H / [Cl^-]_H = 0,1 \div 2,0$ – отношение концентрации гидрокарбонатов и хлоридов в фильтрате Н-колонки, также определяемое условиями ее работы. Идентичность параметров a и n позволяет объединить их в один с расширением функциональной нагрузки. Т.е. принимаем $a_1 = 1$, но учитываем его влияние на вычисление $[Cl^-]$ эмпирическим коэффициентом n . Тогда, выражение (3.23) можно записать в виде:

$$[Cl^-] = \frac{1000 \cdot \chi_H}{426,2 \cdot (1+n) - n \cdot 31,9}, \quad (3.24)$$

где χ_H – удельная электропроводность Н-катионированной пробы при 25 °С; $n = 0,1 \div 1,5$ – эмпирический параметр, определяемый условиями работы Н-колонки и зависящий от соотношения гидрокарбонатов и хлоридов. Лабораторные и промышленные исследования позволяют определить значение параметра n в следующих диапазонах:

- для прямоточных котлов СКД и котлов-утилизаторов ПГУ $n = 0,1 \div 0,5$;
- для барабанных котлов ($p_6 > 10$ МПа) и котлов-утилизаторов ПГУ ($p_6 > 7$ МПа) $n = 0,5 \div 1,0$;
- барабанных котлов-утилизаторов ПГУ с $p_6 < 7$ МПа и глубоко обессоленной воды $n = 0,9 \div 1,5$, котлов-утилизаторов ПГУ с $p_6 > 7$ МПа $n = 0,5 \div 1,0$.

Изменение параметра n в отмеченных диапазонах отвечает условию оперативного определения концентраций примесей в пределах 10%-го отклонения расчетных и аналитических измерений. В условиях отсутствия практических методик аналитических измерений хлоридов, гидрокарбонатов, аммиака в сверхчистых средах ($\chi_H < 0,3$ мкСм/см) предложенный расчетный метод является наиболее приемлемым. Достоверность методики может быть оценена использованием высокочувствительных методов анализа. Например, метод ионной жидкостной хроматографии [70], или других методов накопления

(концентрирования) ионных примесей, например, в результате упаривания питательной воды до состояния котловой воды барабанных котлов и испарительных установок [26].

Конкретные значения эмпирического параметра n определяются наладкой измерительной системы на действующих котлах и могут быть приняты одинаковыми для типового оборудования. Концентрация хлоридов (мкмоль/дм³) при заданных n имеет простое выражение:

$$[Cl^-] = 2,15 \cdot \chi_H \text{ (при } n = 0,1);$$

$$[Cl^-] = 1,55 \cdot \chi_H \text{ (при } n = 0,55);$$

$$[Cl^-] = 1,22 \cdot \chi_H \text{ (при } n = 1,0);$$

$$[Cl^-] = 0,98 \cdot \chi_H \text{ (при } n = 1,5).$$

Учитывая баланс форм углекислоты до и после Н-катионитовой колонки [26], можно записать выражение концентрации гидрокарбонат-ионов $[HCO_3^-]$ в виде:

$$[HCO_3^-] = n \cdot [Cl^-] \cdot \frac{0,45 + 2,34 \cdot \chi_H}{0,45 + 10^{-pH+6}}. \quad (3.25)$$

Для питательной воды различных типов энергетических котлов значения рН рекомендуется поддерживать дозировкой аммиака на уровне 8,0 и выше, кроме нейтрально-кислородного водного режима, почти повсеместно замененного на кислородно-аммиачный. Тогда, знаменатель выражения (3.25) можно представить в виде: $(0,45+a)$, где $a \leq 0,01$ для $pH \geq 8$, что позволяет игнорировать значение a в рамках принятых допущений.

Тогда, выражение концентрации гидрокарбонат-ионов (мкмоль/дм³) принимает простой вид:

$$[HCO_3^-] = (1+5,2 \cdot \chi_H) \cdot n \cdot [Cl^-]. \quad (3.26)$$

Подстановкой значений n и $[Cl^-]$ получим:

при $n = 0,1$

$$[HCO_3^-] = 0,215 \cdot \chi_H + 1,118 \cdot \chi_H^2;$$

при $n = 0,55$

$$[HCO_3^-] = 0,853 \cdot \chi_H + 4,43 \cdot \chi_H^2;$$

при $n = 1,0$

$$[HCO_3^-] = 1,22 \cdot \chi_H + 6,34 \cdot \chi_H^2;$$

при $n = 1,5$

$$[HCO_3^-] = 1,47 \cdot \chi_H + 7,64 \cdot \chi_H^2.$$

Значение рН пробы питательной воды можно определить, рассчитывая концентрацию гидроксильных ионов $[OH^-]$ путем совместного решения уравнений электропроводности (3.27) и электронейтральности (3.28) при измеренных значениях удельной электропроводности прямой (χ) и Н-катионированной (χ_H) пробы.

$$1000\chi = \lambda_{Na^+}[Na^+] + \lambda_{NH_4^+}[NH_4^+] + \lambda_{H^+}[H^+] + \lambda_{Cl^-}[Cl^-] + \lambda_{HCO_3^-}[HCO_3^-] + \lambda_{OH^-}[OH^-], \quad (3.27)$$

$$[Na^+] + [NH_4^+] + [H^+] = [Cl^-] + [HCO_3^-] + [OH^-], \quad (3.28)$$

где $[Na^+]$, $[NH_4^+]$ и др. – концентрации катионов и анионов в питательной воде, мкмоль/дм³; λ_{Na^+} , $\lambda_{NH_4^+}$ и др. – подвижности этих ионов, равные значениям эквивалентной электропроводности при бесконечном разбавлении, Ом⁻¹·см²·моль⁻¹ [66].

Как отмечено выше, при дозировке аммиака значение рН питательной воды больше или равно 8,0 ($pH \geq 8,0$). В этом случае слагаемыми $\lambda_{H^+}[H^+]$ и $[H^+]$ в уравнениях (3.27) и (3.28) можно пренебречь ввиду малости их значений. Учитывая соотношение концентраций Na^+ и NH_4^+ не менее чем 1:5, можно принять:

$$\lambda_{Na^+}[Na^+] + \lambda_{NH_4^+}[NH_4^+] = ([Na^+] + [NH_4^+]) \cdot 70,$$

тогда решением уравнений (3.27) и (3.28) относительно концентрации гидроксильных ионов OH^- получим:

$$[OH^-] = 3,73 \cdot \chi - (0,546 + 0,427 \cdot n + 2,219 \cdot n \cdot \chi_H) \cdot [Cl^-]. \quad (3.29)$$

Откуда, значение рН рассчитывается выражением:

$$pH = 6 - \lg \frac{0,01}{[OH^-]}. \quad (3.30)$$

Концентрация аммонийных ионов $[NH_4^+]$ выражается из уравнения (3.28) с учетом принятых допущений в виде:

$$[NH_4^+] = [Cl^-] + [HCO_3^-] + [OH^-] - [Na^+]. \quad (3.31)$$

Для питательной воды принятых к рассмотрению энергетических котлов с $\chi_H < 0,3$ мкСм/см можно записать:

$$[Cl^-] + [HCO_3^-] + [OH^-] - [Na^+] \approx [Cl^-] + [HCO_3^-] + [OH^-], \quad (3.32)$$

т.е. пренебречь в сумме слагаемым $[Na^+]$. Тогда, концентрация $[NH_4^+]$ (мкмоль/дм³) получит выражение:

$$[NH_4^+] = 3,73 \cdot \chi + [Cl^-] \cdot (0,454 + 0,573 \cdot n + 2,98 \cdot n \cdot \chi_H). \quad (3.33)$$

Концентрация аммиака $[NH_3]$, мкг/дм^3 , определяемая суммой равновесных концентраций $[NH_4^+] + [NH_4OH]$, будет равна:

$$[NH_3] = [NH_4^+] \cdot (17 + 0,904 \cdot [OH^-]). \quad (3.34)$$

Результаты расчета по представленной методике значений рН и концентрации аммиака $[NH_3]$ при удельной электропроводности пробы $2,5 \text{ мкСм/см}$ приведены на рис. 3.2 и рис. 3.3. Из рис. 3.2 видно, что при увеличении удельной электропроводности Н-катионированной пробы от $0,1 \text{ мкСм/см}$ до $1,0 \text{ мкСм/см}$ снижение рН находится в пределах $0,2$ единиц при всех значениях n , тогда как увеличение χ_H до $1,5 \text{ мкСм/см}$ влечет резкое уменьшение рН от $8,8$ до $8,15$ уже при увеличении n от $0,1$ до $1,0$ и далее – до $7,35$ при значении $n = 1,5$. Изменение концентрации аммиака при этом имеет более равномерный характер, увеличиваясь от 240 мкг/дм^3 при $\chi_H = 0,1 \text{ мкСм/см}$ (и любых n) до 364 мкг/дм^3 при $\chi_H = 1,5 \text{ мкСм/см}$ и $n = 1,5$.

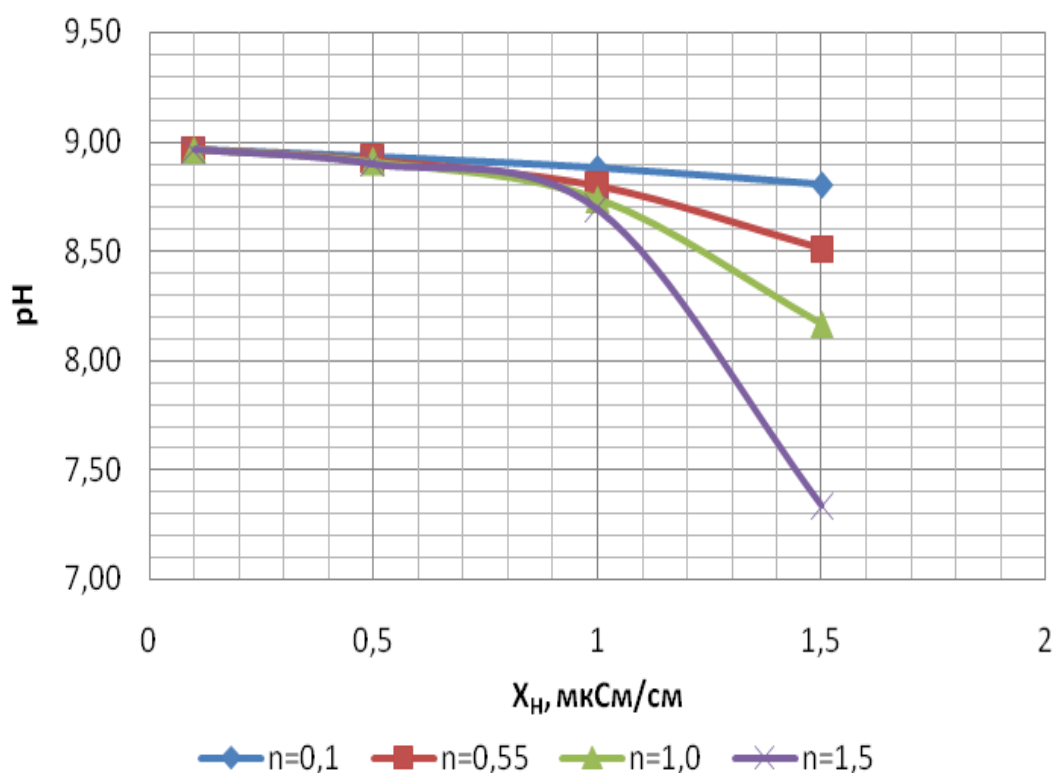


Рис. 3.2. Расчетная зависимость рН предельно разбавленного водного раствора с удельной электропроводностью $2,5 \text{ мкСм/см}$

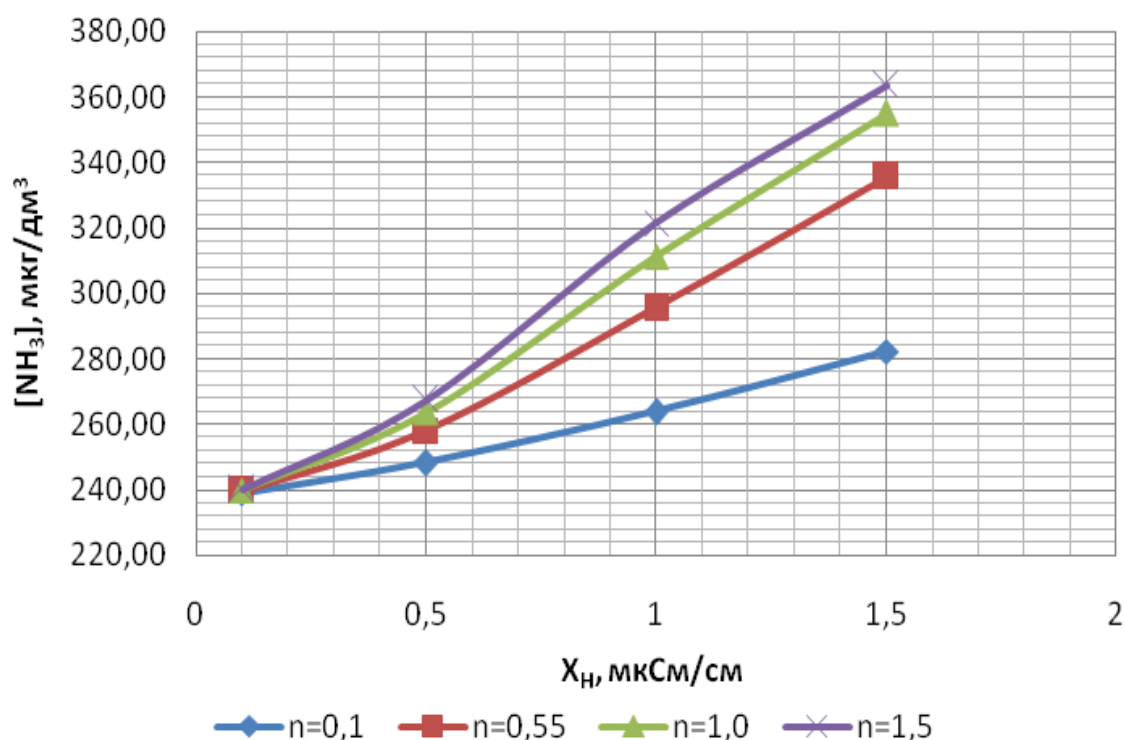


Рис. 3.3. Расчетная зависимость концентрации аммиака предельно разбавленного водного раствора с удельной электропроводностью 2,5 мкСм/см

Подобные расчеты, выполненные при значении удельной электропроводности пробы $\chi = 5$ мкСм/см, дают аналогичные с рис. 3.2 и рис. 3.3 результаты, увеличивая концентрацию аммиака и уменьшая диапазон изменений pH.

Проведенные расчеты показывают, что для сверхчистых сред питательной воды энергоблоков ТЭС, включая блоки ПГУ, провал значений pH в коррозионно опасную область ($pH < 8,0$) может происходить даже в условиях существенных дозировок аммиака (более 250 мкг/дм³) при увеличении концентрации углекислоты, например, вследствие ухудшения работы деаэратора питательной воды (пример, ГТЭС «Терешково» г. Москва).

Использование предложенной методики для расчета pH и концентраций ионных примесей питательной воды энергоблоков различных ТЭС приведено в табл. 3.2 и подтверждает возможность ее применения для анализа качества ВХР как для ПГУ с барабанными контурами, так и с прямоточными. Данные табл. 3.2 показывают возможность подбора установочных значений параметра n .

Таблица 3.2. Результаты измерений и расчета нормируемых и диагностических показателей качества питательной воды

	n	Измеренные данные				Расчетные данные			
		χ , мкСм/см	χ_n , мкСм/см	pH	[NH ₃], мкг/дм ³	pH	[Cl ⁻], мкг/дм ³	[HCO ₃ ⁻], мкг/дм ³	[NH ₃], мкг/дм ³
ГТЭС Терешково	1,0	3,77	0,221	9,13	–	9,14	0,27	0,58	426,13
	1,5					9,13	0,22	0,70	427,17
Петрозаводская ТЭЦ	0,55	4,6	0,225	9,22	587	9,23	0,35	0,42	564,90
	1,0					9,22	0,27	0,59	566,52
Северо-Западная ТЭЦ	0,55	8,04	0,19	9,47	1400	9,47	0,30	0,32	1328,72
	1,0					9,47	0,23	0,46	1330,24
Конаковская ГРЭС	0,55	0,196	0,187	7,62	-	7,64	0,29	0,30	18,16
	0,1					7,62	0,23	0,43	18,98
	0,1	0,453	0,212	8,16	-	8,15	0,46	0,09	35,64

Таким образом, принятая методика позволяет по измеренным и приведенным к 25 °С значениям удельной электропроводности (χ и χ_n) охлажденных проб питательной воды энергетических котлов производить косвенные (расчетные) измерения концентраций хлоридов, гидрокарбонатов, аммиака и значения pH, что обеспечивает возможность автоматического химического контроля и управления водным режимом современных энергоблоков в широком диапазоне изменения параметров и концентраций ионов, в том числе, связанной углекислоты. Изложенная методика опубликована в изданиях «Вестник ИГЭУ» [59, 60].

Тогда, алгоритм расчета pH и концентраций ионных примесей в питательной воде, котла-утилизатора блока ПГУ будет иметь следующий вид:

1. Приведение измеренных значений χ и χ_n (мкСм/см) охлажденных проб питательной воды к 25 °С (уравнения (3.1) и (3.2)) и проверка достоверности измерений.
2. Выбор численного значения параметра n :
 - барабанные КУ с $p_6 > 7$ МПа $n = 0,5 \div 1,0$;
 - барабанные КУ с $p_6 < 7$ МПа $n = 0,9 \div 1,5$;
 - прямоточные КУ $n = 0,1 \div 0,5$.
3. Расчет концентрации хлоридов (мкмоль/дм³) (уравнение (3.24))
4. Расчет концентрации гидрокарбонатов (мкмоль/дм³) (уравнение (3.26))
5. Расчет концентрации гидроксидов (мкмоль/дм³) (уравнение (3.29))

6. Расчет значения pH (уравнение (3.30))
7. Расчет концентрации катионов аммония (мкмоль/дм³) (уравнение (3.33))
8. Расчет концентрации аммиака (мкг/дм³) (уравнение (3.34))
9. Результаты расчета.
10. Конец.

Пример 1. Расчетное определение значений pH и концентраций ионных примесей питательной воды КУ блока ПГУ-210 ГТЭС «Терешково» (г. Москва). Результаты анализа охлажденной пробы по данным химической лаборатории таковы: $\chi^{25} = 3,77$ мкСм/см; pH = 9,13; $\chi_H^{25} = 0,221$ мкСм/см; $[\text{NH}_3] = 410$ мкг/дм³.

Принимаем численное значение параметра $n = 1$, тогда

$$[\text{Cl}^-] = \frac{1000 \cdot 0,221}{426,2 \cdot (1+1) - 1 \cdot 31,9} = 0,269 \text{ мкмоль/дм}^3;$$

$$[\text{HCO}_3^-] = (1 + 5,2 \cdot 0,221) \cdot 1 \cdot 0,269 = 0,578 \text{ мкмоль/дм}^3;$$

$$[\text{OH}^-] = 3,73 \cdot 3,77 - (0,546 + 0,427 \cdot 1 + 2,219 \cdot 1 \cdot 0,221) \cdot 0,269 = 13,668 \text{ мкмоль/дм}^3;$$

$$\text{pH} = 6 - \lg \frac{0,01}{13,668} = 9,135;$$

$$[\text{NH}_4^+] = 3,73 \cdot 3,77 + 0,269 \cdot (0,454 + 0,573 \cdot 1 + 2,98 \cdot 1 \cdot 0,221) = 14,515 \text{ мкмоль/дм}^3;$$

$$[\text{NH}_3] = 14,515 \cdot (17 + 0,904 \cdot 13,668) = 426,1 \text{ мкг/дм}^3.$$

3.2. Котловая вода: фосфатный ВХР

Общие положения применения метода ИГЭУ для контроля фосфатного водно-химического режима КУ блоков ПГУ изложены во второй главе. Здесь приводится математическое описание ионных равновесий в котловой воде в виде системы уравнений (3.35)–(3.40), являющихся частным решением общей математической модели котловой воды. Особенностью решения в данном случае является учет неполноты выноса в пар аммиака, поступившего в барабан КУ с питательной водой.

Система уравнений для расчета ионных равновесий фосфатного режима котловой воды ПГУ.

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{Cl}^-] + (2 + 0,19 \cdot 10^{11-\text{pH}}) \cdot [\text{CO}_3^{2-}]; \quad (3.35)$$

$$[\text{OH}^-] = b[\text{HPO}_4^{2-}] + 0,19 \cdot 10^{11-\text{pH}} \cdot [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{NH}_4^+]; \quad (3.36)$$

$$\chi \cdot 10^{-6} = 0,0736 \cdot [NH_4^+] + 0,050 \cdot [Na^+] + 0,1983 \cdot [OH^-] + 0,057 \cdot [HPO_4^{2-}] + 0,0764 \cdot [Cl^-] + (0,1386 + 0,0085 \cdot 10^{11-pH}) \cdot [CO_3^{2-}]; \quad (3.37)$$

$$\chi_H \cdot 10^{-6} = 0,4261 \cdot [Cl^-] + 0,386 \cdot [HPO_4^{2-}] \text{ при } [H_2PO_4^-] = [HPO_4^{2-}]; \quad (3.38)$$

$$(1 + 0,19 \cdot 10^{11-pH}) \cdot [CO_3^{2-}] = [Cl^-] \cdot \frac{[HCO_3^-]_{\text{ПВ}}}{2 \cdot [Cl^-]_{\text{ПВ}}}; \quad (3.39)$$

$$[NH_4^+] = \frac{1,035 \cdot 10^{-7} \cdot p \cdot [NH_3]_{\text{ПВ}}}{1,76 + 10^{pH-9}}, \quad (3.40)$$

где $p = 0,0 \div 0,2$ – доля аммиака питательной воды в котловой воде на момент измерения; $[Cl^-] = K_K \cdot [Cl^-]_{\text{ПВ}}$ при первичном задании значение $K_K = 5$; $[Cl^-]_{\text{ПВ}}$, $[HCO_3^-]_{\text{ПВ}}$, $[NH_3]_{\text{ПВ}}$ – определяются по методике расчета ионных равновесий в питательной воде [26], при $n = 0,55$ для энергоблоков ПГУ с $p_6 > 7$ МПа и $n = 0,9$ для энергоблоков ПГУ с $p_6 < 7$ МПа и деаэрацией питательной воды в атмосферных деаэраторах (или без таковых). Следует обратить внимание, что концентрации всех компонентов в уравнениях (3.35)–(3.40) выражены в молярной форме [моль/дм³], а измеренные значения χ и χ_H – в мкСм/см, что является общепринятым способом решения уравнений химических реакций.

Тогда, алгоритм решения системы уравнений (3.35)–(3.40) следующий (рис. 3.4).

1. Приведение измеренных значений χ , χ_H и pH охлажденных проб котловой воды к 25 °С и проверка достоверности измерений в заданных диапазонах:

$$\chi_{\text{ПВ}} < \chi < 10 \cdot \chi_{\text{ПВ}};$$

$$\chi_{H,\text{ПВ}} < \chi_H < 50 \cdot \chi_{H,\text{ПВ}};$$

$$pH_{\text{ПВ}} < pH < 11,0.$$

2. Расчет по приведенной выше методике по измеренным значениям $\chi_{\text{ПВ}}$ и $\chi_{H,\text{ПВ}}$ концентраций в питательной воде: $[Cl^-]_{\text{ПВ}}$, $[HCO_3^-]_{\text{ПВ}}$ с пересчетом в моль/дм³ и концентрации аммиака $[NH_3]$, мкг/дм³.

3. Задание эмпирических коэффициентов K_K и p с уточнением по эксплуатационным данным котла-утилизатора ПГУ. В случае невозможности эксплуатационных химических анализов, следует принять: $K_K = 4 \div 5$; $p = 0,1$.

4. Определение в котловой воде концентраций хлоридов и фосфатов с использованием уравнения (3.38):

$$[Cl^-] = K_K \cdot [Cl^-]_{\text{ПВ}}, \text{ моль/дм}^3;$$

$$[HPO_4^{2-}] = \frac{\chi_H \cdot 10^{-6} - 0,426 \cdot [Cl^-]}{0,386}, \text{ моль/дм}^3,$$

или, при значениях $\lambda_i = \lambda_{0,i}$ и χ_H в мкСм/см, получим

$$[HPO_4^{2-}] = 2,59 \cdot 10^{-6} \cdot \chi_H - 1,105 \cdot [Cl^-], \text{ моль/дм}^3.$$

5. Расчет $[NH_4^+]$ (моль/дм³) по уравнению (3.40) при определенных значениях p и $[NH_3]_{ПВ}$, мкг/дм³.

6. Расчет концентраций карбонатов в котловой воде по уравнению (3.39) при значении $K_{П, H_2CO_3} = 4,8 \cdot 10^{-11}$.

7. Расчет концентрации гидроксильных ионов $[OH^-]$, моль/дм³, по уравнению (3.36) при щелочном коэффициенте $b = 1$.

8. Расчет концентрации катионов $[Na^+]$ (моль/дм³) по уравнению (3.35).

9. Расчет χ котловой воды по уравнению (3.37).

10. Сравнение значений удельной электропроводности, рассчитанного по уравнению (3.37) и измеренного кондуктометром в охлажденной пробе. Если относительная

разность $\left| \frac{\chi_{изм} - \chi_{расч}}{\chi_{изм}} \right| < 0,05$, то расчет принимается, и далее имеет место вывод резуль-

татов. Если относительная разность $\frac{\chi_{изм} - \chi_{расч}}{\chi_{изм}} > 0,05$, то возможна коррекция эмпири-

ческого коэффициента b путем увеличения, т.е. $b = b + (0,1 \div 0,25)$ повтор расчета. Если

относительная разность $\frac{\chi_{изм} - \chi_{расч}}{\chi_{изм}} < -0,05$, то возможна корректировка расчета путем

уменьшения $b = b - (0,1 \div 0,2)$.

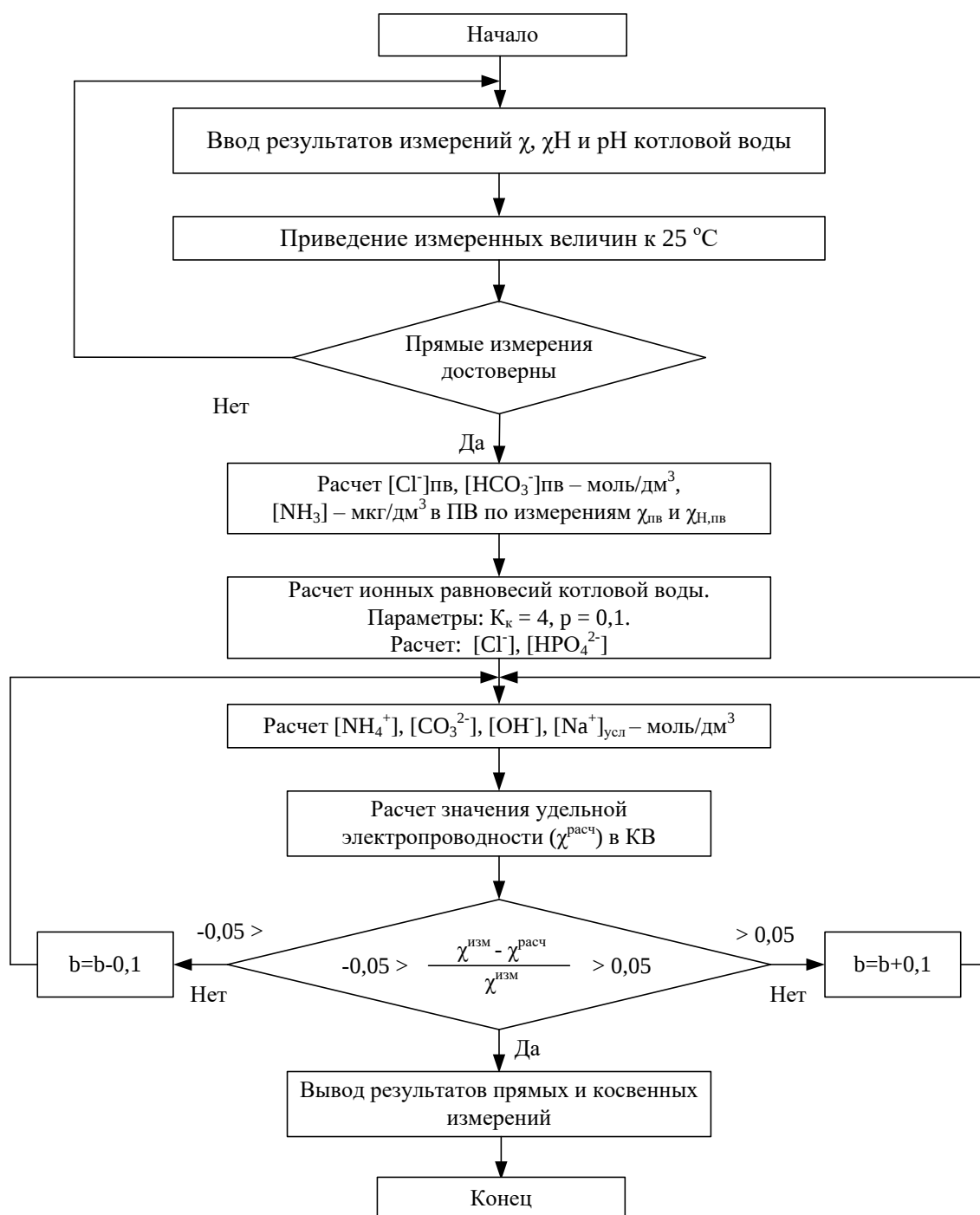


Рис. 3.4. Блок-схема алгоритма расчета концентрации ионных примесей в котловой воде КУ ПГУ

Пример 2.

1. Измеренные и приведенные к 25 °С значения удельной электропроводности и рН в охлажденных пробах питательной и котловой воды блока ПГУ составили:

– питательная вода: $\chi = 3,77$ мкСм/см; $\chi_H = 0,221$ мкСм/см; рН = 9,13;

– котловая вода: $\chi = 11,88$ мкСм/см; $\chi_H = 8,41$ мкСм/см; рН = 9,26.

2. Расчет концентраций ионных примесей и pH в питательной воде при $n = 0,55$ дает $[Cl^-]_{ПВ} = 0,343 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³; $[HCO_3^-]_{ПВ} = 0,405 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³; $[NH_3]_{ПВ} = 423,6$ мкг/дм³; $pH_{ПВ} = 9,13$.

3. Принимаем $K_K = 4$; $p = 0,1$.

4. Рассчитываем хлориды и фосфаты:

$$[Cl^-] = 4 \cdot 0,343 \cdot 10^{-6} = 1,37 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3 \text{ (или } 0,049 \text{ мг/дм}^3\text{)};$$

$$[HPO_4^{2-}] = 2,59 \cdot 10^{-6} \cdot 8,41 - 1,105 \cdot 1,37 \cdot 10^{-6} = 20,268 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3 \text{ или, концентрация фосфатов равна } [PO_4^{3-}] = 1,93 \text{ мг/дм}^3.$$

5. Расчет концентрации аммонийных ионов:

$$[NH_4^+] = \frac{1,035 \cdot 10^{-7} \cdot 0,1 \cdot 423,6}{1,76 + 10^{9,26-9}} = 1,22 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3.$$

6. Расчет концентрации карбонатов:

$$[CO_3^{2-}] = \frac{1,37 \cdot 10^{-6} \cdot 0,405 \cdot 10^{-6}}{2 \cdot 0,343 \cdot 10^{-6} \cdot (1 + \frac{10^{-9,26}}{4,8 \cdot 10^{-11}})} = 0,065 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3.$$

7. Расчет концентрации гидроксидов:

$$[OH^-] = (1 \cdot 20,268 + \frac{10^{-9,26}}{4,8 \cdot 10^{-11}} \cdot 0,065 + 1,22) \cdot 10^{-6} = 22,23 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3.$$

8. Расчет концентрации катионов натрия:

$$[Na^+] = (22,23 + 2 \cdot 20,268 + 1,37 + (2 + \frac{10^{-9,26}}{4,8 \cdot 10^{-11}}) \cdot 0,065 - 1,22) \cdot 10^{-6} = 63,79 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3 \text{ (или } 1,47 \text{ мг/дм}^3\text{)}.$$

9. Расчет удельной электропроводности охлажденной пробы котловой воды:

$$1000\chi = 50,1 \cdot [Na^+] + 198,3 \cdot [OH^-] + 114 \cdot [HPO_4^{2-}] + 76,4 \cdot [Cl^-] + \\ + (138,6 + 44,5 \cdot \frac{10^{-9,26}}{4,8 \cdot 10^{-11}}) \cdot [CO_3^{2-}] + 73,6 \cdot [NH_4^+]$$

или

$$\chi = (50,1 \cdot 63,79 + 198,3 \cdot 22,23 + 114 \cdot 20,268 + 76,4 \cdot 1,37 + \\ + (138,6 + 44,5 \cdot 11,44) \cdot 0,065 + 73,6 \cdot 1,22) \cdot 10^{-3} = 10,15 \text{ мкСм/см}.$$

10. Сравнение измеренного и расчетного значений χ дает:

$$\frac{\chi_{\text{изм}} - \chi_{\text{расч}}}{\chi_{\text{изм}}} = \frac{11,88 - 10,15}{11,88} = 0,15, \quad \text{что более } 0,05, \quad \text{тогда изменяем значение } b,$$

т.е. $b = b + 0,25$ и возвращаем расчет на п.7:

$$7.1. [\text{OH}^-] = (1,25 \cdot 20,268 + \frac{10^{-9,26}}{4,8 \cdot 10^{-11}} \cdot 0,065 + 1,22) \cdot 10^{-6} = 27,3 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3.$$

$$8.1. [\text{Na}^+] = (27,3 + 2 \cdot 20,268 + 1,37 + (2 + \frac{10^{-9,26}}{4,8 \cdot 10^{-11}}) \cdot 0,065 - 1,22) \cdot 10^{-6} = 68,86 \cdot 10^{-6}.$$

$$9.1. \chi = (50,1 \cdot 68,86 + 198,3 \cdot 27,3 + 114 \cdot 20,268 + 76,4 \cdot 1,37 + (138,6 + 44,5 \cdot 11,44) \cdot 0,065 + 73,6 \cdot 1,22) \cdot 10^{-3} = 11,41 \text{ мкСм/см}.$$

10.1. Сравнение измеренного и расчетного значений χ :

$$\frac{\chi_{\text{изм}} - \chi_{\text{расч}}}{\chi_{\text{изм}}} = \frac{11,88 - 11,41}{11,88} = 0,04, \quad \text{т.е. расчет закончен.}$$

Результаты расчета:

$[\text{Cl}^-] = 0,049 \text{ мг/дм}^3$; $[\text{Na}^+] = 1,58 \text{ мг/дм}^3$; $[\text{PO}_4^{3-}] = 1,93 \text{ мг/дм}^3$; щелочное молярное отношение $[\text{Na}^+]/[\text{PO}_4^{3-}] = 68,86 / 20,268 = 3,4$.

