003467672

На правах рукописи

КИЕТ Станислав Викторович

РАЗРАБОТКА МЕТОДИК И УСТРОЙСТВ ХИМИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ВОДНОГО ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ НА ТЭС

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

2 3 АПР 2009

Москва

2009

Работа выполнена на кафедре Технологии воды и топлива ГОУВПО «Московс энергетический институт (Технический университет)»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Воронов Виктор Николаевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
Андрюшин Александр Васильевич

кандидат технических наук, доцент
Коротков Александр Николаевич

Ведущая организация: ОАО фирма «ОРГРЭС»

Защита состоится «13» мая 2009 года в 14 часов в МАЗ на заседании диссертационн совета Д 212.157.07 при Московском энергетическом институте (Техническом университете адресу: г. Москва, Красноказарменная ул., д. 17.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МЭИ (ТУ).

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим присылат адресу: 111250, г. Москва, Красноказарменная ул., д. 14. Ученый совет МЭИ (ТУ).

Автореферат разослан « 10 » апреля 2009 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

к.т.н., проф. Лавыгин В.М.

Общая характеристика работы

Актуальность темы.

Нарушения норм водно-химического режима энергоблоков с котлами СВД и СКД связаны, прежде всего, с присосами охлаждающей воды в конденсаторах турбин, с нарушением качества добавочной воды или режима дозирования реагентов. В этих условиях химконтроль должен обеспечивать надежное и своевременное получение информации о нормируемых параметрах ВХР путем прямого измерения или косвенного (расчетного) определения соответствующих показателей. Опыт подтверждает, что надежность работы энергетического оборудования, в том числе поверхностей нагрева, находится на высоком уровне именно на тех ТЭС, где больше внимания уделяется внедрению СХТМ и поддержанию ВХР на должном уровне.

В настоящее время, несмотря на обилие автоматических анализаторов на приборном рынке России, доступными по цене и надежными в промышленной эксплуатации остаются кондуктометры и pH-метры, что заставляет строить системы химического мониторинга, прежде всего, на их основе. Диагностические алгоритмы нарушений ВХР требуют надежной измерительной базы и в настоящее время часто не дают достоверной информации о состоянии ВХР, особенно на ранней стадии развития нарушения.

Целью диссертации является разработка на базе измерений удельной электрической проводимости исходной и Н-катионированной пробы, а так же pH исходной пробы - измерительной системы нового поколения, удовлетворяющей повышенному уровню надежности и экономичности работы теплоэнергетического оборудования, и использование ее для диагностики состояния водно-химического режима конденсатно-питательного тракта.

Задачи диссертационной работы:

1. Разработка простых и надежных систем АХК повышенной информативности, базирующихся на измерительной подсистеме, включающей, в основном, кондуктометры и pH-метры;
2. Разработка метода решения математической модели (ММ) ионных равновесий и основных задач диагностики состояния ВХР на базе нового расчетного метода;
3. Промышленная проверка новой измерительной системы;
4. Решение прикладных задач химического контроля и ВХР на базе расчетного метода.

Научная новизна работы:

1. Разработана методика косвенного определения концентраций ионных примесей водного теплоносителя на основе измерений электропроводности и pH и решения общей математической модели ионных равновесий.
2. Получены результаты лабораторных и промышленных исследований качества конденсата и питательной воды с использованием разработанной методики, отличающиеся высокой точностью

получения измеряемых величин и достоверностью расчетного определения концентраций амм и ионных примесей в расчете на натрий, хлориды и щелочность.

3. Выполнен анализ водного режима энергоблоков с прямоточными и барабанными котла предложена схема диагностики состояния ВХР с использованием разработанного анализат АПК-051.

Степень достоверности результатов и выводов, изложенных в диссерта обеспечивается использованием апробированных расчетных и аналитических мето исследования, последующими испытаниями образцов или технологий в условиях промышлен эксплуатации энергоблоков ТЭС, совпадением результатов лабораторных и промышлен испытаний, а также согласованностью полученных данных в диссертации с данными дру авторов.

Практическая значимость работы:

1.Разработана технологическая схема измерений и конструкция автоматического анализат примесей питательной воды и конденсата паровых турбин АПК-051.

2.Проведены промышленные испытания автоматического анализатора АПК-051 на энергобло с прямоточными и барабанными котлами; Показано преимущество данного анализатора сравнению с импортным аналогом «FAM Deltocon pH».

3.Предложено использование автоматического анализатора АПК-051 для контроля качес питательной воды по органическим примесям – для прямоточных котлов и для контроля качес котловой воды по минеральным примесям – для барабанных котлов.

Апробация работы. XIII и XIV Международные научно-технические конференцияи студен и аспирантов (Москва, МЭИ (ТУ), 2007, 2008), Международной научно-технической конферен «Бенардосовские чтения» (Иваново, ИГЭУ, 2003-2005), НТС кафедры ТВТ МЭИ (февраль 20 Материалы были представлены и отмечены дипломом победителя на конкурсе «Новая генерац XXI» (Москва, 2008).

Личное участие автора в получении результатов заключается в разработке методи алгоритмов расчетного определения концентраций нормируемых примесей водн теплоносителя по измерению электропроводности и pH. Автор принимал активное участи проведении лабораторных исследований и промышленных испытаний технологии и прибора А анализатора АПК-051 на ряде энергоблоков ТЭС, в т.ч. ОАО «Конаковская ГРЭС», ТЭЦ-23 О «Мосэнерго», ТЭЦ-9 ОАО «Мосэнерго».

