ПОВЫШЕНИЕ НАДЕЖНОСТИ АВТОМАТИЧЕСКОГО ХИМКОНТРОЛЯ ПИТАТЕЛЬНОЙ ВОДЫ И КОНДЕНСАТА ПАРОВЫХ ТУРБИН

Д.т.н. В.Н. Воронов, инж. С.В. Киет (МЭИ – ТУ),
к.т.н. Е.В. Козюлина (ИГЭУ)

Нарушения норм качества теплоносителя энергоблоков с котлами СВД и СКД связаны прежде всего с присосами охлаждающей воды в конденсаторах турбин, с нарушением качества добавочной воды или режима дозирования корректирующих реагентов. В этих условиях химконтроль должен обеспечивать надежное и своевременное получение информации о нормируемых параметрах водно-химического режима путем прямого измерения или косвенного (расчетного) определения соответствующих показателей [1, 2].

Согласно правилам технической эксплуатации в разных точках конденсатно-питательного тракта (КПТ) энергоблока контролируются следующие показатели:

а) удельная электропроводность прямой пробы (χ) или Н-катионированной пробы (χ_H), pH, содержание аммиака (NH_3), ионов натрия (Na^+), общая жесткость, а также общая щелочность;

б) содержание железа, меди, кислорода и др.

При этом первая группа характеризует названные выше – как правило, быстротекущие – нарушения водно-химического режима (ВХР), и только первые три показателя (χ, χ_H, pH) измеряются автоматическими промышленными приборами, с высокой надежностью и точностью. Достаточную для системы химико-технологического мониторинга (СХТМ) надежность и точность имеют кондуктометры и pH-метры. Эти приборы составляют основную часть автоматизированной измерительной базы СХТМ энергоблоков ТЭС (рис. 1).

Точность измерения электропроводности и pH, являющихся измерительной базой анализатора примесей конденсата (АПК-051), определяется классом точности приборов АХК. Погрешность измерений составляет 1,5–2,0 % для кондуктометра и 0,05 ед. pH – для pH-метра при условии калибровки и поверки согласно требованиям паспорта прибора. Однако при измерениях в бесконечно разбавленных растворах, какими являются турбинный конденсат и питательная вода энергетических котлов, калибровка приборов по стандартным растворам становится не представительной. Правильность полученных результатов прямых и косвенных измерений в этом случае может быть поставлена под сомнение. При этом обработку результатов измерений приборов автоматического химконтроля (АХК) необходимо проводить, применяя расчетные методики для обработки результатов измерений, приведенные в ГОСТ 8.207-76 (переиздание, октябрь 2001 г.) [3].