3.3. Котловая вода: гидратный ВХР

Водно-химический режим конденсатно-питательного тракта в этом случае – восстановительный с дозировкой аммиака и гидразина, т.е. положения и расчетная методика в этом случае такая же, как и приведенная в разделе 3.1. Методика расчета концентраций ионных примесей в охлажденных пробах котловой воды такая же, как изложенная в диссертационной работе А.Б. Ларина [63]. Отличием в данной работе является определение рН и концентраций примесей в питательной воде, приведенное в разделе 3.1 и выполнимое лишь по измерениям удельной электропроводности охлажденных прямой ($\chi_{\text{пв}}$) и Н-катионированной ($\chi_{\text{н}}$) пробы (Приложение 7). Математическое описание ионных равновесий представлено во второй главе (уравнения (2.6)–(2.10)).

Алгоритм расчета концентраций ионных примесей в охлажденных пробах котловой воды следующий.

1. Расчет $[\text{NH}_3]$, $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{Cl}^-]$ в питательной воде по измерениям χ , $\chi_{\text{н}}$ и рН: $[\text{NH}_3]_{\text{пв}} - \text{мкг/дм}^3$; $[\text{HCO}_3^-]_{\text{пв}}$, $[\text{Cl}^-]_{\text{пв}}$, $[\text{Na}^+]_{\text{пв}} - \text{моль/дм}^3$ по уравнениям (3.24), (3.26), (3.29), (3.30), (3.31), (3.34).

2. Расчет $[\text{Cl}^-]$ по уравнению (2.6).

3. Расчет K_K по уравнению:

$$K_K = \frac{[Cl^-]}{[Cl^-]_{пв}}. \quad (3.41)$$

4. Принимаем $p = 0,1$, по уравнению (2.10) определяем концентрацию $[NH_4^+]$ в котловой воде (моль/дм³):

$$[NH_4^+] = \frac{1,035 \cdot 10^{-7} \cdot p}{1,76 + 10^{pH-9}} \cdot [NH_3]_{пв}.$$

Параметр p корректируется по измерению $[NH_3]$ в котловой воде, аналогично параметру a_3 в расчете для питательной воды.

5. Выражение концентрации катионов натрия $[Na^+]$ (моль/дм³) по уравнению (2.8):

$$[Na^+] = 10^{pH-14} + [Cl^-] + (2 + K_a) \cdot [CO_3^{2-}] - [NH_4^+], \quad (3.42)$$

$$\text{где } K_a = \frac{0,9 \cdot 10^{-pH}}{K_{II, H_2CO_3}} = 0,19 \cdot 10^{11-pH}. \quad (3.43)$$

6. Подставляем уравнение (3.42) в уравнение (2.9) и находим $[CO_3^{2-}]$, моль/дм³:

$$[CO_3^{2-}] = \frac{\chi \cdot 10^{-6} - 248,4 \cdot 10^{pH-14} - 23,5 \cdot [NH_4^+] - 126,5 \cdot [Cl^-]}{238,8 + 189,2 \cdot 10^{10-pH}}. \quad (3.44)$$

7. Определяем концентрацию натрия $[Na^+]$, моль/дм³, по уравнению (2.8).

8. Концентрация $[HCO_3^-]$ в котловой воде:

$$[HCO_3^-] = \frac{[CO_3^{2-}]}{0,48 \cdot 10^{pH-10}}. \quad (3.45)$$

9. Пользуясь уравнением (2.7), находим параметр q в виде

$$q = \frac{(1 + K_a) \cdot [CO_3^{2-}]}{K_K \cdot 0,5 \cdot [HCO_3^-]_{пв}} - 1. \quad (3.46)$$

10. Максимальная доза NaOH в котловой воде, моль/дм³,

$$C_{NaOH} = q \cdot [HCO_3^-]. \quad (3.47)$$

11. Расход NaOH в котловую воду (кг/ч):

$$g_{NaOH} = C_{NaOH} \cdot D_{пв} \cdot 40, \quad (3.48)$$

где $D_{пв}$ – расход питательной воды в барабаны КНД и КВД, м³/ч; 40 – эквивалент NaOH.

12. Щ_о котловой воды, мг-экв/дм³ [63],

$$Щ_o = (10^{pH-14} + [HCO_3^-] + 2 \cdot [CO_3^{2-}]) \cdot 10^3. \quad (3.49)$$

13. Концентрация CO_2 в паре определяется в виде зависимости $C_{\text{CO}_2}^{\text{пар}}$ от $(1-q)$. С учетом уравнений (2.6)–(2.10) получим

$$C_{\text{CO}_2}^{\text{пар}} = 0,5 \cdot (1-q) \cdot [\text{HCO}_3^-]_{\text{пв}} \cdot 44 \cdot 10^3, \text{ мг/дм}^3. \quad (3.50)$$

14. Часовой выход углекислоты в пар (г/ч)

$$m_{\text{CO}_2}^{\text{пар}} = C_{\text{CO}_2}^{\text{пар}} \cdot D_{\text{п}}, \quad (3.51)$$

где $D_{\text{п}}$ – расход пара, т/ч.

3.4. Расчетные зависимости нормируемых параметров ВХР ПГУ

Измерения удельной электропроводности и pH могут быть использованы для автоматического химического контроля качества водного теплоносителя энергоблоков ПГУ. При этом возможна оценка состояния ВХР по нормируемым параметрам. В то же время, возможно уточнение численных значений нормируемых параметров.

Автором выполнены вариантные расчеты ряда нормируемых параметров ВХР ПГУ по измеренным значениям χ , $\chi_{\text{н}}$, pH для питательной и котловой воды (Приложение 5).

Питательная вода котла-утилизатора ПГУ

Нормативные значения параметров ВХР приведены в табл. 1.2. Результаты расчета значений pH и концентрации аммиака в диапазоне допустимых изменений удельной электропроводности (χ) при $\chi_{\text{н}} = 0,2$ мкСм/см приведены на рис. 3.5.

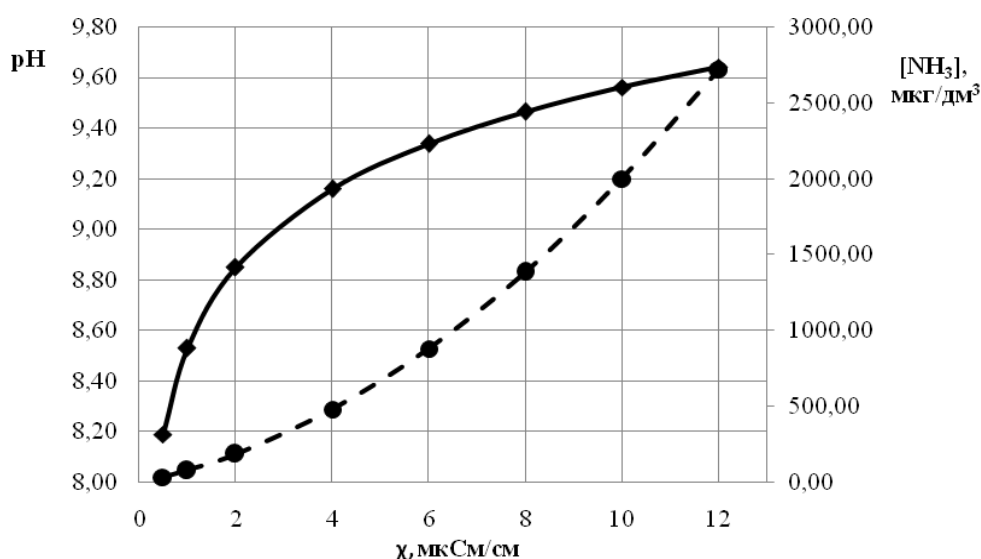


Рис. 3.5. Расчетная зависимость pH (—) и $[\text{NH}_3]$ (----) от удельной электропроводности питательной воды (при $\chi_{\text{н,пв}} = 0,2$ мкСм/см)

Из данных рис. 3.5 видно, что рекомендуемые СТО ВТИ-2009 [3] значения рН питательной воды КУ блока ПГУ в диапазоне от 9,2 до 9,6 могут быть обеспечены дозировками аммиака в диапазоне от 500 до 2000 мкг/дм³ при значениях удельной электропроводности охлажденных проб от 4 до 10 мкСм/см в условиях высокой чистоты питательной воды ($\chi_H < 0,2$ мкСм/см).

Нарушения ВХР возможны при изменении дозировок реагентов, например, аммиака, при нарушении качества добавочной воды или при увеличении присосов охлаждающей воды в конденсаторах паровых турбин. Взаимосвязь концентрации аммиака и удельной электропроводности рассмотрена выше. Ухудшение качества питательной воды по другим причинам будет сопровождаться, прежде всего, увеличением значений χ_H . Результаты расчетов приведены на рис. 3.6.

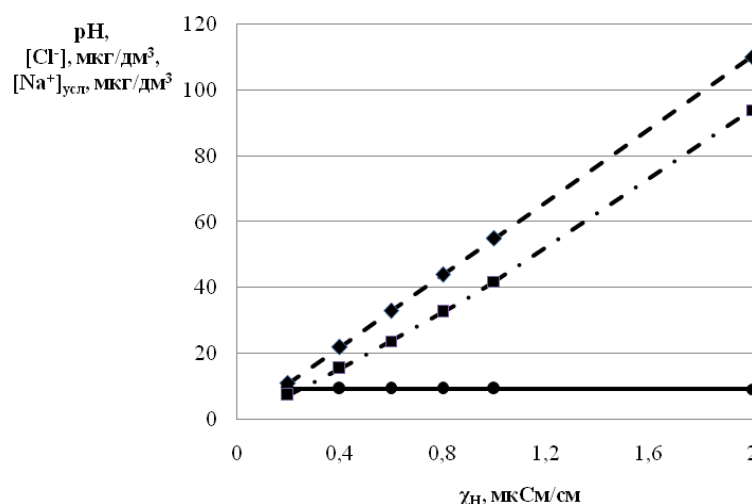


Рис. 3.6. Расчетная зависимость рН (—○—) и концентраций $[\text{Na}^+]$ (—•—) и $[\text{Cl}^-]$ (----□----) от изменений χ_H ($\chi = 8,0$ мкСм/см, $[\text{NH}_3] = 1375$ мкг/дм³)

Из полученных данных следует, что при высоких значениях рН и дозировках NH_3 изменение солесодержания питательной воды определяется только значением χ_H .

Котловая вода котла-утилизатора ПГУ (фосфатный ВХР)

Нормы качества котловой воды приведены в табл. 1.3. Изменения концентрации фосфатов и хлоридов в котловой воде в допустимом диапазоне изменения удельной электропроводности приведены на рис. 3.7.

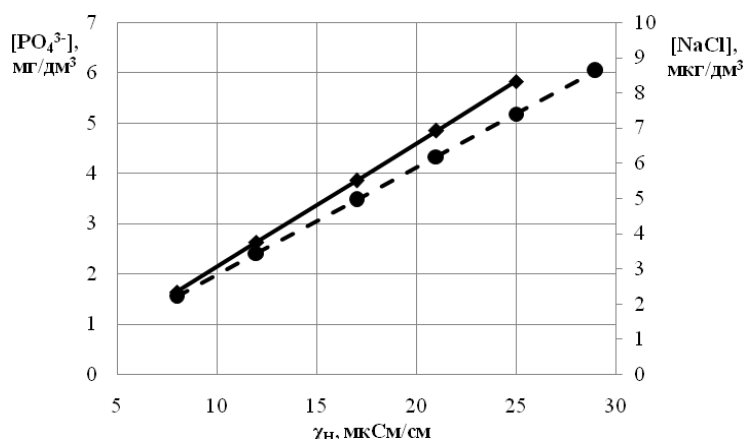


Рис. 3.7. Расчетная зависимость $[PO_4^{3-}]$ (—) и $[NaCl]$ (----) от изменений χ_H котловой воды (при $\chi_{H,пв} = 0,2$ мкСм/см)

Оценка достоверности расчетных значений параметров ВХР ПГУ по измерениям χ , χ_H , рН выполнена по результатам химического контроля действующих энергоблоков ПГУ.

Пример 1. Энергоблок ПГУ-425 Минской ТЭЦ-5 имеет три контура принудительной циркуляции: высокого (ВД), среднего (СД) и низкого (НД) давлений. Деаэратор 0,6 МПа питает деаэрированной водой все контуры. Показатели качества потоков приведены в табл. 3.3., результаты расчетов по программе автора приведены в табл. 3.4. Принят аммиачный ВХР с дозированием NaOH в барабаны КУ.

Таблица 3.3. Показатели качества потоков водного теплоносителя энергоблока ПГУ-425Т Минской ТЭЦ-5 (по данным химслужбы)

Показатель	Размерность	Место отбора пробы						
		ОК	ПВ	КВ _{ВД}	КВ _{СД}	КВ _{НД}	НП _{СД}	ПП _{СД}
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 натрия	мкг/дм ³	1,3	1,3	1090	1920	2280	1,3	1,3
5. Концентрация ионов кислорода	мкг/дм ³	18	10	9	7	6	5	4
6. Уд. электропроводность:								
а) прямая проба (χ)	мкСм/см	9,02	9,20	12,5	22,3	21,1	10,3	9,61
б) Н-катионированная (χ_H)		0,2	0,3	0,58	0,55	1,7	0,34	0,20
7. Показатель рН		9,45	9,52	9,57	9,91	9,90	9,48	9,4

Примечание: ОК – конденсат, ПВ – питательная вода, КВ_i – котловая вода контура ВД, СД, НД, НП_{СД} – насыщенный пар, ПП_{СД} – перегретый пар

Анализ данных таблиц 3.3 и 3.4 позволяет дать заключение о возможности автоматического контроля качества потоков водного теплоносителя по измерениям χ , $\chi_{\text{Н}}$, pH и обеспечить надежный контроль и диагностику состояния ВХР.

Таблица 3.4. Расчетные значения показателей качества потоков водного теплоносителя блока ПГУ-425Т Минской ТЭЦ-5 по данным табл. 3.3

Показатель	Размерность	Место отбора пробы						
		ОК	ПВ	КВ _{ВД}	КВ _{СД}	КВ _{НД}	НП _{СД}	ПП _{СД}
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

Пример 2. Аналогичные измерения и расчеты были выполнены по данным для энергоблока ПГУ ГТЭС «Терешково» (г. Москва). Результаты приведены в табл. 3.5–3.9.

Таблица 3.5. Данные химического контроля воды и пара ГТЭС «Терешково» КУ (ст. № 3)

Дата, время отбора	Место отбора	pH	χ , мкСм/см	$\chi_{\text{Н}}$, 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
10.10.2012 КУ № 3										
11.00	Питательная вода	9,16	3,69	0,203	0,2	20,7	<2	6,4	400	28
	Котловая вода ВД	9,78	11,4							
	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	

Таблица 3.6. Измеренные и расчетные значения показателей качества питательной воды КУ ГТЭС «Терешково»

Время	Параметры расчета			Измеренные значения			Расчет				
	a ₁	a ₃	n	$\chi^{\text{пв}}$, мкСм/см	$\chi_{\text{Н}}^{\text{пв}}$, мкСм/см	pH ^{пв}	[Cl] ^{пв} , ммоль/л	[HCO ₃] ^{пв} , ммоль/л	[NH ₃] ^{пв} , мкг/л	[OH] ^{пв} , ммоль/л	[NH ₄ ⁺], ммоль/л
10.10.2012 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

Таблица 3.7. Измеренные и расчетные значения показателей качества котловой воды КНД КУ ГТЭС «Терешково»

Вре- мя	Параметры расче- та			Измеренные значения			Расчет (котловая вода КНД)					
	K_K	q	p	$\chi^{квнд},$ мкСм/см	$\chi_H^{квнд},$ мкСм/см	$pH^{квнд}$	[Cl] ⁻	[CO ₃ ²⁻]	[HCO ₃ ⁻]	[NH ₄ ⁺]	[OH] ⁻	[Na ⁺]
							мкмоль/л					
10.10.2012 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

Сравнение результатов примеров 1 и 2 химического анализа и расчетов по авторской методике показывает:

1. В целом результаты расчета достаточно хорошо согласуются с результатами измерений, в частности в питательной воде, по значениям pH и концентрации аммиака, в котловой воде – по щелочности и концентрации натрия (для Минской ТЭЦ-5). Завышение расчетных значений концентрации натрия в питательной воде по сравнению измеренными аналогами объясняется тем, что расчетные значения включают как собственно концентрацию катионов натрия, так и катионов жесткости (натрий условный), при этом 0,2 мкг-экв/дм³ жесткости в пересчете дают 4,6 мкг/дм³ катионов натрия. Завышение измеренных значений pH в воде контуров ПГУ ГТЭС «Терешково» (на анализаторах «FAM Deltacon pH») подтвердилось экспертными измерениями на поверенных pH-метрах отечественной фирмы «Взор» (г. Н.-Новгород).

2. Концентрации железа и катионов натрия в питательной воде котлов-утилизаторов ПГУ с давлением более 7 МПа (Минская ТЭЦ-5) существенно меньше, чем для блоков с давлением менее 7 МПа (ГТЭС «Терешково»), что определяется наличием в тепловой схеме деаэратора повышенного давления ($p = 0,6$ МПа) и более качественной подготовкой добавочной воды.

3. Высокое содержание катионов Na⁺ в котловой воде обеих электростанций – около 2000 мкг/дм³ определяется дозировками NaOH в котловую воду для поддержания нормативных значений pH.

В Приложении 6 представлена оценка адекватности модели по критерию Фишера по показателю рН и получена корреляционная диаграмма, из которой видно, что большинство значений рН находятся в границах доверительного интервала, обусловленного погрешностью измерений.

3.5. Калибровка и измерение рН в условиях сверхчистой воды энергоблоков ПГУ

Ужесточение норм качества питательной воды и пара энергетических котлов ТЭС, включая котлы-утилизаторы ПГУ, и парогенераторов АЭС [3, 65, 71] повышает надежность водно-химического режима энергоблоков, однако ставит новые задачи там, где прежде не возникало проблем. Так, $\chi_{\text{Н}}$ питательной воды, как правило, не превышает 0,2 мкСм/см, часто имея значения от 0,08 до 0,12 мкСм/см. В этих условиях измерения рН охлажденных проб питательной воды и пара становятся недостоверными. Измеренные значения рН могут значительно отличаться от истинных значений. Обычная калибровка рН-метров по стандартным буферным растворам оказывается неправомерной, поскольку рабочая среда сильно отличается от калибровочных растворов по уровню концентраций.

Впервые такие проблемы обозначились на блоках СКД с прямоточными котлами [72, 73]. Решение искали путем конструктивных изменений рН-метрического датчика [72] и это дало положительные результаты. Однако в сверхчистой среде водного теплоносителя современных энергоблоков ранее принятых мер становится недостаточно.

Повышение надежности и достоверности измерений рН в питательной воде и конденсате пара энергоблоков может идти двумя путями. Во-первых, возможен переход на косвенное измерение рН по измерениям удельной электропроводности охлажденных прямой (χ) и Н-катионированной ($\chi_{\text{Н}}$) проб воды. Во-вторых, возможна калибровка штатных рН-метров непосредственно в условиях рабочей среды дозированием растворов реагентов, не изменяющих значительно свойства потока пробы и дающих достоверные значения рН.

Метод расчетного определения рН (см. раздел 3.1) по измеренным значениям удельной электропроводности (χ и $\chi_{\text{Н}}$) может быть принят в качестве оперативного метода химического контроля. Однако нельзя игнорировать прямые измерения рН водных потоков рН-метром, регламентируемые нормативными документами [3, 9]. Автором

разработана методика калибровки рН-метров непосредственно в условиях рабочей среды с дозированием реагентов, не изменяющих существенно характер этой среды.

Такие методики известны [74, 75], но неудобны для практического использования в условиях работы теплоэнергетического оборудования. В лаборатории кафедры химии и химических технологий в энергетике ИГЭУ проведено исследование, целью которого был поиск состава и концентрации буферных растворов для калибровки автоматических рН-метров, работающих на проточных пробах сверхчистого водного теплоносителя. Для этого был использован стенд мембранно-ионообменной технологии, позволяющий получить обессоленную воду с удельной электропроводностью χ от 0,08 до 0,10 мкСм/см. Для обеспечения калибровки рН-метра в диапазоне рН от 6,0 до 10,0 при изменении электропроводности пробы от 0,1 до 10,0 мкСм/см исследовались растворы аммиака, аммиака в смеси с хлоридом аммония, гидрокарбоната натрия и смеси гидрокарбоната натрия с угольной кислотой. Калибровочный раствор дозировался в поток пробы обессоленной воды в соотношении 1:30 и поступал на датчик рН-метра. Параллельно рН-метру проба воды поступала на анализатор «Лидер-АПК» (рис. 3.8). Часть опытов проводилась в статических условиях контакта с воздухом с использованием лабораторных кондуктометров и рН-метров. Результаты таких опытов в статических условиях при дозировке в глубокообессоленную воду аммиака приведены на рис. 3.9 и 3.10.

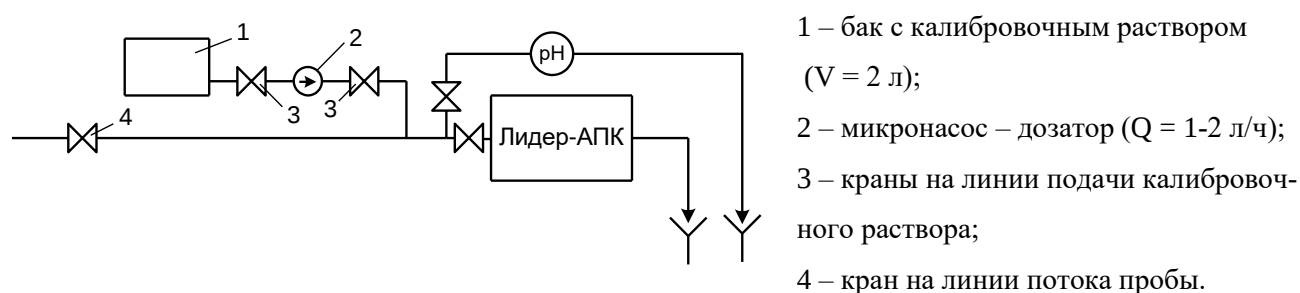


Рис. 3.8. Схема установки для калибровки «Лидер-АПК» по рН

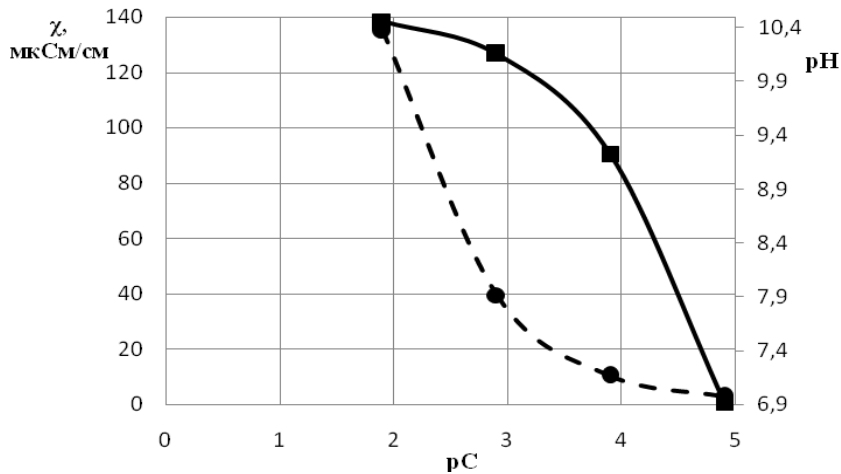


Рис. 3.9. Зависимость удельной электропроводности (χ) (-----) и pH (—) раствора аммиака от концентрации ($pC = -\lg[NH_3]$) при температуре 25 °С и контакте пробы с воздухом

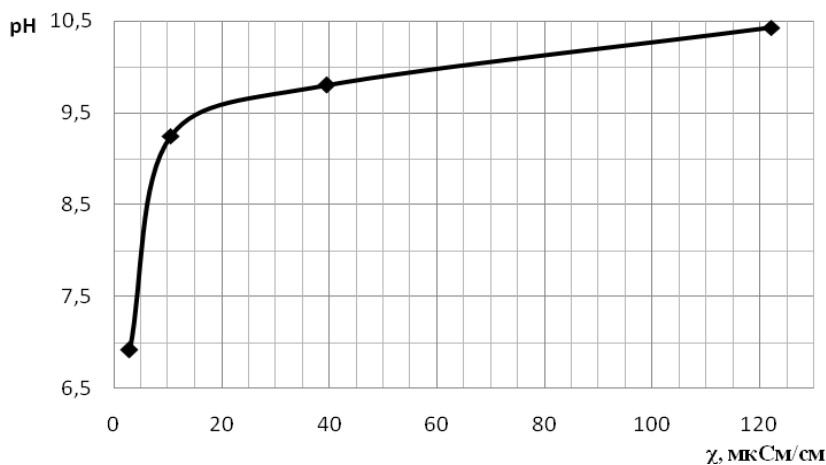


Рис. 3.10. Зависимость pH от χ раствора при концентрации аммиака от $1,25 \cdot 10^{-5}$ М до $1,25 \cdot 10^{-2}$ М

Из данных рис. 3.9 видно, что при дозировках аммиака от $1 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ (от 170 мкг/дм³ до 1700 мкг/дм³), т.е. при изменении $pC = -\lg[NH_3]$ от 4 до 5 значения pH раствора изменяются значительно при малом изменении удельной электропроводности. Такой вывод наглядно иллюстрируется кривой на рис. 3.10, что показывает невозможность калибровки pH-метров «на столе» растворами аммиака (в том числе аммиачными буферными растворами) в предельно разбавленных водных средах с электропроводностью менее 10 мкСм/см.

Проведение опытов на стенде при отсутствии контакта с воздухом и при протоке пробы обессоленной воды с малыми дозировками аммиака показало следующее. Минимальные количества минеральных примесей и углекислоты в пробе, что отвечает значениям удельной электропроводности Н-катионированной пробы менее 0,5 мкСм/см, уменьшают свое влияние на pH с ростом дозировки аммиака (соответственно – с ростом электропроводности (χ) пробы) и практически перестают влиять на результат при удельной электропроводности выше 4 мкСм/см и pH выше 9,15 (рис. 3.11). Проверка

показала, что в этом случае значение рН достаточно надежно рассчитывается уравнением:

$$pH = -\lg(2,72 \cdot 10^{-9}/\chi), \quad (3.52)$$

а концентрация аммиака (мкг/дм³) уравнением:

$$[NH_3] = 62,6 \cdot \chi + 13,1 \cdot \chi^2. \quad (3.53)$$

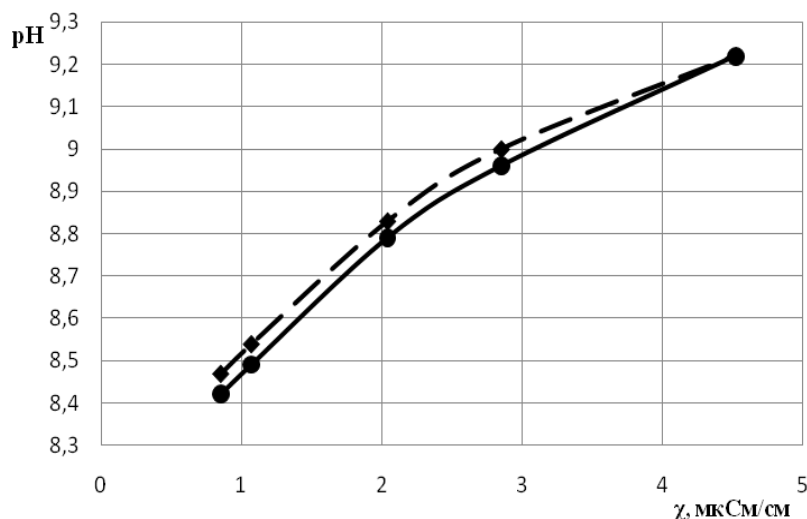


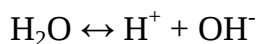
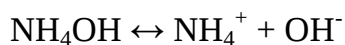
Рис. 3.11. Зависимость рН глубоко обессоленной воды ($\chi_n < 0,5$ мкСм/см) от удельной электропроводности при дозировках аммиака: — с учетом минерализации и углекислоты; ---- без учета минерализации и углекислоты

Таким образом, проведенное исследование показало возможность калибровки стендовых автоматических рН-метров дозировкой аммиака в поток охлажденной пробы конденсата или питательной воды с измерением рН в диапазоне от 9,15 до 9,35 по величине удельной электропроводности в диапазоне χ от 4 до 6 мкСм/см.

Рассчитанное по уравнению (3.52) значение рН устанавливается на калибруемом рН-метре.

Обоснование расчетных выражений (3.52) и (3.53) строится на анализе ионных равновесий в предположении отсутствия в пробе с дозировкой аммиака солевых примесей и углекислоты.

Из рассмотрения химических реакций



можно записать следующие расчетные выражения:

$$K_{NH_4OH} = \frac{[OH^-] \cdot [NH_4^+]}{[NH_4OH]}; \quad (3.54)$$

$$[OH^-] = [NH_4^+]; \quad (3.55)$$

$$K_w = a_{H^+} \cdot a_{OH^-}; \quad (3.56)$$

$$\chi \cdot 10^{-3} = (\lambda_{0,NH_4^+} + \lambda_{0,OH^-}) \cdot [NH_4^+]; \quad (3.57)$$

$$[NH_3] = ([NH_4^+] + [NH_4OH]) \cdot 10^6 \cdot 17. \quad (3.58)$$

Математическое описание, определяемое уравнениями (3.54)–(3.58), решается для приведенной температуры 25 °С при измерении удельной электропроводности пробы χ (мкСм/см) при следующих значениях констант: $K_{NH_4OH} = 1,76 \cdot 10^{-5}$; $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$; $\lambda_{0,NH_4^+} = 73,6$; $\lambda_{0,OH^-} = 198,3$. Результатом решения являются уравнения (3.52) и (3.53).

Для калибровки рН-метра вблизи нижней границы измерений, принятой за 6,0, можно использовать углекислотный буферный раствор, содержащий $NaHCO_3$, H_2CO_3 , $NaCl$ в соотношении 1:1:1.

Готовится такой раствор из фиксаналов $NaHCO_3$ и HCl – стандартных растворов точной концентрации, взятых в соотношении 2:1. Во избежание выделения CO_2 исходный раствор готовится смешением равных объемов 0,04 молярного раствора $NaHCO_3$ и 0,02 молярного раствора HCl . Полученный раствор содержит угольную кислоту, гидрокарбонат натрия и хлорид натрия в равных концентрациях: $[H_2CO_3] = [NaHCO_3] = [NaCl] = 0,01 \text{ M}$, имеет значение $pH^{25} = 6,35$ и удельную электропроводность $\chi^{25} = 1950 \text{ мкСм/см}$. Рабочий раствор готовится 50-кратным разбавлением исходного раствора непосредственно перед операцией калибровки рН-метра и дозируется в поток охлажденной до $25 \pm 2 \text{ °С}$ пробы питательной воды (конденсата) так, чтобы удельная электропроводность пробы с раствором находилась в пределах 1-2 мкСм/см (примерно, в соотношении расходов 1:30), что отвечает условиям химического контроля качества водного теплоносителя на ТЭС.

Теоретическое обоснование названного выше значения рН углекислотного буферного раствора вытекает из выражения закона действующих масс в отношении диссоциации угольной кислоты:

$$K_{I,H_2CO_3} = \frac{a_{H^+} \cdot a_{HCO_3^-}}{[H_2CO_3]}, \quad (3.59)$$

где K_{I,H_2CO_3} – константа диссоциации угольной кислоты по первой ступени, равная $4,5 \cdot 10^{-7}$ при $t = 25 \text{ °С}$. В сильно разбавленных растворах при значениях коэффициента активности $f_1 > 0,95$ и при равенстве концентраций $[HCO_3^-] = [H_2CO_3]$ имеем:

$$a_{H^+} = K_{I,H_2CO_3}, \quad (3.60)$$

откуда получаем $pH = -\lg K_{1,H_2CO_3} = 6,347$.

Измеренные рН-метром значения рН «исходного» и «рабочего» углекислотных буферных растворов несколько выше теоретических и увеличиваются с разбавлением раствора. Такое явление можно объяснить увеличением коэффициента активности, не учитываемого в формуле (3.60), и присутствием в порошке фиксанта кислого углекислого натрия некоторого количества Na_2CO_3 .

Тогда, принимая коэффициент, корректирующий состав реактива, равным 1,2 получим расчетные значения рН буферных растворов (согласно уравнения (3.59)), приведенные в табл. 3.8.

Таблица 3.8. Расчетные значения коэффициентов активности и рН ($t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$), полученные при разбавлении углекислотного буферного раствора

Концентрация раствора $[NaHCO_3] = [H_2CO_3] = [NaCl]$	Размерность	Коэффициент активности (f_i)	Расчетное значение рН
0,01	моль/дм ³	0,867	6,36
0,001	моль/дм ³	0,953	6,40
0,0001	моль/дм ³	0,984	6,42

Если проба воды содержит щелочные агенты, например, аммиак, то для калибровки используется проба, предварительно прошедшая Н-катионитовый фильтр (Н-колонку). Такими колонками комплектуются все кондуктометры.

3.6. Выводы по третьей главе

1. Проведенное исследование дало обоснование и позволило предложить два метода определения рН в сверхчистом водном теплоносителе типа конденсата пара и питательной воды КУ ПГУ: расчетом по значениям удельной электропроводности прямой (χ) и Н-катионированной (χ_H) пробы и путем калибровки штатных рН-метров непосредственно в условиях промышленной эксплуатации растворами, не изменяющими существенно характер среды. Алгоритм расчета построен на частном решении общей математической модели ионных равновесий в анализируемой пробе. Методика калибровки предполагает создание буферной среды с применением аммиака при рН в диапазоне от 9,15 до 9,35 в верхней части рабочего диапазона и с применением смеси угольной кислоты и гидрокарбоната натрия при рН в диапазоне от 6,35 до 6,40 – в нижней части рабочего диапазона.

