

Расчетный метод определения концентрации потенциально кислых веществ в питательной воде прямоточных котлов

Ларин Б.М., доктор техн. наук, Бушуев Е.Н., Ларин А.Б., Батти М.К.Л., Виноградов В.Н., кандидаты техн. наук, Киет С.В., инж.

Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина¹

Рассматривается проблема химического контроля продуктов деструкции органических веществ в питающем тракте энергоблока сверхкритического давления. Определен уровень требующих измерения концентраций уксусной и муравьиной кислот и приведены результаты измерений электропроводности и pH в питательной воде и паре. Дано методика расчета условной концентрации уксусной кислоты в паре по измерению электропроводности в питательной воде и паре.

Питательная вода прямоточных котлов сверхкритических параметров характеризуется почти полным отсутствием минеральных примесей (удельная электропроводность $\chi_H < 0,3 \text{ мкСм/см}$) и присутствием небольшого количества органических веществ. В условиях окислительного водоно-химического режима при концентрации кислорода 100...400 мкг/кг и возрастаании температуры теплоносителя от 300 на входе до 550 °C на выходе из котла органические вещества подвергаются глубокой термической деструкции (термолизу), часто с образованием кислотных веществ.

Органические вещества поступают в питательную воду энергетических котлов с основным конденсатом [нефтепродукты, продукты деструкции ионитов блочной обессоливающей установки (БОУ), присосы охлаждающей воды в конденсаторах турбин и сетевой воды в сетевых подогревателях] и с добавочной водой из бака запаса конденсата. Установлено, что наиболее вероятным продуктом термолиза таких веществ является уксусная кислота [1—3]. Появление уксусной кислоты и других кислотных веществ в паре прямоточных котлов повышает коррозионную агрессивность среды и нередко является причиной коррозионных повреждений трубок подогревателей высокого давления (ПВД) и сетевых подогревателей, использующих пар из отборов проточной части турбины [4, 5].

В настоящее время Правилами технической эксплуатации энергетических котлов российских ТЭС не предусматривается контроль органических примесей — потенциально кислых веществ в питательной воде и паре из-за отсутствия надежных средств измерения [6]. На зарубежных электростанциях такой контроль часто проводится по показателям «Общий органический углерод» и «Общий неорганический углерод». Норма по первому из них установлена равной 100 мкг/кг [3, 5, 7]. На отечественных электростанциях предпринимаются попытки оценить количество потенциально кислых веществ по результатам измерения χ и pH питательной воды и пара прямоточных котлов [5, 8]. Такой способ легко осуществим, но малоинформативен из-за

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

Энергоблок	Питательная вода		Пар		Разность пар — вода	
	χ , мкСм см	pH	χ , мкСм см	pH	$\Delta\chi$, мкСм см	ΔpH
Рефтинская ГРЭС	0,15	7,9	0,25	7,6	+ 0,10	- 0,3
ТЭЦ-26 Мосэнерго энергоблок 250 МВт:						
до замены ионитов БОУ(1997 г.)	—	—	—	—	+ 0,10	- 0,40
после замены ионитов БОУ (2005 г.)	0,10	7,0	0,15	6,8	+ 0,05	- 0,20
Пермская ГРЭС	0,1	8,08	0,16	7,87	+ 0,06	- 0,19

многофакторности влияния присутствующих в воде и паре примесей на эти показатели.

Авторами настоящей статьи проведены измерения χ и pH питательной воды и пара прямоточных котлов нескольких ТЭС. Анализ полученных и литературных данных (табл. 1) показывает, что с переходом от питательной воды к пару удельная электропроводность проб (или удельная электропроводность Н-катионированных проб, если в питательную воду дозируется аммиак) увеличивается от 0,05 до 0,20 мкСм/см, а pH проб уменьшается на 0,1...0,3 единицы. Такие изменения носят устойчивый характер и объясняются, по-видимому, термолизом 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—12].