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Методика и алгоритмы расчетного определения концентраций нормируемых приме водного теплоносителя по измерению электропроводности и pH.

2. Методика и технология автоматического химконтроля, реализованная в устройстве анализатора АПК-051.

3. Результаты лабораторных исследований и промышленных испытаний по контролю качества водного теплоносителя энергоблоков ТЭС с использованием АПК-051.

4. Методики и результаты использования АПК-051 для оперативного контроля органических примесей питательной воды прямоточных котлов и минеральных примесей барабанных котлов.

Публикации. По результатам проведенных исследований опубликовано 13 печатных работ. Получен один патент на изобретение.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав и заключения, списка литературы из 110 наименований и приложений. Количество страниц- 155, в том числе рисунков – 46, таблиц в тексте – 31.

Краткое содержание работы

Во **введении** дано обоснование актуальности темы исследования, методов автоматического химконтроля ВХР ТЭС, дана общая характеристика работы.

Глава первая посвящена анализу литературных данных в отношении основных задач диагностики состояния ВХР КПТ и существующих СХТМ.

Развитие и совершенствование систем химико-технологического мониторинга на ТЭС идет одновременно с развитием приборной базы и информационных технологий. Накопленный за последние 10÷15 лет опыт позволил сформулировать общие технологические требования к СХТМ.

Показано, что информационная часть СХТМ разработана достаточно глубоко и используется на многих энергоблоках ТЭС. Однако, объем надежных и достоверных приборов автоматического химконтроля ограничен и для оперативного контроля качества водного теплоносителя используются, в первую очередь, кондуктометры и pH-метры.

На кафедрах Технологии воды и топлива МЭИ и ИГЭУ разрабатываются математические модели химических равновесий и поведения примесей водного теплоносителя. Они позволяют на надежной измерительной базе получать достоверную информацию по состоянию водно-химического режима и скорости отдельных видов нарушения ВХР.

На основании литературного обзора сформулированы основные задачи исследования.

Во **второй главе** приводится общая математическая модель ионных равновесий минеральных примесей водного теплоносителя, методы ее решения и результаты использования расчетных методик для косвенного определения концентраций примесей в условиях модельных растворов и промышленных вод.

Для модели ионных равновесий в питательной воде, после преобразований систему уравнений можно записать в окончательном виде:

$$[Cl^-] = \frac{1000\chi_H}{\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-}}\alpha_1 + \frac{1000\chi_H}{\lambda_{Na^+} + \lambda_{Cl^-}}(1-\alpha_1)$$

где λ_H^+ и λ_H^+ -значения придельных подвижностей ионов H^+ и Cl^-, параметр α_1 определяет вкл электропроводность Н-фильтрата за счёт HCl, а $(1-\alpha_1)$ за счёт NaCl,

Лабораторные опыты показали, что при высоте слоя катионита в Н-колонке в пределах 2 см параметр α_1 изменяется в пределах 0,90-0,99.

$$1\cdot 10^{-pH} + [Na^+] + [NH_4^+] = \frac{K_W}{1\cdot 10^{-pH}} + [Cl^-] + [HCO_3^-]$$

$$1000\chi = \lambda_{H^+}\cdot 10^{-pH} + \lambda_{Na^+}\cdot[Na^+] + \lambda_{NH_4^+}\cdot[NH_4^+] + \lambda_{OH^-}\cdot\frac{K_w}{10^{-pH}} + +\lambda_{Cl^-}\cdot[Cl^-] + \lambda_{HCO_3^-}\cdot[HCO_3^-]$$

Уравнения (1)-(3) составляют конечную систему трёх уравнений, содержащих с учётом измере χ, χ_H и pH четыре неизвестные величины: $[Na^+]$, $[NH_4^+]$, $[Cl^-]$, $[HCO_3^-]$.

Возможны три варианта решения ММ ионных равновесий:

Вариант 1 (Упрощенный).

Принимается, что $[NH_4^+] >> [H^+] = 10^{-pH}$;

$[NH_4^+] = [OH^-] = \frac{K_W}{10^{-pH}}$; $[Cl^-] + [HCO_3^-] \approx [Cl^-]$ и $\alpha_1 = 1$

Это отвечает значительной дозировке в питательную воду аммиака (pH>8,0) при неболь добавках в пароводяной контур обессоленной воды.

В этом случае система уравнений (1)-(3) решается при измерении лишь χ и χ_H с получен значений pH, $[Cl^-]$и общей концентрации аммиака $[NH_3]$ в следующем виде:

$$pH = -lg\left(\frac{K_w(\lambda_{NH_4^+} + \lambda_{OH^-})}{1000\chi - \frac{\lambda_{Na^+} + \lambda_{Cl^-}}{\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl}}1000\chi_H}\right)$$

$$[Cl^-] = \frac{1000\chi_H}{\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-}}$$

$$[NH_3] = \left(1 + \frac{K_w}{K_{NH_4OH}\cdot 10^{-pH}}\right)\cdot\frac{1000\chi - (\lambda_{Na^+} + \lambda_{Cl^-})[Cl^-]}{\lambda_{NH_4^+} + \lambda_{OH^-}}$$

Пример. Энергоблок ТЭЦ с барабанным котлом ($p_б$=13,8МПа). Измеренные значен χ^t = 3,526 мкСм/см; χ_H^t=0,213 мкСм/см; t=27°C; (pH_{25}=9,10).

