



# ЭНЕРГЕТИКА ЭКОЛОГИЯ ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ

Информационно-аналитический  
бюллетень  
ПАО «Мосэнерго»



Выпуск № 4 / 2024

ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА В ВОДАХ ТЭС:  
ПЛЮСЫ И МИНУСЫ

УДК 620.9:502/504  
ББК 31+20.1  
Э 40

Издание выходит с 2022 года

Главный редактор академик РАН **А.В. Клименко**

Э 40 **Экология, энергетика, энергосбережение** : бюллетень /  
под редакцией академика РАН А.В. Клименко. — Москва :  
ПАО «Мосэнерго», 2024. —

ISBN 978-5-383-01713-5

Вып. 4. Органические вещества в водах ТЭС: плюсы и минусы /  
[Б.М. Ларин, С.Ю. Сулов, А.В. Кирилина, А.Б. Ларин]. — 2024. —  
36 с.

ISBN 978-5-383-01717-3

В выпуске в доступной форме и на современном уровне рассмотрены три проблемы, возникающие при обеспечении водно-химического режима ТЭС, которые связаны с присутствием органических веществ (ОВ) в технологических водах: необходимость удаления ОВ, вызывающих коррозию и отложения на поверхностях теплообмена; возможность дозирования ОВ, образующих защитные покрытия (пленки) на тех же поверхностях, и потребность химического контроля ОВ как по суммарному их содержанию, так и в ряде случаев по отдельным составляющим. Представлены схемы и аппараты для очистки природных вод от ОВ, результаты опытно-промышленных испытаний при дозировках реагентов ВТИАМИН на паровых котлах разных типов, методы и приборы химического контроля ОВ в питательной и котловой воде, а также в паре.

*Источник фото на обложке:* <https://promvest.info/ru/novosti-kompaniy/turboden-postavit-kogeneratsionnuyu-stantsiyu-55-mvt-dlya-starwood/>

**УДК 620.9:502/504**  
**ББК 31+20.1**

ISBN 978-5-383-01717-3 (вып. 4)  
ISBN 978-5-383-01713-5

© ПАО «Мосэнерго», 2024  
© Ларин Б.М., Сулов С.Ю.,  
Кирилина А.В., Ларин А.Б., 2024

# ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА В ВОДАХ ТЭС: ПЛЮСЫ И МИНУСЫ

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
1. Способы удаления органических примесей природных вод.....	7
2. Применение аминосодержащих реагентов для коррекции ВХР паровых котлов и котлов-утилизаторов ПГУ.....	19
3. Химический контроль органических веществ в природной и технологической водах ТЭС.....	25
Заключение.....	35
Список использованных источников.....	36

## ОБ АВТОРАХ



**ЛАРИН**  
**Борис Михайлович**

доктор технических наук, профессор  
Ивановского государственного  
энергетического университета  
им. В.И. Ленина



**СУСЛОВ**  
**Сергей Юрьевич**

кандидат технических наук,  
главный инженер  
ООО «Водные технологии  
инжиниринг»



**КИРИЛИНА**  
**Анастасия Васильевна**

кандидат технических наук,  
технический директор  
ООО «Водные технологии  
инжиниринг»



**ЛАРИН**  
**Андрей Борисович**

доктор технических наук, профессор  
Ивановского государственного  
энергетического университета  
им. В.И. Ленина



# Введение

Вода обладает уникальными положительными свойствами:

- много тепла забирает от источника, а затем может отдавать тепло потребителю;
- легко испаряется, образуя при параметрах ТЭС объем пара почти в тысячу раз больше объема воды;
- в природе, вокруг нас воды много — ее не надо привозить со стороны;
- наконец, вода — жидкость, она легко перекачивается насосами.

Благодаря этим свойствам вода повсеместно используется в качестве рабочего тела на ТЭС и АЭС. Однако существуют две серьезные проблемы — накипь, являющаяся теплоизолятором, и коррозия. Накипь (или отложения) на поверхностях нагрева обусловлены примесями воды — минеральными веществами (солями) и органическими веществами (продуктами отмирания и деструкции живой природы). Минеральные примеси почти полностью удаляются из воды, предназначенной для восполнения потерь пара и конденсата (добавочной воды), на водоподготовительных установках (ВПУ), а органические примеси — лишь частично. Именно эти плохо удаляемые примеси — гуминовые вещества активируют коррозию металла конструкций электростанций, разлагаясь в паровых котлах до простых карбоновых кислот. Так, более 40 лет назад сложилась чрезвычайная ситуация на Бийской ТЭЦ-1, где один за другим вышли из строя более десяти паровых котлов с разрывами экранных труб. Причина, как выяснилось, состояла в проскоке в обессоленную воду органических веществ, основу которых составляли сине-зеленые водоросли. При этом исходную воду брали из чистой алтайской реки Бия.

В Мосэнерго проблемы с органическими примесями исходной воды возникли в 1990-х годах в связи с переводом водоснабжения ТЭЦ с водопроводной воды на московскую воду. В наиболее худших условиях оказались ТЭЦ-22 и ТЭЦ-26, водозаборы которых установлены на выходе Москвы-реки из мегаполиса. Там возникли коррозионные повреждения трубок сетевых подогревателей с последующим присосом сетевой воды в конденсат пара и ухудшением качества питательной воды котлов сверхвысокого (СВД) и сверхкритического давлений (СКД). Такие явления продолжались и после замены трубок из углеродистой стали на нержавеющую. К этому добавились коррозионные повреждения в подогревателе высокого давления ПВД-7 в зоне конденсации пара и, как следствие, вынос в пар кислых продуктов термолитиза органики, получивших название ПКВ — потенциально кислые вещества.