2. Впервые разработана и предложена методика химического контроля качества питательной и котловой воды при фосфатном ВХР котла-утилизатора ПГУ по измерениям удельной электропроводности питательной воды ($\chi_{\text{ПВ}}$ и $\chi_{\text{Н,ПВ}}$) и удельной электропроводности котловой воды (χ и $\chi_{\text{Н}}$) с расчетом концентраций аммиака, фосфатов, натрия (условный) и хлоридов.

3. При использовании разработанной ранее на кафедре ХХТЭ ИГЭУ методики химического контроля гидратного ВХР котла-утилизатора ПГУ выполнено сравнение и дана оценка характеристик ВХР энергоблоков ПГУ ($p > 7$ МПа) (Минская ТЭЦ-5) и менее 7 МПа (ГТЭС «Терешково», г. Москва). Установлено, что использование расчетной методики ИГЭУ позволяет определять концентрацию катионов натрия и щелочность в котловой воде в пределах допустимых отклонений (10-15 %) от аналогов, измеренных методами химического анализа.

4. Представлены примеры реализации расчетных алгоритмов по измеренным значениям удельной электропроводности и pH.

Результаты исследований, отраженные в третьей главе, опубликованы в работах автора [59, 60, 86-90, 92, 96, 98, 101-109].

ГЛАВА 4. РЕАЛИЗАЦИЯ РАСЧЕТНЫХ МЕТОДИК ДЛЯ БЛОКОВ ПГУ НА ОСНОВЕ ИЗМЕРЕНИЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И pH

Разработанные методики косвенных измерений pH и концентраций ионных примесей в водном теплоносителе использованы автором (в некоторых случаях – с участием автора) в ряде технических и технологических решений, применимых в практической теплоэнергетике. Основные результаты опубликованы в периодической печати, докладывались на республиканских и международных конференциях и инновационных салонах, отмечены патентами на изобретение и полезную модель [61, 68, 76].

4.1. Устройство для калибровки pH-метров

Устройство позволяет повысить точность и воспроизводимость результатов калибровки в рабочем диапазоне pH от 6,0 до 10,0 как лабораторных, так и щитовых pH-метров, производящих измерения на потоках конденсатов, обессоленной и питательной воды энергоблоков с удельной электропроводностью H-катионированной пробы от 0,056 до 0,5 мкСм/см (приведенной к 25 °C).

Устройство калибровки pH-метров (рис. 4.1) содержит емкость корректирующего pH реагента - аммиака, датчик электропроводности (χ_k^{25}) и калибруемый pH-метр, запорную и регулирующую арматуру, вторую емкость корректирующего pH реагента - смеси кислого углекислого натрия и угольной кислоты, насос, смеситель, вычислительный блок, при этом каждая емкость корректирующего pH реагента посредством задвижек соединена через насос с первым входом смесителя, второй вход которого выполнен с возможностью подключения к штатной линии подготовки пробы питательной воды и конденсата с измерением электропроводности, а на выходе смесителя последовательно установлены датчик электропроводности (χ_k^{25}), калибруемый pH-метр и кран для слива, при чем датчик электропроводности (χ_k^{25}) подключен к вычислительному блоку, выполненному с возможностью подключения к датчику электропроводности (χ_n^{25}) штатной линии подготовки пробы питательной воды и конденсата.

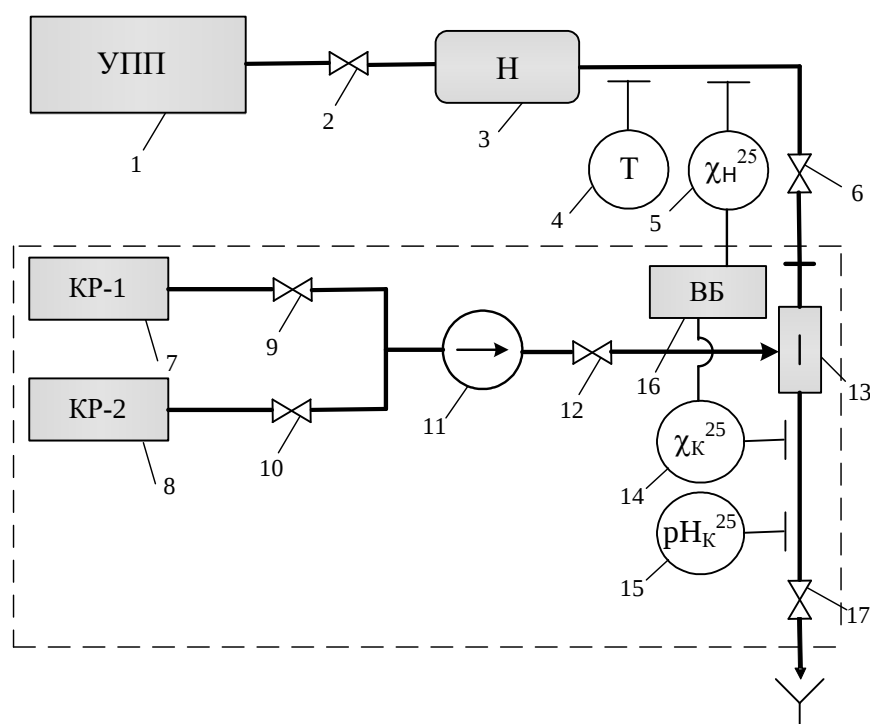


Рис. 4.1. Схема устройства калибровки рН-метра:

1 – устройство подготовки пробы, 2 – кран для регулирования расхода пробы рабочей среды, 3 – Н-катионитная колонка, 4 – датчик температуры, 5 – датчик электропроводности ($\chi_{\text{Н}}^{25}$), 6 – задвижка, 7, 8 – емкость корректирующего рН реагента, 9, 10 – задвижка, 11 – насос, 12 – кран для регулирования расхода корректирующего рН реагента, 13 – смеситель, 14 – датчик электропроводности ($\chi_{\text{К}}^{25}$), 15 – калибруемый рН-метр, 16 – вычислительный блок, 17 – кран

Штатная линия пробоподготовки питательной воды и конденсата содержит устройство (1), кран (2) для регулирования расхода пробы рабочей среды, Н-катионитную колонку (3), датчик температуры (4), датчик электропроводности ($\chi_{\text{Н}}^{25}$) (5).

Устройство калибровки рН-метров (на чертеже выделено штриховой линией) содержит первую емкость корректирующего рН реагента (7) – аммиака, вторую емкость корректирующего рН реагента (8) – смеси кислого углекислого натрия и угольной кислоты, насос (11), смеситель (13), с тангенциальной подачей калибровочного раствора, датчик электропроводности ($\chi_{\text{К}}^{25}$) (14) и калибруемый рН-метр (15), вычислительный блок (16), при этом первая емкость корректирующего рН реагента (7) посредством задвижки (9) и вторая емкость корректирующего рН реагента (8) посредством задвижки (10) соединены через насос (11) и кран (12), для регулирования расхода корректирующего рН реагента, с первым входом смесителя (13), второй вход которого выполнен с возможностью подключения посредством задвижки (6) к штатной линии подготовки пробы питательной воды и конденсата с измерением электропроводности, а на выходе

смесителя (13) установлены датчик электропроводности (χ_k^{25}) (14) и калибруемый рН-метр (15), при чем датчик электропроводности (χ_k^{25}) (14) подключен к вычислительному блоку (16), выполненному с возможностью подключения к датчику электропроводности (χ_H^{25}) (5) штатной линии пробоподготовки питательной воды и конденсата.

Устройство для калибровки рН-метра работает следующим образом. Для подготовки пробы используют штатную линию для ТЭС. Проба готовится штатным устройством подготовки пробы (1) отвечающим требованиям, предъявляемым к измерениям кондуктометрами (датчиками электропроводности) и рН-метрами, т.е. давление воды отвечает атмосферному давлению, температура – комнатной температуре (25 ± 10 °С), расход пробы рабочей среды устанавливается на уровне 5-10 л/ч краном (2). Подготовленный поток пробы рабочей среды проходит через Н-катионитовую колонку (3) и датчик электропроводности (χ_H^{25}) (5) с встроенным датчиком температуры (4). Значение удельной электропроводности Н-катионированной пробы отвечает контролируемой среде предельно-разбавленного водного раствора с $\chi_H^{25} \leq 0,3$ мкСм/см (с возможным увеличением до 0,5 мкСм/см).

К штатной линии подготовки пробы подключают устройство калибровки рН-метров. Для калибровки рН-метра в щелочной области значений рН среды из первой емкости корректирующего рН реагента (7) насосом (11) калибровочный раствор аммиака подается в смеситель (13), где смешивается с потоком пробы, проходит через датчик электропроводности (14), измеряющий χ_k^{25} , и калибруемый рН-метр (15) и подается на слив (кран 17).

В качестве вещества, изменяющего рН среды, принимается аммиак, потому что в пробе образуется буферный раствор, содержащий слабое основание NH_4OH и его соль NH_4HCO_3 , стабилизирующий рН среды. Величина дозы аммиака может быть различной, определяемой рабочим диапазоном рН среды. Так при калибровке рН-метра, работающего на питательной воде прямооточного котла с нормируемым значением $\text{pH} = 8,0 \pm 0,5$, достаточно создание концентрации аммиака в потоке пробы на уровне 80-100 мг/дм³, что отвечает верхнему пределу нормы и соответствует значениям удельной электропроводности на уровне до 1,0 мкСм/см. При калибровке рН-метра, работающего на питательной воде котла-утилизатора блока с парогазовой установкой (ПГУ) и нормируемым значением рН от 9,2 до 9,6, концентрация аммиака в пробе должна быть на уровне

1000 мкг/дм³ и выше что отвечает значениям удельной электропроводности до 10 мкСм/см.

По результатам измерений χ_{H}^{25} и χ_{K}^{25} в режиме реального времени в потоке пробы вычислительным блоком (16) рассчитывается значение рН по выражению (4.1) (Приложение 8):

$$\text{pH}_{\text{K}}^{25} = 8 + \lg(3,68 \cdot \chi_{\text{K}}^{25} - 1,09 \cdot \chi_{\text{H}}^{25} - 1,91 \cdot (\chi_{\text{H}}^{25})^2), \quad (4.1)$$

где χ_{K}^{25} – удельная электропроводность калибровочного раствора в потоке пробы конденсата, питательной воды, приведенная к 25 °С, мкСм/см; χ_{H}^{25} – удельная электропроводность пробы, прошедшей через Н-колонку, приведенная к 25 °С, мкСм/см.

Значение рН однозначно определяется по концентрации аммиака. Это значение рН устанавливается на калибруемом рН-метре.

Для калибровки в слабокислой среде из второй емкости калибровочного раствора (8) насосом (11) калибровочный буферный раствор смеси NaHCO_3 и H_2CO_3 подается в смеситель (13), где смешивается с потоком пробы и проходит через датчики электропроводности χ_{K}^{25} (14) и рН-метра (15). На калибруемом рН-метре устанавливается значение pH^{25} , равное 6,37 ед. рН. При работе рН-метра на нейтральной и слабокислой среде при рН от 6,0 до 7,5 дозировка в потоке пробы может производиться раствором смеси кислого углекислого натрия (NaHCO_3) и угольной кислоты (H_2CO_3), взятых в равных концентрациях. Такой буферный раствор получается, например, смешением равных объемов NaHCO_3 0,002 молярной концентрации и HCl 0,001 молярной концентрации. При дозировке раствора в потоке пробы создается буферная среда и значение рН определяется константой диссоциации угольной кислоты по первой ступени и равно 6,37 (при $t = 25$ °С с учетом скорости установления равновесия), что обеспечивает калибровку рН-метра в рабочем диапазоне измерений.

Предложенное устройство для калибровки рН-метров может использоваться в лабораторных условиях и при калибровке стендовых (щитовых) рН-метров, установленных непосредственно вблизи теплоэнергетического оборудования [76].

4.2. Анализатор примесей конденсата и питательной воды

4.2.1. Алгоритм косвенного определения показателей качества воды анализатором «Лидер-АПК»

Способ определения рН, концентрации аммиака, хлоридов и натрия (условного), основан на измерениях удельной электропроводности охлажденных проб: прямой (χ) и Н-катионированной (χ_H) пробы. Измеренные значения используются в решении системы уравнений ММ ионных равновесий конденсата и питательной воды в условиях нормативного качества воды и пара.

Схема реализации способа показана на рис. 4.2. По измеренным значениям χ и χ_H определяется расчетное значение показателя рН, которое устанавливается на калибруемом рН-метре.

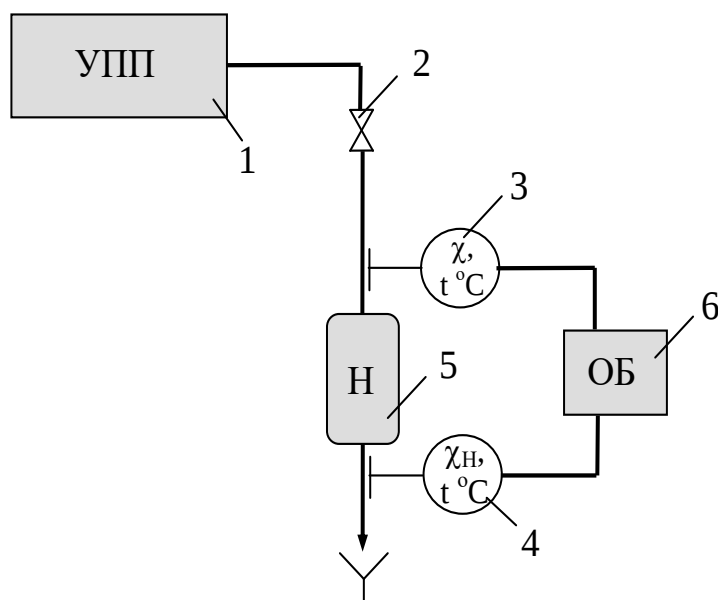


Рис. 4.2. Схема устройства калибровки рН-метра

Порядок обработки измеренных значений проводят по уравнениям (3.1)–(3.3).

Значение величины рН определяется решением системы следующих уравнений ионных равновесий:

- Уравнения диссоциации слабых электролитов

$$[H^+] \cdot [HCO_3^-] = K_I \cdot [H_2CO_3]; \quad (4.2)$$

$$[H^+] \cdot [CO_3^{2-}] = K_{II} \cdot [HCO_3^-]; \quad (4.3)$$

$$[NH_4^+] \cdot [OH^-] = K_{NH_4OH} \cdot [NH_4OH]. \quad (4.4)$$

- Уравнение электронейтральности для анализируемой воды:

$$[H^+] + [Na^+]_{\text{усл}} + [NH_4^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [Cl^-]_{\text{усл}}. \quad (4.5)$$

- Уравнение электропроводности для анализируемой воды:

$$1000\chi = \lambda_{H^+}[H^+] + \lambda_{Na^+}[Na^+]_{\text{усл}} + \lambda_{NH_4^+}[NH_4^+] + \lambda_{OH^-}[OH^-] + \\ + \lambda_{HCO_3^-}[HCO_3^-] + 2\lambda_{CO_3^{2-}}[CO_3^{2-}] + \lambda_{Cl^-}[Cl^-]_{\text{усл}}. \quad (4.6)$$

- Уравнения, описывающие диссоциацию слабых электролитов в Н-фильтрате:

$$[H^+]_H [OH^-]_H = K_w; \quad (4.7)$$

$$[H^+]_H [HCO_3^-]_H = K_1 [H_2CO_3]_H. \quad (4.8)$$

- Уравнение электронейтральности для Н-фильтрата:

$$[H^+]_H + [Na^+]_H = [HCO_3^-] + [Cl^-]_{\text{усл}}. \quad (4.9)$$

- Уравнение электропроводности для Н-фильтрата:

$$1000\chi = \lambda_{H^+}[H^+]_H + \lambda_{Na^+}[Na^+]_H + \lambda_{HCO_3^-}[HCO_3^-]_H + \lambda_{Cl^-}[Cl^-]_{\text{усл}}. \quad (4.10)$$

- Балансовое уравнение форм состояния углекислоты:

$$[H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = [H_2CO_3]_H + [HCO_3^-]_H. \quad (4.11)$$

В уравнения (4.2)–(4.11) входят следующие величины:

- входные данные – показания приборов АХК:

χ , χ_H – соответственно измеряемые удельные электропроводности в анализируемой воде и Н-фильтрате, См/см, приведенные к 25 °С;

- выходные данные – концентрации ионов в анализируемой воде:

$[H^+]$, $[NH_4^+]$, $[HCO_3^-]$, $[CO_3^{2-}]$, $[OH^-]$ – концентрации соответствующих ионов в анализируемой воде, моль/дм³; $[Na^+]_{\text{усл}}$ – суммарная концентрация ионов натрия, кальция и магния в анализируемой пробе в пересчете на ионы натрия, моль/дм³; $[Cl^-]_{\text{усл}}$ – суммарная концентрации анионов хлоридов, сульфатов и нитратов в пересчете на хлориды, моль/дм³; $[H^+]_H$, $[Na^+]_H$, $[HCO_3^-]_H$, $[CO_3^{2-}]_H$, $[OH^-]_H$, $[Cl^-]_H$ – концентрации соответствующих ионов в фильтрате Н-фильтра, моль/дм³;

- параметры (внутренние характеристики математической модели):

K_W , K_I , K_{II} , K_{NH_4OH} – концентрационные константы ионных равновесий воды, углекислоты по первой и второй ступеням и аммиака; λ_{H^+} , λ_{Na^+} и т.д. – предельные подвижности (или эквивалентные электропроводности) соответствующих ионов, См·см²/г-экв.

Решение системы уравнений реализуется на базе измеряемых величин χ , χ_H для случая присутствия аммиака в пробе воды и для случая его отсутствия (рис. 4.3).

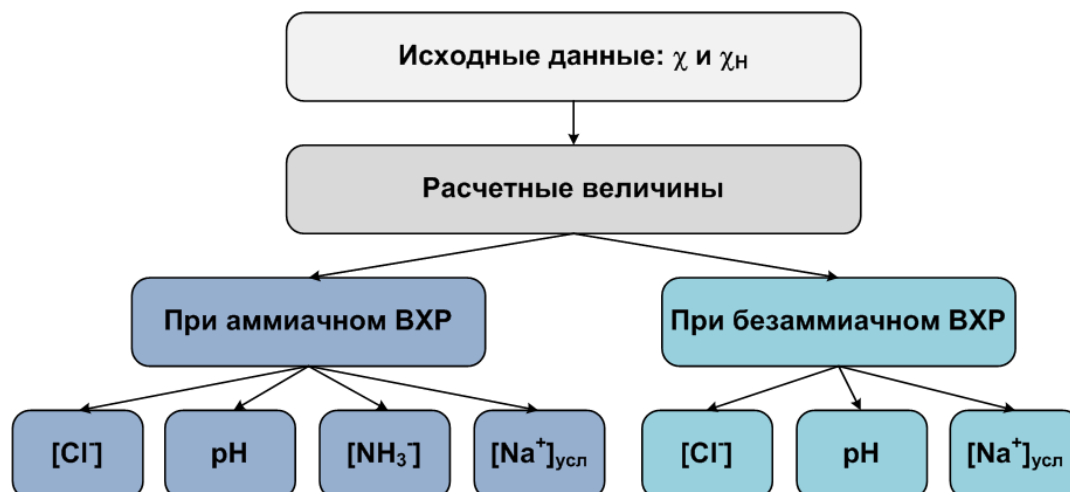


Рис. 4.3. Схема расчета разработанного алгоритма

В обоих случаях получение численного результата обеспечивается вводом двух эмпирических параметров, определяемых из условий работы Н-колоники и качества конденсата и питательной воды энергетических котлов согласно ПТЭ [9] и проверенных в условиях промышленной эксплуатации.

Решение уравнений по хлоридам и гидрокарбонатам для приведенных к 25 °С измеренных значений χ_H , мкСм/см, имеет следующий вид:

$$[Cl^-] = \frac{1000 \cdot \chi_H}{426,2 \cdot a_1 \cdot (1 + a_2) + 126,5 \cdot (1 + a_2) \cdot (1 - a_1) - 31,9 \cdot a_2}, \text{ мкмоль/дм}^3;$$

$$[HCO_3^-] = a_2 \cdot [Cl^-], \text{ мкмоль/дм}^3.$$

Эмпирический параметр a_1 характеризует глубину ионного обмена на Н-катионитовой колонке, которая в условиях качества конденсата и питательной воды (глубоко обессоленная вода) энергоблоков СКД может быть меньше единицы; в общем случае $a_1=0,5..1,0$. Эмпирический коэффициент a_2 характеризует соотношение хлоридов ($[Cl^-]$) и гидрокарбонатов ($[HCO_3^-]$) в пробе, которое может изменяться от 0,1 до 1,0 и мало влияет на расчетное определение pH и концентраций минеральных примесей маломинерализованной воды, какой является конденсат и питательная вода.

В табл. 4.1 представлены результаты измерений по схеме рис. 4.3 и расчета по предложенному способу рН водных растворов как с дозировкой аммиака (поз. 1-3), так и без неё (поз. 4-7). Апробация способа для питательной воды энергоблоков с прямоточными котлами СКД представлена в табл. 4.2.

Расчётная концентрация ионов натрия по предложенному методу определяется как суммарная концентрация катионов (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+}) в питательной воде или конденсате в пересчёте на натрий, чем отличается от нормируемой по ПТЭ концентрации натрия, однако, в большей степени характеризует накипеобразующую способность примесей питательной воды.

Результат способа, предложенного автором, определяется измерениями удельной электропроводности, в отличие от измерений ЭДС пары электродов в предельно разбавленных растворах, что повышает точность и надежность полученных данных.

Таблица 4.1. Результаты измерений и расчётов контролируемых показателей качества воды в условиях лабораторного стенда

№ пробы	Измерения				Расчёт	
	χ , мкСм/см	χ_n , мкСм/см	рН	$[NH_3]$, мг/дм ³	рН	$[NH_3]$, мг/дм ³
1	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 4.2. Результаты измерений и расчётов контролируемых показателей качества воды для прямоточных котлов ТЭС

	Измерения			Расчёт
	χ , мкСм/см	χ_n , мкСм/см	рН	рН
Конаковская ГРЭС	0,195	0,183	7,64	7,66
	0,453	0,212	8,16	8,13
Нижневартовская 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

На представленный способ получен патент [61]. Наряду со значениями рН и концентрации аммиака предложенный способ позволяет определять концентрации хлоридов и натрия (условного, включающего сумму концентраций катионов в воде в расчете на натрий). Такой подход отвечает требованиям СТО ВТИ-2009 [3] и может использоваться для оперативного автоматического химконтроля качества питательной воды и пара барабанных и прямоточных энергетических котлов.

Расчетная методика апробирована с использованием эксплуатационных данных ведения ВХР энергоблока ПГУ-410Т ООО «Ново-Салаватская ТЭЦ» (Приложение 9).

4.2.2. Промышленные испытания опытного образца автоматического анализатора «Лидер-АПК» на Петрозаводской ТЭЦ

1. Характеристика котла

В котельном отделении Петрозаводской ТЭЦ установлены паровые котлы типа Е-420-140-565 модели БКЗ-420-140 НГМ-4 ст. № 1, 2, 3 номинальной паропроизводительностью по 420 т/ч и установленной тепловой мощностью по 252,5 Гкал/ч.

Паровые энергетические котлы БКЗ-420-140 НГМ-4 однобарабанные, вертикально-водотрубные, с естественной циркуляцией, П-образной компоновки, изготовлены Барнаульским котельным заводом и предназначены для получения пара высокого давления при работе под наддувом при сжигании природного газа и мазута.

Паспортные параметры котлов БКЗ-420-140 НГМ-4 ст. № 1, 2, 3:

• номинальная производительность по перегретому пару, т/ч	420;
• давление пара в барабане котла, кгс/см ²	159;
• давление перегретого пара за паровой задвижкой, кгс/см ²	140;
• температура перегретого пара, °С	565;
• температура питательной воды, °С	230;
• величина наддува в топочной камере, мм в. ст.	300;
• водяной объём котла, м ³	130;
• паровой объём котла, м ³	87;
• общий объём водопарового тракта котла, м ³	217.

В период с 15.03.15 по 18.03.15 на котле №2 Петрозаводской ТЭЦ были проведены испытания нового автоматического анализатора «Лидер-АПК» совместного производст-

ва: ИГЭУ – НПП «Техноприбор» (г. Москва) (Приложение 10). Проведены сравнения показаний приборов АХК стационарной СХТМ и анализатора «Лидер-АПК».

2. Обработка результатов испытаний «Лидер-АПК» на Петрозаводской ТЭЦ

Автоматический анализатор «Лидер-АПК» измеряет удельную электропроводность прямой (χ) и Н-катионированной пробы и рассчитывает рН, концентрации хлорид-ионов (Cl^-), аммиака (NH_3) и суммарную концентрацию катионов жесткости и натрия ($\text{Na}_{\text{усл}}$). Измерения могут производиться как в присутствии в пробе аммиака, так и в его отсутствии. Результаты измерений (прямых и косвенных) анализатором «Лидер-АПК» в питательной воде барабанного котла БКЗ-420-140 Петрозаводской ТЭЦ в сравнении с результатами стационарных измерений, выполненных приборами АХК и лабораторными анализами (ЛХК), приведены в табл. 4.3.

Таблица 4.3. Приборные измерения и расчет концентраций ионных примесей питательной воды барабанного котла БКЗ-420 (р₆ = 13,8 МПа), ст. №2
Петрозаводской ТЭЦ

Дата	Время	Измеренные параметры (СХТМ Петрозаводской ТЭЦ)				Расчетные параметры по алгоритму ИГЭУ				Показания «Лидер-АПК»					
										Измеренные			Расчетные		
		χ мкСм/см	χ _н мкСм/см	рН	[NH ₃], мкг/дм ³	[NH ₃], мкг/дм ³	[Cl] ⁻ _{УСЛ} , мкг/дм ³	рН	[Na ⁺], мкг/дм ³	χ ²⁵ мкСм/см	χ _н ²⁵ мкСм/см	рН	[Na ⁺] _{УСЛ} , мкг/дм ³	[Cl] ⁻ _{УСЛ} , мкг/дм ³	[NH ₃], мкг/дм ³
16 марта 2015	10.00	4,14	0,191	9,05	536	502,8	10,51	9,17	7,19	4,12	0,227	9,17	8,57	12,5	497
	10.25	4,12	0,175	9,06	542,9	499,8	9,63	9,17	6,57	4,12	0,25	9,17	9,55	13,8	497
	10.45	4,13	0,181	9,07	536,1	501,3	9,96	9,17	6,80	4,11	0,26	9,17	9,87	14,3	495
	11.00	4,14	0,186	9,07	542	502,9	10,23	9,18	6,99	4,1	0,26	9,17	9,89	14,3	494
	11.15	4,13	0,188	9,06	537,7	501,1	10,34	9,17	7,07	4,1	0,253	9,17	9,61	13,9	493
	11.30	4,13	0,185	9,09	541,1	501,2	10,18	9,17	6,95	4,09	0,58	9,17	9,77	14,1	492
	11.45	4,12	0,19	9,05	542,2	499,3	10,45	9,17	7,15	4,08	0,258	9,16	9,81	14,2	489
	13.00	4,1	0,199	9,04	541	495,4	10,95	9,17	7,50	4,08	0,244	9,17	9,28	13,5	492
	13.15	4,1	0,195	9,04	537,7	495,6	10,73	9,17	7,34	4,09	0,236	9,17	8,93	13,0	492
	13.30	4,11	0,195	9,05	527,8	497,3	10,73	9,17	7,34	4,09	0,237	9,17	8,98	13,0	494
	13.45	4,1	0,196	9,05	522,1	495,5	10,78	9,17	7,38	4,1	0,237	9,17	8,97	13,0	494
	14.00	4,1	0,2	9,06	534	495,4	11,00	9,17	7,53	4,1	0,238	9,17	9,01	13,1	494
	14.15	4,1	0,199	9,07	530,4	495,4	10,95	9,17	7,50	4,1	0,237	9,17	8,97	13,0	494
	14.30	4,11	0,191	9,07	528,7	497,5	10,51	9,17	7,19	4,11	0,238	9,17	9,03	13,1	497
	14.45	4,13	0,189	9,08	537,9	501,1	10,40	9,17	7,11	4,12	0,238	9,17	9,02	13,1	497
	15.00	4,12	0,185	9,07	524,7	499,4	10,18	9,17	6,95	4,11	0,240	9,17	9,10	13,2	496
	15.30	4,11	0,182	9,07	529	497,8	10,01	9,17	6,84	4,1	0,239	9,17	9,06	13,1	496
	15.45	4,13	0,182	9,08	516	501,3	10,01	9,17	6,84	4,09	0,229	9,17	8,66	12,6	493
	16.15	4,06	0,185	9,11	501,5	488,9	10,18	9,17	6,95	4,09	0,222	9,17	8,41	12,2	494
	16.30	4,09	0,185	9,12	496,4	494,1	10,18	9,17	6,95	4,09	0,22	9,17	8,31	12,1	493
	16.45	4,07	0,188	9,13	502,1	490,5	10,34	9,17	7,07	4,08	0,216	9,17	8,14	11,9	492
	17.00	4,07	0,19	9,11	496,8	490,5	10,45	9,17	7,15	4,09	0,217	9,17	8,18	11,9	492
	17.30	4,07	0,188	9,12	497,4	490,5	10,34	9,17	7,07	4,07	0,22	9,17	8,33	12,1	489
	17.45	4,06	0,207	9,1	492,6	488,1	11,39	9,17	7,81	4,06	0,223	9,16	8,41	12,2	489
	18.00	4,07	0,209	9,09	496,4	489,8	11,50	9,17	7,88	4,08	0,224	9,17	8,46	12,3	490
	19.30	4,07	0,201	9,09	509,2	490,1	11,06	9,17	7,57	4,08	0,225	9,17	8,52	12,4	491

Дата	Время	Измеренные параметры (СХТМ Петрозаводской ТЭЦ)				Расчетные параметры по алгоритму ИГЭУ				Показания «Лидер-АПК»					
		Измеренные			[NH ₃], мкг/дм ³	Расчетные			[Na ⁺], мкг/дм ³	Измеренные			Расчетные		
		χ мкСм/см	χ _н мкСм/см	рН		[NH ₃], мкг/дм ³	[Cl] _{усл} , мкг/дм ³	рН		χ ²⁵ мкСм/см	χ _н ²⁵ мкСм/см	рН	[Na ⁺], мкг/дм ³	[Cl] _{усл} , мкг/дм ³	[NH ₃], мкг/дм ³
16 марта 2015	19.45	4,07	0,199	9,09	506,2	490,2	10,95	9,17	7,50	4,08	0,225	9,17	8,51	12,4	491
	20.00	4,08	0,197	9,09	497,2	492	10,84	9,17	7,42	4,09	0,225	9,17	8,49	12,4	493
	20.15	4,07	0,201	9,09	496,7	490,1	11,06	9,17	7,57	4,08	0,224	9,17	8,47	12,3	492
	20.30	4,08	0,196	9,09	506,2	492	10,78	9,17	7,38	4,08	0,223	9,17	8,45	12,3	491
	21.00	4,07	0,205	9,1	500,9	490	11,28	9,17	7,73	4,09	0,222	9,17	8,37	12,2	492
	21.30	4,08	0,208	9,1	512,6	491,6	11,44	9,17	7,84	4,09	0,221	9,17	8,36	12,2	494
	11.30	4,18	0,218	9,11	523,7	509	11,99	9,18	8,23	4,20	0,263	9,18	9,98	14,4	511
	12.30	4,19	0,19	9,14	517,3	511,7	10,45	9,18	7,15	4,21	0,242	9,18	9,16	13,3	512
17 марта 2015	12.40	4,18	0,181	9,11	504,5	510,2	9,96	9,18	6,80	4,21	0,254	9,18	9,69	14,0	514
	12.50	4,17	0,178	9,12	513,1	508,6	9,79	9,18	6,68	4,19	0,242	9,18	9,22	13,4	511
	13.30	4,14	0,158	9,13	507,5	504	8,69	9,18	5,92	4,18	0,226	9,18	8,53	8,53	509
	13.45	4,14	0,152	9,14	505,5	504,2	8,36	9,18	5,69	4,18	0,220	9,18	8,33	12,1	508
	14.00	4,13	0,143	9,13	503	502,7	7,87	9,18	5,34	4,14	0,224	9,17	8,47	12,3	501
	14.30	4,13	0,142	9,12	500,1	502,8	7,81	9,18	5,30	4,14	0,235	9,17	8,88	12,9	501
	14.45	4,12	0,143	9,14	496,6	501	7,87	9,18	5,34	4,14	0,239	9,17	9,04	13,1	500
	15.00	4,1	0,144	9,15	495,1	497,4	7,92	9,17	5,38	4,13	0,238	9,17	9,04	13,1	499
	15.15	4,11	0,142	9,21	501,1	499,2	7,81	9,17	5,30	4,13	0,239	9,17	9,07	13,1	499
	15.30	4,12	0,143	9,13	491,7	501	7,87	9,18	5,34	4,13	0,239	9,17	9,05	13,1	499
	15.45	4,12	0,143	9,11	502,5	501	7,87	9,18	5,34	4,12	0,239	9,17	9,07	13,2	497
	16.00	4,11	0,143	9,11	503,6	499,2	7,87	9,17	5,34	4,13	0,242	9,17	9,07	13,3	500
18 марта 2015	13.15	3,79	0,146	9,1	438,5	443,9	8,03	9,14	5,45	3,81	0,252	9,13	9,55	13,8	445
	13.30	3,8	0,146	9,07	446,9	445,6	8,03	9,14	5,45	3,81	0,252	9,13	9,53	13,8	445
	14.00	3,79	0,146	9,08	443,7	443,9	8,03	9,14	5,45	3,80	0,251	9,13	9,52	13,8	442
	15.00	3,79	0,146	9,09	448,6	443,9	8,03	9,14	5,45	3,82	0,254	9,14	9,66	14,0	445
	15.15	3,8	0,15	9,13	427	445,4	8,25	9,14	5,61	3,82	0,255	9,14	9,68	14,0	446
	15.30	3,81	0,15	9,11	451	447,1	8,25	9,14	5,61	3,82	0,256	9,14	9,71	14,1	445
	15.45	3,81	0,15	9,14	430,2	447,1	8,25	9,14	5,61	3,82	0,256	9,14	9,71	14,1	446
	16.00	3,81	0,15	9,1	441	447,1	8,25	9,14	5,61	3,82	0,255	9,14	9,70	14,0	446

Примечание к табл. 4.3:

Лабораторные измерения концентрации аммиака в пробах питательной воды (данные ЛХК Петрозаводской ТЭЦ) котла №2 показали:

15.03.15 – в 8^{00} – 661 мкг/дм³; в 16^{00} – 660 мкг/дм³;
 16.03.15 – в 8^{00} – 542 мкг/дм³; в 16^{00} – 474,6 мкг/дм³;
 17.03.15 – в 8^{00} – 576,3 мкг/дм³; в 16^{00} – 542,4 мкг/дм³;
 18.03.15 – в 8^{00} – 559 мкг/дм³.