Решение. 1. Приведение измеренных значений χ и χ_H к 25°C даёт:

$$\chi = \chi^{25} = \frac{\chi^t}{1 + 0{,}02(t-25)} = 3{,}39 \text{ мкСм/см};$$

$$\chi_H = \chi_H^{25} = \frac{\chi_H^t}{1 + 0{,}015(t-25)} = 0{,}207 \text{ мкСм/см};$$

2. Расчётное значение параметров:

pH = 9,09 ед.pH; $[Cl^-]$ = 17,24 мкг/дм^3; $[NH_3]$ = 353,8 мкг/дм^3.

Вариант 2. Метод расчёта с использованием уравнения баланса гидроксильных ионов.

Дополнительно к уравнениям (1)–(3) можно записать уравнение материального баланса гидроксильных ионов, имея в виду следующее:

а) гидроксильные ионы поступают в питательную воду при диссоциации молекул гидроксида аммония:

$$NH_4OH \leftrightarrows NH_4^+ + OH^-,$$

в количестве, равном количеству ионов NH_4^+.

б) часть ионов OH^- расходуется на нейтрализацию углекислоты с образованием бикарбонат–ионов

$$H_2CO_3 + OH^- \rightarrow H_2O + HCO_3^-,$$

тогда можно записать: $[NH_4^+] = [OH^-] + [H_2CO_3]_{своб}$, где $[H_2CO_3]_{своб}$ – концентрация свободной углекислоты, нейтрализованной аммиаком.

С учётом вышеизложенного, дополнительно к уравнениям (1)-(3) можно дописать балансовое уравнение в виде

$$[NH_4^+] = [OH^-] + \alpha_3[HCO_3^-], \qquad (7)$$

где $[HCO_3^-]=[NH_4HCO_3]+[NaHCO_3]$, $a_3 = \dfrac{[NH_4HCO_3]}{[NH_4HCO_3]+[NaHCO_3]}$.

Эмпирический коэффициент a_3 зависит в основном от величины присосов в конденсаторе паровой турбины охлаждающей воды – $[NaHCO_3]$ и воздуха –$[H_2CO_3]_{своб}$, а также от количества аммиака, присутствующего в конденсате (или питательной воде). В обобщённом виде такую зависимость можно оценить величиной pH. При pH от 7,5 до 9,5, небольших присосах и добавках ХОВ α_3=0,80÷0,99. Такие условия характерны для энергоблоков ГРЭС. Система уравнений (1)÷(3) и (7) становится определённой и имеет одно решение по концентрациям ионов $[HCO_3^-]$, $[Na^+]$, $[Cl^-]$, $[NH_4^+]$ при условиях предварительного задания параметров a_1 и a_3, в режиме настройки при измеренной концентрации аммиака.

Вариант 3. Метод расчёта, отвечающий безаммиачному водному режиму, в том числе в обессоленной воде

В этом случае имеет место условие: $[NH_4^+]$=0. Тогда система уравнений (1)÷(3) упрощается и имеет единственное решение.

Для проверки методики расчета показателей качества питательной воды и на энергетического котла, предлагаемой автором, на базе лабораторного стенда НПП «Техноприб (рисунок 1) проводилось исследование по моделированию проб питательной воды и пара.

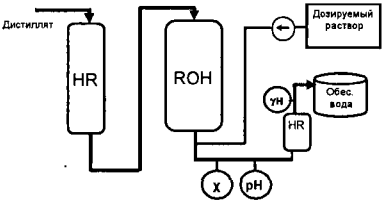

Рисунок 1 – Схема дозировки аммиака и уксусной кислоты на лабораторном стенде

Отдельные результаты опытов при сравнении расчетных и измеренных концентра аммиака приведены в табл. 1, откуда видно, что отклонение расчетных значений от измерен находится в среднем в пределах 5%.

Наряду с лабораторными опытами проводились исследования в промышленных услов Так результатами измерений в пробе питательной воды барабанного котла явились следую данные:

а) удельная электрическая проводимость (χ) = 4,141 мкСм/см;

- удельная электрическая проводимость Н-катионированной пробы (χ_H)=0,230 мкСм/см;
- величина pH = 9,1
- температура пробы t= 27 °С

б) при дозировании в эту пробу раствора аммиака, увеличивая концентрацию NH_3 на мкг/дм^3, получили следующие данные:

χ = 4,96 мкСм/см; χ_H = 0,252 мкСм/см; pH = 9,2; t = 27°С.

Таблица 1 – Результаты измерения электропроводности и pH и расчета концентрации аммиака лабораторным исследованиям проб воды

Показание приборов						Измеренные концентрации		Расчетные концентрации		Δ, %
Исходная вода			После дозировки							
χ	χ_H	pH_t	χ	χ_H	pH_t	C_{NH_3}, мкг/ дм^3	$C_{ук}$, мкг/дм^3	C_{NH_3}, мкг/дм^3	$C_{ук}$, мкг/дм^3	
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	0

0,13	0,23	6,68	0,27	0,41	6,76	19,2	23	19,9	27,3	+3,5
0,15	0,24	6,40	0,32	0,65	6,32	19,2	78	19,0	62,5	−1,1
Средняя погрешность										4,56

Результаты расчетов и параллельных химических анализов воды приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты аналитических анализов и расчетного определения концентрации аммиака

	Результаты химических анализов концентрации аммиака, мкг/дм^3	Результаты расчетов концентрации аммиака, мкг/дм^3
без дозировки NH_3	435	459
дозировка NH_3	570	599

Таким образом, ошибка косвенного измерения составила около 5 %, что приемлемо для условий оперативного химконтроля.