Ученые Московского энергетического института (МЭИ), Всесоюзного теплотехнического института (ВТИ), Ивановского государственного энергетического университета (ИГЭУ) и НИИ ВОДГЕО вели поиск причин и способов их устранения. В частности, специалисты ИГЭУ занимались обследованием ВПУ ТЭЦ-22. После обсуждения промежуточных результатов, начальник химического цеха станции заинтересовался, почему в обессоленной воде после фильтров электропроводность равна 0,2 мкСм/см и  $pH = 7,0$ , хотя та же вода из бака запаса химически обессоленной воды (ХОВ) имеет электропроводность 0,5 мкСм/см и  $pH = 6,2 \div 6,5$ , а вода из бака запаса конденсата (БЗК) — 0,8—1,0 мкСм/см и  $pH = 5,8 \div 6,0$ . Сначала предполагали, что, скорее всего,  $CO_2$  попадает в воду в баках ХОВ и БЗК из воздуха, образуя уголь-

Вода повсеместно используется  
в качестве рабочего тела на ТЭС и АЭС

ную кислоту  $H_2CO_3$ . Однако после более глубокого анализа выяснилось, что это не так: из воды избыток  $CO_2$  уходит в воздух. Было установлено, что на стенках баков, как в аквариуме, растут те самые сине-зеленые водоросли, они, отмирая, и повышают содержание  $CO_2$  и ПКВ в воде. В этом и состоит причина ухудшения качества обессоленной воды, т.е. превышения нормативных значений электропроводности и pH.

Можно приводить и другие примеры, однако смысл проблемы понятен: нельзя допускать попадания ПКВ в котел. Поэтому сначала за рубежом, а затем у нас ввели показатель «общий органический углерод<sup>1</sup>» — ООУ, или ТОС (от англ. Total Organic Carbon), с ограничением в добавочной воде не более  $0,3 \text{ мг/дм}^3$ ; в питательной воде — не более  $0,2 \text{ мг/дм}^3$  и в паре — не более  $0,1 \text{ мг/дм}^3$ . Прямого перевода этого показателя на традиционно измеряемую на ТЭС перманганатную окисляемость<sup>2</sup> нет, но опыт показывает: если перманганатная окисляемость добавочной (обессоленной) воды менее  $1 \text{ мгО/дм}^3$ , то проблем, связанных с органикой, нет.

На установках водоподготовки ТЭС очистка природной (исходной) воды от органических веществ производится на всех стадиях: на аппаратах предварительной очистки (предочистка) — до 50—75 %; на аппаратах обессоливания воды — до 80—95 % исходного содержания. Однако изменение качества природной воды, режимов работы теплосилового и водоподготовительного оборудования могут провоцировать выбросы органики в обработанную воду, подаваемую в основной контур ТЭС.

Казалось бы, вопрос с присутствием органических веществ в паровом котле предельно ясен: они там крайне нежелательны. Но оказывается, всё не так просто. Запрет на их присутствие показан не всегда. Подобная неоднозначность

<sup>1</sup> Общий органический углерод — углерод, присутствующий в воде в виде органических соединений в растворенном и нерастворенном состоянии, показатель качества воды и пара ( $\text{мг/дм}^3$ ).

<sup>2</sup> Перманганатная окисляемость — показатель качества природных и технологических вод ТЭС, отражает концентрацию органических веществ в воде и выражается в количестве миллиграммов кислорода, который необходимо затратить на полное окисление всей органики, находящейся в  $1 \text{ дм}^3$  образца ( $\text{мгО/дм}^3$ ).

наблюдается в теплоэнергетике и в отношении кислорода. Кислород, растворенный в воде, — активатор коррозии, он может разрушить (окислить) всё, включая нержавеющую сталь, особенно если к кислородной коррозии добавляется биокоррозия от воздействия продуктов жизнедеятельности бактерий и других микроорганизмов. С учетом опасности коррозионных повреждений установлена норма на содержание кислорода в питательной воде барабанных паровых котлов СВД — не более  $20 \text{ мкг/дм}^3$ . Однако в питательную воду прямооточных котлов СКД в разных режимах производят дозирование кислорода в количестве, обеспечивающем его концентрацию в воде до  $100\text{—}200 \text{ мкг/дм}^3$ . Дело в том, что при таком содержании кислорода и температуре выше  $280 \text{ }^\circ\text{C}$  (при давлении питательной воды более  $20 \text{ МПа}$ ) на чистой поверхности экранных труб прямооточных котлов образуется плотная защитная пленка магнетита ( $Fe_3O_4$ ), подобно тому как на поверхности алюминиевых проводов образуется защитная пленка оксида  $Al_2O_3$  уже при атмосферных условиях.