Исследования ВТИ [10] на БОУ двух ГРЭС показали, что выход молочной и уксусной кислот в конденсат

¹153003, г. Иваново, Рабфаковская ул., д. 34. ИГЭУ.

Таблица 2. Результаты анализов проб на содержание уксусной и муравьиной кислот

Характеристика пробы	Концентрация, мкг/дм ³	
	уксусной кислоты	муравьиной кислоты
Конденсат турбины энергоблока 300 МВт (после БОУ) [10]	10...60	—
Энергоблок ТЭЦ с барабанным котлом ($p = 14$ МПа), с добавочной водой — дистиллятом МИУ* [3]:		
питательная вода	18,7	2,5
перегретый пар	28,1	4,8
Энергоблок ТЭЦ с барабанным котлом ($p = 14$ МПа), с химическим обессоливанием добавочной воды [3]:		
питательная вода	500...750	10...100
перегретый пар	75...90	2...4
Перегретый пар ТЭЦ МЭИ [11]	0...60	0...25
Энергоблок Саранской ТЭЦ-2 с барабанным котлом ($p = 15$ МПа) при нарушении режима работы МИУ[12]:		
питательная вода	60...90	3...4
перегретый пар	40...100	2
Казанская ТЭЦ-3 (1997 г.) [12]:		
химически обессоленная вода	215	2
дистиллят МИУ	54	2
перегретый пар ($p = 14$ МПа)	82	2

* МИУ — многоступенчатая испарительная установка.

после этих установок составляет в среднем 20...40 мкг/дм³ каждой из них. Однако в том случае, если на БОУ устанавливали фильтры смешанного действия, основная часть сорбированных органических веществ выходила во второй половине фильтроцикла. Если же на БОУ использовалось раздельное Н — ОН-ионирование, выход этих веществ наблюдался практически в течение всего фильтроцикла. Проведенные анализы питательной воды и пара барабанных котлов сверхкритического давления [11, 12] выявили существенно большие, по сравнению с прямоточными котлами, концентрации уксусной кислоты в питательной воде и паре (в среднем 50...100 мкг/дм³). Обобщенные результаты зарубежных исследований [9] согласуются с отечественными данными: концентрация уксусной кислоты в паре составляет 1...7 мкг/дм³ при наличии БОУ и 9...120 мкг/дм³ при ее отсутствии.

Авторами предложен метод расчетного определения концентрации продуктов деструкции органических соединений в прямоточном кotle в пересчете на уксусную кислоту — наиболее вероятный кислотный продукт термолиза. При этом предполагается, что другие источники поступления кислотных веществ в пар котла отсутствуют. Для расчетов используются результаты штатных измерений χ , χ_H и pH питательной воды

и пара [13, 14]. Таким образом определяются концентрации минеральных примесей в питательной воде.

Уравнения электронейтральности можно записать в следующем виде:

для Н-катионированной пробы острого пара

$$[\text{H}^+]_{\text{H}}^{\text{o.p.}} + [\text{Na}^+]_{\text{H}}^{\text{o.p.}} = [\text{Cl}^-]_{\text{H}}^{\text{o.p.}} + [\text{HCO}_3^-]_{\text{H}}^{\text{o.p.}} + [\text{CH}_3\text{COO}^+]; \quad (1)$$

для Н-катионированной пробы питательной воды

$$[\text{H}^+]_{\text{H}}^{\text{p.v.}} + [\text{Na}^+]_{\text{H}}^{\text{p.v.}} = [\text{Cl}^-]_{\text{H}} + [\text{HCO}_3^-]_{\text{H}}^{\text{p.v.}}. \quad (2)$$