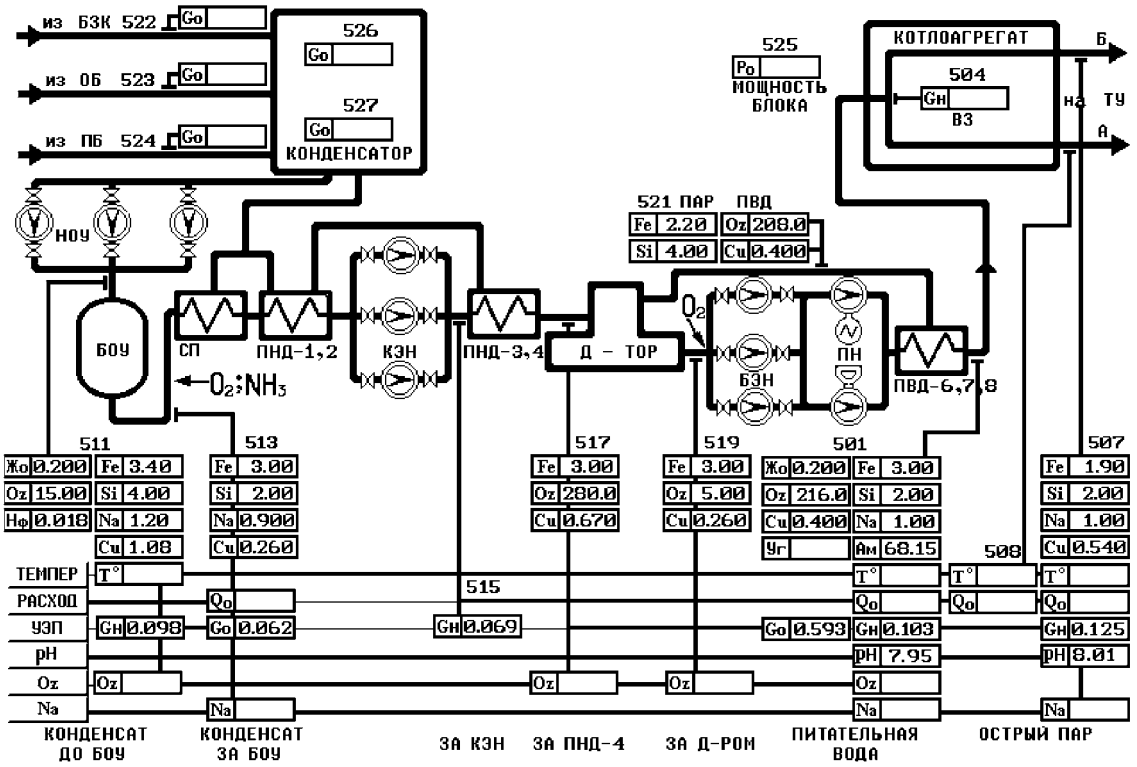

Рис. 1. Экранная форма СХТМ на рабочем месте лаборанта экспресс-лаборатории

В качестве примера в табл. 1 приведены результаты измерения удельной электропроводности исходной и Н-катионированной пробы (χ, χ_H), pH и концентрации натрия. Измерения проводились приборами автоматического химконтроля: кондуктометром и pH-метром (ПАИС – 01 pH) в штатных условиях химконтроля на ТЭЦ-9 ОАО «Мосэнерго»; концентрацию натрия определяли с помощью pNa-мера (pH-метр/иономер «Атон-101 МП»).

Результаты обработки измерений представлены в табл. 2.

Таблица 1

Результаты контроля приборами АХК качества конденсата паровой турбины (станционный № 4, p_0 = 13 МПа)

№ пп	χ_H, мкСм/см	χ, мкСм/см	pH	$[Na^+]$, мкг/дм^3
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

Таблица 2

Результаты обработки измерений, приведенных в табл. 1

Показатель	χ_H	χ	pH	$[Na^+]$, мкг/дм^3
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 = = 2,527
Истинное значение	[0,239; 0,287]	[4,98; 6,41]	[9,24; 9,36]	[2,48; 7,27]

Примечания:
Среднее – среднее арифметическое серии измерений.
$S(\bar{a})_{ср}$ – дисперсия среднего арифметического.
$(\Delta a_{сл} + \Delta a_{сист})$ – сумма случайных и систематических ошибок измерений.
Истинное значение – интервал колебаний истинного значения измеренной величины.

Таким образом 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 табл. 2, из автоматически контролируемых параметров АХК наименьший интервал изменений имеет удельная электропроводность Н-катионированной пробы χ_H, что отвечает устойчиво малой минерализации турбинного конденсата. Несколько больший интервал имеют pH и удельная электропроводность прямой пробы χ, что связано с неустойчивым режимом дозирования аммиака. Наибольший интервал изменения имеет концентрация ионов Na^+, что полностью согласуется с невысокой точностью измерений pNa-мером.

С участием авторов разработан анализатор «АПК-051» [4], который позволяет заменить измерение концентрации Na^+ ее расчетным определением, а также количественно определять концентрации аммиака на основе измерений χ, χ_H и pH.

Анализатор АПК-051 состоит из гидравлического и системного блоков. Схема гидравлического блока представлена на рис. 2. Поступающая на гидравлический блок охлажденная 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-катионитной колонки на две части с установкой промежуточного датчика χ_H. Сравнение показаний датчиков χ_H после двух колонок и промежуточного датчика обеспечивает автоматический контроль срабатывания первой по ходу воды колонки, не ухудшая рабочих характеристик прибора в целом. Прошедшая датчики проба воды сливается в дренаж.

Блок-схема алгоритма обработки результатов измерений χ, χ_H, pH и температуры, реализованная в анализаторе АПК-051, приведена на рис. 3.