Так и с органическими веществами. Выяснилось, что некоторые органические вещества, содержащие в составе молекул аминные группы ( $-NH_2$ ), способны защищать поверхность экранных труб и другого теплообменного оборудования, создавая гидрофобный слой и препятствуя доступу воды к металлу. Первым таким веществом, нашедшим применение в тепловой и атомной энергетике, был октадециламин (ОДА), химическая формула которого имеет вид  $C_{18}H_{37}NH_2$ . И даже разлагаясь под действием высоких температур, подобные вещества могут защитить поверхность металла, способствуя образованию магнетитной пленки. Большой объем научных исследований и промышленных испытаний с применением ЭДТК (этилендиаминтетрауксусная кислота) во второй половине прошлого века в России был проведен под руководством профессора Т.Х. Маргуловой (МЭИ). Некоторые негативные явления при использовании аминосодержащих реагентов ограничили их применение в теплоэнергетике. Однако их до сих пор употребляют: ЭДТК — для химических очисток оборудования; ОДА — для консервации котлов на длительный период останова.

В начале XXI в. появились и получили широкое распространение импортные комплексные

аминосодержащие реагенты (АСР). Состав их подбирался таким образом, чтобы одни компоненты — нейтрализующие амины повышали pH до нормативных значений (выше 9,0), а другие — пленкообразующие амины защищали поверхности теплообмена, в том числе экранные трубы паровых котлов, создавая гидрофобную пленку. Сегодня на смену импортным реагентам типа хеламин, цетамин и др. приходят отечественные аналоги, часто превосходящие их по защитному действию. Применение новых реагентов увеличивает объем водного режима энергетического

оборудования. Наряду с традиционными анализаторами, предназначенными для измерений удельной электропроводности и pH охлажденных проб воды и пара, на отечественных электростанциях, прежде всего на АЭС, появляются ионные жидкостные хроматографы, внедряются методы и конкретные методики фотометрического приборного анализа на содержание органических веществ, проводятся исследования на предмет разработки норм содержания аминных реагентов. Названные процессы набирают силу, но пока не достигли окончательной формализации.





# 1 Способы удаления органических примесей из природных вод

Органические примеси исходных, т.е. природных, вод, используемых на ТЭС, можно разделить на собственные (естественные) и привнесенные (искусственные). Первые являются продуктом живой природы, их содержание подвержено сезонным колебаниям. Вторые образуются в результате работы промышленных и сельскохозяйственных предприятий, деятельности служб и предприятий жилищно-коммунального хозяйства. Количество органических примесей возрастает с приближением к городским агломерациям, промышленным центрам, центрам химических и перерабатывающих производств.

В качестве примера (табл. 1.1) можно привести данные химического анализа воды р. Москвы в районе водозабора ТЭЦ-22, расположенного ниже по течению от промышленного района, и воды из водохранилища — источника водоснабжения Кармановской ГРЭС Башкирской генерирующей компании (БГК).

Из табл. 1.1 видно, что при близком среднем солесодержании вод по сухому остатку сырая (исходная) вода Кармановской ГРЭС имеет окисляемость почти вдвое меньшую, чем вода р. Москвы. В этой воде наблюдаются сильные сезонные изменения концентрации контролируемых параметров: в апреле минерализация уменьшается почти втрое, а окисляемость растет более чем в два раза. Для воды р. Москвы на выходе из промышленного района сезонные колебания сказываются значительно меньше, а промышленные и хозяйственно-бытовые сбросы органических веществ дают картину устойчиво повышенной окисляемости в течение всего года.

**Удаление железоорганических веществ на стадии предочистки.** Природные органические вещества (ОВ) составляют основную часть всех органических примесей природных вод и представлены главным образом гуминовыми веществами, в том числе гуминовыми и фульвокислотами<sup>1</sup>, образующими соединения с катионами металлов, прежде всего железа. Поэтому обработка воды на ТЭС для различных систем энергоблоков из исходной (природной) воды, выполняемая на стадии предочистки, проводится прежде всего для того, чтобы, снизить содержание железоорганических веществ. По нормам проектирования при щелочности

Органические примеси природных вод, используемых на ТЭС, можно разделить на собственные (естественные) и привнесенные (искусственные)

<sup>1</sup> Гуминовые кислоты содержат ароматические кольца изо- и гетероциклического строения, что позволяет рассматривать их как природные полиоксикислоты. Фульвокислоты близки по своему строению к гуминовым кислотам, однако в их молекулах преобладают боковые связи. Принято считать, что фульвокислоты представляют собой высокомолекулярные оксикарбоновые азотсодержащие кислоты, хорошо растворимые в минеральных кислотах. Фульвокислоты обычно составляют большую часть органических примесей воды (до 80—90 %) и обуславливают 85—95 % цветности воды. Молекулярная масса фульвокислот и гуминовых кислот находится в интервале 500—200 000 Да (дальтон), размеры молекул не более 5 нм. Большая часть их соединений с катионами железа имеет молекулярную массу в пределах 3000—5000 Да.