В этих уравнениях концентрации ионов натрия и хлоридов в питательной воде и паре равны, т.е. $[\text{Na}^+]_{\text{H}}^{\text{o.p.}} = [\text{Na}^+]_{\text{H}}^{\text{p.v.}}$ и $[\text{Cl}^-]_{\text{H}}^{\text{o.p.}} = [\text{Cl}^-]_{\text{H}}^{\text{p.v.}}$, из условия полного перехода этих примесей из воды в пар. Тогда разность уравнений (1) и (2) дает выражение

$$[\text{H}^+]_{\text{H}}^{\text{o.p.}} + [\text{H}^+]_{\text{H}}^{\text{p.v.}} = [\text{CH}_3\text{COO}^-] - ([\text{HCO}_3^-]_{\text{H}}^{\text{p.v.}} - [\text{HCO}_3^-]). \quad (3)$$

Концентрация ацетат-иона в уравнении (3) может быть принята приближенно равной полной концентрации уксусной кислоты, т.е. $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_{\text{ук}}$. Для Н-катионированной охлажденной пробы пара при обычных значениях pH около 6,0 и выше соотношение форм $[\text{CH}_3\text{COO}^-]/C_{\text{ук}}$ составляет 20:1 и более, а значит, принятые допущение справедливо в пределах 5 %-ной погрешности.

Уравнения электропроводности в Н-катионированной пробе можно записать в следующем виде:

для острого пара

$$1000\chi_{\text{H}}^{\text{o.p.}} = \lambda_{\text{H}^+}^{\text{o.p.}}[\text{H}^+]_{\text{H}}^{\text{o.p.}} + \lambda_{\text{Na}^+}^{\text{o.p.}}[\text{Na}^+]_{\text{H}}^{\text{o.p.}} + \lambda_{\text{Cl}^-}^{\text{o.p.}}[\text{Cl}^-]_{\text{H}}^{\text{o.p.}} + \lambda_{\text{HCO}_3^-}^{\text{o.p.}}[\text{HCO}_3^-]_{\text{H}}^{\text{o.p.}} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^{\text{o.p.}}[\text{CH}_3\text{COO}^-]; \quad (4)$$

для питательной воды

$$1000\chi_{\text{H}}^{\text{p.v.}} = \lambda_{\text{H}^+}^{\text{p.v.}}[\text{H}^+]_{\text{H}}^{\text{p.v.}} + \lambda_{\text{Na}^+}^{\text{p.v.}}[\text{Na}^+]_{\text{H}}^{\text{p.v.}} + \lambda_{\text{Cl}^-}^{\text{p.v.}}[\text{Cl}^-]_{\text{H}}^{\text{p.v.}} + \lambda_{\text{HCO}_3^-}^{\text{p.v.}}[\text{HCO}_3^-]_{\text{H}}^{\text{p.v.}}. \quad (5)$$

С учетом принятых допущений при вычитании из уравнения (4) выражения (5) и подстановки (3) получается:

$$1000(\chi_{\text{H}}^{\text{o.p.}} - \chi_{\text{H}}^{\text{p.v.}}) = (\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-})C_{\text{ук}} - (\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{HCO}_3^-})([\text{HCO}_3^-]_{\text{H}}^{\text{p.v.}} - [\text{HCO}_3^-]_{\text{H}}^{\text{o.p.}}). \quad (6)$$

где $\chi_{\text{H}}^{\text{o.p.}}$ и $\chi_{\text{H}}^{\text{p.v.}}$ — измеренные значения удельной электропроводности Н-катионированной пробы острого пара и питательной воды, мкСм/см; λ_{H^+} , $\lambda_{\text{HCO}_3^-}$, $\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$ — табличные значения пре-

дельных электрических подвижностей ионов H^+ , HSO_3^- и CH_3COO^- .

