

АВТОМАТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ КОНЦЕНТРАЦИИ АММИАКА И ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ В ТЕПЛОНОСИТЕЛЕ ПРЯМОТОЧНЫХ КОТЛОВ

ЛАРИН Б.М., д-р техн. наук, БУШУЕВ Е.Н., канд. техн. наук, БАТТИ М.К.Л., асп.

Рассматривается проблема химического контроля продуктов деструкции органических веществ в пароводяном тракте энергоблока СКД, определен уровень концентраций уксусной и муравьиной кислот и приведены результаты измерений электропроводности и рН в питательной воде и паре. Дана методика расчета условной концентрации уксусной кислоты в паре по измерению электропроводности и рН в питательной воде и паре.

Ключевые слова: энергетический котел, удельная электропроводность, органические примеси.

AUTOMATED CONTROL OF AMMONIA CONCENTRATION AND ORGANIC IMPURITIES IN HEAT CARRIER OF ONCE-THROUGH BOILER

LARIN B.M., Ph.D., BUSHUEV E.N., Ph.D., BATTI M.K.L., postgraduate

The article concerns the problem of destruction products of organic substances in steam-water circuit of power-generating unit chemical control, the concentration level of acetic and formic acids is determined the results of electroconductivity and pH in feed water and steam are given. It contains the calculation methodology of conventional acetic acid concentration in steam according to measurements of electroconductivity and pH in feed water and steam.

Key words: power boiler, specific electroconductivity, organic impurities.

Органические вещества поступают в питательную воду энергетических котлов с основным конденсатом (нефтепродукты, продукты деструкции ионитов БОУ, присосы охлаждающей воды в конденсаторах турбин и сетевой воды в сетевых подогревателях) и с добавочной водой из бака запаса конденсата (БЗК). В энергетическом котле органические вещества подвергаются термолизу, часто с образованием веществ кислого характера. Установлено [1, 2, 3], что наиболее вероятным продуктом термолиза таких веществ является уксусная кислота. Появление уксусной кислоты и других веществ кислого характера в паре прямоточных котлов повышает коррозионную агрессивность этой среды и нередко является причиной коррозионных повреждений трубок подогревателей высокого давления (ПВД) и сетевых подогревателей, использующих пар из отборов прочной части турбины [4, 5].

Нормы качества питательной воды и пара энергетических котлов Российских ТЭС [6] в настоящее время не предусматривают контроль органических примесей – потенциально кислых веществ (ПКВ), ввиду отсутствия надежных измерителей.

На зарубежных электростанциях такой контроль часто ведется по показателям «Общий органический углерод» (ТОС) и «Общий неорганический углерод» (ТТС) в питательной воде и паре, где уста-

новлена норма ТОС в 100 мкгС/кг [3, 5, 7]. На отечественных электростанциях предпринимаются попытки оценки количества ПКВ по измерению удельной электропроводности и рН в питательной воде и паре прямоточных котлов [5, 8]. Такой способ легко осуществим, но малоинформативен ввиду многофакторности влияния на электропроводность и рН со стороны присутствующих в воде и паре примесей.

Нами проведен анализ изменений электропроводности χ и рН в питательной воде и паре прямоточных котлов ряда ТЭС. Некоторые данные приведены в табл. 1. Анализ данных показал, что с переходом от питательной воды к пару разность удельных электропроводностей их проб (или удельных электропроводностей Н-катионированных проб, если производится дозирование аммиака в питательную воду) увеличивается от 0,05 мкСм/см до 0,20 мкСм/см, а Δ рН проб уменьшается на 0,1–0,3 единицы. Такие изменения носят устойчивый характер и относятся на счет термолиза органических примесей питательной воды [9]. В табл. 2 приведены некоторые результаты анализов питательной воды и пара энергетических котлов на содержание продуктов термолиза органических примесей теплоносителя по данным [10–13].