Таблица 1.1  
Показатели качества сырой воды по данным химической лаборатории

Месяц года	ТЭЦ-22 Мосэнерго			Кармановская ГРЭС		
	Ж <sub>о</sub> , мг-экв/дм <sup>3</sup>	Сухой остаток, мг/дм <sup>3</sup>	Окисляемость, мгО/дм <sup>3</sup>	Ж <sub>о</sub> , мг-экв/дм <sup>3</sup>	Сухой остаток, мг/дм <sup>3</sup>	Окисляемость, мгО/дм <sup>3</sup>
Январь	4,5	485	9,1	6,0	431	4,8
Февраль	4,8	483	11,1	6,6	454	4,0
Март	4,7	570	10,3	6,8	468	4,0
Апрель	4,4	471	8,0	1,8	172	9,0
Май	3,4	519	9,3	2,6	232	6,6
Июнь	3,4	338	10,2	3,9	274	5,6
Июль	3,6	318	9,4	4,6	304	5,0
Август	3,3	300	9,1	4,6	315	4,8
Сентябрь	3,3	346	10,3	5,0	344	5,4
Октябрь	3,9	332	6,2	5,4	359	4,4
Ноябрь	3,6	386	8,5	5,3	391	5,3
Декабрь	3,9	395	9,4	6,2	415	4,8
Среднее значение за год	3,9	412	9,2	4,9	346	5,3

Примечание. Ж<sub>о</sub> — жесткость общая.

природной воды более 2 мг-экв/л (2000 мкг-экв/л) в осветлителях реализуется программа коагуляции с сульфатом железа (II) — сернокислым железом FeSO<sub>4</sub>. Однако при этом часто снижается эффективность удаления органических примесей, в частности железоорганических веществ, в сравнении с коагуляцией с сульфатом алюминия — сернокислым алюминием Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. При высокой окисляемости природной воды в условиях эксплуатации ВПУ ТЭС возможно изменение режима коагуляции. При высокой жесткости целесообразно переходить на обработку воды мембранными методами, такими как ультрафильтрация и обратный осмос.

**Перевод предочистки на коагуляцию с сульфатом алюминия на примере ВПУ ПГУ-325.** Высокое содержание железоорганических веществ в исходной воде, значительные сезонные

изменения качества воды и частые изменения расхода обрабатываемой воды потребовали реконструкции технологической схемы ВПУ ПГУ-325. В 2009—2012 гг. была проведена реконструкция ВПУ путем перевода предочистки в режим коагуляции с сульфатом алюминия в осветлителе (рис. 1.1), последовательного включения двух Na-катионитных фильтров и фильтров-органопоглотителей (ФОП) (рис. 1.2), двух установок обратного осмоса (УОО), при дополнении схемы фильтром смешанного действия (ФСД), который загружен и катионитом, и анионитом и предназначен для финишной доочистки обессоленной воды.

В 2019—2020 гг. было проведено обследование состояния технологии обработки воды на ВПУ ПГУ-325. В табл. 1.2 и 1.3 приведены показатели качества воды на разных стадиях обработки.

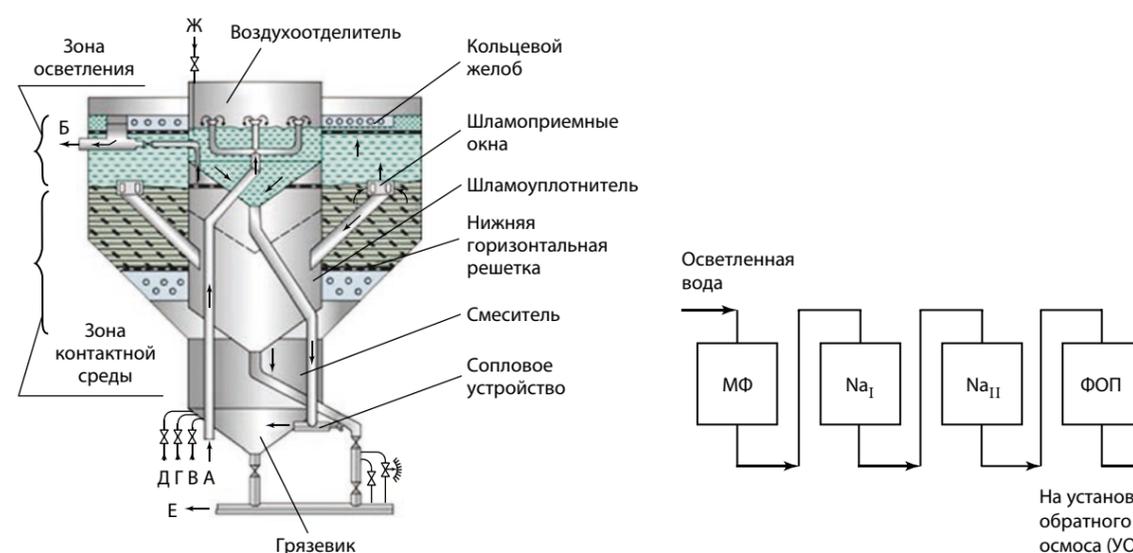


Рис. 1.1.  
Осветлитель ВТИ-250 [1]

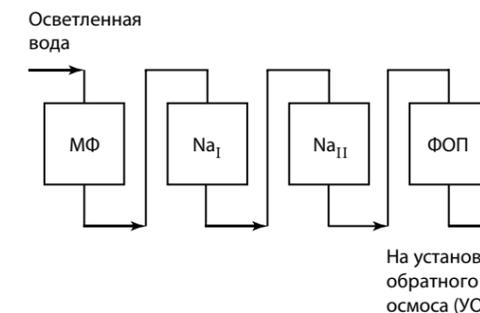


Рис. 1.2.  
Схема обработки осветленной воды на установках ХВО ПГУ-325 [2]

Таблица 1.2  
Показатели качества обрабатываемой воды на водоподготовительной установке ПГУ-325, при коагуляции с FeSO<sub>4</sub> и известковании в осветлителе (до реконструкции)