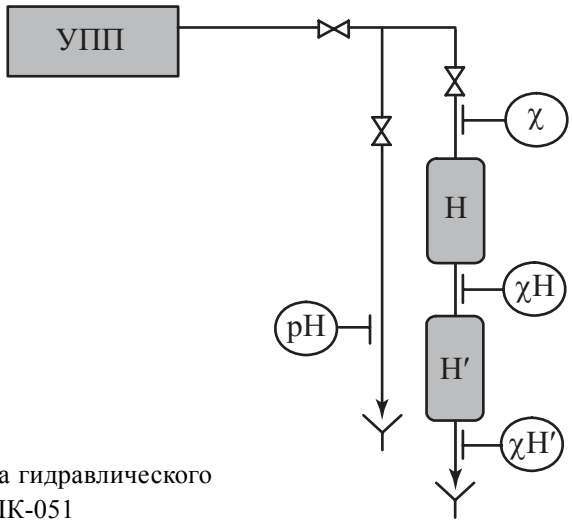

Рис. 2. Принципиальная схема гидравлического блока прибора АПК-051

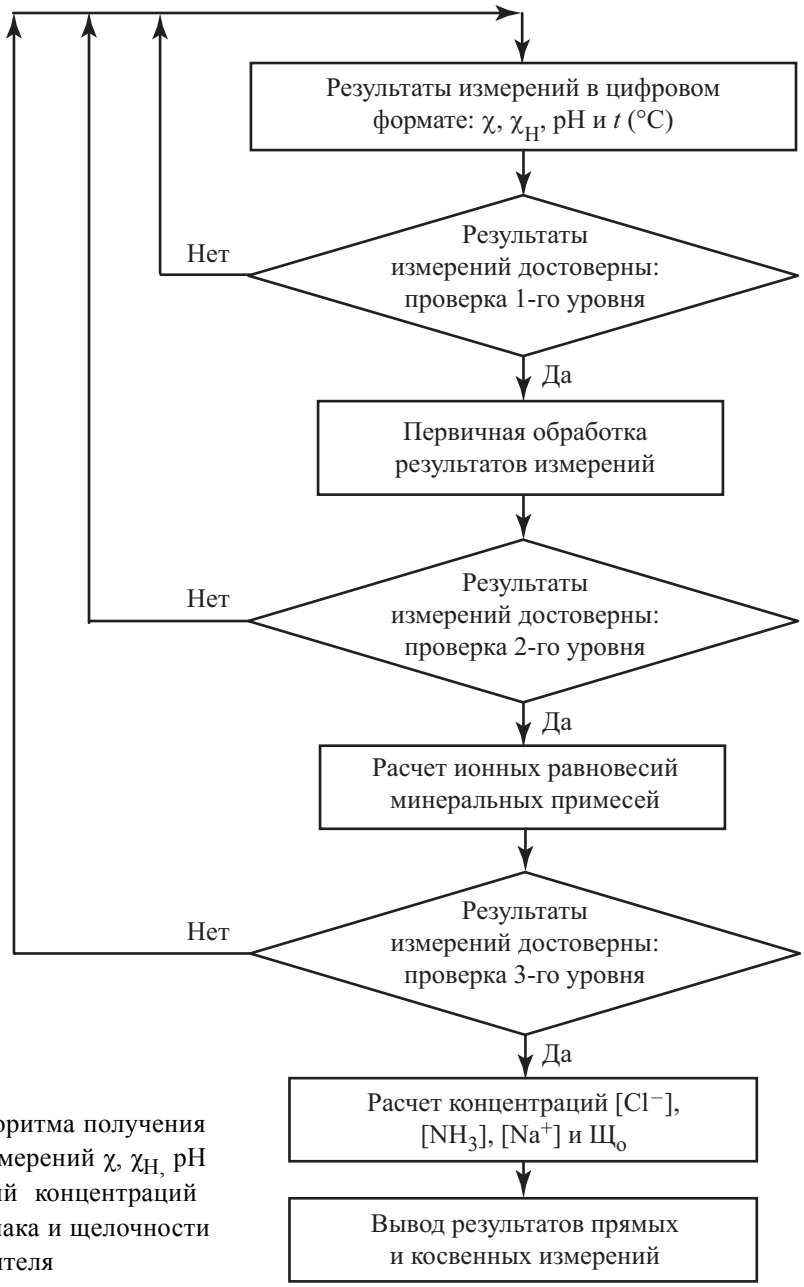

Рис. 3. Блок-схема алгоритма получения результатов прямых измерений χ, χ_H, pH и косвенных измерений концентраций хлоридов, натрия, аммиака и щелочности теплоносителя