Если концентрация уксусной кислоты в охлажденной Н-катионированной пробе пара существенно больше изменения концентрации гидрокарбонатов с переходом от питательной воды к пару, т.е.

$$C_{yk} \gg [HCO_3]_H^{p.v} - [HCO_3]_H^{o.v}, \quad (7)$$

то вторым слагаемым в паровой части уравнения (6) можно пренебречь. Его решение относительно концентрации уксусной кислоты ($\text{мкмоль}/\text{дм}^3$) имеет вид

$$C_{yk} = 1000 \frac{\chi_H^{o.p} - \chi_H^{p.v}}{\lambda_{H^+} + \lambda_{CH_3COO^-}}. \quad (8)$$

Для 25 °С уравнение (8) преобразуется так

$$C_{yk} = 2,56(\chi_H^{o.p} - \chi_H^{p.v}). \quad (9)$$

По уравнению (9) можно определить концентрацию потенциально кислых веществ в питательной воде прямоточного котла, выраженную через C_{yk} в паре этого котла, по измеренным значениям удельной электропроводности Н-катионированных охлажденных проб пара и питательной воды. Если аммиак NH_3 не дозируется в питательную воду, то расчет по уравнению (9) можно производить для значений удельной электропроводности прямых (в отличие от Н-катионированных) проб острого пара χ и питательной воды $\chi_H^{p.v}$.

Если неравенство (7) не выполняется, то выражение для C_{yk} , полученное из (6), имеет сложный вид и здесь не рассматривается. Для упрощения в этом случае можно использовать эмпирический коэффициент. Тогда уравнение (9) для концентрации условной уксусной кислоты ($\text{мкг}/\text{дм}^3$) приобретает следующий вид:

$$C_{yk} = 153,6a(\chi_H^{o.p} - \chi_H^{p.v}), \quad (10)$$

где a — эмпирический коэффициент, в первом приближении равный 1.

Для проверки методики расчета показателей качества питательной воды и пара прямоточного котла были проведены опыты на испытательной установке (рис. 1). Дистиллированная вода поступает в Н-катионитный и затем в OH-анионитный фильтры. Обессоленная вода после Н — OH-ионитных фильтров имеет высокое качество ($\chi = 0,2...0,15 \text{ мкСм}/\text{см}$) и очень малую концентрацию минеральных солей. После дозирования раствора аммиака или уксусной кислоты (для имитации пробы пара) измеряются χ и pH смешанного раствора (прямая пробы). Далее вода поступает на Н-колонку, после которой измеряется χ_H (Н-катионированная пробы), и в бак обессоленной воды.

Результаты опытов представлены на рис. 2 (при разных C_{NH_3}). Видно, что электропроводность прямой пробы (рис. 2, а) сильно меняется в зависимости от соотношения концентрации уксусной кислоты и аммиака. Одному значению C_{yk} могут соответствовать разные

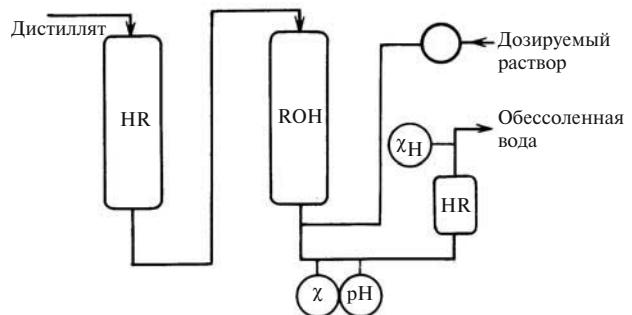


Рис. 1. Схема дозирования аммиака и уксусной кислоты на лабораторном стенде

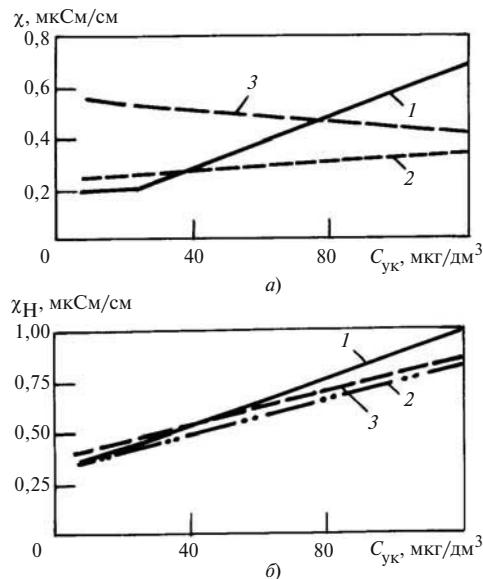


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности прямой пробы (а) и Н-катионированной пробы (б) от концентрации уксусной кислоты.