Показатель	Точка отбора пробы					
	Исходная вода	Осветленная вода	Фильтр Na <sub>II</sub> , выход	ФОП, выход	УОО, выход (пермеат*)	ФСД, выход
Жесткость общая Ж <sub>о</sub> , мкг-экв/л	3700—4500	1600—1800	25	—	0,2	0,2
Щелочность общая Щ <sub>о</sub> , мкг-экв/л	3300—3700	450—500	—	—	14,2	—
pH	7,3—7,7	10,1—10,7	—	10,3—10,4	8,3—8,6	7,5—8,2
Na <sup>+</sup> , мкг/л	10 230—14 100	—	—	—	587—2190	7,5—9,5
SiO <sub>2</sub> , мкг/л	273—1863	—	—	—	174—276	7,6
Fe, мкг/л	821—1340	1155—2139	250—784	148—470	40—60	23—30
Cl <sup>-</sup> , мкг/л	7500—17 500	—	15 000—17 000	—	3	2—6
Окисляемость, мгО/л	13,6—16,8	11,2	7,2—8,8	—	1,1	0,96

\* Пермеат — очищенная вода, прошедшая через мембрану.

**Таблица 1.3**  
Показатели качества обрабатываемой воды на водоподготовительной установке ПГУ-325 после перехода на коагуляцию с  $Al_2(SO_4)_3$  и последовательного включения двух Na-катионитных фильтров и двух УОО (после реконструкции)

Показатель	Точка отбора пробы					
	Исходная вода	Осветленная вода	Фильтр $Na_{II}$ , выход	ФОП, выход	УОО, выход (пермеат)	ФСД, выход
Жесткость общая $J_{\Sigma}$ , мкг-экв/л	2800—4400	2800—4400	—	—	0,2	0,2
Щелочность общая $Щ_{\Sigma}$ , мкг-экв/л	2500—3200	1650—1850	—	—	30—480	4—40
pH	7,3—7,7	6,55—6,84	—	7,4—7,8	6,2—7,8	7,3—7,8
$Na^+$ , мкг/л	11 200—14 100	—	—	—	440—1410	0,3—1,3
$SiO_2$ , мкг/л	386—1524	—	—	—	4—38	2
Fe, мкг/л	924—1054	226—278	92—147	65—74	20—28	15—23
$Cl^-$ , мкг/л	11 000—26 900	—	13 000—23 000	—	5	2
Окисляемость, мгО/л	18,4	5,6—8,8	4,8—5,0	—	0,7	0,66

Из табл. 1.2 и 1.3 следует, что в течение 2012—2019 гг. качество исходной (сырой) воды ПГУ-325 существенно не изменилось. В осветленной воде при увеличении общей жесткости и щелочности заметно уменьшилось содержание железа (в 4—7 раз), что отвечает существенному удалению органических веществ.

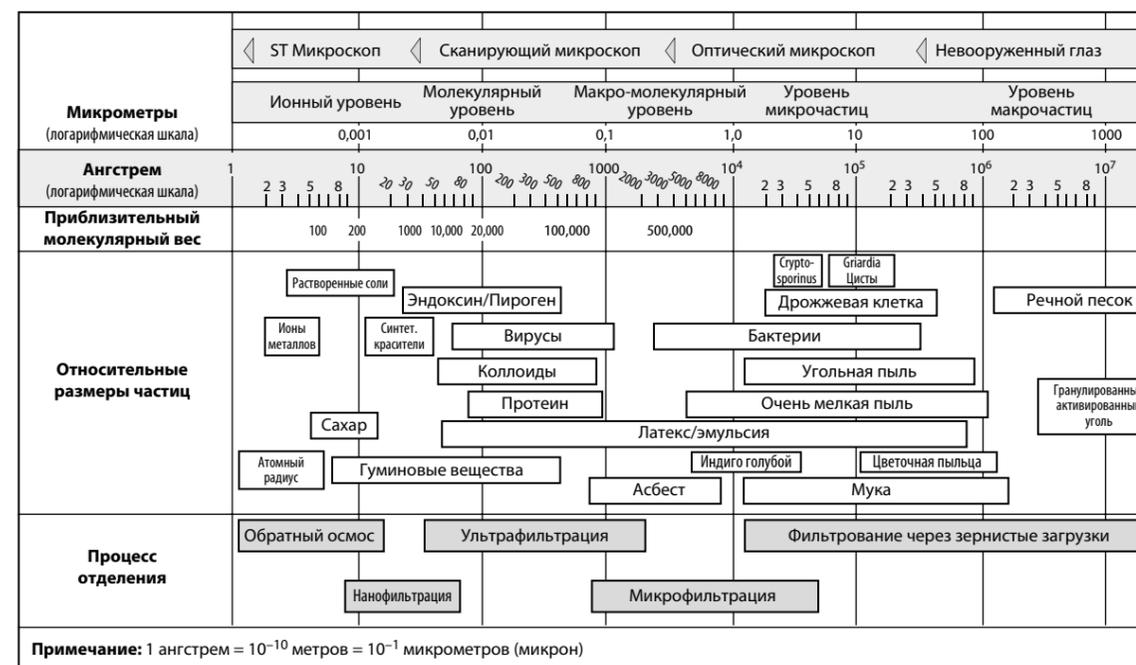
На последующих стадиях обработки устраняется повышение концентрации жесткости и щелочности и уменьшается нагрузка по железу и органическим веществам. Так, при допустимой нагрузке по органике на ФОП в выражение окисляемости 4—5 мгО/л и при допустимой концентрации железа на входе в УОО не более 100 мкг/л такой результат достигается только во втором случае (после реконструкции).