В **третьей главе** приведены результаты разработки автоматического анализатора АПК-051, использующего представленную методику обработки данных приборных измерений и позволяющего в одной пробе теплоносителя количественно определять несколько нормируемых показателей.

В основу разрабатываемого измерительного комплекса АПК положены измерения удельной электропроводности прямой и Н-катионированной пробы, а также водородного показателя pH, выполняемые практически одновременно из одной пробы охлаждённого теплоносителя. Аналогичный подход принят за рубежом в производстве измерительных систем АХК нового поколения и реализован в частности, в дифференциальном измерителе «FAM Deltocon pH» фирмы SWAN, *Швейцария*.

Выбор перечня выходных параметров измерительной системы анализатора примесей теплоносителя определяется возможностями математической модели ионных равновесий и перечнем нормируемых и диагностических показателей (рисунок 2).

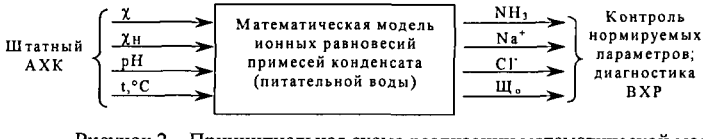

Рисунок 2 – Принципиальная схема реализации математической модели ионных равновесий вод типа конденсата

Ввиду невозможности разделения на компоненты, в рамках принятой математическ модели, присутствующие в водном теплоносителе катионы, включая Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, из которы преобладающим является натрий, могут быть рассчитаны и выведены на АПК в форме «условно натрия» – $Na^{усл}=[Na^+]$. Анионы сильных кислот, включая хлориды и сульфаты, из котор преобладают хлориды – в форме условных хлоридов $Cl^{усл}=[Cl^-]$ Бикарбонаты в вод теплоэнергетического хозяйства принято определять в форме интегрального показателя – общ щёлочности ($Щ_0$), что целесообразно сделать и здесь в выводных показателях АПК. Концентрац аммиака должна рассчитываться и выводится в выходных параметрах АПК в виде суммарн концентрации молекулярной и ионной форм:

$$[NH_3] = [NH_4OH] + [NH_4^+],$$

так, как определяется аммиак методами объёмного химанализа.

Требования к измерительной подсистеме АПК отвечают назначению анализатора включают требования и технические характеристики отдельных кондуктометрических потенциометрических автоматических анализаторов. К числу основных требований относят следующие:

- проток пробы теплоносителя через датчики с расходом 5–10 л/ч;
- температура охлаждённой пробы 25±10 °С (допускается ±15°С);
- уровень измеряемых значений χ, χ_H должны находится в пределах, отвечающих назначен прибора (0,05÷10 мкСм/см);
- наличие стандартных средств вывода информации, в том числе во внешнюю информационн сеть;
- самоконтроль исправности измерительной схемы и истощен Н-катионитной колонки.

Анализатор АПК-051 состоит из гидравлического и системного блоков. Схе гидравлического блока представлена на рисунке 3.

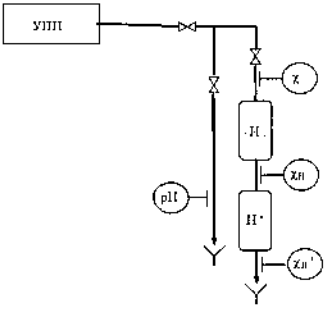

Рисунок 3 – Принципиальная схема гидравлического блока прибора АПК-051

Поступающая на гидравлический блок охлаждённая в «устройстве подготовки» (УПП) проба распределяется на два потока: – поток измерения удельной электропроводности χ, χ_H и поток измерения pH. Особенностью измерительной схемы является разделение Н-катионной колонки на две части с установкой промежуточного датчика χ_H. Сравнение показаний датчиков после двух колонок (χ_H) и промежуточного датчика (χ'_H) обеспечивает автоматический контроль срабатывания первой по ходу воды колонки, не ухудшая рабочих характеристик прибора в целом.

Блок-схема алгоритма обработки результатов измерений χ, χ_H, pH и t°C, реализованная в анализаторе АПК-051, приведена на рисунке 4.

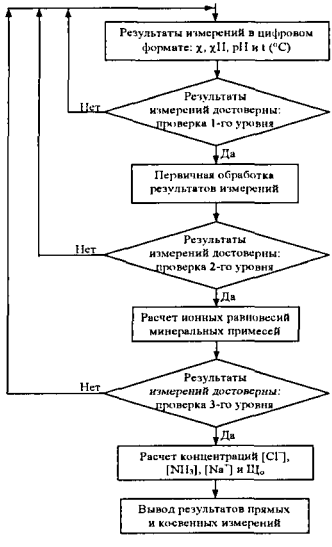

Рисунок 4 – Блок-схема алгоритма получения результатов прямых измерений χ, χ_H, pH и косвенных измерений хлоридов, натрия, аммиака и щёлочности теплоносителя

Согласно рисунку 4 результаты измерений в цифровом формате поступают на блок обработки данных, где проходят три уровня проверки достоверности измерений, используются в расчётах концентраций хлоридов, натрия, аммиака и щёлочности, а затем выводятся на экран прибора и, при необходимости, во внешнюю информационную сеть.

Таким образом, принятый алгоритм обработки результатов измерений позволяет отсечь случайные ошибки измерений отдельных параметров, связанные с нарушением условий подготовки пробы или достоверности измерительного канала, диагностировать рабочее состояние Н-катионной колонки, провести уточнение измеренного значения pH по измерениям χ, χ_H и

получить расчётное значение концентраций хлоридов, натрия, аммиака и щелочности водно теплоносителя для условий предельно разбавленного водного раствора ($\chi < 10$ мкСм/см).