Результаты подобных измерений в обессоленной (добавочной) воде котлов СВД приведены в табл. 4.4.

Таблица 4.4. Приборные измерения и расчет концентраций ионных примесей обессоленной воды (Петрозаводская ТЭЦ, бак ХОВ, 18.03.15)

Время	Станционные данные			Измерения «Лидер-АПК»					ΔpH
	χ^{25} , мкСм/см	pH	[Na ⁺], мкг/дм ³	χ^{25} , мкСм/см	χ_n^{25} , мкСм/см	pH	[Na] _{усл} , мкг/дм ³	[Cl] _{усл} , мкг/дм ³	
17 ³⁰	0,561	8,28	7,41	0,558	0,136	8,31	57,0	8,1	0,03
17 ⁴⁰	0,559	8,28	7,39	0,557	0,134	8,31	56,8	8,0	0,03
17 ⁵⁰	0,559	8,26	7,03	0,556	0,133	8,31	56,7	7,9	0,05
18 ⁰⁰	0,561	8,27	7,20	0,556	0,133	8,31	56,7	7,9	0,04
18 ¹⁰	-	-	-	0,556	0,132	8,31	56,7	7,9	-

3. Анализ представленных данных показывает следующее:

1. Измерения удельной электропроводности

Измерения электропроводности прямой охлажденной пробы питательной воды, приведенной к 25 °С (χ^{25}), выполненные «Лидер-АПК» и стационарным кондуктометром отличаются в пределах 0,05 мкСм/см, что входит в пределы допустимой погрешности измерений и составляет не более 1,5 % от измеряемой величины. Измерения электропроводности Н-катионированной пробы питательной воды различаются, в основном, в пределах 0,05 – 0,08 мкСм/см, что составляет от 20% до 40% от измеряемой величины и не может считаться допустимой ошибкой измерения. Проверка результатов измерений показала неправильную настройку стационарного кондуктометра на Н-катионированной пробе питательной воды, что, однако, практически не влияет на косвенные измерения концентрации аммиака (табл. 4.3), но влияет на расчетные значения концентраций хлоридов и натрия.

2. Измерения pH

Косвенные (расчетные) измерения pH, выполненные в пробах питательной воды анализатором «Лидер-АПК», отличаются от непосредственных измерений стационарным pH-метром, в среднем, по данным на 17.03.15, на 0,05 единицы pH, что входит в допустимые пределы отклонений измеряемой величины pH. Максимальные отклонения pH в течение 72-х часовых испытаний, в основном, находились в пределах 0,1 единицы pH, что характеризует высокую устойчивость косвенных измерений pH анализатором «Лидер-АПК».

Сравнение косвенных измерений pH анализатором «Лидер-АПК» и стационарным pH-метром на пробах обессоленной (добавочной) воды (табл. 4.4) показывает, что отклонения ΔpH также находятся в пределах допустимых 0,05 ед. pH несмотря на то, что в обессоленную воду нет дозировок аммиака.

3. Измерение концентрации аммиака

Косвенные измерения концентрации аммиака анализатором «Лидер-АПК» сравниваются с косвенными измерениями аммиака, выполненными в рамках СХТМ Петрозаводской ТЭЦ (Приложение 11), и данными ЛХК, выполненными химической лабораторией. В первом случае среднее расхождение ΔNH_3 по данным за 17.03.15 составляет $4,5 \text{ мкг/дм}^3$, что составляет менее 1% средней измеряемой величины концентрации аммиака и, во втором случае, около 8% по данным на 16⁰⁰ того же 17.03.15 (500 мкг/дм^3 – данные «Лидер-АПК», $542,4 \text{ мкг/дм}^3$ – данные ЛХК). Завышение концентрации аммиака лабораторным химическим анализом может быть объяснено склонностью лаборанта к перетитрованию пробы или случайной ошибкой. По данным на 16⁰⁰ 16.03.15 имеем: «Лидер-АПК» – 493 мкг/дм^3 аммиака, ЛХК – $474,6 \text{ мкг/дм}^3$. Расхождение имеет обратный знак и составляет менее 4%.

4. Измерение концентрации катионов натрия

Обращает внимание значительное расхождение в определении концентрации натрия анализатором «Лидер-АПК» и стационарным рNa-мером (примерно на порядок). Не прибегая к выяснению точности измерений концентрации катионов натрия рNa-мером величиной $0,5\text{--}1,0 \text{ мкг/дм}^3$, отметим, что при аналитически измеренной величине общей жесткости в $0,2 \text{ мкг-экв/дм}^3$, обычной для анализа конденсата и питательной воды, пересчет J_0 в $Na_{\text{усл}}$ составит $4,6 \text{ мкг/дм}^3$ по натрию. Косвенное определение $[Na^+]_{\text{усл}}$ анализа-

тором «Лидер-АПК» характеризуется суммарной концентрацией ионов жесткости и $[\text{Na}^+]$ в пересчете на $[\text{Na}^+]_{\text{усл.}}$. Целесообразность такого пересчета определяется тем, что катионы жесткости в питательной, а далее, в котловой воде значительно опаснее катионов натрия и подлежат обязательному контролю. В обессоленной воде (табл. 4.4, бак ХОВ) завышение расчетной концентрации Na^+ может быть вызвано также завышением расчетного измерения показателя рН: 8,31 против измеренного 8,21, что мало сказывается на величине рН (расхождение – 0,04 ед. рН), но существенно – на концентрации Na^+ . Отмеченное расхождение может быть устранено при настройке прибора.

5. Измерение концентрации хлоридов

Косвенное измерение концентрации хлоридов производится по измерению электропроводности Н-катионированной пробы и имеет высокую расчетную достоверность. Данный показатель введен в качестве нормируемого показателя качества питательной воды по СТО ВТИ-2009 [3], но не обеспечен приборной или лабораторной методикой определения микроконцентраций, характерных для конденсата и питательной воды энергоблоков ТЭС.

4. Выводы

Таким образом, проведенные промышленные испытания опытного образца автоматического анализатора «Лидер-АПК» на Петрозаводской ТЭЦ показали высокую способность прибора, при паспортной погрешности измерений электропроводности в 2%, для косвенных измерений рН с ошибкой в пределах паспортной ошибки промышленного рН-метра ($\pm 0,05$ ед. рН), косвенных измерений концентрации аммиака в водах типа конденсата с ошибкой в пределах 5% для концентраций аммиака от 400 до 600 мкг/дм³, косвенных измерений концентрации хлорид-ионов и суммарной концентрации катионов жесткости и натрия в пересчете на натрий без оценки точности измерений.

Измерения возможны как при наличии аммиака в пробе, так и в его отсутствие, т.е. в щелочной, нейтральной и слабокислой средах.

4.2.3. Испытание анализатора «Лидер-АПК» на питательной воде прямоточного котла СКД Костромской ГРЭС

1. Питательная вода с дозировкой аммиака

Испытания проводились в период 15-17 апреля 2015 г. при согласовании программы и под контролем персонала химцеха Костромской ГРЭС на энергоблоке №5 с прямоточным котлом ТГМП-314 ($p_{оп} = 13,8$ МПа). Показания анализатора «Лидер-АПК», установленного на непрерывном потоке охлажденной пробы питательной воды, сравнивались с показаниями стационарных автоматических приборов – кондуктометров и рН-метров, контролирующих этот поток.

Водный режим блока №5 КГРЭС – окислительный, с дозировкой кислорода до концентраций от 100 до 200 мкг/дм³ и аммиака до значений $pH = 8,0 \pm 0,2$. Учитывая режим работы блока №5 с ночным сбросом нагрузки, были проведены испытания в режиме круглосуточного мониторинга качества питательной воды. Результаты испытаний представлены в табл. 4.5, 4.6. Видно, что измерения значений удельной электропроводности (χ) отличаются в пределах ошибки приборных измерений (не более 2%). Так же в пределах паспортной погрешности различаются значения pH (не более 0,05 ед. pH), измеренные «Лидер-АПК» и стационарным рН-метром. Значения удельной электропроводности Н-катионированной пробы, измеренные стационарным кондуктометром, занижены, что было проверено образцовым прибором, и определяются неправильной калибровкой кондуктометра. Расчетные значения концентрации аммиака, представленные в СХТМ блока №5, завышены по сравнению с данными «Лидер-АПК» и показывают неверные значения, что может быть показано расчетным путем. Так, при концентрации аммиака 82,5 мкг/дм³, имевшем место при измерениях стационарной СХТМ 17.04.15, удельная электропроводность питательной воды должна была иметь значение 1,13 мкСм/см, тогда как измеренная электропроводность была почти вдвое меньше 0,698 мкСм/см.

Таблица 4.5. Приборные измерения и расчет концентраций ионных примесей питательной воды прямоточного котла ТГМП-314 (блок №5) Костромской ГРЭС

Дата	Время	«Лидер-АПК»						АХК Костромской ГРЭС			
		$\chi_{\text{нСм/см}}^{25}$	$\chi_{\text{н}}^{25}$ нСм/см	pH	$[\text{Na}^+]_{\text{УСЛ}}$ мкг/дм ³	$[\text{Cl}^-]$, мкг/дм ³	$[\text{NH}_3]$, мкг/дм ³	$\chi_{\text{нСм/см}}$	$\chi_{\text{н}}$ нСм/см	pH	$[\text{NH}_3]$, мкг/дм ³
15 апреля 2015	13.00	692	180	7,98	6,69	9,91	50,14	693	102	8,0	80,9
	13.15	688	185	7,98	6,88	10,19	49,75	691	105	8,0	81,0
	13.30	689	183	7,98	6,79	10,05	49,79	692	106	8,0	81,1
	13.45	688	179	7,98	6,63	9,84	49,78	691	106	8,01	80,6
	14.00	690	176	7,98	6,52	9,68	49,96	693	104	8,01	80,7
	14.15	689	170	7,98	6,29	9,35	50,04	693	102	8,01	80,7
	14.30	688	169	7,98	6,23	9,27	49,94	693	102	8,0	81,0
	14.45	685	168	7,98	6,23	9,25	49,73	692	104	8,0	81,0
	15.00	684	166	7,98	6,13	9,13	49,63	688	103	7,99	81,0
	15.15	681	169	7,98	6,26	9,31	49,30	686	108	8,0	80,2
	15.30	683	172	7,98	6,37	9,47	49,44	688	110	8,0	80,4
	15.45	683	169	7,98	6,24	9,28	49,54	689	108	8,0	80,8
	16.00	685	167	7,98	6,18	9,19	49,77	690	108	8,0	80,6
	16.15	687	166	7,99	6,15	9,14	49,89	692	107	8,0	81,0
	16.30	685	165	7,99	6,10	9,08	49,72	692	107	8,0	80,99
17 апреля 2015	11.00	694	165	8,00	6,08	9,04	50,53	702	107	7,97	83,70
	11.15	696	163	8,00	6,02	8,97	50,69	702	105	7,98	83,44
	11.30	693	161	8,00	5,94	8,85	50,43	700	104	7,98	83,18
	11.45	690	161	8,00	5,95	8,87	50,20	698	103	7,97	83,27
	12.00	691	162	8,00	5,97	8,88	50,26	699	103	7,97	83,31
	12.45	692	161	8,00	5,65	8,36	50,35	698	102	7,97	83,1
	13.00	694	142	7,99	5,22	7,81	50,77	698	096	7,98	82,6
	13.15	698	139	7,99	5,11	7,65	51,14	699	094	7,98	83,0
	13.30	696	138	7,99	5,06	7,57	51,03	696	092	7,98	82,6
	13.45	698	137	7,99	5,03	7,53	51,20	699	091	7,98	82,8
	14.00	695	136	7,99	5,00	7,48	50,98	697	091	7,98	82,6
	14.15	698	136	7,99	4,99	7,47	51,18	699	090	7,98	83,0
	14.30	699	135	7,99	4,95	7,42	51,32	699	090	7,99	82,5
	14.45	700	134	8,00	4,93	7,39	51,42	699	089	7,98	83,1

2. Характеристика результатов расчета глубоко обессоленной воды (без аммиака) по программе «Лидер-АПК»

Результаты измерений конденсата БЗК и воды в схеме ХВО Костромской ГРЭС представлены в табл. 4.6.

Таблица 4.6. Результаты измерений удельной электропроводности и pH по стадиям обработки воды на ХВО Костромской ГРЭС (17.04.2015 г.)

Время	χ , мкСм/см	$\chi_{\text{н}}$, мкСм/см	pH
Вода после A_I			
13 ³⁰	21,97	7,9	6,12
13 ³⁵	21,91	7,68	6,10
13 ⁴⁰	21,88	7,57	6,8
Обессоленная вода (после A_{III})			
13 ⁴⁵	0,170	-	6,30
13 ⁵⁰	0,162	0,35	6,41
13 ⁵⁵	0,156	0,36	6,50
14 ⁰⁵	0,157	0,36	6,58
После H_{II}			
14 ¹⁵	4,7	4,88	5,03
Из бака запаса конденсата (БЗК)			
14 ³⁰	0,218	0,388	6,51

Анализ результатов измерений (по табл. 4.6) по программе ИГЭУ позволяет заключить следующее:

- Для разных потоков обессоленной воды следует подбирать свои коэффициенты K_1 . Так, для конденсата БЗК получилось $K_1 = 0,5$. При этом расчетное значение pH равно измеренному pH = 6,51.

Для потока обессоленной воды после фильтра A_{III} ХВО Костромской ГРЭС пришлось взять максимальное значение K_1 по алгоритму $K_1 = 1,5$. При этом расчетное значение pH равно $pH_{\text{расч}} = 6,68$, а измеренное $pH_{\text{изм}} = 6,58$, т.е. расхождение составляет 0,1 ед. pH. Однако следует заметить, что по результатам измерений (табл. 4.6) измеренные значения pH монотонно возрастали от 6,30 до 6,58 за время измерений 20 минут. Вероятно, измерительная система не достигла равновесного состояния (датчик pH-метра или H-колонка).

• Концентрация $[Cl^-]$ в обессоленной воде составляет 14,6 мкг/л, $[Na^+] = 13,0$ мкг/л, тогда как в конденсате БЗК: $[Cl^-]_{БЗК} = 33,5$ мкг/л; $[Na^+]_{БЗК} = 32,1$ мкг/л.

• Расчет концентраций ионных примесей в частично-обессоленной воде после A_I по программе «Лидер-АПК» невозможен. Причина: $\chi = 21,9$ мкСм/см, что более допустимых 10 мкСм/см (при этом значение $pH < 7$, при $\chi > \chi_H$, что по алгоритму АПК отвечает значениям $pH > 7$).

Следует считать по другой программе.

• Расчет показателей качества частично обессоленной воды по [26, гл.8].

Исходные данные:

а) после A_I : $\chi = 21,9$; $\chi_H = 7,57$; $pH = 6,80$;

б) после H_{II} : $\chi = 4,7$; $\chi_H = 4,88$; $pH = 5,03$.

Тогда, при $a_1 = 0,9$ ($a_1 = K_1$), $n = 0,5$ получим:

$$[Cl^-]_{HII} = 1,73 \cdot \chi_{HII} \cdot 10^{-6} = 1,73 \cdot 4,7 \cdot 10^{-6} = 8,13 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

$$\text{или } [Cl^-]_{HII} = 8,13 \text{ мкмоль/л} = 288,6 \text{ мкг/л.}$$

Если уравнение электропроводности Н-фильтрата (после Н-колонки) применить к Н-фильтрату воды после H_{II} , то $[Cl^-]_{HII} = 1,73 \cdot 4,88 = 8,44$ мкмоль/л = 299,7 мкг/л.

$$\Delta Cl = (299,7 - 288,6) / 299,7 \cdot 100\% = 3,7 \%, \text{ что вполне допустимо.}$$

Расчет по качеству фильтрата A_I при $\chi_H = 7,57$ мкСм/см должно проводить при других значениях a_1 и n .

При $a_1 = 0,95$ и $n = 1$, получим

$$[Cl^-]_{AI} = 7570 / (426,2 \cdot 0,95 \cdot 2 + 126,5 \cdot 0,05 \cdot 2 - 31,9 \cdot 1) = 9,57$$

(общая формула: $[Cl^-] = 1,265 \cdot \chi_{H,AI}$ мкмоль/л) или $[Cl^-]_{AI} = 9,57 \cdot 35,5 = 339,7$ мкг/л.

$$\Delta Cl = (339,7 - 299,7) / 299,7 \cdot 100\% = 13 \, \%.$$

Таким образом, в пределах ошибки 10% - 15% можно рассчитать $[Cl^-]$ или по фильтрату H_{II} , или по Н-фильтрату (Н-колонки) воды после A_I .

Более вероятным представляется расчет по фильтрату H_{II} , поскольку при расчете фильтрата A_I значение n взято приближенно, без уточнения, в то время как концентрация $[HCO_3^-]_{H,AI}$ может быть существенной. Тогда можно принять следующую расчетную формулу:

$$[Cl^-]_{AI} = 64 \cdot \chi_{HII}, \text{ мкг/дм}^3,$$

где χ_{HII} – удельная электропроводность воды после H_{II} , мкСм/см.

Анализатор «Лидер-АПК» является совместной разработкой кафедры ХХТЭ ИГЭУ (с прямым участием автора) и НПП «Техноприбор» (г. Москва), выполнившего собственнo промышленный образец, и может применяться на ТЭС, включая энергоблоки ПГУ, для контроля качества добавочной глубокообессоленной воды, питательной воды и конденсата пара.

В 2017 году анализатор представлялся на Всемирном инновационном салоне в Женеве (Швейцария), где был отмечен золотой медалью (Приложение 12).

4.3. Методика автоматического химического контроля фосфатов в котловой воде паровых котлов ТЭС

Необходимость разработки методики автоматического химического контроля (АХК) концентрации фосфатов в котловой воде энергоблоков ПГУ обусловлена следующими причинами:

- нормирование концентрации фосфатов в контурах низкого, высокого (и среднего) давлений КУ [8, 21, 77];
- наличие двух (или трех) контуров циркуляции котловой воды на одном котле-утилизаторе (КУ) при установке двух (или трех) КУ в составе одного блока ПГУ;
- малая буферная емкость (при малой минерализации) котловой воды, способная вызвать недопустимое снижение рН котловой воды при недостатке фосфатов или нежелательное увеличение рН при их избытке.

Названные причины в условиях оптимизации (минимизации) оперативного персонала химических цехов ТЭС выводят лабораторный анализ проб котловой воды, в том числе, на содержание фосфатов, в разряд эпизодического (поверочного) химического контроля и ставят задачи разработки методики, способов и устройств АХК, обеспечивающих требуемый объем химического контроля качества теплоносителя.

Нами предлагается использовать разработанную систему уравнений ионных равновесий и методику их решений (см. третью главу диссертации) для создания методики АХК концентрации фосфатов на основе измерений удельной электропроводности охлажденных Н-катионированных проб питательной и котловой воды ПГУ (Приложение 13).

Разработанная методика расчетного определения концентрации фосфатов в котловой воде может использоваться как для котлов-утилизаторов ПГУ, так и для паровых

энергетических котлов с давлением пара 13,8 МПа. Идентичными можно считать условия ионных равновесий в котловой воде ПГУ и в чистых отсеках традиционных паровых котлов. Автором проведено расчетное исследование применения разработанной методики для ряда ТЭС. Результаты представлены в табл. 4.7-4.10.

Таблица 4.7. Сравнение результатов химических анализов на фосфаты с данными расчета по методике автора для Ивановской ТЭЦ-3 (котел ТП-87)

№№	Питательная вода, $\chi_{\text{Н}}$, мкСм/см	Котловая вода (СО)				Котловая вода (ЧО)			
		$\chi_{\text{Н}}$, мкСм/см	[PO_4^{3-}], мг/л химанализ	[PO_4^{3-}], мг/л фосфатомер	Откл, %	$\chi_{\text{Н}}$, мкСм/см	[PO_4^{3-}], мг/л химанализ	[PO_4^{3-}], мг/л фосфатомер	Откл, %
1	0,268	38,12	8,9	8,34	6,3	3,82	0,7	0,71	1,4
2	0,263	32,80	6,9	7,64	10,7	3,72	0,7	0,69	1,4
3	0,315	19,49	4,4	4,27	2,9	2,88	0,6	0,44	26,6
4	0,182	38,35	7,0	9,14	30,5	3,46	0,7	0,70	0
5	0,262	22,12	4,8	5,01	4,3	2,90	0,7	0,49	30,0

Таблица 4.8. Сравнение результатов химических анализов на фосфаты с данными расчета по методике автора для Петрозаводской ТЭЦ

№№	Питательная вода, $\chi_{\text{Н}}$, мкСм/см	Котловая вода (СО)				Котловая вода (ЧО)			
		$\chi_{\text{Н}}$, мкСм/см	[PO_4^{3-}], мг/л химанализ	[PO_4^{3-}], мг/л фосфатомер	Откл, %	$\chi_{\text{Н}}$, мкСм/см	[PO_4^{3-}], мг/л химанализ	[PO_4^{3-}], мг/л фосфатомер	Откл, %
1	0,191	5,62	0,91	1,06	16,5	0,75	< 0,1	0,02	-
2	0,185	5,89	0,99	1,14	15,2	0,82	0,1	0,05	50
3	0,190	,86	0,95	1,12	17,9	0,94	0,1	0,07	30
4	0,143	6,10	1,06	1,26	18,9	1,31	0,2	0,20	0
5	0,156	12,34	2,52	2,78	10,3	2,59	0,5	0,50	0

Таблица 4.9. Сравнение результатов химических анализов на фосфаты с данными расчета по методике автора для ТЭЦ-26 ОАО «Мосэнерго»

№№	Питательная вода, $\chi_{\text{Н}}$, мкСм/см	Котловая вода (СО)				Котловая вода (ЧО)			
		$\chi_{\text{Н}}$, мкСм/см	[PO_4^{3-}], мг/л химанализ	[PO_4^{3-}], мг/л фосфатомер	Откл, %	$\chi_{\text{Н}}$, мкСм/см	[PO_4^{3-}], мг/л химанализ	[PO_4^{3-}], мг/л фосфатомер	Откл, %
1	0,95	40,0	8,79	8,2	6,1	11,22	2,21	1,96	11,3
2	0,97	38,63	7,32	7,88	7,6	9,59	2,27	1,55	31,7
3	0,92	23,63	4,74	4,27	9,9	5,44	0,78	0,56	28,2
4	0,86	12,70	1,55	1,68	8,3	3,26	0,10	0,08	20,0
5	0,77	21,01	3,26	3,88	19,0	8,71	1,70	1,50	11,8

Таблица 4.10. Сравнение результатов химических анализов на фосфаты с данными расчета по методике автора для Печерская ГРЭС (котел ТГМЕ-206ХЛ)

№№	Питательная вода, $\chi_{\text{н}}$, мкСм/см	Котловая вода (солевой отсек)				Котловая вода (чистый отсек)			
		$\chi_{\text{н}}$, мкСм/см	$[\text{PO}_4^{3-}]$, мг/л химанализ	$[\text{PO}_4^{3-}]$, мг/л фосфатомер	Откл, %	$\chi_{\text{н}}$, мкСм/см	$[\text{PO}_4^{3-}]$, мг/л химанализ	$[\text{PO}_4^{3-}]$, мг/л фосфатомер	Откл, %
1	0,45	20,8	4,36	4,36	0	12,5	1,67	2,70	6,2
2	0,41	30,8	5,93	6,89	16,2	9,8	1,92	2,07	7,8
3	0,40	19,7	3,86	4,18	8,3	9,5	2,00	2,00	0
4	0,41	17,7	3,75	3,67	2,1	8,6	1,90	1,77	6,8
5	0,40	13,5	3,08	2,65	14,0	5,8	1,09	1,09	0

Примечание: расчетные значения $[\text{PO}_4^{3-}]$ получены при следующих значениях эмпирических параметров: $n = 0,5$; $(K_{\text{к}})_{\text{CO}} = 10,0$; $(K_{\text{к}})_{\text{ЧО}} = 5,0$

Анализ данных табл. 4.7–4.10 показывает, что для всех рассмотренных ТЭС в солевых отсеках измеренные и расчетные концентрации фосфатов различаются в среднем в пределах (10-15)%, что можно считать приемлемым для условий оперативного химического контроля. При этом очевидна для Ивановской ТЭЦ-3 ошибка (занижение) результата химического анализа в пробе №4, поскольку при более высокой электропроводности пробы ($\chi_{\text{н}} = 38,35$ мкСм/см) по сравнению с пробой №1 ($\chi_{\text{н}} = 38,12$ мкСм/см) получено существенно меньшее значение концентрации фосфатов: $7,0 \text{ мг/дм}^3$ против $8,9 \text{ мг/дм}^3$ в пробе №1.

Для чистых отсеков паровых котлов расхождения измеренных и расчетных концентраций фосфатов составляют от 4,2 % (Печерская ГРЭС) до 20,6 % (ТЭЦ-26 ОАО «Мосэнерго»). При этом для ТЭЦ-26 «Мосэнерго» все расчетные значения $[\text{PO}_4^{3-}]$ меньше, чем измеренные химическим анализом. Это означает, что возможна корректировка расчетных значений путем изменения настроечного параметра « $K_{\text{к}}$ », определяющего концентрирование котловой воды по отношению к питательной воде.

Во всех расчетах данных табл. 4.7–4.10 принят коэффициент концентрирования в чистых отсеках « $K_{\text{к}}$ » равный 5,0. Уменьшение « $K_{\text{к}}$ » до 4,0 позволяет увеличить расчетные значения концентрации фосфатов и, таким образом, снизить отклонение расчетных значений от аналитически измеренных до 10% (исключая недопустимо малую концентрацию фосфатов в пробе №4 равную $0,1 \text{ мг/дм}^3$). По данным с Петрозаводской ТЭЦ (табл. 4.8) концентрации фосфатов в чистом отсеке были чрезвычайно малы, что отвечает периоду начала дозировки фосфатов после пуска котла. Но и в этом случае сущест-

венные отличия измеренных и расчетных концентраций фосфатов наблюдаются лишь при концентрациях $0,1 \text{ мг/дм}^3$ и менее, что отвечает нижнему пределу определения методом химического анализа. При повышении концентрации фосфатов до минимального нормативного значения $0,5 \text{ мг/дм}^3$ расхождение значений $[\text{PO}_4^{3-}]$ уменьшается до нуля.

Обращает внимание также тот факт, что расчеты в табл. 4.7–4.10 выполнены для сильно изменяющегося качества питательной воды на анализируемых ТЭС: от $\chi_{\text{н,пв}} = 0,143 \text{ мкСм/см}$ (Петрозаводская ТЭЦ) до $\chi_{\text{н,пв}} = 0,97 \text{ мкСм/см}$ (ТЭЦ-26 ОАО «Мосэнерго»). Это подтверждает работоспособность предложенной методики в широком диапазоне изменения качества питательной воды.

4.4. Выводы по четвертой главе

1. На основе разработанных автором методик и расчетных алгоритмов созданы и испытаны на лабораторном стенде и в промышленных условиях устройства, повышающие надежность и достоверность, расширяющие представительность автоматического химического контроля водного режима энергоблоков с парогазовыми установками.

Устройство для калибровки рН-метров обеспечивает калибровку и поверку лабораторных и стендовых анализаторов в широком диапазоне от 6,0 до 10,0 ед. рН на основе традиционных для ТЭС реагентов. Анализатор примесей конденсата и питательной воды «Лидер-АПК» способен заменить несколько дорогостоящих импортных приборов и может применяться как на ТЭС с блоками ПГУ, так и на АЭС. В 2017 году анализатор «Лидер-АПК» удостоен золотой медали Международного инновационного салона в Женеве.

2. Разработаны на основе измерений электропроводности и рН системы химического контроля, повышающие надежность водно-химического режима вспомогательных систем на энергоблоках ПГУ. В частности, защищены патентом способ и устройство автоматического регулирования рН оборотной системы охлаждения статора электрогенератора на основе измерений электропроводности циркуляционной воды.

Результаты исследований, описанные в четвертой главе, отражены в публикациях автора [61, 68, 76, 86, 87, 90, 92-95, 97, 99-105, 107].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведен комплекс исследований водно-химических режимов и систем химико-технологического мониторинга энергоблоков ПГУ, обеспечивших приведение методов и средств автоматического химического контроля на основе измерений электропроводности и pH в соответствии современным требованиям к качеству водного теплоносителя энергообъектов рассматриваемого типа.

2. Составлены и решены основанные на теории растворов электролитов системы уравнений, описывающих ионные равновесия в питательной и котловой воде энергоблоков с ПГУ для двух видов ВХР: фосфатного и гидратного; разработаны методики, алгоритмы и аналитические зависимости для расчета ряда нормируемых показателей качества питательной и котловой воды на основе измерений электропроводности охлажденных прямой и H-катионированной проб, в частности: показателя pH, концентрации аммиака, натрия (условного) и хлоридов – для питательной воды; фосфатов, гидратов, карбонатов и хлоридов – для котловой воды.

3. Разработаны методики косвенного определения pH для малобуферных предельно разбавленных водных растворов, что обеспечило возможность контроля pH только по измерениям удельной электропроводности охлажденных проб и возможность калибровки штатных pH-метров непосредственно в производственных условиях. Предложенные методики положены в основу алгоритма расчета для отечественного анализатора нового поколения «Лидер-АПК», применимого для автоматического химконтроля охлажденных проб воды и пара энергоблоков ПГУ.

4. Проведены исследования на лабораторном стенде с использованием модельных монорастворов и растворов смеси электролитов для проверки зависимостей, положенных в основу расчетных методик, в том числе анализатора «Лидер-АПК», для отработки методики калибровки pH-метров в условиях сверхчистой воды типа конденсата паровых турбин, получены патенты на соответствующие способы и устройства, применимые в теплоэнергетике.

5. Проведена промышленная апробация разработанных методик, способов и устройств химического контроля ВХР блоков ПГУ на Ивановских ПГУ, Северо-Западной ТЭЦ г. С.-Петербурга, Минской ТЭЦ-5 и др. Показано, что косвенное (расчетное) определение таких показателей, как pH и концентрации аммиака, солесодержания и концен-

трации фосфатов по измерению удельной электропроводности охлажденных проб может выполняться в пределах 10%-ого отклонения от аналитически измеренных значений.

6. Разработанные способ измерения pH малобufferных вод типа конденсата и реализующее его устройство – анализатор «Лидер-АПК», – были оценены «Золотой медалью» на международном инновационном салоне в Женеве в 2017 году. Разработанные приборные системы, методики и устройства используются в учебном процессе подготовки бакалавров и магистров по направлению «Теплоэнергетика и теплотехника» в ИГЭУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Воронов В.Н.**, Петрова Т.И. Водно-химические режимы ТЭС и АЭС. – М.: Изд. дом МЭИ, 2009. – 240 с.
2. **Богачев А.Ф.** Особенности эксплуатации и повреждаемость котлов-утилизаторов бинарных паровых установок / А.Ф. Богачев, Ю.А. Радин, О.Б. Герасименко. – М.: Энергоатомиздат, 2008. – 232 с.
3. **СТО 70238424.27.100.013-2009.** Водоподготовительные установки и водно-химический режим ТЭС. Условие создания. Нормы и требования. Стандарт организации. – М.: НП «ИнВЭЛ», 2009. – 93 с.
4. **Суслов С.Ю.** Опыт ведения водно-химического режима с применением хелами-на на энергоблоках ПГУ-39 Сочинской ТЭС / Суслов С.Ю., Кирилина А.В., Сергеев И.А. [и др.] // Теплоэнергетика, 2012. – №7. – С. 15–21.
5. **A. Bursik.** Organics A Retrospective look at fossil plant cycle Chemistry and the Possible requirements for the future / **A. Bursik**, B. Dooley // Power Plant Chemistry, 2005. – №7 (10). – pp. 593-598.
6. **Богачев А.Ф.** К вопросу влияния органических аминокислотосодержащих соединений на коррозионные процессы в пароводяном тракте ТЭС / А.Ф. Богачев // Новое в российской электроэнергетике (электронный журнал), 2011. – №12. – С. 19–26.
7. **Шелыгин Б.Л.**, Мошкарин А.В. Котлы-утилизаторы парогазовых установок электростанций: Учеб. пособие. – Иваново: ИГЭУ, 2012. – 284 с.
8. **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.
9. **Правила** технической эксплуатации электрических станций и сетей Российской Федерации / МинЭнерго России. – М.: СПО ОРГРЭС. – 2003.
10. **Копсов А.Я.** Особенности развития инвестиционных проектов в российской энергетике / А.Я. Копсов // Теплоэнергетика, 2010. – №8. – С. 4–7.
11. **Томаров Г.В.** Продление эрозионно-коррозионного эксплуатационного ресурса трубной системы котлов-утилизаторов ПГУ / Г.В. Томаров, А.В. Михайлов, Е.В. Величко, В.А. Буданов // Теплоэнергетика, 2010. – №1. – С. 20–24.