Наибольший эффект дает использование сульфата алюминия с дозой от 1,2—1,25 мг-экв/л в присутствии анионноактивного среднемолекулярного флокулянта AN923VHM с дозой 0,1—0,2 мг/л, а также подщелачивание воды в случае значительного уменьшения ее щелочности.

Дополнительной стадией обработки осветленной воды в рамках предварительной очистки является фильтрация на механических напорных фильтрах (МФ) (рис. 1.2). Отметим, что имели место частые остановы УОО по показателю превышение перепада давления «вход-выход».

Исследования показали, что в качестве фильтрующего материала для механического фильтра лучшие сорбционные свойства проявил импортный фильтрующий материал Purolite, несколько хуже — гидроантрацит и еще хуже — кварцевый песок. Фильтрация осветленной воды на Na-катионитных фильтрах ( $Na_I$  и  $Na_{II}$ ) позволяет получить глубокоомягченную воду и обеспечивает благоприятные условия для удаления из воды органических примесей на ФОП, загруженном смолой Lewatit S6328A. В среднем нормативная окисляемость воды после ФОП не превышает 2 мгО/л. После фильтрации получают питательную воду необходимого качества для УОО.

**Применение мембранных технологий предочистки воды.** Мембранные технологии



**Рис. 1.3.** Возможности различных мембранных технологий очистки воды от загрязнений в сравнении с традиционной фильтрацией через зернистую загрузку на МФ

рассматриваются как альтернатива традиционному способу осветления воды в осветлителях и механических фильтрах. Суть мембранной технологии состоит в продавливании природной воды через полупроницаемые пористые мембраны, размер пор которых сопоставим с размером загрязнителей воды. При этом очищенная вода проходит через мембраны, а оставшаяся вода с растворенными в ней органикой, коллоидами и другими грубодисперсными загрязнениями остается перед мембраной. Вода очищается без фазовых превращений, энергия расходуется только на продавливание воды через мембрану. Для подготовки воды в энергетике применяются следующие мембранные процессы: ультрафильтрация с использованием мембран с размером пор 0,02—0,15 мкм, нанофильтрация с размером пор 0,001—0,01 мкм, обратный осмос с размером мембранных пор до 0,001 мкм.

Эффективность задержания мембранами органики зависит от размеров пор мембран и молекулярной массы органики. Возможности различных

мембранных технологий очистки воды от загрязнений, различающихся размером пор мембран, продемонстрированы на рис. 1.3, из которого видно, что мембранные методы очистки воды (микрофильтрация, ультрафильтрация) имеют существенные преимущества перед механической фильтрацией по удалению из воды частиц диаметром менее 1 мкм, включая коллоидные органические вещества.

В энергетике интерес к применению мембранных технологий для предочистки добавочной воды вызван распространением импортных установок и активным освоением обратнотехнологической технологии. Простота такой технологии очистки воды привлекает, но останавливает сложность изготовления мембран, способных эффективно работать при давлении не менее 10 бар (1 МПа). Поэтому имеет значение устройство фильтрующего элемента, состав и концентрация примесей: в первую очередь взвесей — не более 1 мг/л и железа — не более 100 мкг/л. Конструкция мембранного модуля показана на рис. 1.4.

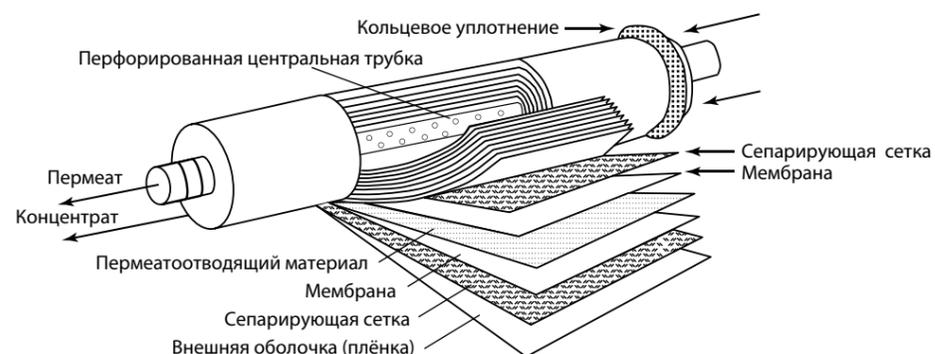


Рис. 1.4.  
Рулонный мембранный элемент [2]

При эксплуатации мембранных установок основные проблемы связаны с необходимостью предотвращения отложений взвеси, коллоидов, малорастворимых минеральных солей и органических соединений на поверхности мембраны.

При предварительной подготовке воды к обратноосмотическому фильтрованию лучшие результаты в сравнении с осветлителями и механическими фильтрами обеспечивает ультрафильтрация воды. При использовании ультрафильтрации в составе предочистки перед обратноосмотическим обессоливанием важно правильно выбрать тип ультрафильтрационных мембран. Большому размеру пор (и большей мо-

лекулярной массе задерживаемых органических соединений) соответствует большая удельная производительность мембран, но меньшая эффективность задержания органических веществ, обуславливающих цветность воды. В качестве примера в табл. 1.4 представлены экспериментальные данные показателей качества воды, полученные после ультрафильтрации исходной воды из Москвы-реки.