Значение C_{NH_3} , $\text{мкг}/\text{дм}^3$: 1 — 3; 2 — 20; 3 — 45

значения электропроводности, что осложняет ее расчетное определение. В отличие от этого удельная электропроводность Н-катионированной пробы (рис. 2, б) дает устойчивую линейную зависимость от C_{yk} и мало зависит от C_{NH_3} в пробе.

При $a = 1$ расчетные значения C_{yk} удовлетворительно (со средней погрешностью 18 %) согласуются с измеренными (табл. 3).

Полученное уравнение (10) было использовано для расчета концентрации продуктов термолиза потенциально кислых веществ в питательной воде нескольких энергоблоков ГРЭС с прямоточными котлами (табл. 4).

Таким образом, предложена простая расчетная формула для определения концентрации потенциально кислых веществ в питательной воде прямоточного котла по измерениям удельной электропроводности Н-катионированных проб питательной воды и пара. Полученные результаты расчета и данные измерений различ-

Таблица 3. Результаты измерения электропроводности и pH и расчета концентрации уксусной кислоты и аммиака по лабораторным исследованиям проб воды

Показание приборов						Измеренные концентрации		Расчетные концентрации		$\Delta C_{\text{ук}}, \%$
Исходная вода			После дозирования NH_3 или CH_3COOH			$C_{\text{NH}_3}, \text{мкг}/\text{дм}^3$	$C_{\text{ук}}, \text{мкг}/\text{дм}^3$	$C_{\text{NH}_3}, \text{мкг}/\text{дм}^3$	$C_{\text{ук}}, \text{мкг}/\text{дм}^3$	
χ	χ_H	pH	χ	χ_H	pH					
0,23	0,30	7,95	0,18	0,46	6,96	—	15	—	24,6	+ 63,8
0,27	0,25	7,94	0,22	0,48	6,94	—	25	—	34,7	+ 38,8
0,28	0,27	7,76	0,21	0,45	6,85	—	24	—	27,9	+ 16,4
0,19	0,15	7,30	0,28	0,57	6,53	—	60	—	63,9	+ 6,48
0,15	0,24	6,87	0,46	0,85	6,05	—	90	—	93,2	+ 3,58
0,14	0,25	6,73	0,29	0,31	7,00	20	—	19,2	—	- 4,10
0,14	0,23	6,48	0,50	0,30	6,94	40	—	42,6	—	+ 6,58
0,14	0,22	6,72	0,79	0,35	7,75	80	—	89,6	—	+ 12,1
0,12	0,22	6,75	0,25	0,36	6,95	19,2	7,7	19,2	8,3	+ 7,66
0,13	0,23	6,68	0,27	0,41	6,76	19,2	23	9,93	27,3	+ 18,8
0,15	0,24	6,40	0,32	0,65	6,32	19,2	78	19,0	62,5	- 19,9
0,20	0,32	6,84	0,33	0,84	6,56	25	120	22,1	80,1	- 33,2
0,15	0,32	6,95	0,53	0,52	7,89	45	27,2	12,6	29,9	+ 10,1
0,14	0,31	7,24	0,42	0,93	7,55	45	108	35,0	96,1	- 11,3

Таблица 4. Результаты расчета концентрации уксусной кислоты и аммиака на энергоблоках с прямоточными котлами, полученные по методике авторов