Внешний вид опытно-промышленного образца АПК-051 приведен на рисунке 5.

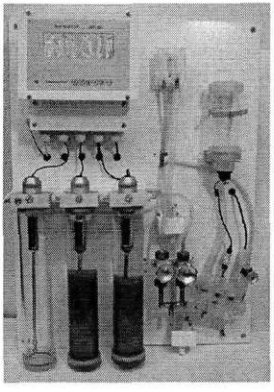

Рисунок 5 – Внешний вид анализатора АПК-051

Основной целью технологических испытаний анализатора АПК-051 на первом этапе бы оценка правильности определений концентраций примесей водного теплоносителя (аммиака натрия). В таблице 3 приведены результаты обработки данных одной серии измерений конденсате паровой турбины ТЭЦ-9 ОАО «Мосэнерго».

Таблица 3 – Результаты измерений приборами АХК конденсата паровой турбины (станционн №4, p_o=13 МПа) и результаты обработки измерений контролируемых показателей

№ пп	χ_H, мкСм/см	χ, мкСм/см	pH	$[Na^+]$, мкг/дм
1	0,290	6,5	9,31	1,6
2	0,287	6,5	9,32	9,5
3	0,275	6,5	9,4	3,0
4	0,282	6,4	9,3	7,0
5	0,239	4,7	9,2	2,8
6	0,245	4,9	9,3	3,2
7	0,238	5,0	9,3	4,0
8	0,245	5,0	9,3	9,0
Среднее	0,263	5,69	9,3	5,01
$S(\bar{a})_{ср}$	0,008	0,30	0,019	1,06
($\Delta a_{сл} + \Delta a_{сист}$)	0,019 + 0,005 = 0,024	0,71 + 0,005 = 0,715	0,045 + 0,017 = 0,062	2,51 + 0,017 = 2,
Дисперсия среднего	[0,239; 0,287]	[4,98; 6,41]	[9,24; 9,36]	[2,48; 7,27]

где: «среднее» – среднее арифметическое серии измерений; «$S(\bar{a})_{ср}$» – дисперсия средне арифметического; ($\Delta a_{сл} + \Delta a_{сист}$) – сумма случайных и систематических ошибок измерени «истинное значение» – интервал истинного значения измеренной величины.

Определены интервалы истинных значений измеренных величин. Если результаты измерений не укладываются в данный промежуток, то они признаются выбросами и при дальнейшей обработке результатов измерений не учитываются.

Как видно из таблицы 3, наименьший интервал изменения автоматически контролируемых параметров АХК имеет удельная электропроводность Н-катионированной пробы (χ_H), что отвечает устойчиво малой минерализации турбинного конденсата. Несколько больший интервал имеют величины pH и χ (удельная электропроводность прямой пробы), что отвечает неустойчивому режиму дозировки аммиака. Наибольший интервал изменения отвечает измеряемой величине концентрации ионов Na^+, что полностью относится к невысокой точности измерений pNa-мером.

Проведенная обработка опытных данных - расчетных и измеренных значений концентрации аммиака – показала, что в целом по всей совокупности измерений относительная погрешность расчетного определения концентрации аммиака укладывается в 10÷13 %, что может быть принято для условий оперативного определения нормируемого параметра качества водного теплоносителя энергоблока.

В **четвертой главе** приводятся результаты промышленных испытаний анализатора АПК-051 по контролю качества водного теплоносителя прямоточных и барабанных котлов энергоблоков ТЭС .

Испытания проводились с участием автора на ОАО «Конаковская ГРЭС», ТЭЦ-23 ОАО «Мосэнерго», ТЭЦ-9 ОАО «Мосэнерго».

Так, на Конаковской ГРЭС в период 26–27 марта 2007 года проведен химико-технологический мониторинг качества питательной воды прямоточных котлов энергоблоков №6 (с аммиаком) и 8 (без аммиака), с использованием анализатора АПК-051. Результаты некоторых измерений приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Результаты параллельных измерений качества теплоносителя энергоблоков Конаковской ГРЭС (26–27.03.07)

Место и время измерения	Питательная вода			
	χ^{25}, мкСм/см	χ_H^{25}, мкСм/см	pH	C_{Na^+}, мкг/дм^3
Блок №8 19^{00}–21^{10} 26.03.07				
а) АПК-051	0,142	0,189	6,51	5,9
б) щитовые приборы	–	0,191	–	1,7
в) Deltocon pH	Отключен			Отключен

Блок №6 10^{30} 27.03.07				
а) АПК-051	0,196	0,187	7,62	5,7
б) щитовые приборы	–	0,192	–	6,4
в) Deltocon pH	0,205	0,168	7,75	–

Проведенное исследование показало следующее:

• качество питательной воды и пара находится в пределах норм;

• в среднем удельная электропроводность пара на 0,01–0,02 мкСм/см больше, чем удельн электропроводность питательной воды, что можно отнести на термолиз потенциально-кисл органических веществ (ПКВ);

• показания щитовых приборов АХК достаточно хорошо согласуются с показаниями прибор анализатора АПК-051, в то время как анализатор Deltocon pH не работает на блоке №8, где при нейтрально-кислородный водно-химический режим без дозировки аммиака;

• расчетные значения концентраций минеральных примесей, в частности, по натрию и амми адекватно отражают качество питательной воды.

Исследование, проведенное на энергоблоке с барабанным котлом ($p_б$=13,8 МПа), на ТЭ ОАО «Мосэнерго» дало следующие результаты.