Таблица 1. Значения удельной электропроводности χ и рН питательной воды, пара и их разности для энергоблоков ряда ТЭС с прямоточными котлами

ТЭС, энергоблок	Питательная вода		Пар		Разность пар-вода	
	χ , мкСм/см	рН	χ , мкСм/см	рН	$\Delta\chi$, мкСм/см	Δ рН
Рефтинская ГРЭС, блок 300 МВт ТЭЦ-26 ОАО «Мосэнерго», блок 250 МВт (до замены ионитов БОУ, 1997 г.)	0,15	7,9	0,25	7,6	+ 0,10	-0,3
ТЭЦ-26 ОАО «Мосэнерго», блок 250 МВт (после замены ионитов БОУ, 2005 г.)	–	–	–	–	+ 0,10	-0,40
Пермская ГРЭС, блок 800 МВт	0,10	7,0	0,15	6,8	+ 0,05	-0,20
	0,1	8,08	0,16	7,87	+0,06	-0,19

Таблица 2. Результаты анализов проб на содержание уксусной и муравьиной кислот по данным [10–13]

Характеристика пробы теплоносителя	Концентрация, мкг/кг	
	Уксусная кислота	Муравьиная кислота
Турбина блока 300 МВт (после БОУ) [10] конденсат	10–60	–
Энергоблок ТЭЦ с барабанным котлом (р = 14 МПа), с добавочной водой – дистиллятом МИУ [11]: питательная вода (разовая проба) перегретый пар (разовая проба)	18,7 28,1	2,5 4,8
Энергоблок ТЭЦ с барабанным котлом (р = 14 МПа), с химически обессоленной добавочной водой [11]: питательная вода перегретый пар	500–750 75–90	10–100 2–4
ТЭЦ МЭИ [12] перегретый пар	0–60	0–25
Энергоблок Саранской ТЭЦ-2 с барабанным котлом (р _б = 15 МПа) при нарушении режима работы МИУ [13]: питательная вода перегретый пар	60–90 40–100	3–4 2
Казанская ТЭЦ-3 (1997 г) [13]: химически обессоленная вода дистиллят МИУ перегретый пар (р = 14 МПа)	216 54 82	2 2 2

Исследования ВТИ [10] на блочных обессоливающих установках (БОУ) двух ГРЭС показали, что выход молочной и уксусной кислоты в конденсат после БОУ составил в среднем 20–40 мкг/кг каждой. Однако в том случае, когда на БОУ были установлены фильтры смешанного действия (ФСД), основная часть сорбированных органических веществ выходила во 2-й половине фильтроцикла. Когда же на БОУ использовалось раздельное Н-ОН-ионирование, выход органических веществ наблюдался практически в течение всего фильтроцикла ионитных фильтров. Результаты анализов питательной воды и пара барабанных котлов СВД [11–13], по сравнению с прямоточными котлами, показывают существенно большие концентрации уксусной кислоты в питательной воде и паре, находящиеся на уровне в среднем 50–100 мкг/кг. Обобщенные результаты зарубежных исследований [9] согласуются с отечественными данными и показывают концентрацию уксусной кислоты в паре от 1 до 7 мкг/кг при наличии БОУ и от 9 до 120 мкг/кг при ее отсутствии.

Нами предложен способ расчетного определения концентрации продуктов деструкции органических веществ в прямоточном котле в пересчете на уксусную кислоту (наиболее вероятный продукт термолитического разложения). При этом предполагается отсутствие других источников поступления веществ кислотного характера в пар котла.

Суть способа состоит в использовании штатных измерений χ , χ_H и pH в питательной воде и паре и в применении разработанного нами метода расчета. Метод расчета базируется на расчетном (косвенном) определении показателя качества питательной воды энергетических котлов по измерению χ , χ_H и pH [14, 15]. Таким методом определяются концентрации ионогенных примесей питательной воды.

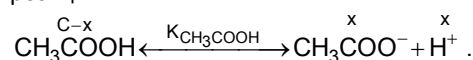
Предлагаемый расчетный способ состоит в следующем.

По измеренным значениям χ , χ_H и pH и t° С рассчитываются концентрации в питательной воде контролируемых примесей: NaCl, Що, CO₂, а также ионов воды [H⁺] и [OH⁻].

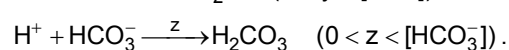
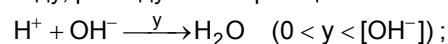
Далее возможно несколько вариантов расчета в зависимости от измеряемых параметров в про-

бе конденсата острого пара, отобранных на выходе из прямоточного котла.