Как видно из таблицы, все исследованные марки ультрафильтрационных мембран обеспечивают глубокую очистку обрабатываемой воды от взвесей и железа. Очистка от соединений, обуславливающих цветность (фульвокислоты),

Таблица 1.4

Эффективность задержания примесей москворецкой воды на ультрафильтрационных мембранах в зависимости от их характеристик

Показатель	Исходная вода	Марка мембраны (ЗАО НТЦ «Владипор»)		
		УАМ-50	УАМ-150	УАМ-200
Отсекаемая молекулярная масса, кДа	—	20	50	100
Удельная производительность при 0,15 МПа, л/(ч · м <sup>2</sup> )	—	6—8	15—20	30
Мутность, мг/л	18,9	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Цветность, градус цветности	28,4	18,4	22,5	23,2
Содержание железа, мг/л	0,5	0,05	0,07	0,10
Окисляемость, мгО <sub>2</sub> /л	7,84	6,2	6,4	6,5

достаточно эффективна только с помощью мембран марки УВА-20-ПС-1040 (цветность ниже по сравнению с другими мембранами более чем на 70 %) и резко падает при использовании мембран с большими размерами пор. Еще менее эффективна очистка от соединений, влияющих на перманганатную окисляемость воды (см. разд. 3). Однако фильтрат после ультрафильтрационной очистки можно направлять на обратноосмотическое обессоливание без риска образования отложений, так как остаточная цветность и перманганатная окисляемость определяются соединениями с молекулярной массой менее 150 кДа.

Для увеличения задерживающей способности мембран по органике используются флокулянты и коагулянты, дозируемые в обрабатываемую воду. Флокулянты укрупняют содержащиеся в обрабатываемой воде органические соединения, что снижает закупорку пор ультрафильтрационных мембран и повышает эффективность очистки.

Таким образом, применение ультрафильтрации позволяет стабилизировать качество предочищенной воды. При этом почти полностью задерживаются тонкодисперсные и коллоидные примеси до остаточной концентрации менее 0,2 мг/л, железо и марганец — до остаточной концентрации менее 0,1 мг/л.

Ультрафильтрационные мембраны с отсецием до 150—200 кДа снижают обусловленную наличием природной органики цветность природной воды на 20—25 %, а предварительная коагуляция обрабатываемой воды в сочетании с ультрафильтрацией обеспечивает 60—70 % задержание органики. Также ультрафильтрация обеспечивает глубокое удаление взвеси и коллоидов. На ТЭЦ-20 Мосэнерго сотрудниками АО «НПК Медиана-Фильтр» были проведены испытания установки ультрафильтрации, включенной перед установкой обратного осмоса. В качестве исходной воды для установки использовалась вода из циркуляционного водовода, прошедшая Na-катионитные фильтры. Были исследованы режимы работы установок ультрафильтрации.

Проведенные опыты показали, что начиная с 45-й секунды длительность обратной промывки практически не влияет на проницаемость мембран. Химически усиленные промывки с при-

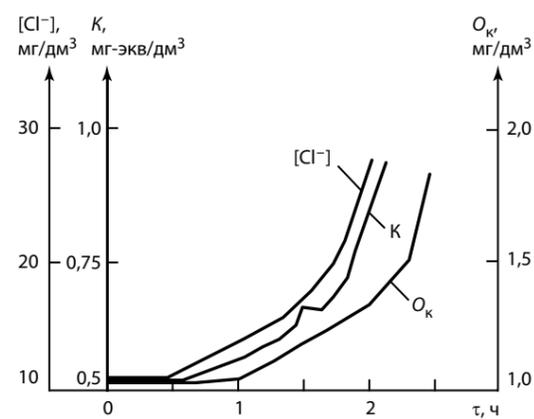
менением раствора едкого натра также показали прямую зависимость восстановления проницаемости мембран от величины рН. Опытным путем было определено оптимальное значение рН промышленного раствора, равное 13. Были проведены также исследования влияния температуры воды на эффективность очистки ультрафильтрационных мембран, показавшие необходимость подогрева воды до 18—25 °С.

**Сорбция органических веществ на анионитах.** После предочистки обработанная (осветленная) вода поступает на обессоливание, которое чаще всего производится на ионитных фильтрах, загруженных гранулированным сорбентом-ионитом: катионитом и (или) анионитом. На энергоблоках ПГУ обессоливание воды часто выполняется на установках обратного осмоса (УОО). В этих случаях предочистка воды производится обычно с использованием установок ультрафильтрации. Исследования на промышленных водоподготовительных установках по сорбции органических примесей природных вод ионитами, прежде всего анионитами, начались с конца 70-х годов. Так, результаты исследования ВТИ, ИГЭУ и др., показали, что более 50 % органических примесей удаляется в осветлителе, а из оставшейся органики наибольшее количество (20—35 %) удаляется на низкоосновном анионитном фильтре А<sub>1</sub>. Полученные данные соответствуют данным в зарубежных публикациях.

Исследования также показали, что проскок органики в фильтрат при истощении анионита в фильтре А<sub>1</sub> происходит одновременно с проскоком хлоридов (рис. 1.5). Вымывание же органики из анионита при регенерации щелочью идет практически от начала регенерации и до конца отмытки.