Диапазоны измеряемых величин составляют:

- удельная электропроводность прямой пробы (χ) – 3,9-6,5 мкСм/см;
- удельная электропроводность Н-катионированной пробы (χ_H) – 0,20-0,30 мкСм/см;
- значение pH – 9,1-9,3 ед. pH.

Диапазоны расчетных величин:

- хлориды [Cl^-] – 5-9 мкг/дм^3;
- аммиак [NH_3] – 430-930 мкг/дм^3;
- натрий [Na^+] – 5-9 мкг/дм^3;
- щелочность ($Щ_o$) – 15-24 мкг-экв/дм^3;
- расчетное значение pH – 9,1-9,4 ед. pH.

Средняя измеренная (ЛХК) концентрация натрия составляет 5,2 мкг/дм^3; средняя расчетн концентрация (АХК), полученная анализатором АПК-051 равна 6,8 мкг/дм^3.

Более высокие значения (расчет АПК-051) концентрации ионов натрия против измерен pNa-мером объясняется двумя причинами:

а) Расчетная величина [Na^+] по программе АПК-051 определяет суммарную концентрацию катионов Na^+, Ca^{2+} и Mg^{2+} (т.е. натрия и жесткости). Проверка показывает, что в этом случае доля катионов $Ж_o$ может составлять до 50% от расчетной величины [Na^+] и определяется присосами охлаждающей воды в конденсаторе паровой турбины;

б) Настройка нулевой точки pNa-мера производится по воде, содержащей некоторое количество ионов Na^+, концентрацией от 1 до 5 мкг/дм^3; характеристика Na-селективного электрода меняется во времени и требуется частая подстройка.

Расчетные значения концентрации аммиака адекватно отражают уровень дозировки аммиака и отвечают аналитически измеренным аналогам. Уменьшение аналитически измеренной [NH_3] с 986 мкг/дм^3 до 616 мкг/дм^3, на 370 мкг/дм^3 отвечают уменьшению расчетных значений с 928 мкг/дм^3 до 568 мкг/дм^3, т.е. на 360 мкг/дм^3.

Таким образом показана возможность успешного использования анализатора АПК-051 для контроля качества воды и состояния ВХР энергоблоков с гидразино-аммиачном ВХР (ТЭЦ) и окислительными ВХР (ГРЭС), т.е. в широком диапазоне изменения качества теплоносителя

В **пятой главе** приведены результаты разработки методов диагностики нарушений ВХР энергоблоков с использованием анализатора АПК-051.

На рисунке 6 показана структурная схема оценки быстротекущих нарушений ВХР. Использование анализатора АПК-051 позволяет обнаружить нарушение на ранней стадии развития ситуации и обеспечивает надежную измерительную базу СХТМ.

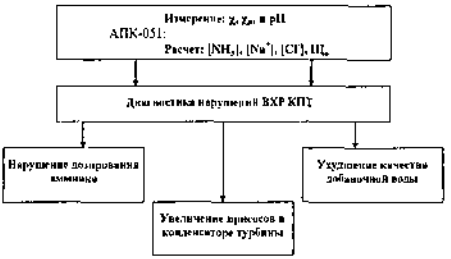

Рисунок 6 – Структурная схема оценки нарушения ВХР конденсатно-питательного тракта (КПТ) с использованием АПК-051

Анализатор АПК-051 может быть использован для количественной оценки содержания потенциально-кислых веществ в питательной воде прямоточных котлов. Анализ уравнений электронейтральности и электропроводности в пробах питательной воды и острого пара позволяет получить выражение концентрации ПКВ в пересчете на концентрацию уксусной кислоты в виде:

$$C_{ук} = 1000 \cdot \frac{\chi_H^{оп} - \chi_H^{пв}}{\lambda_{H^+} + \lambda_{CH_3COO^-}}$$ (

где $\chi_H^{оп}, \chi_H^{пв}$ – приведенные к 25 °С значения удельной электропроводности Н-катионированн проб острого пара и питательной воды (мкСм/см).

Подставляя в уравнение (8) табличные значения придельных подвижностей ионов водород ацетат-иона ($\lambda_{H^+}, \lambda_{CH_3COO^-}$), получим простое выражение (9) для концентрации уксусной кисло в мкг/дм^3:

$$C_{ук} = 153{,}6 \cdot (\chi_H^{оп} - \chi_H^{пв}) \quad (9)$$

Предложенный способ использовался для расчетной оценки концентрации потенциаль кислых веществ в питательной воде энергоблоков с прямоточными котлами Конаковской ГРЭ Пермской ГРЭС. Некоторые результаты приведены в таблице 5 и согласуются с данны исследований, приведенными в литературе.

Таблица 5 – Результаты расчета концентрации уксусной кислоты на энергоблоках прямоточными котлами

Измеренные значения					Расчетные значения	
$pH_{пв}$	$\chi_{н,пв}$, мкСм/см	$\chi_{пв}$, мкСм/см	$pH_{оп}$	$\chi_{н,оп}$, мкСм/см	C_{NH_3}, мкг/дм^3	$C_{CH_3COO^-}$, мкг/дм^3
8,179	0,090	0,40	7,97	0,13	21,1	6,14
8,083	0,083	0,28	7,74	0,14	10,3	8,76
8,08	0,100	0,31	7,87	0,16	13,8	9,22
8,30	0,103	0,593	8,01	0,125	38,0	3,38
7,99	0,080	0,28	7,9	0,11	14,9	4,62
6,60	0,188	0,153	6,5	0,230	0	6,40
6,60	0,214	0,176	6,5	0,272	0	8,90

Предлагаемый способ определения концентрации кислых продуктов термолиза органическ примесей в паре прямоточных энергетических котлов на ТЭС позволяет повыс информативность данных, получаемых от автоматических приборов, и количественно оцен содержание этих веществ в пересчете на концентрацию уксусной кислоты.