Рис. 4. Внешний вид анализатора АПК-051

Согласно рис. 3 результаты измерений в цифровом формате поступают на блок обработки данных, где проходят три уровня проверки достоверности измерений, используются в расчетах концентраций хлоридов, натрия, аммиака и щелочности, 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-катионитной колонки, провести уточнение измеренного значения pH по результатам измерений χ, χ_H и получить расчетные концентрации хлоридов, натрия, аммиака и щелочности водного теплоносителя для условий предельно разбавленного водного раствора ($\chi < 10$ мкСм/см).

Внешний вид опытно-промышленного образца прибора АПК-051 показан на рис. 4.

Летом 2008 г. на ТЭЦ-9 ОАО «Мосэнерго» проводились опытно-промышленные испытания анализатора АПК-051.

В данном случае экспериментальные исследования (измерения) и анализ результатов проводились с целью метрологической оценки разработанного расчетного алгоритма косвенного определения нормируемых показателей. В ходе промышленного эксперимента проводились измерения в потоке охлажденной пробы водного теплоносителя значений χ, χ_H, pH

Таблица 3

Результаты измерений и расчетные показатели качества конденсата паровой турбины (ст. № 4) на ТЭЦ-9 ОАО «Мосэнерго»

Измеренные значения					Расчетные значения
t, °С	Электропроводность χ, мкСм/см	Электропроводность Н-пробы $\chi_н$, мкСм/см	pH	$[NH_3]$, мкг/дм^3	$[NH_3]$, мкг/дм^3
29,8	4,7	0,255	9,2	547	616
27,7	6,5	0,275	9,4	983	888
25,2	4,8	0,260	9,3	568	644
27,5	4,3	0,300	9,2	483	584
26,0	4,4	0,200	9,3	496	599
27,0	4,9	0,200	9,3	596	699
28,5	5,0	0,258	9,3	600	695
26,0	5,1	0,27	9,3	611	741

и температуры. По измеренным и приведенным к 25 °С значениям контролируемых параметров рассчитывались концентрации аммиака, натрия, хлоридов и щелочность воды. Параллельно проводился химический анализ проб воды на аммиак, натрий, щелочность. При этом концентрации примесей, в том числе аммиака, в потоке теплоносителя могли изменяться во времени, что и было характеристикой состояния водно-химического режима энергоблока.

Некоторые результаты исследований приведены в табл. 3.

При математической обработке результатов измерений расчетных концентраций, использовалась методика статистического тестирования выбросов Кохрана в соответствии с требованиями государственного стандарта [5]. Таким путем может быть оценена достоверность прямых (χ, χ_H, pH) и косвенных (например, $[NH_3]$) измерений, нормируемых руководящими документами, для контроля состояния и диагностики нарушений водно-химического режима.

Нарушение ВХР энергоблока сопровождается выходом за норму одного или ряда показателей качества теплоносителя. Нарушения ВХР барабанного котла часто связаны с нарушением качества питательной воды или конденсата паровой турбины. Такие нарушения могут развиваться достаточно быстро – в течение 30–60 минут, существенно ухудшая качество питательной и котловой воды. Как видно из табл. 4, быстротекущие нарушения ВХР, кроме указанного под номером 4 (увеличение концентрации кислорода в конденсате), сопровождаются изменениями удельной электропроводности (χ, χ_H) и pH. Если сюда добавить изменения контролируемых показателей, связанные с нарушениями в измерительных системах кондуктометров и pH-метров, то становится ясно, как сложно диагностировать вид (причину) нарушения ВХР, особенно на ранней стадии его развития, по показаниям приборов АХК. В качестве иллюстрации на рис. 5 приведены результаты штатного АХК качества котловой воды барабанного котла ТЭЦ-23 ОАО «Мосэнерго».