12. **Воронов В.Н.** Совершенствование водно-химических режимов и химконтроля на тепловых электростанциях / **В.Н. Воронов**, Т.И. Петрова // Теплоэнергетика, 2010. – №7. – С. 2–6.
13. **Jackson P.** Operating experience of large reheat HRSCs in merchant service / Peter Jackson, David.s. Moelling, C. Anderson, James W. Malloy // Powercen International, USA, 2004.
14. **Филиппов Г.А.** Применение пленкообразующих аминов для защиты от коррозии оборудования пароводяного тракта энергоблока ПГУ-450 / Г.А. Филиппов, В.А. Михайлов, Е.В. Величко [и др.] // Тяжелое машиностроение, 2007. – №4. – С. 14–17.
15. **Суслов С.Ю.** О выборе реагентов при ведении аминных режимов / С.Ю. Суслов, А.В. Кирилина // Энергетик, 2011. – №1. – С. 39-44.
16. **Суслов С.Ю.** Комплексные реагенты на основе аминов / Суслов С.Ю., Кирилина А.В., Сергеев И.А. [и др.] // Теплоэнергетика, 2017. – №3 – С. 92-96.
17. **Bursik A.** Polyamine/Amine treatment-a reasonable alternative for conditioning High Pressure Cycles with Drum Boilers / A. Bursik // Power Plant Chemistry, 2004. – №6(9). – pp. 545–549.
18. **Kluk R.** Experiences Using Neutralizing Amines to Control Ph and Minimize FAC in a Combines – Cucle Power Plante / R. Kluk, J. Torres, A. Antompierti, J. Rivera // Power Plant Chemistry, 2011. – №13(2).
19. **Grovetto R.** Research Revaluation of polyamine chemistry for boiler treatment: corrosion protection / R. Grovetto // Power Plant Chemistry, 2011. – №1(13).
20. **Петрова Т.И.** Влияние физико-химических параметров на переход аминов из кипящей воды в насыщенный пар / Т.И. Петрова, И.А. Бураков, А.А. Зонов [и др.] // Вестник МЭИ, 2013. – №4. – С. 36–40.
21. **Петрова Т.И.** Нормы качества воды и пара на тепловых электростанциях, разработанные международной ассоциацией по свойствам воды и водяного пара (МАСВП) при использовании аммиачных водно-химических режимов / Петрова Т.И., Орлов К.А., Дули Р.Б. // Теплоэнергетика, 2016.- №12. – С.68-74.
22. **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. 2000. P. 34.1—34.20.

23. **Takaku H.** 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.
24. **Internationale** Association for the Properties of Water and Steam, Technical Guidance Document: Phosphate and NaOH treatments for the steam-water circuits of drum boilers of fossil and combined cycle/HRSG power plants (2015).
25. **Internationale** Association for the Properties of Water and Steam, Technical Guidance Document: Volatile Treatment for the steam-water circuits of fossil and combined cycle/HRSG power plants (2015).
26. **Ларин Б.М.,** Ларин А.Б., Колегов А.В. Измерение электропроводности и pH в системах мониторинга водного режима ТЭС. – Иваново: ИГЭУ, 2014. – 332 с.
27. **Ларин Б.М.** Нормирование качества водного теплоносителя на Российских ТЭС / Ларин Б.М., Ларин А.Б., Суслов С.Ю., Кирилина А.В. // Теплоэнергетика, 2017. - №4 – с.79-84.
28. **Ларин Б.М.** Совершенствование химического контроля водно-химического режима ТЭС на основе измерений электрической проводимости и pH / Ларин Б.М., Ларин А.Б. // Теплоэнергетика, 2016. - №5. - С.70-74.
29. **Ларин А.Б.** Мониторинг водно-химического режима энергоблоков ТЭС с ПГУ / Ларин А.Б. // Вестник ИГЭУ, 2013. - №3. – С.14 – 18.
30. **Пантелеев А.А.** Пуск системы водоподготовки ПГУ-410 на Краснодарской ТЭЦ / Пантелеев А.А., Жадан А.В., Громов С.Л., Тропина Д.В., Архипова О.В. // Теплоэнергетика, 2012. - №7. - С.37-39.
31. **Бобинкин В.В.** Оптимизация порядка компоновки мембранных элементов в промышленных установках обратного осмоса / Бобинкин В.В., Ларионов С.Ю., Пантелеев А.А., Шаповалов Д.А., Шилов М.М. // Теплоэнергетика, 2015. - №10. – С.49-55.
32. **Пантелеев А.А.** Выбор технологии химической очистки обратноосмотических установок на промышленных предприятиях / Пантелеев А.А., Бобинкин В.В., Ларионов С.Ю. [и др.] // Новое в российской электроэнергетике, 2016. - №4 – С.22-31.
33. **Свидетельство** об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2006614194. Расчет концентрации ионогенных примесей водного теплоносителя энергоблока ТЭС по измерениям удельной электропроводности и pH / Ларин Б.М., Бушуев Е.Н., Козюлина Е.В., Ларин А.Б., Тихомирова Ю.Ю.; заявл. от 7.12.2006.

34. **Бушуев Е.Н.** Исследование и математическое моделирование химико-технологических процессов водообработки на ТЭС: дисс. ... докт. техн. наук / Бушуев Евгений Николаевич. – Иваново, 2010. – 355 с.
35. **Мостофин А.А.** Уточнение показаний кондуктометров с предвключенными Н-катионитовыми фильтрами / Мостофин А.А. // Электрические станции, 1974. - №1. - С. 79-81.
36. **Кострикин Ю.М.** Влияние повышения температуры пробы на значение рН и удельную электрическую проводимость / Кострикин Ю.М., Коровин В.А., Рубчинская С.М. // Теплоэнергетика, 1982. - № 1. - с. 76.
37. **Маркин Г.П.** Контроль рН теплоносителя по удельной электропроводности / Маркин Г.П., Богословский В.Г. // Энергетик, 1984. - №4. - с. 14.
38. **Emory H. Hill.** Bartholomew Rigorous calculation of sodium-to-phosphate mole ratios for phosphate treatment programs / Emory H. Hill, Robert D. // Power plant chemistry, 2006. - 8 (9). - p. 526-536.
39. **Клочков В.Н.** О расчете ионных равновесий в конденсате энергоблоков высоких и за критических параметров / Клочков В.Н. // Теплоэнергетика, 1974. - №2. - С. 46 – 49.
40. **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.
41. **Воробьев Н.И.** Применение измерения электропроводности для характеристики химического состава природных вод // Изд. АН СССР. Л., 1963. - 141 с.
42. **Говерт А.А.** Расчет параметров процесса декарбонизации воды известкованием / А.А. Говерт // Сб. труды ин-та ВОДГЕО. – М., 1982. - С.8–13.
43. **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.
44. **Ларин Б.М.** Основы математического моделирования химико-технологических процессов обработки теплоносителя на ТЭС и АЭС : учеб. пособие / Б.М. Ларин, Е.Н. Бушуев. – М.: Издательский дом МЭИ, 2009. – 310 с.

45. **Тихомирова Ю.Ю.** Совершенствование контроля водного режима барабанных котлов сверхвысокого давления: дисс. ...канд. техн. наук / Тихомирова Юлия Юрьевна. - Иваново. ИГЭУ, 2007. – 145 с.
46. **Живилова Л.М.** Новая система автоматизации химического контроля водного режима ТЭС / Живилова Л.М. // Энергетик, 1992. - № 7. - с. 10-11.
47. **Козюлина Е.В.** Совершенствование мониторинга и диагностики водно-химического режима конденсатно-питательного тракта на тепловых электрических станциях: дисс. ...канд. техн. наук / Козюлина Екатерина Владимировна. - Иваново, 2004. – 130 с.
48. **Общие** технологические требования к системам химико-технологического мониторинга водно-химического режима тепловых электростанций. РД 153-34.1-37.532.4-2001 – М.: СПО ОРГРЭС, 2000.
49. **Паули В.К.** Экспертная система контроля и оценки условий эксплуатации котлоагрегатов ТЭС / Паули В.К. // Теплоэнергетика, 1997. - №5. - с.38-43.
50. **Лейзерович А.Ш.** Локальные подсистемы диагностического контроля на базе персональных ЭВМ для энергоблоков 200—300 МВт, не оснащенных информационно-вычислительными комплексами / Лейзерович А.Ш., Баланчивадзе В.И., Бейзерман Б.Р. // Энергетик, 1992. - №11. - С. 14-19.
51. **Тарасов Д.В.** Модернизация АСУ ТП ХВО на ТЭЦ-27 / Тарасов Д.В., Мансуров А.А., Бедрин Б.К. // Электрические станции, 2002. - №10. - с. 36-40.
52. **Мартынова О.И.** На международной конференции VGB «Химия на электростанциях-1993» / Мартынова О.И. // Теплоэнергетика, 1994. - №7. - с. 71—75.
53. **Зенова Н.В.** Химико-технологический мониторинг ТЭЦ-27. Разработка освоение и развитие / Зенова Н.В. // Электрические станции, 2002. - №10. - с. 31-36.
54. **Паули В.К..** Технология воды и надежность: Курс лекций. — М.: Изд-во МЭИ, 2000. — 88 с.
55. **Живилова Л.М.** Автоматизация химического контроля и диагностики нарушений качества теплоносителя энергоблоков ТЭЦ-25 Мосэнерго на базе непрерывно действующих анализаторов и средств вычислительной техники / Живилова Л.М., Каплина В.Я., Князев В.Н. // Электрические станции, 1994. - №4. - с.15—17.

56. **Воронов В.Н.** Опыт разработки систем мониторинга водно-химических режимов ТЭС и АЭС / Воронов В.Н., Назаренко П.Н., Никитина И.С., Титаренко А.П. // Теплоэнергетика, 1994. - №1. - с. 46–50.

57. **Мартынова О.И.** 51-я Международная водная конференция / Мартынова О.И. // Теплоэнергетика, 1991. - №4. - С. 73–75.

58. **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.

59. **Ларин А.Б.** Методика расчета pH и концентраций ионных примесей питательной воды на ТЭС по измерениям удельной электропроводности / А.Б. Ларин, А.Я. Сорокина (Иванова) // Вестник ИГЭУ, 2016. – №5. – С. 10–15.

60. **Ларин А.Б.** Расчет концентраций ионных примесей в предельно разбавленных водных растворах типа конденсата и питательной воды паровых котлов ($p_6 > 10$ МПа) / А.Б. Ларин, А.Я. Сорокина (Иванова) // Вестник ИГЭУ, 2017. – №2. – С. 13–17.

61. **Патент** на изобретение РФ №2573453. МПК G 01 N 21 27, G 01 N 33 18. Способ определения pH малобufferных предельно разбавленных растворов типа конденсата / Ларин Б.М., Ларин А.Б., Сорокина (Иванова) А.Я., Киет С.В.; заявл. 14.08.2014.; опубл. 20.01.2016. Бюл. № 2.

62. **Ларин Б.М.** Определение солевых примесей в котловой воде по измерению электропроводности и pH. / Ларин Б.М., Ларин А.Б., Колегов А.В. // Электронный журнал «Новое в российской электроэнергетике», 2012. - №4. - С. 33-40.

63. **Ларин А.Б.** Разработка метода химического контроля на основе измерений электропроводности и pH и совершенствование систем обеспечения водно-химического режима на ТЭС: дисс. ... докт. техн. наук / Ларин Андрей Борисович. – Иваново, 2017. – 471 с.

64. **European standart** EN 12952-12: 2003. Water – tube boilers and auxiliary installation – part 12: Requirement for boiler feed water and boiler water quality.

65. **Guidelines** for feed water, boiler water and steam quality for Power Plants // Industrial Plants VGB-R 450 Le (Second Edition, 2004).

66. **Родионов А.К.** Экспериментальное исследование влияния электропроводности среды на качество работы pH-метров / Родионов А.К., Каращук С.А. // Теплоэнергетика, 2013. - № 7. - С. 31-36.

67. **Бушуев Е.Н.** Математическое моделирование ионных равновесий водного теплоносителя с использованием измерения электропроводности и pH / Бушуев Е.Н. // Теплоэнергетика, 2009. - №7. – С. 13-18.

68. **Патент** на полезную модель РФ №153825. МПК H02K9/19. Контур водяного охлаждения обмотки статора электрогенератора паровой турбины / Ларин А.Б., Сорокина (Иванова) А.Я.; заявл. №2014144781 от 05.11.2014; опубл. 10.08.2015. Бюл. №22.

69. **Bellows J.C.** An on-line Steam Cycle Chemistry diagnostic System / Bellows J.C., Weaver K.L. // Philadelphia. USA. ASME IEEE Power Generation Conference. – 1988. – р. 34–40.

70. **Воронов В.Н.** Проблемы организации водно-химических режимов на тепловых электростанциях / Воронов В.Н., Петрова Т.И. // Теплоэнергетика, 2002. - №7. – С. 2-6.

71. **СТО 1.1.1.07.003.0818-2016.** Водно-химические режимы второго контура АЭС с ВВЭР-1000. Нормы качества рабочей среды и средства их обеспечения. – М.: АО «Концерн Росэнергоатом», 2016.

72. **Эксплуатационный** циркуляр № Т-1/77. О порядке определения pH в пределах от 8,0 до 10,0 питательной воды прямоточных котлов сверхкритического давления (СКД) лабораторными pH-метрами. – М.: СПО «ОРГРЭС», 1977. - 12 с.

73. **РД 34.37.308-90.** Методические указания по определению pH питательной воды прямоточных котлов СКД в пределах от 8,0 до 10,0. – М.: СПО «ОРГРЭС», 1991.

74. **Патент** на изобретение РФ № 2244294. Способ калибровки pH-метров / Бушуев Е.Н., Козюлина Е.В., Ларин Б.М., Опарин М.Ю.; Опубл. 10.01.2005. Бюл. №1.

75. **Патент** на изобретение РФ № 2324927. Способ калибровки pH-метров и устройство для его осуществления / Родионов А.К.; Опубл. 20.05.2008. Бюл. №14.

76. **Патент** на изобретение РФ №2658020. МПК C02F1/44, C02F9/00, G01N1/10, G01N35/08, G01N33/18, G09B23/24. Лабораторная установка обратного осмоса и химического обессоливания / Ларин А.Б., Трухин Д.С., Сорокина (Иванова) А.Я., Власов Н.В.; заявл. №2016147131 от 24.03.2016; опубл. 19.06.2018. Бюл. №17.

77. **Петрова Т.И.** Международные нормы качества воды и водяного пара для барабанных котлов и котлов-утилизаторов ТЭС при использовании фосфатов и NaOH для обработки котловой воды / Петрова Т.И., Орлов К.А., Дули Р.Б. // Теплоэнергетика, 2017.- №1. – с.72-78.

78. **РД 24.032.01-91.** «Методические указания. Нормы качества питательной воды и пара, организации ВХР и ХК паровых стационарных котлов-утилизаторов и энерго-технологических котлов. Допустимые значения параметров».

79. **Ларин Б.М.** Теоретические основы химико-технологических процессов на ТЭС и АЭС: Учеб. пособие / Ларин Б.М. // Иваново: ИГЭУ, 2002. – 268 с.

80. **Айе Мин Латт** Совершенствование систем химико-технологического мониторинга водно-химических режимов на тепловых электростанциях // Дисс. .. к.т.н. Москва: МЭИ, 2017. - 158 с.

81. **Колегов А.В.** Анализ состояния водно-химического режима энергоблока ПГУ-210 / Колегов А.В., Сорокина (Иванова) А.Я., Ларин А.Б. // Матер. докл. VIII Междунар. молодеж. науч. конф. «Тинчуринские чтения». Т. 2. – Казань: КГЭУ, 2013. – С. 98–99.

82. **Колегов А.В.** Анализ состояния водно-химического режима энергоблока ПГУ-210 / Ларин А.Б., Колегов А.В., Сорокина (Иванова) А.Я. // VIII Междунар. науч.-техн. конф. студ., аспирантов и молодых ученых «Энергия-2013»: Матер. конф. Т.1. Ч. 2. – Иваново: ИГЭУ, 2013. – С. 32–33.

83. **Сорокина (Иванова) А.Я.** Исследование новых технологий водоподготовки и разработка автоматизированных обучающих систем / Сорокина (Иванова) А.Я., Будаева А.Ю. // Наука и инновации в технических университетах: Матер. VII Всерос. форума студ., аспирантов и молодых ученых. – С.-Пб: Санкт-Петербургский гос. политехнич. ун-т, 2013. – С.13–15.

84. **Сорокина (Иванова) А.Я.** АОС «Мембранные технологии водоподготовки» / Сорокина (Иванова) А.Я. // «Энергия инновации – 2013»: Матер. отчет. конф. молодых ученых ИГЭУ. – Иваново: ИГЭУ, 2014. – С.55–58.

85. **Сорокина (Иванова) А.Я.** Автоматизированная обучающая система "Мембранные методы очистки воды на ТЭС и АЭС" / Сорокина (Иванова) А.Я., Будаева А.Ю., Ларин А.Б., Еремина Н.А. // Тезисы докл. XXI Междунар. науч.-техн. конф. студ. и аспирантов. «Радиоэлектроника, электротехника и энергетика». Т.4. – М.: МЭИ, 2014. – С.108.

86. **Сорокина (Иванова) А.Я.** Разработка алгоритма расчета показателей качества теплоносителя на базе штатных приборов автоматического химконтроля / Сорокина

(Иванова) А.Я., Ларин А.Б. // Матер. докл. IX Междунар. молодеж. науч. конф. «Тинчуринские чтения». Т. 2. – Казань: КГЭУ, 2014. – С. 129.

87. **Сорокина (Иванова) А.Я.** Расчет нормируемых показателей качества теплоносителя, основанных на измерениях электропроводности и pH / Сорокина (Иванова) А.Я., Ларин А.Б. // IX Междунар. науч.-техн. конф. студ., аспирантов и молодых ученых «Энергия–2014»: Матер. конф. Т. 1, Ч. 1. – Иваново: ИГЭУ, 2014. – С. 192–196.

88. **Ларин А.Б.** Совершенствование химконтроля водного режима на ТЭС на основе измерений электропроводности и pH / Ларин А.Б., Сорокина (Иванова) А.Я. // Сб. матер. докл. Национального конгресса по энергетике. – Казань: КГЭУ, 2014. – С. 260–265.

89. **Сорокина (Иванова) А.Я.** Использование измерений электропроводности и pH для совершенствования химконтроля водного режима на ТЭС / Сорокина (Иванова) А.Я., Ларин А.Б. // V Всерос. науч.-практич. конф. «Ресурсо-энергосбережение и эколого-энергетическая безопасность промышленных городов»: Матер. конф. – г. Волжский: НИО, филиал МЭИ, 2014. – С.144–148.

90. **Сорокина (Иванова) А.Я.** Совершенствование химконтроля водного режима на ТЭС, основанное на измерениях электропроводности и pH / Сорокина (Иванова) А.Я. // Наука и инновации в технических университетах: Матер. VIII Всерос. форума студ., аспирантов и молодых ученых. – С.-Пб: Санкт-Петербургский гос. политехнич. ун-т, 2014. – С. 35–36.

91. **Сорокина (Иванова) А.Я.** Разработка автоматизированной обучающей системы «Мембранные методы очистки воды на ТЭС и АЭС» / Сорокина (Иванова) А.Я., Будаева А.Ю., Ларин А.Б., Еремина Н.А. // Всерос. школа-семинар студ., аспирантов и молодых ученых «Коммерциализация научно-технических идей в энергетике»: Сб. матер. – Иваново: ИГЭУ, 2014. – С. 163–166.

92. **Сорокина (Иванова) А.Я.** Совершенствование химконтроля водного режима на ТЭС на основе измерений электропроводности и pH / Сорокина (Иванова) А.Я. // «Энергия инновации – 2014»: Матер. отчет. конф. молодых ученых ИГЭУ. – Иваново: ИГЭУ, 2015. – С.43–47.

93. **Сорокина (Иванова) А.Я.** Разработка автоматического анализатора примесей водного теплоносителя / Сорокина (Иванова) А.Я., Ларин А.Б. // Тезисы докл. XXI Междунар. науч.-техн. конф. студ. и аспирантов. «Радиоэлектроника, электротехника и энергетика». Т.4. – М.: МЭИ, 2015. – С. 43.

94. **Сорокина (Иванова) А.Я.** Промышленные испытания нового автоматического анализатора примесей водного теплоносителя / Сорокина (Иванова) А.Я., Ларин А.Б. // Матер. докл. X Междунар. молодеж. науч. конф. «Тинчуринские чтения». Т. 2. – Казань: КГЭУ, 2015. – С.96–97.

95. **Сорокина (Иванова) А.Я.** Промышленные испытания нового автоматического анализатора примесей водного теплоносителя / Сорокина (Иванова) А.Я., Ларин А.Б. // X Междунар. науч.-техн. конф. студ., аспирантов и молодых ученых «Энергия–2015»: Матер. конф. Т. 1. – Иваново: ИГЭУ, 2015. – С. 107–108.

96. **Ларин Б.М.** Нормы качества водного теплоносителя и отраслевой стандарт по водоподготовке и водному режиму на ТЭС / Ларин Б.М., Ларин А.Б., Сорокина (Иванова) А.Я. // Тезисы докл. III науч.-практич. конф. «Теоретические и практические вопросы применения приборов контроля ВХР в энергетике». – Н. Новгород: ООО «ВЗОР», 2015. – С.13–20.

97. **Ларин А.Б.** Испытание импортозамещающих автоматических анализаторов качества водного теплоносителя для энергоблоков ТЭС и АЭС / Ларин А.Б., Сорокина (Иванова) А.Я. // Матер. Междунар. науч.-техн. конф. «Состояние и перспективы развития электро- и теплотехнологии (XVIII Бенардосовские чтения)». Т. 2. – Иваново: ИГЭУ, 2015. – С. 110–114.

98. **Ларин Б.М.** Нормы качества водного теплоносителя и отраслевой стандарт по водоподготовке и водному режиму на ТЭС / Ларин Б.М., Ларин А.Б., Сорокина (Иванова) А.Я. // Энергосбережение и водоподготовка, 2015. – №4(96). – С. 56-60.

99. **Ларин Б.М.** Совершенствование системы охлаждения статора электрогенератора / Ларин Б.М., Дроздов А.А., Сорокина (Иванова) А.Я. // Наука. Технологии. Инновации: Сб. науч. трудов. Ч.4. – Новосибирск: НГТУ, 2015. – С.105–107.

100. **Сорокина (Иванова) А.Я.** Промышленные испытания нового автоматического анализатора примесей водного теплоносителя / Сорокина (Иванова) А.Я., Ларин А.Б. // Тезисы докл. XXII Междунар. науч.-техн. конф. студ. и аспирантов. «Радиоэлектроника, электротехника и энергетика». Т.3. – М.: МЭИ, 2016. – С.139.

101. **Сорокина (Иванова) А.Я.** Определение фосфатов в котловой воде по измерению удельной электропроводности / Сорокина (Иванова) А.Я., Ларин А.Б. // Тезисы докл. XXIII Междунар. науч.-техн. конф. студ. и аспирантов. «Радиоэлектроника, электротехника и энергетика». Т.3. – М.: МЭИ, 2017. – С. 154.

102. **Сорокина (Иванова) А.Я.** Разработка методики определения содержания фосфатов в котловой воде по измерениям удельной электропроводности / Сорокина (Иванова) А.Я., Кукушкина Ю.С., Ларин А.Б. // XII Междунар. науч.-техн. конф. студ., аспирант. и молодых ученых «Энергия–2017»: Матер. конф. Т. 1. – Иваново: ИГЭУ, 2017. – С. 148.

103. **Ларин А.Б.** Измерение pH питательной воды и пара современных энергоблоков / Ларин А.Б., Сорокина (Иванова) А.Я. // Матер. Междунар. науч.-техн. конф. «Состояние и перспективы развития электро- и теплотехнологии (XIX Бенардосовские чтения)». Т. 2. – Иваново: ИГЭУ, 2017. – С.128–131.

104. **Ларин Б.М.** Калибровка pH-метров и измерение pH предельно разбавленных водных растворов / Ларин Б.М., Ларин А.Б., Сорокина (Иванова) А.Я., С.В. Киет // Тезисы докл. Восьмой науч.-технич. конф. «Проблемы и перспективы развития химического и радиохимического контроля в атомной энергетике» (Атомэнергоаналитика – 2017). – г. Сосновый Бор: Изд-во ВВМ, 2017. – С.65–68.

105. **Ларин А.Б.** Измерение pH в условиях сверхчистой среды конденсата и питательной воды энергоблоков / Ларин А.Б., Сорокина (Иванова) А.Я., Киет С.В. // Матер. VI Междунар. науч.-техн. конф. «Водоподготовка и водно-химические режимы ТЭС. Цели и задачи». – М.: ОАО "ВТИ", 2017. – С. 74–78.

106. **Ларин Б.М.** Развитие автоматического химконтроля на ТЭС на основе измерений электропроводности и pH / Ларин Б.М., Сорокина (Иванова) А.Я. // Энергосбережение и водоподготовка, 2017. – №4(108). – С. 15–19.

107. **Ларин А.Б.** Измерение pH в условиях сверхчистой среды конденсата и питательной воды энергоблоков / Ларин А.Б., Ларин Б.М., Сорокина (Иванова) А.Я., Киет С.В. // Теплоэнергетика, 2018. – №11. – С. 97-102.

108. **Сорокина (Иванова) А.Я.** Разработка технологического обеспечения систем химического контроля водного режима энергоблоков с ПГУ / Сорокина (Иванова) А.Я., Лапина А.А., Ларин А.Б. // XIII Междунар. науч.-техн. конф. студ., аспирант. и молодых ученых «Энергия–2018»: Матер. конф. Т. 1. – Иваново: ИГЭУ, 2018. – С. 30.

109. **Ларин А.Б.** Развитие автоматического химконтроля на ТЭС на основе измерений электропроводности и pH / Ларин А.Б., Сорокина (Иванова) А.Я. // Тезисы докл. IV науч.-практич. конф. «Теоретические и практические вопросы применения приборов контроля ВХР в энергетике». – Н. Новгород: ООО «ВЗОР», 2017. – С.18–24.

Автоматические анализаторы фирмы SWAN (Швейцария)

Описание анализатора FAM Deltacon pH

swan
ANALYTICAL INSTRUMENTS

Представительство: Технопрокур-Москва
103062 г.Москва, ул. Покровка, 42, стр.3А
т. (095) 917-02-48, 937-70-38
ф. (095) 937-70-40
e-mail: nevsky@technoprocur.ru;
mna@technoprocur.ru

Анализатор FAM Deltacon pH

Технические данные №. 23.14xxxx

Анализатор для расчетного определения pH на электростанциях по дифференциальному измерению электропроводимости до (общая электропроводимость) и после H-катионитного фильтра (электропроводимость H-катионированной пробы)

Анализатор FAM Deltacon pH

В поставку включается:

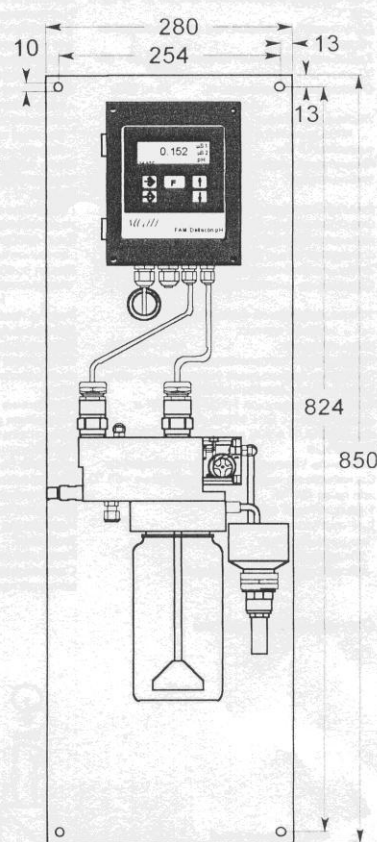
- Измерительный прибор FAM Deltacon pH в алюминиевом корпусе.
- Проточная ячейка для 2 кондуктометрических датчиков со встроенным H-катионитным фильтром и игольчатым вентилем. Вход пробы: соединение Swagelok для трубки 1/4"
- 2 кондуктометрических датчика RC UP, изготовленных из титана.
- Все элементы монтируются на панели из нержавеющей стали; прибор поставляется в полностью собранном виде.

Основные характеристики:

- Большой жидкокристаллический дисплей с подсветкой для считывания измеренных значений и состояния прибора.
- Диапазон измерения: 7,5 – 10,5 ед. pH, что соответствует 0,055 – 1000 мксм/см
- Расчет значения pH (в соответствии с приложением к указанию VGB 450L, редакция 1988 г.).
- Термокомпенсация для измерения общей электропроводимости по различным формулам.
- Термокомпенсация для электропроводимости H-катионированной пробы, нелинейная для сильных кислот.
- Сигнализация при слишком высокой или слишком низкой температуре пробы.
- Два выходных сигнала 0/4 – 20 мА для общей электропроводимости, электропроводимости H-катионированной пробы, pH или температуры, гальванически развязанные от измерительных цепей
- Дискретный выход типа «сухой контакт» для обобщенной сигнализации о неисправности прибора.
- Два выхода типа «сухой контакт», срабатывающие по заданным пределам
- Один дискретный вход для «сухого» контакта с программируемыми функциями.
- Измерение расхода пробы (л/ч) с сигнализацией по повышению/понижению.
- Вычисление истощения катионита с функцией сигнализации.
- Игольчатый вентиль для регулирования расхода пробы.

Дополнения / принадлежности:

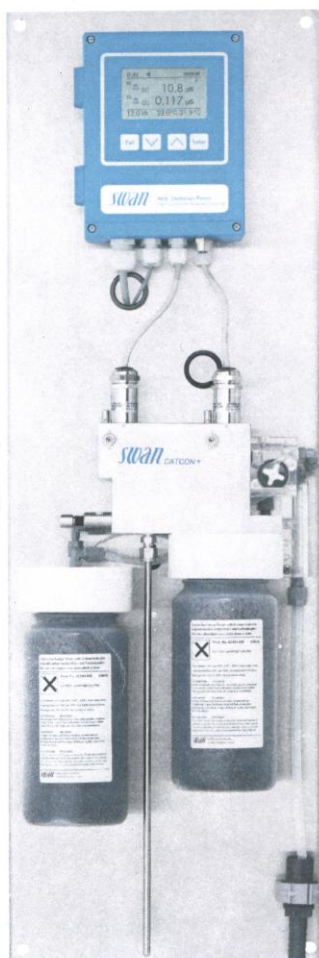
- Интерфейс RS485 с поддержкой протоколов PROFIBUS DP или SWANBUS или MODBUS ASCII или MODBUS RTU или третий выходной сигнал
- Встроенный регулятор давления для поддержания постоянного расхода пробы.



Карта заказа	Deltacon pH	A-23.14				5
Электропитание:	~ 230 В, 50/60 Гц	1				
	~ 115 В, 50/60 Гц	2				
	~ 24 В, 50/60 Гц	3				
	= 24 В, постоянный ток (изолированный)	4				
	~ 200 В, 50/60 Гц	5				
	~ 100 В, 50/60 Гц	6				
Дополнения:	нет		0			
	третий выходной сигнал		1			
	RS485 (PROFIBUS DP, MODBUS ASCII/RTU, SWANBUS)		2			
подключение пробы:	стандартное				4	
	с регулятором давления				5	

Описание анализатора AMI Deltacon Power

Calculated pH from Specific and Cation Conductivity



Analytical System

- Conductivity measurement range: 0.055 to 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$
- Calculation of pH value: from pH 7.5 to 11.5 (VGB-directive 450L)
- Calculation of ammonia concentration in the range from 0.01 to 10 ppm.
- High precision: $\pm 1\%$ of the measured value
- Temperature compensation: preset for strong acids but available for a wide range of other sample conditions.

AMI Electronic Unit

- Rugged aluminum housing (IP66).
- Two freely scalable current signal outputs (0/4-20 mA), third one as an option.
- Optional fieldbus communication board (Profibus, Modbus, Webserver).

Flow-Cell with Sensors and Integrated Cation Exchanger with Pre-Rinse Option

- Stainless steel flow cell with integrated needle valve and digital sample flow meter.
- Quick sensor release with patented slot-lock design.
- Easy to replace integrated cation column with automatic deaeration.
- Optional pre-rinse setup for instantaneous resin exchange.
- Sensors with stainless steel body, titanium electrode and built-in temperature sensor for automatic temperature compensation.



swan
ANALYTICAL INSTRUMENTS

AMI Deltacon Power

Analyzer for the Automatic and Continuous Measurement of Specific and Cation Conductivity (before and after a Cation Exchanger). Calculation of the Sample pH Value and Ammonia Concentration.

- Simultaneous measurement and display of both conductivities, pH or ammonia concentration, sample temperature and sample flow.
- Two precision conductivity sensors with slot-lock design and integrated Pt1000 temperature probe.
- Easy to replace cation exchanger.
- Automatic deaeration of the cation exchanger.
- Calculation of resin consumption with user alarm.
- Optional pre-rinse setup for instantaneous resin exchange.
- Factory tested, and ready for installation and operation.

Data Sheet No: DenA23461XXX



Specific and Cation Conductivity

Решение системы алгебраических уравнений, описывающих ионные равновесия в питательной и котловой воде при фосфатном ВХР блока ПГУ

Решение системы уравнений, описывающих ионные равновесия в питательной воде блока ПГУ

1. Исходная система уравнений:

а) прямая проба:

$$1000\chi = 73,6 \cdot ([OH^-] + [Cl^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}]) + 198,3 \cdot [OH^-] + 76,4 \cdot [Cl^-] + 44,5 \cdot [HCO_3^-] + 69,3 \cdot 2 \cdot [CO_3^{2-}]; \quad (п.2.1)$$

$$[H^+] + [Na^+] + [NH_4^+] = [OH^-] + [Cl^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}]. \quad (п.2.2)$$

б) Н-катионированная проба:

$$1000\chi_H = 50,1 \cdot [Na^+]_H + 349,8 \cdot [H^+]_H + 76,4 \cdot [Cl^-]_H + 44,5 \cdot [HCO_3^-]; \quad (п.2.3)$$

$$[Na^+]_H + [H^+]_H = [Cl^-]_H + [HCO_3^-]_H. \quad (п.2.4)$$

в) баланс форм углекислоты:

$$[HCO_3^-] + [H_2CO_3] = [HCO_3^-]_H + [H_2CO_3]_H. \quad (п.2.5)$$

г) диссоциация слабых электролитов:

- прямая проба

$$[H^+] \cdot [OH^-] = 1 \cdot 10^{-14}; \quad (п.2.6)$$

$$[H^+] \cdot [CO_3^{2-}] = 4,8 \cdot 10^{-11} \cdot [HCO_3^-]. \quad (п.2.7)$$

- Н-катионированная проба

$$[H^+]_H \cdot [HCO_3^-]_H = 4,5 \cdot 10^{-7} \cdot [H_2CO_3]_H. \quad (п.2.8)$$

Здесь 13-ть неизвестных величин, 8 уравнений, 2 измеряемых величины: χ и χ_H .

Для того чтобы система уравнений могла быть решена, надо добавить информацию в форме эмпирических параметров и (или) убрать 5 переменных величин.