Автором предложено также использовать анализатор АПК-051 для определен концентрации минеральных примесей котловой воды барабанных котлов СВД. В этом сл уравнение материального баланса примесей в котле можно записать в следующем виде:

$$C_{п.в.} \cdot Д_{п.в.} - C_{к.а.} \cdot Д_{прод.} - C_{к.а.} \cdot Д_{к.а.} \cdot (K_{P.\Sigma} + \omega) - C_{к.а.} \cdot Д_{к.а.} \cdot P_{к.а.} = 0 \quad (10)$$

где С, Д – концентрация примеси (мкг/дм^3) и расход теплоносителя (кг/с), $K_{P.\Sigma}$ - коэффициент распределения примеси между водой и насыщенным паром, ω – влажность пара,
$P_{к.а.}$ – эмпирический коэффициент образования отложений.

Для хлоридов можно принять $P_{к.а.}$=0, $K_{P.\Sigma} + \omega \approx 0$, тогда уравнение (10) примет простой вид:

$$[Cl^-]_{п.в.} \cdot Д_{п.в.} = [Cl^-]_{с.о.} \cdot Д_{прод.} \qquad (11)$$

где $[Cl^-]_{п.в.}$ и $[Cl^-]_{с.о.}$ - концентрация хлоридов в питательной воде и солевом отсеке котла; $Д_{п.в.}$ и $Д_{прод.}$ – расход питательной воды и расход продувки.

Для бикарбонатов уравнение (10) может быть так же записано в предположении того, что $P_{к.а.}$=0, а $K_{P.\Sigma} \approx 1$, так как в пар уходит максимальное количество углекислоты (в форме CO_2), полученной при термолизе бикарбонатов по уравнению

$$2 \cdot HCO_3^- \leftrightarrow H_2O + CO_2\uparrow + CO_3^{2-}$$

Из последнего выражения видно, что из двух ионов HCO_3^- образуется один ион CO_3^{2-}, который в охлажденной пробе подвергается гидролизу по уравнению

$$CO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + OH^-$$

Тогда уравнение материального баланса (10) для бикарбонатов, поступающих в котел с питательной водой $[HCO_3^-]_{п.в.}$ можно записать в виде:

$$[HCO_3^-]_{п.в.} \cdot Д_{п.в.} = 0{,}5 \cdot ([CO_3^{2-}]_{с.о.} + [HCO_3^-]_{с.о.}) \cdot Д_{прод.} \qquad (12)$$

где $([CO_3^{2-}]_{с.о.} + [HCO_3^-]_{с.о.})$ – суммарная концентрация карбонатов и бикарбонатов в солевом отсеке барабана котла.

Поделив почленно уравнения (12) и (11) получим, с учетом константы диссоциации углекислоты по второй ступени:

$$\left(1 + \frac{10^{-pH}}{K_{II}}\right) \cdot [CO_3^{2-}]_{с.о.} = \frac{2 \cdot [HCO_3^-]_{п.в.}}{[Cl^-]_{п.в.}} [Cl^-]_{с.о.} \qquad (13)$$

Используя анализатор АПК-051 можно определить концентрации хлоридов и бикарбонатов в питательной воде. Тогда, определяя степень концентрирования примесей в котловой воде (с.о.) можно по уравнению (13) определить концентрации бикарбонатов, карбонатов, а затем и хлоридов в солевом отсеке, измеряя χ, χ_H и pH тем же анализатором. Концентрацию фосфатов в котловой воде можно рассчитать по электропроводности Н-катионированной пробы.

Схема использования анализатора АПК-051 для оперативного химического контроля качества питательной и котловой воды барабанных котлов СВД ($P_б$=13,8 МПа) приведена на рисунке 7.

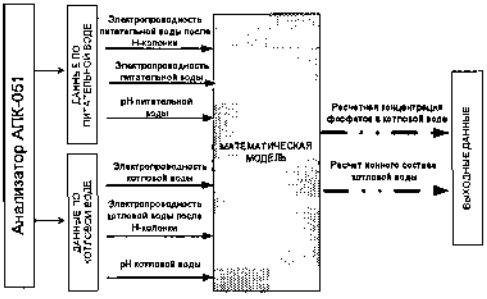

Рисунок 7 – Принципиальная схема использования АПК-051 для оперативного контроля качест питательной воды барабанного котла ($p_б$=13,8 МПа)

Опытные исследования, проведенные с участием автора на ТЭЦ-26 ОАО «Мосэнерго», да положительные результаты и опубликованы в печати.

Таким образом, количественное определение нормируемых (χ, $\chi_н$ и pH) и диагностическ ([NH_3], [Na^+], [Cl^-], $Щ_о$) показателей качества питательной и котловой воды может быть выполне автоматическим анализатором АПК-051, что позволяет определять характер нарушения ВХР ранней стадии развития ситуации.

Выводы по работе

1. На базе автоматических измерений удельной электропроводности и pH воды теплоносителя разработаны измерительная система нового поколения – АПК-0 удовлетворяющая повышенному уровню надежности и безопасности рабо теплоэнергетического оборудования

2. Составлены и проверены алгоритмы математической модели ионных равновесий приме водного теплоносителя, пригодные для использования в системах автоматического химическ контроля качества турбинного конденсата и питательной воды энергоблоков Т обеспечивающие расчет основных нормируемых и диагностических показателей качества воды теплоносителя.