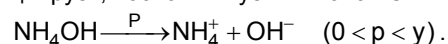
Вариант 1. Измеряется $\chi_{оп}$ – удельная электропроводность охлажденной пробы острого пара. Для конденсата острого пара на выходе прямоточного котла составляем систему уравнений в предположении добавления в питательную воду продукта термолитического разложения органических примесей – уксусной кислоты концентрацией (С), которая диссоциирует по реакции



При этом часть ионов H⁺, поступающих в воду, расходуется по реакциям:



Часть молекул гидроксида аммония диссоциирует, восполняя убыль ионов OH⁻:



В результате химического равновесия, установившегося в охлажденном конденсате острого пара, получим следующие концентрации ионов:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = x;$$

$$[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_{\text{пв}} + x - y - z;$$

$$[\text{OH}^-] = [\text{OH}^-]_{\text{пв}} - y + p;$$

$$[\text{HCO}_3^-] = [\text{HCO}_3^-]_{\text{пв}} - z;$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{пв}} + z;$$

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_4^+]_{\text{пв}} + p;$$

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = [\text{NH}_4\text{OH}]_{\text{пв}} - p.$$

Проверка правильности записи равновесных концентраций может быть выполнена по уравнению электронеутральности, экв/л,

$$([\text{H}^+]_{\text{пв}} + x - y - z) + ([\text{NH}_4^+]_{\text{пв}} + p) + [\text{Na}^+]_{\text{пв}} =$$

$$= x + ([\text{OH}^-]_{\text{пв}} - y + p) + ([\text{HCO}_3^-]_{\text{пв}} - z) + [\text{Cl}^-]_{\text{пв}}.$$

После приведения подобных членов получим

$$[\text{Na}^+]_{\text{пв}} + [\text{H}^+]_{\text{пв}} + [\text{NH}_4^+]_{\text{пв}} = [\text{Cl}^-]_{\text{пв}} + [\text{OH}^-]_{\text{пв}} + [\text{HCO}_3^-]_{\text{пв}},$$

что принято изначально и показывает правильность выражения равновесных концентраций.

Согласно закону действующих масс равновесные концентрации связаны между собой выражениями

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{([\text{H}^+]_{\text{пв}} + x - y - z) \cdot x}{C - x}; \quad (1)$$

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = ([\text{H}^+]_{\text{пв}} + x - y - z) \cdot ([\text{OH}^-]_{\text{пв}} - y + p) \quad (2)$$

$$K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{([\text{H}^+]_{\text{пв}} + x - y - z) \cdot ([\text{HCO}_3^-]_{\text{пв}} - z)}{[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{пв}} + z} \quad (3)$$

$$K_{\text{NH}_3\text{OH}} = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = \frac{([\text{NH}_4^+]_{\text{пв}} + p) \cdot ([\text{OH}^-]_{\text{пв}} - y + p)}{[\text{NH}_4\text{OH}]_{\text{пв}} - p} \quad (4)$$

В уравнениях (1)–(4) содержится пять переменных: x , y , z , p и C (основная искомая величина).

Для доведения системы уравнений до законченного (решаемого) вида дополним систему уравнением электропроводности

$$1000\chi_{\text{OH}} = \lambda_{\text{Na}^+} \cdot [\text{Na}^+]_{\text{пв}} + \lambda_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-]_{\text{пв}} + \lambda_{\text{H}^+} ([\text{H}^+]_{\text{пв}} + x - y - z) + \lambda_{\text{NH}_4^+} ([\text{NH}_4^+]_{\text{пв}} + p) + \lambda_{\text{OH}^-} ([\text{OH}^-]_{\text{пв}} - y + p) + \lambda_{\text{HCO}_3^-} ([\text{HCO}_3^-]_{\text{пв}} - z) + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot x \quad (5)$$

Тогда, измеряя только удельную электропроводность охлажденной пробы конденсата острого пара $\chi_{\text{оп}}$, можно решить систему уравнений (1)–(5) и найти концентрацию уксусной кислоты (C).

Вариант 2. Если измеряется $\chi_{\text{оп}}$ и $\text{pH}_{\text{оп}}$ (величина pH охлажденной пробы острого пара), тогда система уравнений значительно упрощается заменой

$$[\text{H}^+]_{\text{пв}} + x - y - z = 10^{-\text{pH}_{\text{оп}}} = [\text{H}^+].$$

Выражая x и $[\text{OH}^-]$ в виде

$$x = 10^{-\text{pH}_{\text{оп}}} + y + z - [\text{H}^+]_{\text{пв}};$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{K_w}{10^{-\text{pH}_{\text{оп}}}},$$

подстановкой в (1)–(5) получим:

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{10^{-\text{pH}_{\text{оп}}} \cdot (10^{-\text{pH}_{\text{оп}}} + y + z - [\text{H}^+]_{\text{пв}})}{C - 10^{-\text{pH}_{\text{оп}}} - y - z + [\text{H}^+]_{\text{пв}}}; \quad (6)$$

$$K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{10^{-\text{pH}_{\text{оп}}} \cdot ([\text{HCO}_3^-]_{\text{пв}} - z)}{[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{пв}} + z}; \quad (7)$$

$$K_{\text{NH}_4\text{OH}} = \frac{([\text{NH}_4^+]_{\text{пв}} + p) \cdot K_w}{([\text{NH}_4\text{OH}]_{\text{пв}} - p) \cdot 10^{-\text{pH}_{\text{оп}}}}; \quad (8)$$

$$1000\chi_{\text{OH}} = \lambda_{\text{Na}^+} \cdot [\text{Na}^+]_{\text{пв}} + \lambda_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-]_{\text{пв}} + \lambda_{\text{H}^+} \cdot 10^{-\text{pH}_{\text{оп}}} + \lambda_{\text{NH}_4^+} \cdot ([\text{NH}_4^+]_{\text{пв}} + p) + \lambda_{\text{OH}^-} \cdot \frac{K_w}{10^{-\text{pH}_{\text{оп}}}} + \lambda_{\text{HCO}_3^-} \cdot ([\text{HCO}_3^-]_{\text{пв}} - z) + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} (10^{-\text{pH}_{\text{оп}}} + y - z - [\text{H}^+]_{\text{пв}}). \quad (9)$$

В этом случае возможен линейный (последовательный) способ решения:

- находим z из уравнения (7);
- находим p из уравнения (8);
- находим y из уравнения (9);
- находим C из уравнения (6).

Решением задачи является нахождение C и выражение концентрации CH_3COOH в мг/л и в мтС/л пробы.

Вариант 3. Измеряются $\text{pH}_{\text{оп}}$ и удельная электропроводность Н-катионированной пробы охлажденного острого пара $\chi_{\text{H,оп}}$.

Если в питательную воду при нейтрально-кислородном водном режиме (НКВР) добавляется аммиак, то в паре, как правило, контролируется pH и удельная электропроводность Н-катионированной пробы конденсата острого пара (например, на Костромской ГРЭС).

В этом случае задача определения концентрации условной уксусной кислоты, образовавшейся в паре, может быть решена следующим образом:

а) по известной величине удельной электропроводности Н-катионированной пробы питательной воды $\chi_{\text{H,пв}}$, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, рассчитывается ионный состав: $[\text{H}^+]_{\text{H,пв}}$, $[\text{Na}^+]_{\text{H,пв}}$ и $[\text{Cl}^-]_{\text{H,пв}}$.

Далее по измеренной величине $\chi_{\text{H,оп}}$ находим диссоциированную часть уксусной кислоты:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{H}} = \frac{1}{\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + \lambda_{\text{H}^+}} \cdot (1000\chi_{\text{H,оп}} - \lambda_{\text{H}^+} \cdot [\text{H}^+]_{\text{пв}} - \lambda_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+]_{\text{пв}} - \lambda_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-]_{\text{пв}}), \quad (10)$$

где λ_{H^+} , λ_{Na^+} и др. – предельные подвижности ионов при фактической температуре пробы, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{экв}^{-1}$.

Из выражения для константы диссоциации уксусной кислоты получим ее концентрацию, моль/л,

$$C = \left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}} + \frac{[\text{H}^+]_{\text{H,пв}}}{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}} + 1 \right) \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{H}}; \quad (11)$$

б) по измеренной величине pH пробы конденсата острого пара ($\text{pH}_{\text{оп}}$) можно уточнить концентрацию уксусной кислоты.

Для этого следует использовать рассчитанную по уравнению (11) величину $C_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ и уравнения химического равновесия (6)–(8). В результате расчета находится уточненное значение концентрации уксусной кислоты (C), возможно в 2–3 приближения.

В табл. 3 представлены результаты расчета по последнему варианту, т.е. по измерениям в паре χ_{H} и pH .

Таким образом, предложенный подход позволяет расчетным путем оценить содержание органических примесей в теплоносителе. Полученные концентрации уксусной кислоты находятся в пределах аналитических измерений (табл. 2).