2. Вводим дополнительные условия:

а) $[Cl^-] = [Cl^-]_H$ – из условия Н-катионированной воды.

б) Принимаем в уравнении электронейтральности:

$[Na^+] = [Cl^-]$, имея в виду присутствие в питательной воде следующих веществ: NaCl, H_2CO_3 , NH_4HCO_3 , NH_4OH .

в) Принимаем в уравнении электропроводности сумму $\lambda_{0,Na} \cdot [Na^+] + \lambda_{0,NH_4^+} \cdot [NH_4^+] = \lambda_{0,NH_4^+} \cdot ([Na^+] + [NH_4^+])$, что возможно в условиях штатного ВХР, когда $[NH_4^+] \geq 10$ мкмоль/дм³ и $[Na^+] \leq 1$ мкмоль/дм³.

г) При нормируемых значениях рН = 9,2÷9,6 величина $[H^+] < 1 \cdot 10^{-9}$, что на 2-3 порядка меньше концентраций других ионов. Тогда, в уравнениях (1) и (2) этой величиной, как слагаемым, можно пренебречь.

3. Вводим эмпирический параметр n .

n - отвечает условиям работы Н-колоники:

$$n = \frac{[HCO_3^-]_H - [Na^+]_H}{[Cl^-]_H};$$

$$n = 0,1 \div 1,0; n_{cp} = 0,55 (p_6 > 7 \text{ МПа}).$$

Таким образом, число неизвестных величин сокращено до восьми.

4. Система уравнений имеет одно решение:

а) из уравнений 3, 4, 5, 8 находим:

$$[Cl^-] = [Cl^-]_H = \frac{1000 \cdot \chi_H}{426,2 \cdot (1+n) - 31,9 \cdot n};$$

$$[HCO_3^-] = \frac{(0,45 + 2,345 \cdot \chi_H) \cdot n \cdot [Cl^-]}{0,45 + 10^{6-pH}}, \text{ мкмоль/дм}^3.$$

б) из уравнений 1, 2, 5, 6, 7 находим:

$$[OH^-] = \frac{1000\chi - 146,4 \cdot [Cl^-] - 114,5 \cdot [HCO_3^-]}{268,3 + 1,338 \cdot [HCO_3^-]}.$$

В итоге, выражаем рН:

$$pH = -\lg \frac{1 \cdot 10^{-14}}{[OH^-] \cdot 10^{-6}}.$$

Подстановкой $[OH^-]$ получим:

$$pH = 8 + \lg(3,68 \cdot \chi - 1,2 \cdot \chi_H - 1,9 \cdot \chi_H^2).$$

Решение системы уравнений ММ котловой воды в условиях фосфатного ВХР КУ ПГУ

1. Исходные данные:

а) Математическое описание фосфатного ВХР КУ ПГУ отсутствует.

б) За основу принята ММ ионных равновесий котловой воды барабанного котла ($p_6 = 13,8$ МПа).

в) Измеренные и известные параметры:

χ – удельная электропроводность охлажденной пробы (25 °С);

χ_H – удельная электропроводность охлажденной Н-катионированной пробы (25 °С);

pH – значение рН охлажденной пробы (без контакта с воздухом);

Концентрации $[HCO_3^-]_{ПВ}$, $[Cl^-]_{ПВ}$, $[NH_3]_{ПВ}$ – гидрокарбонатов, хлоридов, аммиака в питательной воде считаются известными из предыдущего расчета ионных равновесий по питательной воде.

2. Преобразованная система уравнений ММ:

$$[NH_4^+] + [Na^+] = [OH^-] + 2 \cdot [HPO_4^{2-}] + [Cl^-] + (2 + 0,19 \cdot 10^{11-pH}) \cdot [CO_3^{2-}]; \quad (\text{п.2.9})$$

$$[OH^-] = b \cdot [HPO_4^{2-}] + 0,19 \cdot 10^{11-pH} \cdot [CO_3^{2-}] + [NH_4^+]; \quad (\text{п.2.10})$$

$$\chi \cdot 10^{-6} = 0,0736 \cdot [NH_4^+] + 0,050 \cdot [Na^+] + 0,1983 \cdot [OH^-] + 0,057 \cdot [HPO_4^{2-}] + 0,0764 \cdot [Cl^-] + (0,1386 + 0,0085 \cdot 10^{11-pH}) \cdot [CO_3^{2-}]; \quad (\text{п.2.11})$$

$$\chi_H \cdot 10^{-6} = 0,4261 \cdot [Cl^-] + 0,386 \cdot [HPO_4^{2-}] \text{ при } [H_2PO_4^-] = [HPO_4^{2-}]; \quad (\text{п.2.12})$$

$$(1 + 0,19 \cdot 10^{11-pH}) \cdot [CO_3^{2-}] = [Cl^-] \cdot \frac{[HCO_3^-]_{ПВ}}{2 \cdot [Cl^-]_{ПВ}}; \quad (\text{п.2.13})$$

$$[NH_4^+] = \frac{1,035 \cdot 10^{-7} \cdot p \cdot [NH_3]_{ПВ}}{1,76 + 10^{pH-9}}; \quad (\text{п.2.14})$$

$$[Cl^-] = K_K \cdot [Cl^-]_{ПВ}. \quad (\text{п.2.15})$$

Семь уравнений содержат 7 неизвестных величин, включая концентрации примесей котловой воды и щелочной коэффициент $b = 1$, при 2 эмпирических параметрах: p и K_K с начальными значениями $p = (0,0 \div 0,2)$; $K_K = (4 \div 6)$. Значения p и K_K могут быть уточнены при наладке системы по данным АХК (χ_H) и ЛХК ($[NH_3]$).

Система уравнений имеет единственное решение.

3. Отличия от математического описания ионных равновесий котловой воды барабанного котла ($p_6 = 13,8$ МПа) [26, стр. 63]:

а) введение в уравнения концентрации $[NH_4^+]$;

б) дополнение системы 2-мя уравнениями;

в) введение дополнительного эмпирического параметра p и уточнение параметра K_K ;

г) измененная форма представления уравнений.

Водно-химический режим котлов-утилизаторов ТЭС с энергоблоками ПГУ

Таблица П.3.1. Качество конденсата турбин при отсутствии конденсатоочистки

Контролируемый показатель	Размерность	Водно-химические режимы		
		Г АВР	АВР	АСР
рН		8,8÷9,3	9,2÷9,6	≥8,9
χ_n - электропроводимость Н-катионированной пробы	мкСм/см	≤0,3	≤0,3	≤0,5
χ - удельная электропроводимость	мкСм/см	2,0÷6,0	4,0÷11,0	-
O ₂ - содержание кислорода	мкг/дм ³	≤20,0	≤20,0	≤20,0
SiO ₂ - содержание кремнекислоты	мкг/дм ³	≤20,0	≤20,0	≤20,0
Fe - общее железо	мкг/дм ³	≤20,0	≤20,0	≤20,0
ТОС – общий органический углерод	мкг/дм ³	≤200,0	≤200,0	-

Таблица П.3.2. Качество питательной воды барабанных котлов-утилизаторов

Контролируемый показатель	Размерность	Водно-химические режимы	
		Г АВР	АСР
рН		9,2÷9,6	8,9÷9,2
χ_n - электропроводимость Н-катионированной пробы	мкСм/см	с	≤0,5
χ - удельная электропроводимость	мкСм/см	4,0÷11,0	-
NH ₃ - аммиак	мкг/дм ³	≤1000,0	-
O ₂ - содержание кислорода за деаэратором	мкг/дм ³	≤10,0	≤10,0
SiO ₂ - содержание кремнекислоты	мкг/дм ³	≤20,0	≤10,0
Fe - общее железо	мкг/дм ³	≤20,0	≤10,0
Na - натрий	мкг/дм ³	≤10,0	≤5,0
ТОС – общий органический углерод	мкг/дм ³	≤100,0	-
Содержание нефтепродуктов	мг/дм ³	≤0,1	≤0,1
Хлориды	мкг/дм ³	≤3,0	≤3,0

Таблица П.3.3. Качество котловой воды

Контролируемый показатель	Размерность	Водно-химические режимы		
		Фосфатный	Гидратный	АСР
рН		9,3÷9,6	9,3÷9,6	8,9÷9,6
χ - удельная электропроводимость	мкСм/см	10,0÷30,0	6÷10	≤10
χ_n - электропроводимость Н-катионированной пробы	мкСм/см	-	≤30	-
SiO ₂ - содержание кремнекислоты	мкг/дм ³	≤200,0	≤200,0	≤200,0
PO ₄ - содержание свободных фосфатов	мкг/дм ³	0,5÷2,0	-	-
Cl - хлориды	мкг/дм ³	≤1200,0	≤1200,0	-
Fe - железо	мкг/дм ³	≤30,0	≤30,0	≤30,0

Контролируемый показатель	Размерность	Водно-химические режимы		
		Фосфатный	Гидратный	АСР
Na - натрий	мг/дм ³	-	0,5÷1,5	-
NaOH ¹⁾		-	1,0÷2,6	-
Содержание нефтепродуктов	мг/дм ³	≤0,1	≤0,1	≤0,1
Содержание полиаминов	мг/дм ³	-	-	≥2,0

Примечание: ¹⁾Соблюдать соотношение NaOH=2,5Cl.

Таблица П.3.4. Качество пара

Контролируемый показатель	Размерность	Водно-химические режимы		
		Фосфатный	Гидратный	АСР
pH		≥8,5	≥8,5	≥8,5
χ _н - электропроводимость Н-катионированной пробы	мкСм/см	≤0,3	≤0,3	≤0,5
Na - натрий	мкг/дм ³	≤10,0	≤10,0	≤10,0
SiO ₂ - содержание кремнекислоты	мкг/дм ³	≤20,0	≤20,0	≤20,0
ТОС – общий органический углерод	мкг/дм ³	≤100,0	≤100,0	-

**Пример расчета концентраций ионных примесей питательной и котловой воды
ГТЭС «Терешково» (г. Москва)**

Исходные данные.

Питательная вода: $\chi = 3,03$ мкСм/см; $\chi_{\text{н}} = 0,33$ мкСм/см; pH = 8,38.

Котловая вода контура низкого давления: $\chi = 11,06$ мкСм/см;
 $\chi_{\text{н}} = 1,36$ мкСм/см; pH = 8,98.

Котловая вода контура высокого давления: $\chi = 13,76$ мкСм/см;
 $\chi_{\text{н}} = 1,35$ мкСм/см; pH = 9,09.

1. Расчет показателей качества питательной воды:

$a_1 = 0,95$; $n = 1$; $a_3 = 0,9$;

$$\begin{aligned} [Cl^-]_{\text{ПВ}} &= \frac{1000 \cdot \chi_{\text{н,ПВ}}}{426,2 \cdot a_1 \cdot (1+n) + 126,5 \cdot (1-a_1) \cdot (1+n) - n \cdot 31,9} = \\ &= \frac{1000 \cdot 0,33}{426,2 \cdot 0,95 \cdot 2 + 126,5 \cdot 0,05 \cdot 2 - 31,9} = \frac{330}{790,53} = 0,417 \text{ мкмоль / дм}^3; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [HCO_3^-]_{\text{ПВ}} &= \frac{1000 \cdot \chi_{\text{ПВ}} - 299,7 \cdot 10^{6-pH_{\text{ПВ}}} - 126,5 \cdot [Cl^-]_{\text{ПВ}} - 271,9 \cdot 10^{pH_{\text{ПВ}}-8}}{50,1 \cdot (1-a_3) + 73,6 \cdot a_3 + 44,5} = \\ &= \frac{1000 \cdot 3,03 - 299,7 \cdot 10^{-2,38} - 126,5 \cdot 0,417 - 271,9 \cdot 10^{0,38}}{50,1 \cdot 0,1 + 73,6 \cdot 0,9 + 44,5} = \\ &= \frac{3030 - 652,24 - 51,5}{115,75} = 20,07 \text{ мкмоль / дм}^3; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [OH^-]_{\text{ПВ}} &= \frac{1000 \cdot \chi_{\text{ПВ}} - 299,7 \cdot 10^{6-pH_{\text{ПВ}}} - (50,1 \cdot (1-a_3) + 73,6 \cdot a_3 + 44,5) \times}{271,9} \\ &\times \frac{[HCO_3^-]_{\text{ПВ}} - 126,5 \cdot [Cl^-]_{\text{ПВ}}}{271,9} = 2,4 \text{ мкмоль / дм}^3; \end{aligned}$$

$$[NH_4^+]_{\text{ПВ}} = [OH^-]_{\text{ПВ}} + [HCO_3^-]_{\text{ПВ}} \cdot a_3 = 2,4 + 0,9 \cdot 20,07 = 20,46 \text{ мкмоль / дм}^3;$$

$$[NH_3]_{ПВ} = [NH_4^+]_{ПВ} \cdot \left(1 + \frac{0,001}{10^{-pH+6} \cdot 1,88}\right) \cdot 17 = 347,82 \cdot \left(1 + \frac{0,001}{10^{-2,38} \cdot 1,88}\right) = 392,2 \text{ мкг / дм}^3;$$

$$[Na^+]_{ПВ} = ((1 - a_3) \cdot [HCO_3^-]_{ПВ} + [Cl^-]_{ПВ} - 10^{6-pH_{ПВ}}) \cdot 23 =$$

$$= 0,1 \cdot 20,07 + 0,417 - 0,00417 = 2,32 \text{ мкмоль / дм}^3.$$

2. Расчет показателей качества котловой воды контуров низкого и высокого давления (мкмоль/дм³):

$$[Cl^-]_{КВНД} = \frac{1000 \cdot \chi_H}{(\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-})} = \frac{1000 \cdot 1,36}{76,4 + 349,8} = \frac{1360}{426,2} = 3,19;$$

$$[Cl^-]_{КВВД} = \frac{1000 \cdot \chi_H}{(\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-})} = \frac{1000 \cdot 1,35}{76,4 + 349,8} = \frac{1350}{426,2} = 3,17.$$

3. Определение коэффициента концентрирования примесей K_K :

$$K_{K,КВНД} = \frac{[Cl^-]_{КВНД}}{[Cl^-]_{ПВ}} = \frac{3,19}{0,417} = 7,65;$$

$$K_{K,КВВД} = \frac{[Cl^-]_{КВВД}}{[Cl^-]_{ПВ}} = \frac{3,17}{0,417} = 7,6.$$

4. Принимаем $p = 0,2$, определяем концентрацию $[NH_4^+]$ в котловой воде, моль/дм³:

$$[NH_4^+]_{КВНД} = \frac{1,035 \cdot 10^{-7} \cdot p}{1,76 + 10^{pH_{КВНД}-9}} \cdot [NH_3]_{ПВ} = \frac{811,8 \cdot 10^{-8}}{2,72} = 2,98 \cdot 10^{-6};$$

$$[NH_4^+]_{КВВД} = \frac{1,035 \cdot 10^{-7} \cdot p}{1,76 + 10^{pH_{КВВД}-9}} \cdot [NH_3]_{ПВ} = \frac{811,8 \cdot 10^{-8}}{2,99} = 2,715 \cdot 10^{-6}.$$

5. Вычисляем концентрацию карбонат иона $[CO_3^{2-}]$, мкмоль/дм³:

$$[CO_3^{2-}]_{КВНД} = \frac{1000 \cdot \chi_{КВНД} - 248,4 \cdot 10^{pH_{КВНД}-14} - 2,35 \cdot [NH_4^+]_{КВНД} -$$

$$-126,5 \cdot [Cl^-]_{КВНД}}{238,8 + 189,2 \cdot 10^{10-pH_{КВНД}}} = \frac{11060 - 2372,2 - 70,03 - 403,5}{2220} = 3,716;$$

$$\begin{aligned} [CO_3^{2-}]_{\text{КВВД}} &= \frac{1000 \cdot \chi_{\text{КВВД}} - 248,4 \cdot 10^{pH_{\text{КВВД}} - 14} - 23,5 \cdot [NH_4^+]_{\text{КВВД}} -}{238,8 + 189,2 \cdot 10^{10 - pH_{\text{КВВД}}}} - \\ - 126,5 \cdot [Cl^-]_{\text{КВВД}} &= \frac{13760 - 3056 - 63,8 - 401}{1776,67} = 5,781. \end{aligned}$$

6. Находим концентрацию ионов натрия $[Na^+]$, мкмоль/дм³:

$$\begin{aligned} [Na^+]_{\text{КВНД}} &= 10^{pH_{\text{КВНД}} - 14} + [Cl^-]_{\text{КВНД}} + (2 + K_{a_{\text{КВНД}}}) \cdot [CO_3^{2-}]_{\text{КВНД}} - \\ - [NH_4^+]_{\text{КВНД}} &= 9,55 + 3,19 + 86,73 - 2,98 = 96,49; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [Na^+]_{\text{КВВД}} &= 10^{pH_{\text{КВВД}} - 14} + [Cl^-]_{\text{КВВД}} + (2 + K_{a_{\text{КВВД}}}) \cdot [CO_3^{2-}]_{\text{КВВД}} - \\ - [NH_4^+]_{\text{КВВД}} &= 12,3 + 3,17 + 106,9 - 2,715 = 119,655. \end{aligned}$$

7. Концентрация гидрокарбонатов в котловой воде, мкмоль/дм³,

$$[HCO_3^-]_{\text{КВНД}} = \frac{[CO_3^{2-}]_{\text{КВНД}}}{0,48 \cdot 10^{pH_{\text{КВНД}} - 10}} = \frac{3,716}{0,0458} = 81,061;$$

$$[HCO_3^-]_{\text{КВВД}} = \frac{[CO_3^{2-}]_{\text{КВВД}}}{0,48 \cdot 10^{pH_{\text{КВВД}} - 10}} = \frac{5,781}{0,059} = 97,9.$$

8. Пользуясь уравнением (6.3), находим параметр q , мкмоль/дм³:

$$q_{\text{КВНД}} = \frac{(1 + K_{a_{\text{КВНД}}}) \cdot [CO_3^{2-}]_{\text{КВНД}}}{K_{\kappa_{\text{КВНД}}} \cdot 0,5 \cdot [HCO_3^-]_{\text{ПВ}}} = 0,063;$$

$$q_{\text{КВВД}} = \frac{(1 + K_{a_{\text{КВВД}}}) \cdot [CO_3^{2-}]_{\text{КВВД}}}{K_{\kappa_{\text{КВВД}}} \cdot 0,5 \cdot [HCO_3^-]_{\text{ПВ}}} = 0,31.$$

9. Максимальная теоретическая доза щелочи в котловую воду, мкмоль/дм³,

$$C_{NaOH}^{\text{КВНД}} = q_{\text{КВНД}} \cdot [HCO_3^-]_{\text{КВНД}} = 0,063 \cdot 81,061 = 1,257;$$

$$C_{NaOH}^{\text{КВВД}} = q_{\text{КВВД}} \cdot [HCO_3^-]_{\text{КВВД}} = 0,31 \cdot 97,9 = 30,35.$$

10. Максимальный расход щелочи в котловую воду (кг/ч) можно определить в виде

$$g_{NaOH} = C_{NaOH} \cdot D_{ПВ} \cdot 40,$$

где $D_{ПВ}$ – расход питательной воды в барабан контура низкого и высокого давления, м³/ч; 40 – $M_{ЭК} (NaOH)$.

11. Общая щелочность котловой воды, мг-экв/дм³:

$$\begin{aligned} \text{Щ}_{\text{О,КВНД}} &= \left(10^{pH_{\text{КВНД}} - 14} + [HCO_3^-]_{\text{КВНД}} + 2 \cdot [CO_3^{2-}]_{\text{КВНД}} \right) \cdot 10^{-3} = \\ &= (9,55 + 81,061 + 2 \cdot 3,716) \cdot 10^{-3} = 0,098 \text{ мг-экв / л}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Щ}_{\text{О,КВВД}} &= \left(10^{pH_{\text{КВВД}} - 14} + [HCO_3^-]_{\text{КВВД}} + 2 \cdot [CO_3^{2-}]_{\text{КВВД}} \right) \cdot 10^{-3} = \\ &= (12,3 + 97,9 + 2 \cdot 5,781) \cdot 10^{-3} = 0,122 \text{ мг-экв / л}. \end{aligned}$$

Для расчета концентраций ионных примесей в паре барабанов контуров высокого и низкого давления используется разработанная методика расчета ионных равновесий питательной воды с измененными параметрами математической модели a_3 и n с учетом сходимости результатов расчета с результатами лабораторных анализов в процессе отладки системы.

Вариантные расчеты ряда нормируемых параметров ВХР ПГУ по измеренным значениям χ , χ_{H} , рН для питательной и котловой воды

Питательная вода котла-утилизатора ПГУ

Таблица П.5.1. Расчет концентраций ионных примесей питательной воды и пара энергетических котлов

Измеренные параметры		Расчетные параметры (по χ , χ_{H})				Вспомогательные величины			
χ^{25} , мкСм/см	χ_{H}^{25} , мкСм/см	$[Cl]_{\text{УСЛ}}$, мкг/дм ³	рН	$[NH_3]$, мкг/дм ³	$[Na^+]_{\text{УСЛ}}$	$[OH^-]$	$[H^+]$	$[NH_4^+]$	$[HCO_3^-]$
0,5	0,2	11	8,19	34,02	7,40	1,55	0,006467	1,68	0,35
1	0,2	11	8,53	77,53	7,48	3,39	0,002953	3,51	0,35
2	0,2	11	8,85	184,33	7,52	7,07	0,001415	7,16	0,35
4	0,2	11	9,16	477,91	7,53	14,43	0,000693	14,46	0,35
6	0,2	11	9,34	878,27	7,54	21,79	0,000459	21,76	0,35
8	0,2	11	9,46	1385,44	7,54	29,15	0,000343	29,05	0,35
10	0,2	11	9,56	1999,40	7,54	36,51	0,000274	36,34	0,35
12	0,2	11	9,64	2720,16	7,54	43,87	0,000228	43,64	0,35
8	0,2	11	9,46	1385,44	7,54	29,15	0,000343	29,05	0,35
8	0,4	22	9,46	1375,28	15,50	28,70	0,000348	29,11	1,05
8	0,6	33	9,45	1369,27	23,87	28,10	0,000356	29,35	2,11
8	0,8	44	9,44	1366,96	32,64	27,35	0,000366	29,78	3,52
8	1	55	9,42	1367,73	41,82	26,44	0,000378	30,39	5,29
8	2	110	9,29	1384,80	93,87	19,63	0,000509	36,23	19,46

Котловая вода котла-утилизатора ПГУ (фосфатный ВХР)

Таблица П.5.2. Расчет концентраций ионных примесей котловой воды и пара энергетических котлов

Измеренные параметры					Расчетные параметры	
Питательная вода		Котловая вода				
χ_{H}^{25} , мкСм/см	$[Cl]$, мкг/дм ³	χ^{25} , мкСм/см	χ_{H}^{25} , мкСм/см	pH	$[PO_4^{3-}]$, мкг/дм ³	$[NaCl]$, мкг/дм ³
0,2	11	10	8	9,5	1,644	2,218
0,2	11	15	12	9,5	2,628	3,438
0,2	11	20	17	9,5	3,858	4,963
0,2	11	25	21	9,5	4,842	6,183
0,2	11	30	25	9,5	5,826	7,403
0,2	11	35	29	9,5	6,81	8,623
1	55	10	9	9,5	0,594	1,635
1	55	15	13	9,5	1,578	2,855
1	55	20	18	9,5	2,808	4,38
1	55	25	23	9,5	4,038	5,905
1	55	30	26	9,5	4,776	6,82

Оценка адекватности модели (по показателю рН) по критерию Фишера

Таблица П.6.1. Расчет концентраций ионных примесей питательной воды энергетических котлов ТЭС

№пп	Объект	Измеренные параметры			Расчетные параметры (по χ , χ_n) «Лидер-АПК»			
		χ^{25} , мкСм/см	χ_n^{25} , мкСм/см	$pH^{изм}$	$[Cl]_{усл}$, мкг/дм ³	$pH^{расч}$	$[NH_3]$, мкг/дм ³	$[Na^+]_{усл}$
1	Ново-Салаватская ТЭЦ	6,26	0,21	9,37	11,55	9,36	937,68	7,93
2		6,3	0,1	9,36	5,50	9,36	952,99	3,71
3		5,97	0,13	9,35	7,15	9,34	875,01	4,85
4		5,98	0,11	9,29	6,05	9,34	878,38	4,09
5		6,07	0,11	9,32	6,05	9,35	898,92	4,09
6		5,64	0,1	9,3	5,50	9,31	803,28	3,71
7		5,37	0,09	9,36	4,95	9,29	745,92	3,34
8		6,05	0,12	9,41	6,60	9,34	893,77	4,47
9		5,58	0,1	9,41	5,50	9,31	790,25	3,71
10		5,82	0,12	9,37	6,60	9,33	841,85	4,47
11		5,42	0,1	9,35	5,50	9,30	755,96	3,71
12		5,3	0,11	9,37	6,05	9,29	730,18	4,09
13	Ивановская ТЭЦ-3	3,87	0,31	9,18	17,05	9,14	452,72	11,86
14		3,91	0,17	8,89	9,35	9,15	463,40	6,37
15		3,9	0,13	8,82	7,15	9,15	463,15	4,84
16	ГТЭС «Терешково» (г.Москва)	3,77	0,221	9,13	12,16	9,13	438,09	8,35
17		3,5	0,17	9,18	9,35	9,10	395,41	6,37
18		3,69	0,203	9,16	11,17	9,12	425,32	7,65
19		3,66	0,181	9,11	9,96	9,12	421,05	6,80
20		3,8	0,315	8,69	17,33	9,13	440,84	12,06
21		3,78	0,274	8,55	15,07	9,13	438,39	10,43
22		3,8	0,27	8,56	14,85	9,13	441,83	10,27
23		3,79	0,262	8,67	14,41	9,13	440,35	9,96
24		3,79	0,267	8,63	14,69	9,13	440,23	10,15
25	Конаковская ГРЭС	0,195	0,183	7,64	10,07	7,66	10,24	6,39
26		0,196	0,187	7,62	10,29	7,65	10,28	6,54
27		0,453	0,212	8,16	11,66	8,13	30,18	7,85

№пп	Объект	Измеренные параметры			Расчетные параметры (по χ , χ_n) «Лидер-АПК»			
		χ^{25} , мкСм/см	χ_n^{25} , мкСм/см	$pH^{изм}$	$[Cl]_{усл}$, мкг/дм ³	$pH^{расч}$	$[NH_3]$, мкг/дм ³	$[Na^+]_{усл}$
28	Пермская ГРЭС	0,28	0,08	7,99	4,40	7,97	18,10	2,72
29		0,27	0,09	7,99	4,95	7,94	17,17	3,09
30	Костромская ГРЭС	0,693	0,102	8	5,61	8,38	51,28	3,70
31		0,691	0,105	8	5,78	8,38	51,06	3,82
32		0,692	0,106	8	5,83	8,38	51,13	3,86
33		0,691	0,106	8,01	5,83	8,38	51,04	3,85
34		0,693	0,104	8,01	5,72	8,38	51,25	3,78
35		0,693	0,102	8,01	5,61	8,38	51,28	3,70
36		0,702	0,107	7,97	5,89	8,39	51,98	3,89
37		0,702	0,105	7,98	5,78	8,39	52,01	3,82
38		0,7	0,104	7,98	5,72	8,39	51,85	3,78
39		0,698	0,103	7,97	5,67	8,39	51,70	3,74
40		0,699	0,103	7,97	5,67	8,39	51,78	3,74
41		0,698	0,102	7,97	5,61	8,39	51,71	3,70
42		0,698	0,096	7,98	5,28	8,39	51,82	3,48
43	Петрозаводская ТЭЦ	4,07	0,199	9,09	10,95	9,17	490,15	7,50
44		4,08	0,197	9,09	10,84	9,17	491,97	7,42
45		4,07	0,201	9,09	11,06	9,17	490,09	7,57
46		4,08	0,196	9,09	10,78	9,17	492,01	7,38
47		4,07	0,205	9,1	11,28	9,17	489,96	7,73
48		4,08	0,208	9,1	11,44	9,17	491,61	7,84
49		4,18	0,218	9,11	11,99	9,18	508,98	8,23
50		4,19	0,19	9,14	10,45	9,18	511,70	7,15
51		4,18	0,181	9,11	9,96	9,18	510,23	6,80
52		4,17	0,178	9,12	9,79	9,18	508,55	6,68

1) Среднее измеренное значение:

$$\overline{pH}_{изм} = \frac{\sum pH_i^{изм}}{n} = 8,71;$$

2) Дисперсия относительно среднего:

$$S_{\text{ср}}^2 = \frac{\sum (pH_{\text{изм}} - \overline{pH_{\text{изм}}})^2}{n-1} = 0,3546;$$

3) Дисперсия остаточная:

$$S_{\text{ост}}^2 = \frac{\sum (pH_{\text{расч}} - pH_{\text{изм}})^2}{n-1} = 0,0715;$$

4) Критерий Фишера:

$$F = \frac{S_{\text{ср}}^2}{S_{\text{ост}}^2} = 4,96;$$

5) Критическое значение критерия Фишера $F_{\text{кр}} = 1,60$ при условиях: доверительная вероятность 0,95 (уровень значимости 0,05); число степеней свободы: 51 и 49.

Т.к. $F > F_{\text{кр}}$, то модель может быть признана адекватной.

6) Среднее квадратичное отклонение:

$$\delta = \frac{\sqrt{S_{\text{ост}}^2}}{pH_{\text{расч}}} \cdot 100 = 3\%$$

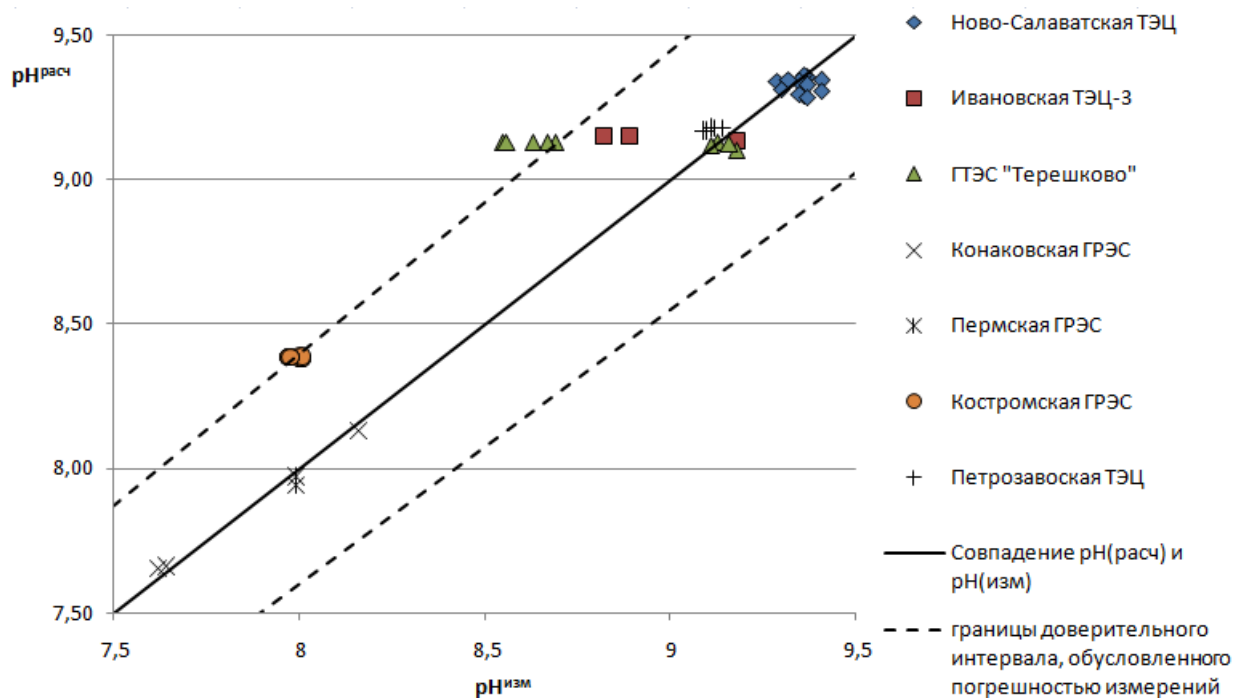


Рис. П.6.1. Корреляционная диаграмма по показателю pH

Сравнение расчетных методик ряда нормируемых и диагностических показателей качества водного теплоносителя блока ПГУ

Таблица П.7.1. Сравнение расчетных методик ряда нормируемых и диагностических показателей качества водного теплоносителя блока ПГУ, принятых в работе автора и разработанных ранее (диссертация А.Б. Ларина [63])

Методика автора	Методика, изложенная в диссертации А.Б. Ларина [63]
1. Измеряемые параметры	
а) Питательная вода	
1. Удельная электропроводность охлажденной пробы ($\chi_{ПВ}$); 2. Удельная электропроводность Н-катионированной пробы ($\chi_{Н,ПВ}$).	1. Удельная электропроводность охлажденной пробы ($\chi_{ПВ}$); 2. Удельная электропроводность Н-катионированной пробы ($\chi_{Н,ПВ}$); 3. Показатель рН _{ПВ} .
б) Котловая вода	
1. Удельная электропроводность охлажденной пробы ($\chi_{КВ}$); 2. Удельная электропроводность Н-катионированной пробы ($\chi_{Н,КВ}$); 3. Показатель рН _{КВ} .	1. Удельная электропроводность охлажденной пробы ($\chi_{КВ}$); 2. Удельная электропроводность Н-катионированной пробы ($\chi_{Н,КВ}$); 3. Показатель рН _{КВ} .
2. Итоговые расчетные выражения	
а) Питательная вода	
$[Cl^-] = \frac{1000 \cdot \chi_H}{462,2 \cdot (1+n) - n \cdot 31,9}$ $[HCO_3^-] = (1+5,2 \cdot \chi_H) \cdot n \cdot [Cl^-]$ $[OH^-] = 3,73 \cdot \chi - (0,546 + 0,427 \cdot n + 2,219 \cdot n \cdot \chi_H) \cdot [Cl^-]$ $pH = 6 - \lg \frac{0,01}{[OH^-]}$	$[Cl^-]_{ПВ} = \frac{1000 \cdot \chi_{Н,ПВ}}{462,2 \cdot a_1 \cdot (1+n) + 126,5 \cdot (1-a_1) \cdot (1+n) - n \cdot 31,9}$ $[HCO_3^-]_{ПВ} = n \cdot [Cl^-]_{ПВ} \cdot \frac{0,45 + 2,34 \cdot \chi_H}{0,45 + 10^{6-pH}}$ $[OH^-] = 10^{pH-8}$

Методика автора	Методика, изложенная в диссертации А.Б. Ларина [63]
$[NH_3] = [NH_4^+] \cdot (17 + 0,904 \cdot [OH^-])$, где $[NH_4^+] = 3,73 \cdot \chi + [Cl^-] \cdot (0,454 + 0,573 \cdot n + 2,98 \cdot n \cdot \chi_H)$	рН - отсутствует $[NH_3]_{\text{ПВ}} = [NH_4^+]_{\text{ПВ}} \cdot \left(1 + \frac{0,001}{10^{-\text{pH}+6} \cdot 1,88} \right) \cdot 17$, где $[NH_4^+]_{\text{ПВ}} = [OH^-]_{\text{ПВ}} + [HCO_3^-]_{\text{ПВ}} \cdot a_3$
б) Котловая вода (фосфатный ВХР)	
$[Cl^-] = K_K \cdot [Cl^-]_{\text{ПВ}}$ $[HPO_4^{2-}] = 2,59 \cdot 10^{-6} \cdot \chi_H - 1,105 \cdot [Cl^-]$ $[Na^+] = [OH^-] + 2[HPO_4^{2-}] + [Cl^-] + (2 + 0,19 \cdot 10^{11-\text{pH}}) \cdot [CO_3^{2-}] - [NH_4^+]$	Расчетная методика отсутствует

Вывод уравнения расчета рН в питательной воде котлов-утилизаторов блоков ПГУ по измерениям удельной электропроводности (χ и χ_H)

1. Вывод уравнения расчета концентрации гидрокарбонатов ($[HCO_3^-]$, мкмоль/дм³) по измерению удельной электропроводности Н-катионированной пробы.