Таблица 4

Виды быстротекущих нарушений ВХР барабанного котла СВД ($P_б$ = 13,8 МПа)

№	Вид нарушения ВХР	Причина нарушения ВХР	Изменения контролируемых показателей качества питательной воды
1	pH > 9,3	Передозировка аммиака в питательную воду	$\chi > 1000$ мкСм/см; $\chi_H < 1$ мкСм/см; $[NH_3] > 1000$ мкг/дм^3
2	pH < 8,9	Уменьшение (прекращение) дозировки аммиака	$\chi < 3$ мкСм/см; $\chi_H < 1$ мкСм/см; $[NH_3] < 200$ мкг/дм^3
3	Повышение солесодержания, в том числе увеличение $Ж_o > 1$ мкг-экв/дм^3	Повышенные присосы охлаждающей воды в конденсаторе турбины	$\chi_H > 1$ мкСм/см; $[Na^+] > 100$ мкг/дм^3
		Ухудшение качества добавочной воды с забросом щелочи или углекислоты	$\chi_H < 1$ мкСм/см; $\Delta Щ_o > 0{,}1 Щ_o$; $\Delta pH > 0{,}1$
		Ухудшение качества добавочной воды с забросом солей	$\chi_H > 1$ мкСм/см; $[Na^+] > 100$ мкг/дм^3
4	Повышение содержания кислорода более 20 мкг/дм^3	Нарушение работы деаэратора	$C_{O_2}^{конд} = 20–50$ мкг/дм^3
		Повышенные присосы воздуха в конденсаторе турбины	$C_{O_2}^{конд} > 100$ мкг/дм^3

На базе штатных измерений АХК, выполняемых кондуктометрами и pH-метрами, можно построить «дерево» поиска причины нарушения ВХР конденсатно-питательного тракта (КПТ) согласно [1] в виде, представленном на рис. 6. Отправным пунктом поиска нарушения в данном случае является выход за норму такого показателя, как удельная электропроводность Н-катионированной пробы. Подобные схемы поиска нарушений ВХР можно представить и при выходе за норму показаний pH-метра и удельной электропроводности прямой охлажденной пробы питательной воды.

Использование автоматического анализатора АПК-051 позволяет упростить задачу поиска причины нарушения ВХР КПТ энергоблока. Программное обеспечение и конструкция АПК-051 позволяют выявить достоверность измеренных величин χ, χ_H, pH, включая оценку работоспособности Н-катионитной колонки, и уточнить измеренное значение pH с приведением расчетного значения к стандартной температуре 25 °С. Выходные данные, получаемые от АПК-051, дают единовременно измеренные в одной пробе теплоносителя показатели χ, χ_H, pH и расчетные концентрации аммиака, натрия, хлоридов и щелочности, что позволяет диагностировать нарушения ВХР КПТ на ранней стадии их развития с использованием алгоритма, представленного на рис. 7.