3. Составлены технологические требования и разработана опытно-промышленная конструк автоматического анализатора АПК-051, обеспечивающего количественное определение в од пробе удельной электропроводности в диапазоне от 0,055 мкСм/см до 10 мкСм/см, значений pH 6,0 до 9,5, а так же концентраций [NH_3], [Na^+], [Cl^-] и $Щ_о$.

4. Выполнена метрологическая оценка приемлемости измеренных и точности расчетн значений с использованием статистики Кохрена.

5. Проведены лабораторные исследования на модельных водах и промышленные испытания на питательной воде энергоблоков Конаковской ГРЭС, ТЭЦ-23 и ТЭЦ-9 ОАО «Мосэнерго», показавшие эффективную работу анализатора АПК-051 по контролю качества теплоносителя, как при гидразинно-аммиачном (восстановительном), так и при кислородном (окислительном) ВХР.

6. Выявлено преимущество анализатора АПК-051 по сравнению с импортным аналогом FAM Deltocon pH.

7. Выполнен с использованием АПК-051 анализ состояния ВХР с барабанными и прямоточными котлами.

8. Показана возможность использования анализатора в системе химико-технологического мониторинга для оперативной диагностики быстротекущих нарушений ВХР.

9. Выявлена возможность использования АПК-051 и получены результаты на ТЭЦ-26 ОАО «Мосэнерго» по количественному определению минеральных примесей котловой воды.

10. Предложено использование анализатора для оперативного контроля ПКВ в питательной воде энергоблоков с прямоточными котлами.

Основные положения диссертации отражены в следующих публикациях:

1 **Ларин Б.М., Киет С.В. Краткий обзор материалов международных конференций, организованных Power Plant Chemistry в 2005 и 2006 г.г. / Теплоэнергетика 2007 N7 с.75.**

2 **Ларин Б.М., Бушуев Е.Н., Киет С.В. и др. Расчетный метод определения концентрации потенциально-кислых веществ в питательной воде прямоточных котлов / Теплоэнергетика, 2008 №4 с.38-41.**

3 **Ларин Б.М., Бушуев Е.Н., Тихомирова Ю.Ю., Киет С.В. Определение фосфатов в котловой воде для измерения электропроводности / Теплоэнергетика, 2008 №7 с.21-27.**

4 **Воронов В.Н., Киет С.В. и др. Повышение надежности автоматического химконтроля питательной воды и конденсата паровых турбин / Журнал Новое в российской электроэнергетике , 2009 №3.**

5 Киет С.В., Киет В.Г., Ларин Б.М. Новые методы и приборы автоматического химконтроля качества турбинного конденсата / Тезисы доклада IX Международной научно-технической конференции студентов и аспирантов. М. МЭИ 2003 т.3 с.117.

6 Киет С.В., Козюлина Е.В., Тихомирова Ю.Ю. К вопросу повышения надежности измерений удельной электропроводности и pH в системах химико-технологического мониторинга на ТЭС/ Состояние и перспективы развития электротехнологии / Материалы международной научно-технической конференции "XII Бенардосовские чтения" Иваново 2005 т.1 с.172.

7 Larin B.M., Kozulina E.V., Tikhomirova U.V., Kiet S.V. Chemical Monitoring of Drum-Type Boilers / Int. Conf. "Instrumentation For Power Plant Chemistry" Zurich Sept 19-21 2006.
Ларин Б.М., Козюлина Е.В., Тихомирова Ю.Ю., Киет С.В. Химический мониторинг котлов барабанного типа / Международная конференция "Средства измерения для химии в энергетике" Цюрих 19-21 сентября 2006.

8 Киет С.В., Воронов В.Н., Ларин Б.М. Использование АПК-051 для контроля минеральных и органических примесей / Тезисы доклада XIII Международной научно-технической конференции студентов и аспирантов. М. МЭИ 2007 т.3 с.129.

9 Ларин Б.М., Козюлина Е.В., Киет С.В. Алгоритм расчета показателей качества питательной воды прямоточных котлов / Состояние и перспективы развития электротехнологии / Материалы международной научно-технической конференции "XIV Бенардосовские чтения" Иваново 2007 т.1 с.211.

10 Киет С.В., Воронов В.Н. Использование анализатора примесей конденсата для контроля минеральных и органических примесей / Тезисы доклада XIV Международной научно-технической конференции студентов и аспирантов. М. МЭИ 2008 т.3 с.129.

11 Козюлина Е.В., Ларин Б.М., Киет С.В. Оцека достоверности косвенных измерений примесей в водном теплоносителе ТЭС автоматическим анализатором АПК-051 / Надёжность и безопасность энергетики. 2008. № 3. С. 37-41.

12 Воронов В.Н., Киет С.В. Оценка достоверности измерений и диагностика качества теплоносителя барабанного котла с использованием анализатора АПК-051 / Тезисы доклада XV Международной научно-технической конференции студентов и аспирантов. М. МЭИ 2009 т.3 с.161-163.

13 Патент РФ № 2348031 «Анализатор примесей конденсата и способ их определения» / Ларин Б.М., Бушуев Е.Н., Козюлина Е.В., Ларин А.Б., Киет С.В. Зарегистрировано 27 февраля 2009 г.

Подписано к печати 1.04.09г. Л —
Печ. л. 1,25 Тираж 100 Заказ 66

Типография МЭИ, Красноказарменная, 13