Таблица 3. Результаты расчета по измерениям pH и удельной электропроводности питательной воды и острого пара $\chi_{н.оп}$

Измеряемые показатели					Расчетные значения			
$pH_{лв}$	$\chi_{н.лв}$, мкСм/см	$\chi_{лв}$, мкСм/см	$pH_{оп}$	$\chi_{н.оп}$, мкСм/см	$[NH_3]$, мкг/л	$[CO_2]$, мкг/л	$\Sigma_{о}$, мкг-экв/л	$[CH_3COO^-]$, мкг/л
8,179	0,09	0,40	7,97	0,13	21,1	0,62	2,5	67,7
8,083	0,083	0,28	7,74	0,14	10,3	0,30	1,6	34,4
8,08	0,10	0,31	7,87	0,16	13,8	0,48	1,8	45,2
8,30	0,103	0,593	8,01	0,125	38,0	0,92	3,9	124,3
7,99	0,08	0,28	7,9	0,11	14,9	0,72	1,7	48,6

Список литературы

- 1. Мартынова О.И., Петрова Т.И.** Поведение продуктов термолитиза органических веществ в двухфазной области: кипящая вода – равновесный насыщенный пар // Теплоэнергетика. – 1997. – № 6. – С. 8–11.
- 2. Голово Н.В., Тулюпа Ф.М.** Определение жирных кислот в водах пароводяного цикла ТЭС // Энергетик. – 1995. – № 9. – С. 24–25.
- 3. Воронов В.Н., Петрова Т.И.** Проблемы организации водно-химических режимов на тепловых электростанциях // Теплоэнергетика. – 2002. – № 7. – С. 2–6.
- 4. Повреждения** труб горизонтальных сетевых подогревателей турбин Т-250/300-240 / А.Б. Вайнман, О.И. Мартынова, И.А. Малахов и др. // Теплоэнергетика. – 1997. – № 6. – С. 17–22.
- 5. Федосеев Б.С.** Современное состояние водоподготовительных установок и водно-химических режимов ТЭС // Теплоэнергетика. – 2005. – № 7. – С. 2–9.
- 6. Правила** технической эксплуатации электрических станций и тепловых сетей. РД 34.20.501-45. 15-е изд. – М.: СПО РГРЭС, 1995.
- 7. Мартынова О.И.** Поведение органики и растворенной углекислоты в пароводяном тракте электростанций // Теплоэнергетика. – 2002. – № 7. – С. 67–70.
- 8. Пути** совершенствования водно-химического режима энергоблоков СКД в системе ОА «Свердловэнерго» / Л.В. Корюкова, А.Ф. Белоконова, Н.А. Белоконова и др. // Теплоэнергетика. – 1999. – № 7. – С. 30–34.
- 9. Michal A.S., Kevin J.S.** Minimizing levels of Volatile Organic Acids and Carbon Dioxide in Steam / Water circuits. – Proc. Int. Con. Interaction of Organics and Organic Cycle Treatment Chemicals with Water, Steam. – Germany, Stuttgart, 4–6 Oct. 2005.
- 10. Механизм** «проскока» органических кислот через ионитные фильтры ХВО и БОУ / Б.Н. Ходырев, Б.С. Федосеев, В.А. Коровин и др. // Теплоэнергетика. – 1999. – № 7. – С. 2–6.
- 11. Воронов В.Н., Петрова Т.И.** Проблемы организации водно-химических режимов на тепловых электростанциях // Теплоэнергетика. – 2002. – № 7. – С. 2–6.
- 12. О применении** хроматографии для контроля качества воды и пара на ТЭС / О.И. Мартынова, В.И. Кашинский, А.Ю. Петрова и др. // Теплоэнергетика. – 1996. – № 8. – С. 39–42.
- 13. Седлов А.С., Ларин Б.М., Ильина И.П.** Исследование выноса органических веществ в дистиллят испарительной установки // Теплоэнергетика. – 1999. – № 7. – С. 16–19.
- 14. Ларин Б.М., Еремина Н.А.** Расчет минерализации и концентрации аммиака и углекислоты в водах типа конденсатов // Теплоэнергетика. – 2000. – № 7. – С. 10–14.
- 15. Ларин Б.М., Бушуев Е.Н., Козюлина Е.В.** Повышение информативности мониторинга водного режима конденсатно-питательного тракта энергоблоков // Теплоэнергетика. – 2003. – № 7. – С. 2–8.