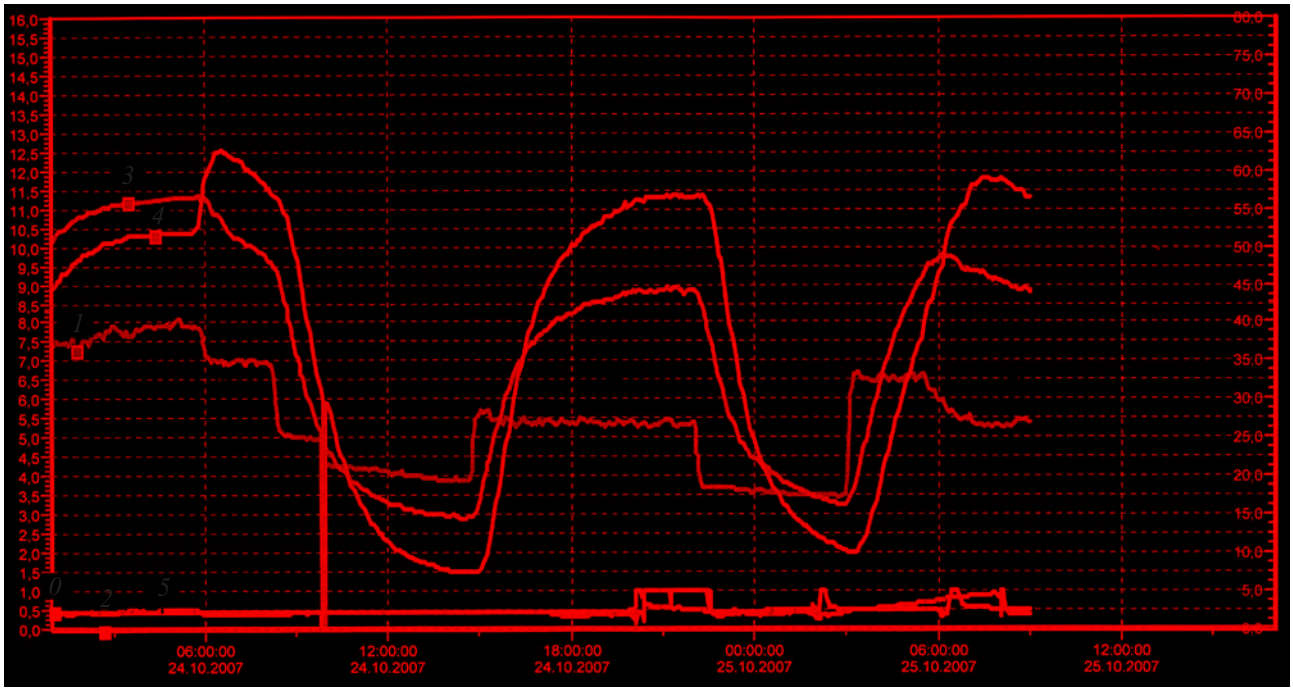

Рис. 5. Изменение удельной электропроводности (χ_H при 25 °С) питательной, котловой воды и пара в период испытаний (данные автоматической записи на ТЭЦ-23 ОАО «Мосэнерго»)
0 – удельная электропроводность питательной воды перед котлом; *1* – удельная электропроводность в правом чистом отсеке № 1; *2* – удельная электропроводность в правом чистом отсеке № 2; *3* – удельная электропроводность в левом чистом отсеке; *4* – удельная электропроводность в левом соленом отсеке; *5* – удельная электропроводность перегретого пара за котлом

Авторами также предложено использовать автоматический анализатор АПК-051 для определения концентрации минеральных примесей в котловой воде. Дело в том, что уравнение материального баланса примесей в котле [6] можно записать в следующем виде:

$$C_{пв}D_{пв} - C_{ку}D_{прод} - C_{ку}D_{ку}(K_р + \omega) - C_{ку}D_{ку}P_{ку} = 0, \quad (1)$$

где C, D – концентрация примеси, мкг/л, и расход теплоносителя, кг/с; $K_р$ – коэффициент распределения примеси между водой и насыщенным паром; ω – влажность пара; $P_{ку}$ – эмпирический коэффициент образования отложений.

Для хлоридов можно принять $P_{ку} = 0$, $(K_р + \omega) \approx 0$, тогда уравнение (1) примет простой вид:

$$[Cl^-]_{пв}D_{пв} = [Cl^-]_{со}D_{прод}, \quad (2)$$

где $[Cl^-]_{пв}$ и $[Cl^-]_{со}$ – концентрация хлоридов в питательной воде и соленом отсеке котла; $D_{пв}$ и $D_{прод}$ – расход питательной воды и продувки соответственно.

Для бикарбонатов уравнение (1) может быть также записано в предположении того, что $P_{ку} = 0$, а $(K_р + \omega) \approx 1$, так как в пар уходит максимальное количество углекислоты (в форме CO_2), полученной при термолизе бикарбонатов по уравнению