Измеренные значения				Расчетные значения		
$\text{pH}_{\text{п.в}}$	$\chi_H^{\text{п.в}}$, мкСм/см	$\chi^{\text{п.в}}$, мкСм/см	$\text{pH}_{\text{o.p}}$	$\chi_H^{\text{o.p}}$, мкСм/см	$C_{\text{NH}_3}, \text{мкг}/\text{дм}^3$	$C_{\text{ук}}, \text{мкг}/\text{дм}^3$
8,179	0,090	0,40	7,97	0,13	21,1	6,14
8,083	0,083	0,28	7,74	0,14	10,3	8,76
8,08	0,100	0,31	7,87	0,16	13,8	9,22
8,30	0,103	0,593	8,01	0,125	38,0	3,38
7,99	0,080	0,28	7,9	0,11	14,9	4,62
6,60	0,188	0,153	6,5	0,230	0	6,40
6,60	0,214	0,176	6,5	0,272	0	8,90

чаются в среднем на 18 %. Предложенный метод был представлен на международной конференции «Instrumentation for Power Plant Chemistry» в сентябре 2006 г. в г. Цюрихе (Швейцария) [15] и получил одобрение специалистов.

Список литературы

- Поведение продуктов термолиза органических веществ в двухфазной области: кипящая вода – равновесный насыщенный пар / О.И. Мартынова, Т.И. Петрова, О.С. Ермаков, А.А. Зонов // Теплоэнергетика. 1997. № 6. С.8–11.
- Головко Н.В., Тулупа Ф.М. Определение жирных кислот в водах пароводяного цикла ТЭС // Энергетик. 1995. № 9. С.24–25.
- Воронов В.Н., Петрова Т.И. Проблемы организации водно-химических режимов на тепловых электростанциях // Теплоэнергетика. 2002. № 7. С. 2–6.
- 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.
- Федосеев Б.С. Современное состояние водоподготовительных установок и водно-химических режимов ТЭС // Теплоэнергетика. 2005. № 7. С. 2–9.
- РД 34.20.501-45. Правила технической эксплуатации электрических станций и тепловых сетей. 15-е изд. М.: СП ОРГРЭС, 1995.
- Мартынова О.И. Поведение органики и растворенной углекислоты в пароводяном тракте электростанций // Теплоэнергетика. 2002. № 7. С. 67–70.
- Пути совершенствования водно-химического режима энергоблоков СКД в системе ОАО «Свердловзнерго» / Л.В. Корюкова, А.Ф. Белоконова, Н.А. Белоконова и др. // Теплоэнергетика. 1999. № 7. С. 30–34.
- Michal A.S., Kevin J.S. Minimazing Levels of Volatile Organic Acids and Carbon Dioxide in Steam / Water circuits. Proc. Intern. Conf. Interaction of Organics and Organic Cycle Treatment Chemicals with Water Steam. Germany, Stuttgart, 4–6 Oct. 2005.
- Механизм «проскака» 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.
- 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.
- Седлов А.С., Ларин Б.М., Ильина И.П. Исследование выноса органических веществ в дистиллят испарительной установки // Теплоэнергетика. 1999. № 7. С. 16–19.
- Ларин Б.М., Еремина Н.А. Расчет минерализации и концентрации аммиака и углекислоты в водах типа конденсаторов // Теплоэнергетика. 2000. № 7. С. 10–14.
- Ларин Б.М., Бушев Е.Н., Козолина Е.В. Повышение информационности мониторинга водного режима конденсатно-питательного тракта энергоблоков // Теплоэнергетика. 2003. № 7. С. 2–8.
- Use of mathematical model of ionic equilibrium for chemical monitoring of the operating medium quality of once-trough boilers / B.M. Larin, E.N. Bushuev, M.K.L. Bhatti, A.B. Larin // Intern. Conf. «Instrumentation for power plant chemistry». Zurich (Switzerland), 2006. P. 18–23.