Уравнение электронейтральности Н-фильтрата:

$$[Na^+]_H + [H^+]_H = [Cl^-]_H + [HCO_3^-]_H.$$

Принимая $[H^+]_H \gg [Na^+]_H$ и считая неизменной концентрацию хлоридов, т.е. $[Cl^-] = [Cl^-]_H$ моль/дм³, где $[Cl^-]$ – концентрация хлоридов в пробе до Н-колонки. Тогда можно записать:

$$[H^+]_H = [Cl^-]_H + [HCO_3^-]_H.$$

Имея в виду, что параметр n :

$$n = \frac{[HCO_3^-]_H}{[Cl^-]_H},$$

т.е. можно записать:

$$[H^+]_H = [Cl^-]_H \cdot (1 + n) \quad (\text{П. 8.1})$$

2. Уравнение баланса суммы форм ($[HCO_3^-] + [H_2CO_3]$) до Н-колонки и после Н-колонки, записывается в виде:

$$[HCO_3^-] + [H_2CO_3] = [HCO_3^-]_H + [H_2CO_3]_H$$

Согласно закону действующих масс имеем выражение:

$$K_a = 4,5 \cdot 10^{-7} = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}, \quad (\text{П.8.2})$$

справедливое для пробы как до Н-колонки, так и после неё. Тогда из (П.8.2), учитывая, что $[H^+] = 10^{-pH}$, а также с учетом (П.8.1) можно получить следующие выражение:

$$[HCO_3^-] \cdot (1 + 2,22 \cdot 10^{6-pH}) = [Cl^-]_H + \frac{[Cl^-]_H (1 + n) \cdot [Cl^-]_H n}{4,5 \cdot 10^{-7}}$$

или

$$[HCO_3^-] = \frac{[Cl^-]_H \cdot n \cdot (1 + 2,22 \cdot [Cl^-]_H \cdot (1 + n) \cdot 10^6)}{1 + 2,22 \cdot 10^{6-pH}}, \text{ моль/дм}^3. \quad (\text{П.8.3})$$

Определение $[Cl^-]$ по заданному n , согласно [91]:

$$[Cl^-] = \frac{1000 \cdot \chi_H}{426,2 \cdot (1 + n) - 31,9 \cdot n}, \text{ мкмоль/дм}^3. \quad (\text{П.8.4})$$

Подставляя в (П.8.3) концентрацию хлоридов в моль/дм³, т.е. $[Cl^-] = [Cl^-] \cdot 10^{-6}$, а также, переводя $[HCO_3^-]$ в мкмоль/дм³, т.е. умножая правую часть (П.8.3) на 10^6 , получим:

$$[HCO_3^-] = \frac{[Cl^-] \cdot n \cdot (1 + 2,22 \cdot [Cl^-] \cdot (1+n))}{1 + 2,22 \cdot 10^6 \cdot pH}, \text{ мкмоль/дм}^3. \quad (\text{П.8.5})$$

Деля числитель и знаменатель дроби выражение (П.8.5) на 2,22, а также, подставляя в сумму $(1 + 2,22 \cdot [Cl^-] \cdot (1+n))$, выражение $[Cl^-]$ из (П.8.4) с игнорированием слагаемого $(n \cdot 31,9)$:

$$[HCO_3^-] = \frac{(0,45 + 2,345 \cdot \chi_H) \cdot n \cdot [Cl^-]}{0,45 + 10^{6-pH}}, \text{ мкмоль/дм}^3. \quad (\text{П.8.6})$$

При значениях pH питательной воды энергетических котлов СВД и СКД не менее 8,0, т.е. $pH \geq 8,0$ знаменатель выражения (П.8.6) можно упростить:

$$0,45 + 10^{6-pH} \approx 0,45.$$

Т.к. слагаемое 10^{6-pH} составляет не более 2,2 % от общей суммы. Тогда, выражение расчета концентрации гидрокарбонатов примет вид:

$$[HCO_3^-] = (1 + 5,211 \cdot \chi_H) \cdot n \cdot [Cl^-], \text{ мкмоль/дм}^3. \quad (\text{П.8.7})$$

2. Вывод уравнения расчета концентрации гидроксильных ионов по измерению удельной электропроводности прямой пробы (χ , мкСм/см).

Исходными уравнениями являются:

а) уравнение электронейтральности:

$$[H^+] + [Na^+] + [NH_4^+] = [OH^-] + [Cl^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}], \quad (\text{П.8.8})$$

где при $pH \geq 8,0$ величиной $[H^+]$ как слагаемым можно пренебречь, а сумму $([Na^+] + [NH_4^+])$ представить как сумму катионов (ΣKt) с эквивалентной электропроводностью $\lambda_{\Sigma} = \lambda_{0, NH_4^+} = 73,6 \text{ [Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{экв}^{-1}]$, ввиду малости концентрации $[Na^+]$ по сравнению с $[NH_4^+]$. Тогда, уравнение электропроводности пробы питательной воды можно представить в следующем виде.

б) уравнение электропроводности:

$$1000\chi = 73,6 \cdot ([OH^-] + [Cl^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}]) + 198,3 \cdot [OH^-] + 76,4 \cdot [Cl^-] + 44,5 \cdot [HCO_3^-] + 69,3 \cdot 2 \cdot [CO_3^{2-}]. \quad (\text{П.8.9})$$

Где численные значения множителей концентраций отвечают значениям $\lambda_{0,i}$ этих ионов, а выражение $[CO_3^{2-}]$ может быть записано в следующем виде.

в) уравнение диссоциации углекислоты по второй ступени:

$$K_{\text{II}} = 4,8 \cdot 10^{-11} = \frac{[H^+] \cdot [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}. \quad (\text{П.8.10})$$

Учитывая уравнение диссоциации воды ($K_w = [H^+] \cdot [OH^-]$) и выражение концентрации в мкмоль/дм³, получим:

$$[CO_3^{2-}] = 4,8 \cdot 10^{-3} \cdot [HCO_3^-] \cdot [OH^-], \text{ мкмоль/дм}^3. \quad (\text{П.8.11})$$

Тогда, подставляя $[CO_3^{2-}]$ в уравнение (П.8.9), после преобразования получим:

$$[OH^-] = \frac{1000\chi - 146,4 \cdot [Cl^-] - 114,5 \cdot [HCO_3^-]}{268,3 + 1,338 \cdot [HCO_3^-]}, \text{ мкмоль/дм}^3. \quad (\text{П.8.12})$$

При значениях $[HCO_3^-]$ в питательной воде котлов СКД и СВД от 0,1 до 10 мкмоль/дм³ слагаемым ($1,338 \cdot [HCO_3^-]$) в знаменателе выражения (П.8.12) можно пренебречь, тогда, окончательно получим:

$$[OH^-] = 3,68 \cdot \chi - 0,552 \cdot [Cl^-] - 0,434 \cdot [HCO_3^-], \text{ мкмоль/дм}^3. \quad (\text{П.8.13})$$

3. Уравнение расчета pH питательной воды.

Принимая численное значение эмпирического параметра n , можно получить выражения $[Cl^-]$ и $[HCO_3^-]$ через удельную электропроводность Н-катионированной пробы, а следом, и выражение $[OH^-]$ через удельные электропроводности χ и χ_H пробы питательной воды.

Так, если принять $n = 0,55$, как среднее значение в диапазоне (0,1÷1,0), то получим выражение $[OH^-]$ в виде:

$$[OH^-] = 3,68 \cdot \chi - 1,2 \cdot \chi_H - 1,9 \cdot \chi_H^2. \quad (\text{П.8.14})$$

Тогда, выражение для расчета pH получим в виде:

$$pH = -\lg \frac{1 \cdot 10^{-14}}{[OH^-] \cdot 10^{-6}} = -\lg 10^{-8} + \lg(3,68 \cdot \chi - 1,2 \cdot \chi_H - 1,9 \cdot \chi_H^2), \text{ или}$$

$$pH = 8 + \lg(3,68 \cdot \chi - 1,2 \cdot \chi_H - 1,9 \cdot \chi_H^2). \quad (\text{П.8.15})$$

Таким образом может быть рассчитано значение pH охлажденных проб питательной воды котлов-утилизаторов блоков ПГУ, а также паровых барабанных котлов ($p_6 = 13,8$ МПа) и прямоточных котлов ($p_{\text{оп}} = 23$ МПа), питаемых глубоко обессоленной добавочной водой в пределах паспортной 3 %-ой ошибки измерения значений χ и χ_H .

**Расчет концентраций ионных примесей питательной воды энергоблока ПГУ-410Т
ООО «Ново-Салаватская ТЭЦ» по методике «Лидер-АПК»**

Таблица П.9.1. Измерения и расчет по методике «Лидер-АПК» концентраций ионных примесей питательной воды энергоблока ПГУ-410Т ООО "Ново-Салаватская ТЭЦ"

Поток	Месяц	Измеренные параметры				Расчетные параметры (по χ , χ_n) «Лидер-АПК»			
		χ^{25} , мкСм/см	χ_n^{25} , мкСм/см	pH	$[NH_3]$, мкг/дм ³	$[Cl]_{усль}$, мкг/дм ³	pH	$[NH_3]$, мкг/дм ³	$[Na^+]_{усль}$, мкг/дм ³
Питательная вода НД	январь	6,26	0,21	9,37	926,97	11,55	9,36	937,68	7,93
	февраль	6,3	0,1	9,36	951,48	5,5	9,36	952,99	3,71
	март	5,97	0,13	9,35	832,61	7,15	9,34	875,01	4,85
	апрель	5,98	0,11	9,29	852,15	6,05	9,34	878,38	4,09
	май	6,07	0,11	9,32	846,26	6,05	9,35	898,92	4,09
	июнь	5,64	0,1	9,3	763,20	5,5	9,31	803,28	3,71
	июля	5,37	0,09	9,36	785,92	4,95	9,29	745,92	3,34
	август	6,05	0,12	9,41	990,70	6,6	9,34	893,77	4,47
	сентябрь	5,58	0,1	9,41	788,53	5,5	9,31	790,25	3,71
	октябрь	5,82	0,12	9,37	792,88	6,6	9,33	841,85	4,47
	ноябрь	5,42	0,1	9,35	700,28	5,5	9,30	755,96	3,71
	декабрь	5,3	0,11	9,37	651,95	6,05	9,29	730,18	4,09
Питательная вода ВД	январь	6,22	0,21	9,37	923,68	11,55	9,35	928,35	7,93
	февраль	6,33	0,1	9,36	968,75	5,5	9,36	960,07	3,71
	март	5,99	0,13	9,35	860,05	7,15	9,34	879,55	4,85
	апрель	5,94	0,11	9,28	858,14	6,05	9,34	869,32	4,09
	май	6,07	0,11	9,32	843,97	6,05	9,35	898,92	4,09
	июнь	5,61	0,11	9,28	773,88	6,05	9,31	796,21	4,09
	июля	5,29	0,09	9,35	786,16	4,95	9,29	729,14	3,33
	август	6,02	0,12	9,4	976,47	6,6	9,34	886,92	4,47
	сентябрь	5,52	0,11	9,4	802,27	6,05	9,30	776,78	4,09
	октябрь	5,78	0,12	9,41	798,32	6,6	9,32	832,97	4,47
	ноябрь	5,38	0,1	9,34	704,70	5,5	9,29	747,50	3,71
	декабрь	5,27	0,1	9,37	653,21	5,5	9,28	724,44	3,71

Таблица П.9.2. Эксплуатационные данные по ведению водно-химического режима энергоблока ПГУ-410Т ООО "Ново-Салаватская ТЭЦ" за период с января по декабрь 2017 года

№ п/п	Наименование потока	Показатель качества	Единица измерения	Норма	Результаты анализов			Кол-во замеров
					Мин.	Макс.	Сред.	
Январь	Питательная вода НД	pH _{лаб.}		9,2-9,6	9,24	9,53	9,37	63
		pH _{авт}		9,2-9,6	9,25	9,52	9,37	125
		Ж _О	мкг-ЭКВ/дм ³		0,40	0,70	0,53	63
		[SiO ₃ ²⁻]	мкг/дм ³	20	2,00	12,00	6,16	63
		[NH ₃]	мкг/дм ³	1000	365,00	1023,00	713,05	63
		[Cu ²⁺]	мкг/дм ³	2	-	-	-	0
		[Na ⁺]	мкг/дм ³	10	0,10	1,10	0,39	64
		[Na ⁺] _{авт}	мкг/дм ³	10	0,12	7,79	0,68	120
		χ _Н	мкСм/см	0,2	0,09	6,30	0,21	64
		χ _Н ^{авт}	мкСм/см	0,2	0,09	6,40	0,22	125
		χ	мкСм/см	1,5	0,13	7,03	6,26	62
		χ ^{авт}	мкСм/см	1,5	0,11	7,15	6,27	125
		Гидразин	мкг/дм ³	20-60	20,00	43,00	28,23	63
		Нефтепродукты	мг/дм ³	0,1	0,00	0,33	0,11	3
		Соединения железа	мкг/дм ³	20	2,00	20,00	8,07	63
		ООУ	мкг/дм ³	100	79,98	273,39	172,50	7
		[Cl ⁻]	мкг/дм ³	3	-	-	-	0
	Питательная вода ВД	pH _{лаб.}		9,2-9,6	9,20	9,50	9,37	63
		pH _{авт}		9,2-9,6	9,32	9,47	9,39	125
		Ж _О	мкг-ЭКВ/дм ³		0,40	0,70	0,53	63
		[SiO ₃ ²⁻]	мкг/дм ³	20	2,00	12,00	6,37	63
		[NH ₃]	мкг/дм ³	1000	370,00	992,00	710,52	63
		[Cu ²⁺]	мкг/дм ³	2	-	-	-	0
		[Na ⁺]	мкг/дм ³	10	0,10	1,10	0,33	64
		[Na ⁺] _{авт}	мкг/дм ³	10	0,06	19,00	0,38	120
		χ _Н	мкСм/см	0,2	0,09	6,30	0,21	64
		χ _Н ^{авт}	мкСм/см	0,2	0,08	6,28	0,20	125
		χ	мкСм/см	1,5	0,12	7,00	6,22	62
		χ ^{авт}	мкСм/см	1,5	0,09	7,10	6,19	125
		Гидразин	мкг/дм ³	20-60	20,00	40,00	28,10	63

№ п/п	Наименование потока	Показатель качества	Единица измерения	Норма	Результаты анализов			Кол-во замеров
					Мин.	Макс.	Сред.	
		Нефтепродукты	мг/дм ³	0,1	0,00	0,14	0,08	3
		Соединения железа	мкг/дм ³	20	2,00	25,00	8,47	63
		ООУ	мкг/дм ³	100	116,23	206,21	161,54	7
		[Cl ⁻]	мкг/дм ³		-	-	-	0
Февраль	Питательная вода НД	pH _{лаб.}		9,2-9,6	9,16	9,45	9,36	56
		pH _{авт}		9,2-9,6	9,20	9,44	9,37	111
		Ж _О	мкг-экв/дм ³		0,50	0,50	0,50	55
		[SiO ₃ ²⁻]	мкг/дм ³	20	3,00	14,00	5,78	55
		[NH ₃]	мкг/дм ³	1000	369,00	973,00	731,91	55
		[Cu ²⁺]	мкг/дм ³	2	-	-	-	0
		[Na ⁺]	мкг/дм ³	10	0,10	3,20	0,66	54
		[Na ⁺] _{авт}	мкг/дм ³	10	0,00	0,51	0,30	106
		χ _Н	мкСм/см	0,2	0,09	0,14	0,10	55
		χ _Н ^{авт}	мкСм/см	0,2	0,08	0,30	0,11	109
		χ	мкСм/см	6,0	4,19	6,90	6,30	56
		χ ^{авт}	мкСм/см	6,0	3,67	7,05	6,33	110
		Гидразин	мкг/дм ³	20-60	20,00	63,00	28,25	55
		Нефтепродукты	мг/дм ³	0,1	0,20	0,20	0,20	1
		Соединения железа	мкг/дм ³	20	2,00	26,00	8,04	53
		ООУ	мкг/дм ³	100	116,54	165,53	141,04	2
		[Cl ⁻]	мкг/дм ³	3	-	-	-	0
	Питательная вода ВД	pH _{лаб.}		9,2-9,6	9,15	9,41	9,36	55
		pH _{авт}		9,2-9,6	9,14	9,46	9,41	110
		Ж _О	мкг-экв/дм ³		0,50	0,50	0,50	54
		[SiO ₃ ²⁻]	мкг/дм ³	20	4,00	15,00	6,17	54
		[NH ₃]	мкг/дм ³	1000	392,00	973,00	745,19	54
		[Cu ²⁺]	мкг/дм ³	2	-	-	-	0
		[Na ⁺]	мкг/дм ³	10	0,10	3,30	0,61	53
		[Na ⁺] _{авт}	мкг/дм ³	10	0,05	2,02	0,22	104
		χ _Н	мкСм/см	0,2	0,08	0,13	0,10	54
		χ _Н ^{авт}	мкСм/см	0,2	0,06	0,26	0,10	108

№ п/п	Наименование потока	Показатель качества	Единица измерения	Норма	Результаты анализов			Кол-во замеров
					Мин.	Макс.	Сред.	
		χ	мкСм/см	6,0	4,15	9,72	6,33	55
		$\chi^{\text{авт}}$	мкСм/см	6,0	3,62	6,97	6,24	109
		Гидразин	мкг/дм ³	20-60	21,00	64,00	28,63	54
		Нефтепродукты	мг/дм ³	0,1	0,12	0,12	0,12	1
		Соединения железа	мкг/дм ³	20	2,00	40,00	8,62	52
		ООУ	мкг/дм ³	100	102,04	120,09	111,07	2
		[Cl ⁻]	мкг/дм ³		-	-	-	0
Март	Питательная вода НД	pH _{лаб.}		9,2-9,6	9,20	9,53	9,35	20
		pH _{авт}		9,2-9,6	8,94	9,43	9,28	32
		Ж _О	мкг-экв/дм ³		0,50	0,70	0,55	19
		[SiO ₃ ²⁻]	мкг/дм ³		5,00	9,00	6,25	4
		[NH ₃]	мкг/дм ³	1000,0	300,00	1038,00	640,47	19
		[Cu ²⁺]	мкг/дм ³		-	-	-	0
		[Na ⁺]	мкг/дм ³	5,0	0,70	3,60	1,63	19
		[Na ⁺] _{авт}	мкг/дм ³	10,0	0,00	2,60	0,91	32
		χ_{H}	мкСм/см	0,2	0,09	0,19	0,13	19
		$\chi_{\text{H}}^{\text{авт}}$	мкСм/см	0,2	0,09	0,26	0,13	32
		χ	мкСм/см	6,00	4,40	8,50	5,97	19
		$\chi^{\text{авт}}$	мкСм/см	6,00	4,58	8,65	5,93	32
		Гидразин	мкг/дм ³	20-60	20,00	48,50	29,59	16
		Нефтепродукты	мг/дм ³	0,1	-	-	-	0
		Соединения железа	мкг/дм ³	20,0	3,00	197,00	29,57	14
		ООУ	мкг/дм ³		-	-	-	0
		[Cl ⁻]	мкг/дм ³		-	-	-	0
	Питательная вода ВД	pH _{лаб.}		9,2-9,6	9,22	9,49	9,35	19
		pH _{авт}		9,2-9,6	9,23	9,51	9,37	32
		Ж _О	мкг-экв/дм ³		0,50	1,00	0,59	19
		[SiO ₃ ²⁻]	мкг/дм ³	20,0	3,00	20,00	7,05	19
		[NH ₃]	мкг/дм ³	1000,0	318,00	997,00	661,58	19
		[Cu ²⁺]	мкг/дм ³	2,0	-	-	-	0
		[Na ⁺]	мкг/дм ³	5,0	0,60	2,30	1,36	19

№ п/п	Наименование потока	Показатель ка- чества	Единица измерения	Норма	Результаты анализов			Кол-во замеров
					Мин.	Макс.	Сред.	
		$[\text{Na}^+]_{\text{авт}}$	мкг/дм ³	5,0	0,10	1,80	0,40	32
		χ_{H}	мкСм/см	0,2	0,09	0,21	0,13	19
		$\chi_{\text{H}}^{\text{авт}}$	мкСм/см	0,2	0,10	1,90	0,18	32
		χ	мкСм/см	6,00	4,41	8,50	5,99	19
		$\chi^{\text{авт}}$	мкСм/см	6,00	4,41	8,47	5,86	32
		Гидразин	мкг/дм ³	20-60	19,00	47,00	29,50	16
		Нефтепродукты	мг/дм ³	0,1	-	-	-	0
		Соединения же- леза	мкг/дм ³	20,0	5,00	102,00	30,21	14
		ООУ	мкг/дм ³	100,0	-	-	-	0
		$[\text{Cl}^-]$	мкг/дм ³		-	-	-	0
Апрель	Питательная вода НД	$\text{pH}_{\text{лаб.}}$		9,2-9,6	9,21	9,39	9,29	46
		$\text{pH}_{\text{авт}}$		9,2-9,6	9,12	9,51	9,32	91
		Ж_O	мкг-экв/дм ³		0,50	1,50	0,60	46
		$[\text{SiO}_3^{2-}]$	мкг/дм ³		-	-	-	0
		$[\text{NH}_3]$	мкг/дм ³	1000	358,00	1200,00	655,50	46
		$[\text{Cu}^{2+}]$	мкг/дм ³		-	-	-	0
		$[\text{Na}^+]$	мкг/дм ³	5	0,50	1,70	1,00	47
		$[\text{Na}^+]_{\text{авт}}$	мкг/дм ³	10	0,20	2,80	0,62	90
		χ_{H}	мкСм/см	0,2	0,09	0,21	0,11	45
		$\chi_{\text{H}}^{\text{авт}}$	мкСм/см	0,2	0,08	0,26	0,10	89
		χ	мкСм/см	6	5,21	7,00	5,98	46
		$\chi^{\text{авт}}$	мкСм/см	6	5,01	7,50	6,06	90
		Гидразин	мкг/дм ³	20-60	25,00	62,00	31,29	46
		Нефтепродукты	мг/дм ³	0,1	0,16	0,20	0,18	2
		Соединения же- леза	мкг/дм ³	20	3,00	15,00	7,85	13
		ООУ	мкг/дм ³		-	-	-	0
		$[\text{Cl}^-]$	мкг/дм ³		-	-	-	0
	Питательная вода ВД	$\text{pH}_{\text{лаб.}}$		9,2-9,6	9,20	9,38	9,28	46
		$\text{pH}_{\text{авт}}$		9,2-9,6	9,18	9,45	9,36	91
		Ж_O	мкг-экв/дм ³		0,50	1,50	0,60	46
		$[\text{SiO}_3^{2-}]$	мкг/дм ³	20	3,00	9,00	5,19	47

№ п/п	Наименование потока	Показатель ка- чества	Единица измерения	Норма	Результаты анализов			Кол-во замеров
					Мин.	Макс.	Сред.	
		[NH ₃]	мкг/дм ³	1000	336,00	1300,00	660,11	46
		[Cu ²⁺]	мкг/дм ³	2	0,50	0,50	0,50	1
		[Na ⁺]	мкг/дм ³	5	0,50	1,60	0,99	47
		[Na ⁺] _{авт}	мкг/дм ³	5	0,00	0,40	0,13	90
		χ _н	мкСм/см	0,2	0,09	0,22	0,11	45
		χ _н ^{авт}	мкСм/см	0,2	0,07	0,19	0,09	89
		χ	мкСм/см	6	5,18	7,00	5,94	46
		χ ^{авт}	мкСм/см	6	4,90	7,40	5,94	90
		Гидразин	мкг/дм ³	20-60	23,00	61,00	31,70	46
		Нефтепродукты	мг/дм ³	0,1	0,10	0,25	0,18	2
		Соединения же- леза	мкг/дм ³	20	2,00	20,00	7,69	13
		ООУ	мкг/дм ³	100	104,03	104,03	104,03	1
		[Cl ⁻]	мкг/дм ³		-	-	-	0
Май	Питательная вода НД	pH _{лаб.}		9,2-9,6	9,20	9,44	9,32	62
		pH _{авт}		9,2-9,6	8,51	9,44	9,32	124
		Ж _о	мкг-экв/дм ³		0,50	1,50	0,72	63
		[SiO ₃ ²⁻]	мкг/дм ³		6,00	6,00	6,00	1
		[NH ₃]	мкг/дм ³	1000	379,00	884,00	650,97	62
		[Cu ²⁺]	мкг/дм ³		-	-	-	0
		[Na ⁺]	мкг/дм ³	5	0,50	2,00	0,76	62
		[Na ⁺] _{авт}	мкг/дм ³	10	0,01	2,73	0,58	122
		χ _н	мкСм/см	0,2	0,08	0,16	0,11	63
		χ _н ^{авт}	мкСм/см	0,2	0,08	0,15	0,10	122
		χ	мкСм/см	6	4,62	6,80	6,07	63
		χ ^{авт}	мкСм/см	6	1,00	6,93	6,13	122
		Гидразин	мкг/дм ³	20-60	25,00	41,00	31,89	61
		Нефтепродукты	мг/дм ³	0,1	0,00	0,30	0,15	2
		Соединения же- леза	мкг/дм ³	20	0,00	15,00	5,89	27
		ООУ	мкг/дм ³		-	-	-	0
		[Cl ⁻]	мкг/дм ³		-	-	-	0

№ п/п	Наименование потока	Показатель ка- чества	Единица измерения	Норма	Результаты анализов			Кол-во замеров
					Мин.	Макс.	Сред.	
	Питательная вода ВД	pH _{лаб.}		9,2-9,6	9,20	9,45	9,32	62
		pH _{авт}		9,2-9,6	8,58	93,38	10,08	124
		Ж _О	мкг-экв/дм ³		0,50	1,50	0,72	63
		[SiO ₃ ²⁻]	мкг/дм ³	20	3,00	16,00	5,21	61
		[NH ₃]	мкг/дм ³	1000	200,00	871,00	649,21	62
		[Cu ²⁺]	мкг/дм ³	2	0,25	0,25	0,25	1
		[Na ⁺]	мкг/дм ³	5	0,50	1,70	0,77	62
		[Na ⁺] _{авт}	мкг/дм ³	5	0,00	0,70	0,02	122
		χ _Н	мкСм/см	0,2	0,09	0,14	0,11	62
		χ _Н ^{авт}	мкСм/см	0,2	0,07	0,39	0,09	123
		χ	мкСм/см	6	4,67	6,80	6,07	63
		χ ^{авт}	мкСм/см	6	1,10	6,85	6,04	123
		Гидразин	мкг/дм ³	20-60	25,00	42,00	32,26	61
		Нефтепродукты	мг/дм ³	0,1	0,15	0,15	0,15	1
		Соединения же- леза	мкг/дм ³	20	2,00	16,00	6,32	27
		ООУ	мкг/дм ³	100	107,56	177,50	142,53	2
		[Cl ⁻]	мкг/дм ³		-	-	-	0
Июнь	Питательная вода НД	pH _{лаб.}		9,2-9,6	9,22	9,53	9,30	52
		pH _{авт}		9,2-9,6	8,82	9,43	9,22	99
		Ж _О	мкг-экв/дм ³		0,50	0,50	0,50	51
		[SiO ₃ ²⁻]	мкг/дм ³		5,00	6,00	5,50	2
		[NH ₃]	мкг/дм ³	1000	395,00	1254,00	587,08	51
		[Cu ²⁺]	мкг/дм ³		-	-	-	0
		[Na ⁺]	мкг/дм ³	5	0,50	1,30	0,75	51
		[Na ⁺] _{авт}	мкг/дм ³	10	0,10	70,00	2,13	99
		χ _Н	мкСм/см	0,2	0,08	0,28	0,10	51
		χ _Н ^{авт}	мкСм/см	0,2	0,08	0,43	0,10	99
		χ	мкСм/см	6	5,10	9,37	5,64	51
		χ ^{авт}	мкСм/см	6	5,17	9,75	5,70	99
		Гидразин	мкг/дм ³	20-60	21,00	63,00	30,82	51
		Нефтепродукты	мг/дм ³	0,1	0,04	0,05	0,05	2

№ п/п	Наименование потока	Показатель ка- чества	Единица измерения	Норма	Результаты анализов			Кол-во замеров
					Мин.	Макс.	Сред.	
		Соединения же- леза	мкг/дм ³	20	3,00	15,00	7,35	25
		ООУ	мкг/дм ³		-	-	-	0
		[Cl ⁻]	мкг/дм ³		-	-	-	0
	Питательная вода ВД	pH _{лаб.}		9,2-9,6	9,20	9,48	9,28	51
		pH _{авт}		9,2-9,6	9,08	9,46	9,29	98
		Ж _О	мкг-экв/дм ³		0,50	0,50	0,50	51
		[SiO ₃ ²⁻]	мкг/дм ³	20	3,00	12,00	5,36	47
		[NH ₃]	мкг/дм ³	1000	333,00	1433,00	595,29	51
		[Cu ²⁺]	мкг/дм ³	2	0,25	0,73	0,41	3
		[Na ⁺]	мкг/дм ³	5	0,01	1,50	0,74	52
		[Na ⁺] _{авт}	мкг/дм ³	5	0,01	0,60	0,03	99
		χ _Н	мкСм/см	0,2	0,09	0,29	0,11	50
		χ _Н ^{авт}	мкСм/см	0,2	0,07	0,42	0,09	98
		χ	мкСм/см	6	5,08	9,41	5,61	50
		χ ^{авт}	мкСм/см	6	5,07	9,64	5,60	99
		Гидразин	мкг/дм ³	20-60	21,00	60,00	31,10	51
		Нефтепродукты	мг/дм ³	0,1	0,00	0,10	0,05	2
		Соединения же- леза	мкг/дм ³	20	4,00	17,00	8,52	25
		ООУ	мкг/дм ³	100	64,34	66,90	65,62	2
		[Cl ⁻]	мкг/дм ³		-	-	-	0
Июль	Питательная вода НД	pH _{лаб.}		9,2-9,6	9,30	9,40	9,36	60
		pH _{авт}		9,2-9,6	9,10	9,70	9,28	116
		Ж _О	мкг-экв/дм ³	0	0,50	0,50	0,50	58
		[NH ₃]	мкг/дм ³	1000	346,00	794,00	604,55	58
		[Na ⁺]	мкг/дм ³	5,0	0,50	1,00	0,71	58
		[Na ⁺] _{авт}	мкг/дм ³	5,0	0,07	1,00	0,74	116
		χ _Н	мкСм/см	0,2	0,08	0,11	0,09	58
		χ _Н ^{авт}	мкСм/см	0,2	0,06	0,60	0,09	116
		χ	мкСм/см	6,00	4,98	5,81	5,37	58
		χ ^{авт}	мкСм/см	6,00	4,98	5,77	5,41	116
		Гидразин	мкг/дм ³	20-60	5,00	34,00	25,25	59

№ п/п	Наименование потока	Показатель ка- чества	Единица измерения	Норма	Результаты анализов			Кол-во замеров
					Мин.	Макс.	Сред.	
		Нефтепродукты	мг/дм ³	0,1	0,00	0,00	0,00	1
		Соединения же- леза	мкг/дм ³	20,0	5,00	19,00	8,11	27
	Питательная вода ВД	pH _{лаб.}		9,2-9,6	9,24	9,43	9,35	60
		pH _{авт}		9,2-9,6	9,11	9,78	9,27	116
		Ж _О	мкг-экв/дм ³		0,50	0,50	0,50	58
		[SiO ₃ ²⁻]	мкг/дм ³	20	3,00	10,00	5,25	57
		[NH ₃]	мкг/дм ³	1000	304,00	730,00	604,74	58
		[Cu ²⁺]	мкг/дм ³	2,0	-	-	-	0
		[Na ⁺]	мкг/дм ³	5,0	0,50	1,00	0,69	58
		[Na ⁺] _{авт}	мкг/дм ³	5,0	0,00	0,50	0,01	116
		χ _Н	мкСм/см	0,2	0,08	0,12	0,09	58
		χ _Н ^{авт}	мкСм/см	0,2	0,01	0,09	0,08	116
		χ	мкСм/см	6,00	2,14	5,83	5,29	58
		χ ^{авт}	мкСм/см	6,00	4,93	5,68	5,34	116
		Гидразин	мкг/дм ³	20-60	4,00	36,00	25,67	59
		Нефтепродукты	мг/дм ³	0,1	0,00	0,00	0,00	1
		Соединения же- леза	мкг/дм ³	20,0	4,00	20,00	8,89	27
		ООУ	мкг/дм ³	100,0	-	-	-	0
Август	Питательная вода НД	pH _{лаб.}		9,2-9,6	9,34	9,61	9,41	23
		pH _{авт}		9,2-9,6	9,17	9,44	9,28	43
		Ж _О	мкг-экв/дм ³		0,50	0,50	0,50	23
		[NH ₃]	мкг/дм ³	1000,0	539,00	1588,00	762,08	24
		[Na ⁺]	мкг/дм ³	5,0	0,57	0,94	0,78	22
		[Na ⁺] _{авт}	мкг/дм ³	5,0	0,20	11,10	1,88	43
		χ _Н	мкСм/см	0,2	0,09	0,33	0,12	22
		χ _Н ^{авт}	мкСм/см	0,2	0,08	0,36	0,11	43
		χ	мкСм/см	6,0	5,30	9,68	6,05	22
		χ ^{авт}	мкСм/см	6,0	5,36	9,68	6,07	43
		Гидразин	мкг/дм ³	20-60	18,00	36,00	27,09	23
		Нефтепродукты	мг/дм ³	0,1	0,00	0,00	0,00	1