$$2HCO_3^- \leftrightarrow H_2O + CO_2\uparrow + CO_3^{2-}. \quad (3)$$

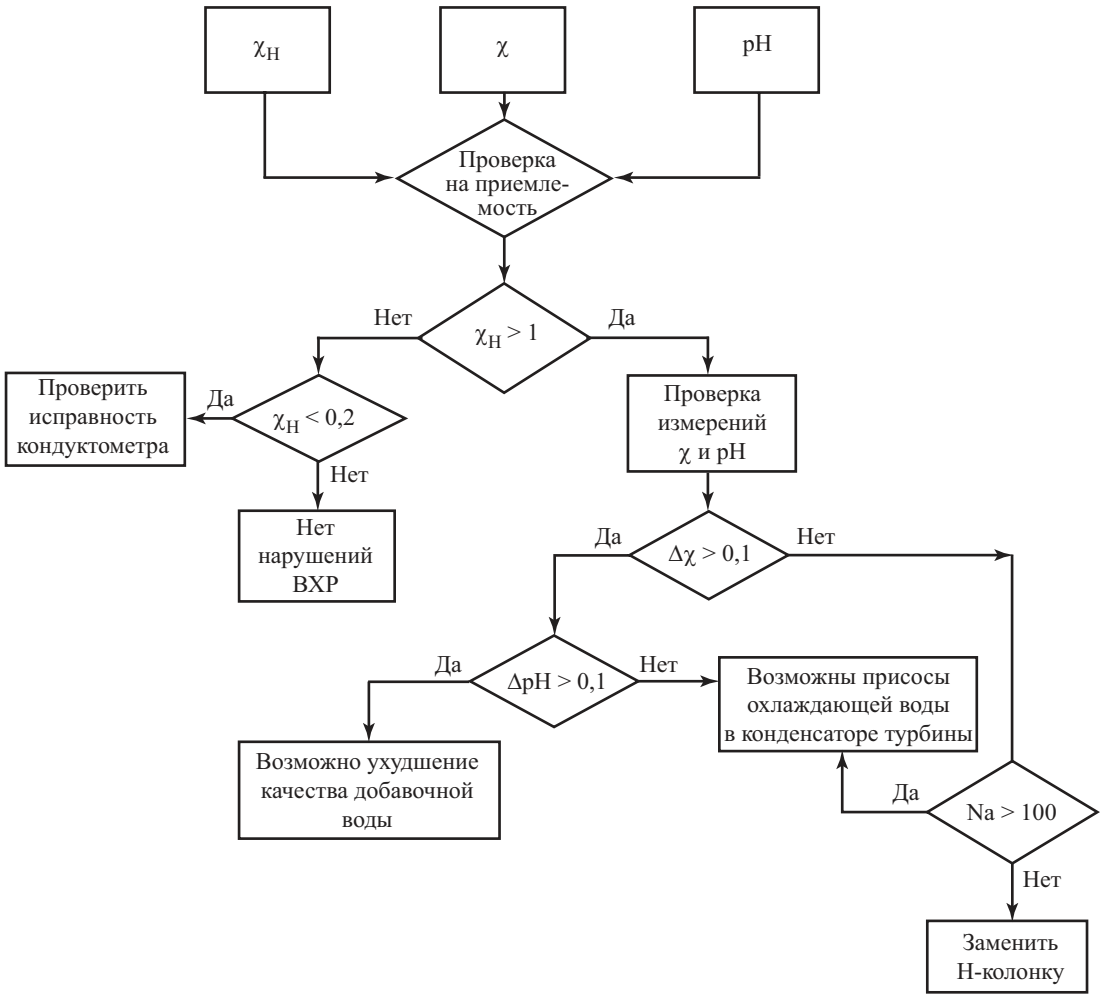

Рис. 6. Алгоритм поиска причины нарушений ВХР в конденсате теплофикационной турбины