№ п/п	Наименование потока	Показатель ка- чества	Единица измерения	Норма	Результаты анализов			Кол-во замеров
					Мин.	Макс.	Сред.	
		Соединения же- леза	мкг/дм ³	20,00	4,00	41,00	10,27	13
	Питательная вода ВД	pH _{лаб.}		9,2-9,6	9,32	9,61	9,40	23
		pH _{авт}		9,2-9,6	9,27	9,53	9,33	43
		Ж _О	мкг-экв/дм ³		0,50	0,50	0,50	23
		[SiO ₃ ²⁻]	мкг/дм ³	20,0	4,00	16,00	6,22	23
		[NH ₃]	мкг/дм ³	1000	521,00	1441,00	751,13	24
		[Cu ²⁺]	мкг/дм ³		0,24	0,24	0,24	1
		[Na ⁺]	мкг/дм ³	5,0	0,01	0,94	0,74	23
		[Na ⁺] _{авт}	мкг/дм ³	5,0	0,01	0,73	0,03	43
		χ _Н	мкСм/см	0,2	0,09	0,35	0,12	22
		χ _Н ^{авт}	мкСм/см	0,2	0,09	0,37	0,11	43
		χ	мкСм/см	6,0	5,24	9,63	6,02	22
		χ ^{авт}	мкСм/см	6,0	5,21	9,56	5,94	43
		Гидразин	мкг/дм ³	20-60	15,00	37,00	26,96	23
		Нефтепродукты	мг/дм ³	0,1	0,00	0,00	0,00	1
		Соединения же- леза	мкг/дм ³	20	4,00	93,00	15,77	13
		ООУ	мкг/дм ³	100	61,54	61,54	61,54	1
Сентябрь	Питательная вода НД	pH _{лаб.}		9,2-9,6	9,22	9,51	9,41	60
		pH _{авт}		9,2-9,6	9,17	9,56	9,38	120
		Ж _О	мкг-экв/дм ³		0,50	0,50	0,50	61
		[NH ₃]	мкг/дм ³	1000	423,00	790,00	606,56	61
		[Na ⁺]	мкг/дм ³	5	0,50	2,80	1,10	60
		[Na ⁺] _{авт}	мкг/дм ³	5	0,09	2,80	0,95	118
		χ _Н	мкСм/см	0,2	0,09	0,15	0,10	61
		χ _Н ^{авт}	мкСм/см	0,2	0,07	0,32	0,09	118
		χ	мкСм/см	6	3,74	6,42	5,58	60
		χ ^{авт}	мкСм/см	6	3,65	6,50	5,62	119
		Гидразин	мкг/дм ³	20-60	0,00	38,00	24,27	62
		Нефтепродукты	мг/дм ³	0,1	0,05	0,10	0,08	2
		Соединения же- леза	мкг/дм ³	20	4,00	47,00	10,75	31

№ п/п	Наименование потока	Показатель ка- чества	Единица измерения	Норма	Результаты анализов			Кол-во замеров
					Мин.	Макс.	Сред.	
	Питательная вода ВД	pH _{лаб.}		9,2-9,6	9,20	9,51	9,40	60
		pH _{авт}		9,2-9,6	9,05	9,65	9,37	120
		Ж _О	мкг-экв/дм ³		0,50	0,50	0,50	61
		[SiO ₃ ²⁻]	мкг/дм ³	20,0	3,00	14,00	5,53	58
		[NH ₃]	мкг/дм ³	1000,0	342,00	863,00	617,13	61
		[Cu ²⁺]	мкг/дм ³		0,00	1,90	0,95	2
		[Na ⁺]	мкг/дм ³	5,0	0,50	2,82	1,12	61
		[Na ⁺] _{авт}	мкг/дм ³	5,0	0,00	0,37	0,01	118
		χ _Н	мкСм/см	0,2	0,09	0,15	0,11	60
		χ _Н ^{авт}	мкСм/см	0,2	0,01	0,31	0,10	119
		χ	мкСм/см	6,0	3,69	6,41	5,52	60
		χ ^{авт}	мкСм/см	6,0	3,57	6,39	5,50	119
		Гидразин	мкг/дм ³	20-60	0,00	37,00	24,52	62
		Нефтепродукты	мг/дм ³	0,1	0,01	0,10	0,06	2
		Соединения же- леза	мкг/дм ³	20,0	3,00	38,00	10,14	31
		ООУ	мкг/дм ³	100,0	45,50	59,60	52,55	2
Октябрь	Питательная вода НД	pH _{лаб.}		9,2-9,6	8,32	9,53	9,37	40
		pH _{авт}		9,2-9,6	8,36	9,87	9,39	79
		Ж _О	мкг-экв/дм ³		0,50	0,50	0,50	42
		[NH ₃]	мкг/дм ³	1000	432,00	1117,00	609,91	43
		[Na ⁺]	мкг/дм ³	5	1,00	2,40	1,54	40
		[Na ⁺] _{авт}	мкг/дм ³	5	1,00	3,70	1,43	79
		χ _Н	мкСм/см	0,2	0,10	0,27	0,12	40
		χ _Н ^{авт}	мкСм/см	0,2	0,08	0,26	0,09	79
		χ	мкСм/см	6	5,18	9,58	5,82	40
		χ ^{авт}	мкСм/см	6	5,27	9,59	5,90	78
		Гидразин	мкг/дм ³	20-60	0,00	67,00	21,66	43
		Нефтепродукты	мг/дм ³	0,1	0,22	0,36	0,29	2
		Соединения же- леза	мкг/дм ³	20	5,00	25,00	11,88	24
	Питательная вода ВД	pH _{лаб.}		9,2-9,6	9,29	9,60	9,41	39
		pH _{авт}		9,2-9,6	9,22	9,62	9,30	78

№ п/п	Наименование потока	Показатель качества	Единица измерения	Норма	Результаты анализов			Кол-во замеров
					Мин.	Макс.	Сред.	
		Ж _О	мкг-экв/дм ³		0,50	0,50	0,50	42
		[SiO ₃ ²⁻]	мкг/дм ³	20	4,00	20,00	6,74	42
		[NH ₃]	мкг/дм ³	1000	383,00	1267,00	614,09	43
		[Cu ²⁺]	мкг/дм ³		0,55	0,55	0,55	1
		[Na ⁺]	мкг/дм ³	5	1,00	2,40	1,58	42
		[Na ⁺] _{авт}	мкг/дм ³	5	0,01	0,03	0,01	79
		χ _Н	мкСм/см	0,2	0,09	0,27	0,12	40
		χ _Н ^{авт}	мкСм/см	0,2	0,08	0,60	0,10	78
		χ	мкСм/см	6	5,11	9,60	5,78	40
		χ ^{авт}	мкСм/см	6	5,11	9,64	5,78	78
		Гидразин	мкг/дм ³	20-60	0,00	75,00	22,19	43
		Нефтепродукты	мг/дм ³	0,1	0,00	0,28	0,14	2
		Соединения железа	мкг/дм ³	20	6,00	97,00	15,52	23
		ООУ	мкг/дм ³	100	95,40	107,92	101,66	2
Ноябрь	Питательная вода НД	рН _{лаб.}		9,2-9,6	9,29	9,41	9,35	60
		рН _{авт}		9,2-9,6	9,24	9,49	9,40	120
		Ж _О	мкг-экв/дм ³		0,50	0,50	0,50	62
		[NH ₃]	мкг/дм ³	1000	275,00	727,00	538,68	62
		[Na ⁺]	мкг/дм ³	5	0,69	1,54	1,07	60
		[Na ⁺] _{авт}	мкг/дм ³	5	0,48	1,10	0,71	120
		χ _Н	мкСм/см	0,2	0,09	0,13	0,10	60
		χ _Н ^{авт}	мкСм/см	0,2	0,08	0,50	0,10	120
		χ	мкСм/см	6	4,97	5,88	5,42	60
		χ ^{авт}	мкСм/см	6	4,89	5,92	5,51	120
		Гидразин	мкг/дм ³	20-60	14,00	32,00	20,98	62
		Нефтепродукты	мг/дм ³	0,1	0,02	0,12	0,07	2
		Соединения железа	мкг/дм ³	20	3,00	12,00	6,16	31
	Питательная вода ВД	рН _{лаб.}		9,2-9,6	9,27	9,44	9,34	60
		рН _{авт}		9,2-9,6	9,20	9,43	9,28	120
		Ж _О	мкг-экв/дм ³		0,50	0,50	0,50	62
		[SiO ₃ ²⁻]	мкг/дм ³	20	4,00	8,00	5,62	60

№ п/п	Наименование потока	Показатель ка- чества	Единица измерения	Норма	Результаты анализов			Кол-во замеров
					Мин.	Макс.	Сред.	
		[NH ₃]	мкг/дм ³	1000	286,00	712,00	542,08	62
		[Cu ²⁺]	мкг/дм ³		0,24	0,50	0,37	2
		[Na ⁺]	мкг/дм ³	5	0,69	1,67	1,08	62
		[Na ⁺] _{авт}	мкг/дм ³	5	0,01	0,01	0,01	120
		χ _н	мкСм/см	0,2	0,08	0,13	0,10	60
		χ _н ^{авт}	мкСм/см	0,2	0,01	0,19	0,08	119
		χ	мкСм/см	6	4,97	5,81	5,38	60
		χ ^{авт}	мкСм/см	6	4,94	5,80	5,37	120
		Гидразин	мкг/дм ³	20-60	12,00	33,00	21,18	62
		Нефтепродукты	мг/дм ³	0,1	0,20	0,56	0,38	2
		Соединения же- леза	мкг/дм ³	20	3,00	12,00	7,26	31
		ООУ	мкг/дм ³	100	-	-	-	0
Декабрь	Питательная вода НД	pH _{лаб.}		9,2-9,6	9,24	9,48	9,37	62
		pH _{авт}		9,2-9,6	9,19	9,55	9,41	124
		Ж _О	мкг-экв/дм ³		0,50	0,70	0,52	65
		[NH ₃]	мкг/дм ³	1000	245,00	666,00	501,50	64
		[Na ⁺]	мкг/дм ³	5	0,60	1,81	1,02	62
		[Na ⁺] _{авт}	мкг/дм ³	5	0,46	2,80	0,76	122
		χ _н	мкСм/см	0,2	0,08	0,15	0,11	62
		χ _н ^{авт}	мкСм/см	0,2	0,08	0,19	0,11	123
		χ	мкСм/см	6	4,22	5,80	5,30	62
		χ ^{авт}	мкСм/см	6	3,66	5,91	5,36	123
		Гидразин	мкг/дм ³	20-60	15,00	36,00	22,38	64
		Нефтепродукты	мг/дм ³	0,1	0,00	0,42	0,28	3
		Соединения же- леза	мкг/дм ³	20	4,00	18,00	8,00	29
	Питательная вода ВД	pH _{лаб.}		9,2-9,6	9,24	9,48	9,37	62
		pH _{авт}		9,2-9,6	9,11	9,46	9,36	124
		Ж _О	мкг-экв/дм ³		0,50	0,70	0,51	65
		[SiO ₃ ²⁻]	мкг/дм ³	20	4,00	14,00	6,44	63
		[NH ₃]	мкг/дм ³	1000	275,00	650,00	502,47	64
		[Cu ²⁺]	мкг/дм ³		0,00	0,00	0,00	1

№ п/п	Наименование потока	Показатель ка- чества	Единица измерения	Норма	Результаты анализов			Кол-во замеров
					Мин.	Макс.	Сред.	
		[Na ⁺]	мкг/дм ³	5	0,08	1,81	1,00	64
		[Na ⁺] _{авт}	мкг/дм ³	5	0,01	0,88	0,02	122
		χ _H	мкСм/см	0,2	0,08	0,15	0,10	62
		χ _H ^{авт}	мкСм/см	0,2	0,07	0,26	0,09	123
		χ	мкСм/см	6	4,16	5,70	5,27	62
		χ ^{авт}	мкСм/см	6	3,50	5,85	5,27	124
		Гидразин	мкг/дм ³	20-60	15,00	37,00	22,50	64
		Нефтепродукты	мг/дм ³	0,1	0,00	0,11	0,06	2
		Соединения же- леза	мкг/дм ³	20	6,00	16,00	10,48	29
		ООУ	мкг/дм ³	100	-	-	-	0

Примечание: цветом выделены результаты анализов, выходящие на нормируемые границы измерений.

Краткая характеристика анализатора «Лидер-АПК»

Назначение и область применения

Анализатор «Лидер-АПК» предназначен для измерений водородного показателя, приведенного к 25 °С, (рН²⁵) и концентрации аммиака в питательной воде, паре и обессоленной воде (далее «пробе») в системах контроля технологических процессов на электростанциях и других производствах.

Таблица П.10.1. Условия эксплуатации анализатора «Лидер-АПК»

Температура окружающего воздуха, °С	от +5 до +50
Относительная влажность воздуха при температуре +35 °С, без конденсации влаги при более низких температурах, %, не более	80
Атмосферное давление, кПа	от 84 до 106,7
Амплитуда смещения при синусоидальных вибрациях с частотой от 5 до 100 Гц, мм, не более	0,35
Параметры пробы: - температура, °С - давление, МПа, не более - расход, дм ³ /ч - содержание взвешенных частиц, мг/кг, не более - удельная электропроводность при 25 °С, мкСм/см, не более	от +10 до +40 0,2 от 11 до 60 5 10

Таблица П.10.2. Технические характеристики анализатора «Лидер-АПК»

Наименование характеристики	Значение характеристики
Диапазон измерений: - водородного показателя, приведенного к 25 °С, рН в режиме без подщелачивания в режиме с подщелачиванием - концентрации аммиака, мкг/дм ³	от 5,5 до 8,5 от 7,0 до 11,0 от 0 до 2000
Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений показателя, приведенного к 25 °С, рН	± 0,05
Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений концентрации аммиака, мкг/дм ³ , в диапазоне от 0 до 200 мкг/дм ³ включ.	± 10

Наименование характеристики	Значение характеристики
Пределы допускаемой относительной погрешности измерений концентрации аммиака, %, в диапазоне св. 200 до 2000 мкг/дм ³	± 5
Потребляемая мощность, Вт, не более	17
Напряжение питания от сети переменного тока частотой (50 $\pm$ 1) Гц, В:	220 ⁺²² ₋₃₃ или 36 ⁺⁴ ₋₁₂ (по заказу)
Напряжение питания от сети постоянного тока, В	36 ⁺¹⁹ ₋₁₄ (по заказу)
Максимальная нагрузка контактов реле, А, при напряжении до 250 В	3
Максимальное сопротивление цепи выходного тока, Ом, в диапазоне: - от 0 до 5 мА - от 0 до 20 мА - от 4 до 20 мА	2600 650 650
Габаритные размеры (ШхГхВ), мм, не более: - трансмиттер - гидроблок АПК	300х200х300 450х150х970
Масса, кг, не более - трансмиттер - гидроблок АПК	5,0 16,0
Полный средний срок службы, лет, не менее	10

Состав и основные функции

Анализатор рис. П.10.1. состоит из трехканального трансмиттера (Т) серии ЛИДЕР-300 блока питания (БП) и трех измерительных каналов – двух каналов кондуктометра (первый и второй каналы) и одного канала анализатора примесей (третий канал).



Рис. П.10.1. Внешний вид автоматического анализатора «Лидер-АПК»

В состав первого канала входят интеллектуальный датчик (ИД) ЛИДЕР-К, гидроблок (ГБ) без Н-колонки и первичный преобразователь (ПП) - блок датчиков ДК-5.

В состав второго канала входят ИД ЛИДЕР-К, гидроблок с Н-колонкой и блок датчиков ДК-5.

Третий канал состоит из ИД «Лидер-АПК», который представляет собой программный модуль трансмиттера. Гидроблок «Лидер-АПК» условно обобщает все физические модули первого и второго каналов.

Принцип работы

Принцип работы анализатора «Лидер-АПК» основан на косвенном определении концентраций основных примесей, содержащихся в питательной воде, конденсате, паре и обессоленной воде (pH^{25} , NH_3 , Cl^- и Na^+), по данным удельной электропроводности прямой (χ^{25}) и Н-катионированной (χ_{H}^{25}) пробы.

Анализатор «Лидер-АПК» работает в двух режимах измерения, выбор между которыми производится оператором:

- режим без подщелачивания: такой средой является питательная вода и пар прямо-точного котла СКД в условиях НКВР, а также конденсат паровой турбины и обессоленная вода (БЗК), т.е. $\chi^{25} \leq 1$ мкСм/см; $\text{pH} \leq 8,5$ (в общем случае, $\chi^{25} \leq 10$ мкСм/см);

- режим с подщелачиванием: примером такой среды является питательная вода и пар барабанных котлов, в том числе котлов-утилизаторов ПГУ, с давлением ($P > 7,0$ МПа) и прямоточных котлов СКД в условиях глубокой деаэрации и подщелачивания питательной воды аммиаком (или гидразином, или органическим амином, $\text{pH} \geq 7,5$) и восполнении потерь теплоносителя обессоленной водой ($\chi^{25} \leq 1$ мкСм/см).

Расчет концентраций примесей производится по специальному алгоритму, основанному на решении системы уравнений электронно-ионного баланса для модели ионного состава, соответствующего вышеуказанным рабочим средам, при известном значении удельной электропроводности среды до и после ионного обмена в Н-фильтре. В алгоритме используется подстроечный коэффициент $K1$, определяющий глубину ионного обмена в Н-фильтре. Начальное значение коэффициента $K1$ для выбранного режима измерений задается путем калибровки анализатора по контрольным растворам, а также корректируется автоматически при дальнейшей выработке катионита.

Измерительные каналы кондуктометров производят непрерывное измерение электропроводности при помощи переменного тока. В измерительную схему входят управляемый ЦАП источник тока и вольтметр (АЦП), с помощью которых ИД циклически выполняет измерение сопротивлений цепей первичных преобразователей – датчиков УЭП и температуры.

Выписка из инструкции по эксплуатации СХТМ ВХР Петрозаводской ТЭЦ

Исходными данными для вычисляемых датчиков являются данные одного или нескольких автоматических или ручных датчиков. Вычисляемые датчики предназначены для повышения удобства работы обслуживающего персонала за счет выполнения системой ряда рутинных вычислений, выполняемых ранее вручную, и представления в стандартной форме результатов этих вычислений.

Вычисляемые датчики, работающие на основе данных автоматических датчиков, называются вычисляемыми автоматическими и отображаются в СХТМ как автоматические датчики.

Среди имеющихся в составе СХТМ вычисляемых автоматических датчиков необходимо выделить датчики концентрации аммиака (точнее концентрации щелочных примесей в пересчете на аммиак) и концентрации углекислоты (точнее концентрации кислотных примесей в пересчете на углекислоту). Эти датчики расположены в точках контроля «Питательная вода» и «Перегретый пар». Исходными датчиками для обоих этих вычисляемых датчиков являются автоматический датчик общей удельной электропроводности и автоматический датчик рН в соответствующих точках.

При работе с показаниями этих вычисляемых датчиков необходимо иметь в виду, что эти показания носят индикаторный характер. Погрешности этих датчиков не нормируются. При работе исходных датчиков в пределах их регламентных границ ориентировочные значения абсолютных погрешностей вычисляемых датчиков составляют:

- для вычисляемых датчиков концентрации аммиака ± 50 мкг/кг;
- для вычисляемых датчиков концентрации углекислоты ± 50 мкг/кг.

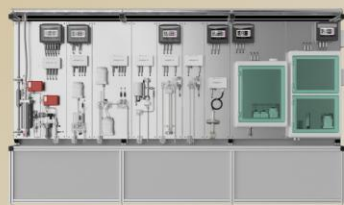
Участие в международной выставке в Женеве

Министерство образования и науки Российской Федерации

Способ и устройство для определения рН и концентраций примесей водных растворов типа конденсата

Назначение

Устройство относится к области химии тепловых и атомных электростанций и предназначено для контроля минеральных примесей (рН, концентрации аммиака, ионов натрия, хлоридов, щелочность) и потенциально-кислых органических примесей водного теплоносителя путем измерения электропроводности. Обнаруживает быстротекущие нарушения и обеспечивает эксплуатационную надежность и экологическую безопасность.



Промышленная сборка приборов АХК

Новизна

Отличается от известного прибора «AMI Deltocon Power» фирмы SWAN (Швейцария), предназначенного для расчетного определения водородного показателя рН и концентрации аммиака по измерению электропроводности охлажденной пробы и пробы, пропущенной через катионит в Н-форме, большим количеством определяемых показателей (рН, концентрации ионов натрия, аммиака, хлоридов и щелочность) и большим разнообразием анализируемой среды теплоносителя: восстановительный водно-химический режим с дозировкой аммиака, окислительный режим с дозировкой аммиака и без нее (рН = 6,0 – 10,5).

Преимущества

- обеспечивает автоматический химический контроль сверхчистого водного теплоносителя энергоблоков тепловых и атомных электростанций по рН и ряду минеральных примесей;
- обнаруживает быстротекущие нарушения водно-химического режима на ранней стадии их развития;
- заменяет несколько отдельных приборов: кондуктометр, рН-метр, рNa-мер, концентратомер;
- может работать как отдельным прибором, так и в составе АСУ ТП энергоблока.

Патенты

- 1.1. Патент РФ на изобретение № 2573453, Заявл. 14.08.2014 № 2014133634/28, опубликовано 20.01.2016 Бюл. №2, МПК G01N 21/27, G01N 33/18
2. Патент РФ на изобретение № 2578045, Заявл. 06.11.2014 № 2014145048/28, опубликовано 20.03.2016 Бюл. №8, МПК G05D 21/02.
3. Патент РФ на полезную модель № 153825, Заявл. 05.11.2014 №2014144781/07, опубликовано 10.08.2015. Бюл. №22, МПК H02K 9/19

Выполнена научно-исследовательская работа №2740 в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности по Заданию №2014/41 за 2016г. «Разработка теории и практическая реализация новых технологий обработки воды и химконтроля для энергоблоков ССКП и блоков ПГУ»

Auteurs: Larin Boris, Larin Andrey, Sorokina Anastasiya, Kiet Stanislav

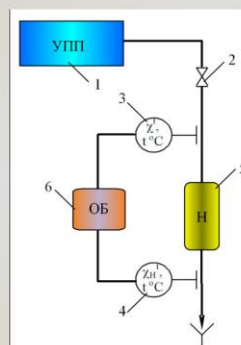
Université d'Etat Énergétique d'Ivanovo

Russie, Ivanovo, 153003, rue Rabfakovskaya, 34. Tel. (4932) 385757. E-mail: nis@ispu.ru

Конструкционные и технологические особенности

Поступающая в измерительный блок проба, предварительно охлажденная в устройстве подготовки пробы (1), проходит датчик измерения электропроводности (χ) – (3), Н-катионитную колонку (5) и датчик (χ_{H}) – (4).

Преобразование сигналов датчиков в удобную для цифровой обработки форму выполняет работающий под управлением микропроцессора электронный преобразователь (6), обеспечивающий пересчет измеренных показателей в значение рН и концентрации контролируемых примесей воды. Затем осуществляется циклическая передача подлежащих регистрации величин на показывающий (вторичный прибор или ЭВМ).



Принципиальная схема



Образец

Экономическая эффективность

Предложенное устройство позволяет в одном потоке пробы теплоносителя одновременно контролировать такие показатели, как χ и χ_{H} , рН, концентрации ионов натрия, хлоридов, аммиака и щелочность – нормируемые показатели качества водного теплоносителя энергоблоков ТЭС и АЭС и заменяет отдельные приборы по каждому параметру, что обеспечивает снижение стоимости одного измерения в 3 и более раза при высоком качестве химического контроля.

Внедрение

Опытно-промышленный образец, созданный по изложенному принципу совместно с НПП «Техноприбор» (г.Москва) опробован в условиях работы энергоблоков Костромской ГРЭС, Петрозаводской ТЭЦ. На основе разработанного способа предложен метод регулирования рН в системе охлаждения статора электрогенератора паровой турбины. Способ опробован на энергоблоке 300 МВт Конаковской ГРЭС.

DIPLOME

Ginventions
eneva

SALON INTERNATIONAL DES INVENTIONS GENÈVE

Après examen, le Jury International a décidé

de remettre à:

**Larin Boris, Larin Andrey, Sorokina Anastasiya,
Kiet Stanislav – Ivanovo State Power University**

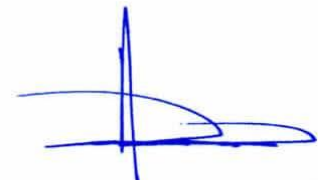
pour l'invention:

**Méthode et appareil pour la détermination rapide et
précise des concentrations d'impureté et le pH des
solutions aqueuses comme le condensat**



MÉDAILLE D'OR
GOLD MEDAL
GOLDMEDAILLE


Le Président du Jury: David Taji



Le Président du Salon: Jean-Luc Vincent

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL
PROPERTY



НАГРАЖДАЕТСЯ

За разработку «Способ и устройство для определения pH и концентраций примесей
водных растворов типа конденсата»
(патент Российской Федерации № 2573453),
представленную на 45-й Международной выставке изобретений
«INVENTIONS GENEVA»
(29 марта - 2 апреля 2017 г., г. Женева, Швейцария)

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

Авторы: Ларин Борис Михайлович, Ларин Андрей Борисович,
Сорокина Анастасия Ярославовна, Киет Станислав Викторович



Руководитель

 Г.П. Ивлиев

45^e Salon International des Inventions de Genève

Le plus important au monde

29 mars > 2 avril 2017



**inventions
Geneva**

www.inventions-geneva.ch

АЛГОРИТМ

расчета концентраций хлоридов и фосфатов в котловой воде по измерениям

$\chi_{Н,пв}$ – в питательной воде и $\chi_{Н}$ – в котловой воде

(Алгоритм расчета «солесодержания» и концентрации «фосфатов» в котловой воде по измерениям удельной электропроводности Н-катионированных проб питательной и котловой воды)

1. Предмет исследования (рабочая среда):

а) питательная вода барабанных энергетических котлов ($p_6 = 13,8$ МПа), включая котлы-утилизаторы блоков ПГУ;

б) котловая вода (солевой отсек) барабанных энергетических котлов ($p_6 = 13,8$ МПа), котловая вода барабанов низкого, среднего или высокого давления (БНД, БСД, БВД) котлов-утилизаторов ПГУ;

в) восполнение потерь производится обессоленной водой с удельной электропроводностью ($\chi_{ХОВ} < 1$ мкСм/см).

2. Условия измерений:

Измерения удельной электропроводности ($\chi_{Н}$) производятся в охлажденных проточных пробах водного теплоносителя при $t = 15 \div 35$ °С, атмосферном давлении и при отсутствии контакта с воздухом.

Диапазоны изменения удельной электропроводности ($\chi_{Н}$):

- питательная вода при $t = 25$ °С: 0,056 – 10,0 мкСм/см;
- котловая вода (солевой отсек) при $t = 25$ °С: 0,5 – 100 мкСм/см;
- котловая вода ПГУ (БНД, БСД, БВД) при $t = 25$ °С: 0,5 – 50 мкСм/см.

3. Установочные параметры (n и K_k):

- питательная вода – n :

$n = 0,5$ – для барабанных котлов ($p_6 = 13,8$ МПа);

$n = 0,5$ – для котлов-утилизаторов ПГУ ($p_6 < 7$ МПа);

$n = 1,0$ – для котлов-утилизаторов ПГУ ($p_6 > 7$ МПа);

(при калибровке на «нулевую точку» $n = 0$).

- котловая вода – K_k , диапазон ($1 \div 20$) при начальной установке:

$K_K = 10$ – для барабанных котлов ($p_6 = 13,8$ МПа);

$K_K = 3 \div 5$ – для котлов-утилизаторов блоков ПГУ.

4. Приведение результатов измерений к стандартной температуре 25 °С:

$$\chi_H = \frac{\chi_{H,t}}{1 + 0,015 \cdot (t - 25)}, \text{ мкСм/см.}$$

5. Расчет концентрации хлоридов в питательной воде (при принятом значении n):

$$[Cl^-]_{\text{пв}} = \frac{1000 \cdot \chi_{H,\text{пв}}}{426,2 \cdot (1 + n) - n \cdot 31,9}, \text{ мкмоль/дм}^3.$$

6. Расчет концентрации хлоридов в котловой воде (при принятом значении K_K):

$$[Cl^-] = K_K \cdot [Cl^-]_{\text{пв}}, \text{ мкмоль/дм}^3.$$

7. Расчет концентрации фосфатов в котловой воде:

$$[PO_4^{3-}] = 2,593 \cdot \chi_H - 1,105 \cdot [Cl^-], \text{ мкмоль/дм}^3$$

при χ_H , мкСм/см – удельная электропроводность котловой воды, $[Cl^-]$ – концентрация хлоридов, мкмоль/дм³, в котловой воде.

8. Вывод результатов расчета:

- концентрация $NaCl = 0,058 \cdot [Cl^-]$, мг/дм³;
- концентрация «фосфаты» $= 0,095 \cdot [PO_4^{3-}]$, мг/дм³.

(При выводе расчетных значений концентраций $NaCl$ и «фосфатов» достаточно двух значащих цифр после запятой).

9. Пример:

Измеренные и приведенные к 25 °С значения удельной электропроводности Н-катионированных проб составили:

а) питательная вода: $\chi_{H,\text{пв}} = 0,221$ мкСм/см;

б) котловая вода: $\chi_H = 8,41$ мкСм/см.

При принятых значениях расчетных параметров: $n = 0,55$ и $K_K = 4$, получаем:

$$[Cl^-]_{\text{пв}} = 1,55 \cdot \chi_{H,\text{пв}} = 1,55 \cdot 0,221 = 0,344 \text{ мкмоль/дм}^3;$$

$$[Cl^-] = K_K \cdot [Cl^-]_{\text{пв}} = 4 \cdot 0,344 = 1,375 \text{ мкмоль/дм}^3;$$

$$[PO_4^{3-}] = 2,593 \cdot 8,41 - 1,105 \cdot 1,375 = 20,28 \text{ мкмоль/дм}^3.$$

Вывод результатов для котловой воды:

Концентрация $NaCl$ равна $0,08 \text{ мг/дм}^3$;

Концентрация «фосфатов» равна $1,926 \text{ мг/дм}^3$.

10. Проверка (настройка) значения установочного параметра

Настроечным параметром является K_k . Настройка измерений производится по результатам химического анализа на «фосфаты» той же пробы воды (котловой), в которой измерялась удельная электропроводность. Если аналитическое значение концентрации «фосфатов» ($[PO_4^{3-}]^{\text{изм}}$) больше расчетного значения ($[PO_4^{3-}]^{\text{расч}}$), полученного по данному методу, то есть

$$[PO_4^{3-}]^{\text{изм}} > [PO_4^{3-}]^{\text{расч}}, \text{ то}$$

следует K_k уменьшить на единицу, но не более, чем до значения $K_k = 1$.

Если имеет место обратное соотношение, т.е.

$$[PO_4^{3-}]^{\text{изм}} < [PO_4^{3-}]^{\text{расч}}, \text{ то}$$

следует увеличить K_k на единицу, но не более чем до значения $K_k = 20$.

Если отмеченные действия (изменение K_k) не обеспечивают сходимость «расчетного» и «измеренного» значения в пределах $\pm 5\%$, то это означает неверные измерения удельной электропроводности, или концентрации фосфатов.

11. Калибровка измерений

Калибровка производится по концентрации «фосфатов» по двум точкам:

а) $[PO_4^{3-}] = 0$;

б) $[PO_4^{3-}] = 9,5 \text{ мг/дм}^3$.

«Нулевая точка» определяется путем пропуска глубокообессоленной воды с удельной электропроводностью менее $0,5 \text{ мкСм/см}$ по линиям подачи проб «питательной» и «котловой» воды. Значения $\chi_{\text{Н,пв}}$ (питательная вода) и $\chi_{\text{Н}}$ (котловая вода) не должны отличаться одно от другого более, чем на допустимую ошибку измерения электропроводности, т.е. 5% от измеренной $\chi_{\text{Н}}$.

Например, если $\chi_{\text{Н,пв}} = 0,5 \text{ мкСм/см}$, $\chi_{\text{Н}} = 0,52 \text{ мкСм/см}$, то разница значений составит:

$$\left| \frac{0,5 - 0,52}{0,5} \right| \cdot 100\% = 4\%.$$

Тогда, расчетное значение концентрации «фосфатов» при $n = 0$ и $K_k = 1$ будет равно $[PO_4^{3-}] = 0,00 \text{ мг/дм}^3$ (при 5%-ом расхождении измеренных значений $\chi_{H,пв}$ и χ_H при $\chi_{H,пв} = 0,50 \text{ мкСм/см}$ расчет концентраций «фосфатов» дает значения $\pm 0,005 \text{ мг/дм}^3$).

Раствор с концентрацией «фосфатов» $9,5 \text{ мг/дм}^3$ готовится на глубокообессоленной воде с $\chi < 0,5 \text{ мкСм/см}$ при минимальном времени контакта с воздухом, глубокообессоленная вода пропускается по линии «питательная вода», раствор тринатрий фосфата концентрацией $1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ по линии «котловая вода».

При установленных значениях $n = 1$ и $K_k = 1$ расчетное значение $[PO_4^{3-}] = 9,5 \text{ мг/дм}^3$ в пределах $1 \div 2$ %-ой ошибки.

Например, раствор Na_3PO_4 концентрацией $1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ приготовлен на глубокообессоленной воде. Измеренные значения $\chi_{H,пв} = 0,3 \text{ мкСм/см}$, $\chi_H = 38,6 \text{ мкСм/см}$. Тогда, расчетное значение концентрации фосфатов будет $9,48 \text{ мг/дм}^3$.