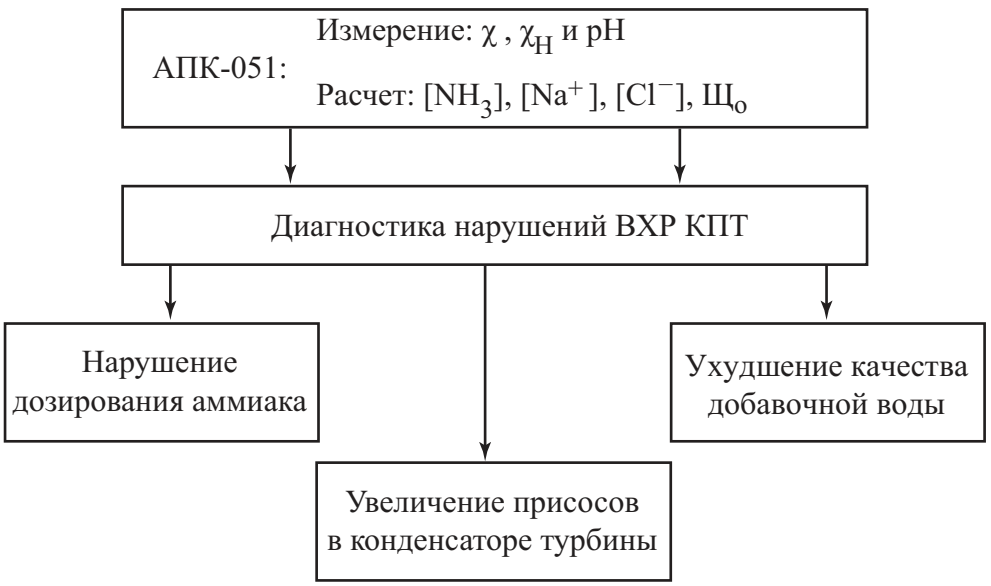

Рис. 7. Структурная схема оценки нарушения ВХР конденсатно-питательного тракта с использованием анализатора АПК-051

Из уравнения (3) видно, что из двух ионов HCO_3^- образуется один ион CO_3^{2-}, который в охлажденной пробе подвергается гидролизу по уравнению

$$CO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + OH^-. \quad (4)$$

С учетом этого уравнение материального баланса (1) для бикарбонатов, поступающих в котел с питательной водой $[HCO_3^-]_{пв}$, можно записать в виде:

$$[HCO_3^-]_{пв} D_{пв} = 0{,}5([CO_3^{2-}]_{со} + [HCO_3^-]_{со}) D_{прод}\,, \quad (5)$$

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

Поделив почленно уравнения (5) и (2), с учетом константы диссоциации углекислоты по второй ступени получим:

$$\left(1 + \frac{10^{-pH}}{K_{II}}\right)[CO_3^{2-}]_{со} = \frac{2[HCO_3^-]_{пв}}{[Cl^-]_{пв}}[Cl^-]_{со}\,. \quad (6)$$

Используя анализатор АПК-051, можно определить концентрации хлоридов и бикарбонатов в питательной воде [7]. Далее по уравнению (6) можно определить концентрации бикарбонатов, карбонатов, а затем и хлоридов в соленом отсеке, измеряя χ, χ_H и pH тем же анализатором. Концентрацию фосфатов в котловой воде можно рассчитать по электропроводности Н-катионированной пробы, как показано в работе [8].

Таким образом, автоматический анализатор АПК-051 может успешно использоваться для оперативного химического контроля качества питательной и котловой воды барабанных котлов СВД ($P_б$ = 13,8 МПа). Количественное определение нормируемых (χ, χ_H и pH) и диагностических ($[NH_3]$, $[Na^+]$, $[Cl^-]$, $Щ_о$) показателей качества водного теплоносителя позволяет определять характер нарушения ВХР на ранней стадии развития ситуации.

Литература

1. **РД 153-34.1-37.532.4-2001.** Общие технические требования к системам химико-технологического мониторинга водно-химических режимов тепловых электростанций (ОТТ СХТС ВХР ТЭС). М.: ЗАО «Энергетические технологии», 2002.

2. **Опыт** построения систем химико-технологического мониторинга паровых котлов ТГМ-96 с последующей интеграцией ее в АСУ ТП ТЭЦ / П.Н. Назаренко, В.Н. Самаренко, О.Ф. Квасова, С.В. Невский // Теплоэнергетика. 2001. № 4.

3. **ГОСТ 8.207-76**. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. М.: Издательство стандартов, 2001.

4. **Патент РФ № 2348031, МПК G01N27/7.** Анализатор примесей конденсата и способ их определения / Б.М. Ларин, Е.Н. Бушуев, Е.В. Козюлина, А.Б. Ларин, С.В. Киет // Открытия. Изобретения. 2009. № 6.

5. **ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002**. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Ч. 2. М.: Издательство стандартов, 2002.

6. **Сметанин Д.С.** Разработка и использование технологических алгоритмов в системах химико-технологического мониторинга водно-химических режимов ТЭС / Автореферат канд. диссертации. М.: МЭИ. 2005.

7. **Определение** концентрации фосфатов в котловой воде путем измерения электропроводности / Б.М. Ларин, Е.Н. Бушуев, Ю.Ю. Тихомирова, С.В. Киет // Теплоэнергетика. 2008. № 7.