По данным специалистов ВОДГЕО, исследовавшим сорбцию органических веществ из воды р. Москвы ионитами на установках ХВО ТЭЦ-22, снижение перманганатной окисляемости до 1 мгО/дм<sup>3</sup> получено лишь после третьей ступени химического обессоливания на ФСД.

**Ухудшение технологических показателей ионитов вследствие отравления органикой.** Загрязненность природной воды органическими соединениями сказывается не только на качестве обессоленной воды, но и на эксплуата-



**Рис. 1.5.**  
Характер изменения качества фильтрата A<sub>1</sub> при истощении анионита:  
[Cl<sup>-</sup>] — концентрация хлоридов; K — кислотность; O<sub>к</sub> — окисляемость обработанной воды

онных характеристиках анионитов. Изменение физико-химических свойств анионитов под воздействием органических примесей получило название «отравление органикой». Основными признаками отравления анионитов являются: повышение расхода отмывочной воды для достижения требуемого качества фильтрата, значительная чувствительность качества очистки к скорости фильтрования воды и температуре, повышение электропроводности обессоленной воды и снижение рабочей обменной емкости сорбента. Для высокоосновных анионитов характерно прежде всего уменьшение кремнеемкости сорбента. Выделено четыре стадии отравления высокоосновного анионита гелевой структуры. На первой стадии необратимая сорбция органических загрязнителей практически не влияет на технологические показатели процесса и может быть выявлена только на основе измерений кинетики ионного обмена. На второй стадии осуществляется влияние накопившихся органических загрязнителей лишь при регенерации анионита. При обеспечении необходимой глубины регенерации качество обессоливания воды сохраняется. Для третьей стадии отравления высокоосновного анионообменника характерно резкое уменьшение рабочей обменной емкости независимо от степени регенерации сорбента. Четвертая ста-

дия отравления сопровождается уменьшением не только рабочей обменной емкости, но и полной статистической обменной емкости. Примером подобного рода могут быть результаты наблюдений за работой анионита IRA-67 на ТЭЦ-26, представленные в табл. 1.5.

Большей емкостью в отношении органических загрязнителей природных вод и устойчивостью к отравлению обладают иониты макропористой структуры, предназначенные для удаления из воды как неорганических, так и органических веществ. Например, такими являются: импортный анионит Purolite A-500 или отечественный<sup>1</sup> аналог АВ-17-10П. Более высокими значениями емкости по органическим веществам показывают импортные полистирольные аниониты Amberlite IRA-67 (см. табл. 1.5) и Purolite A-847. Так, анионит Purolite A-847, представляет собой модификацию слабоосновной анионообменной смолы гелевого типа с акриловой матрицей и улучшенным гранулометрическим составом. Акриловая матрица создает условия для исключительно высокой степени удаления органических загрязнений из исходной воды с последующим обратимым вымыванием этих загрязнений в процессе регенерации.

#### Использование смол-органопоглотителей.

В рассмотренном выше примере реконструкции водоподготовительной установки ПГУ-325 (см. рис. 1.2) были задействованы фильтры-органопоглотители, загруженные макропористым анионитом Levatit SG 632 A (Германия). Применение этого и подобных сорбентов позволяет без предочистки исходной воды активными углями получать обессоленную воду с незначительным содержанием органических соединений.

Однако следует обратить внимание на возникающие сложности при регенерации таких ионитов, мало чем отличающиеся от таковых при регенерации анионитов, загруженных в первую ступень установки химического обессоливания. Применение органопоглотителей в предвключенных фильтрах-скавангерах требует хорошей предварительной механической очистки, т.е. не исключается наличие в схеме предвключенных

<sup>1</sup> В России лидирующие позиции по объемам производства ионитов для очистки воды занимает ООО ПО «ТОКЕМ» (г. Кемерово).

Таблица 1.5

Технологические показатели акрилового анионита IRA-67 за 7 лет эксплуатации при химической водоочистке на ТЭЦ-26 Мосэнерго (фильтр № 5 первой ступени)

Показатель	Год эксплуатации				
	1	2	3	4	7
Объем обработанной воды, 1000 м <sup>3</sup>	220	670	1100	1800	3600
Рабочая обменная емкость по анионам сильных кислот, г-экв/м <sup>3</sup>	1200	1100	1050	1080	750
Органическая нагрузка фильтрата (перманганатная окисляемость), кг KMnO <sub>4</sub> /м <sup>3</sup>	8	6	5	5	4
Удельный расход NaOH на регенерацию, кг/м <sup>3</sup>	70	77	81	81	113
Расход воды на отмывку, м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	15—17	18	18	20	35

осветлительных (механических) фильтров. Содержание окислителей в поступающей на органопоглотительный фильтр воде не рекомендуется более 0,1 мг/л в пересчете на железо. Воды, загрязненные железом, медью и катионами тяжелых металлов, способствуют необратимому разрушению смолы.

**Термические методы обработки воды на ТЭС.** Термический метод обессоливания обеспечивает лучшее качество дистиллята по органическим примесям по сравнению с химическим обессоливанием. Например, в дистилляте пятиступенчатой испарительной установки Саранской ТЭЦ-2 суммарная концентрация уксусной и муравьиной кислот после двухступенчатой промывки пара не превышала 100 мкгС/кг, что находится в пределах норм по общему органическому углероду для котлов СКД в странах Западной Европы. Однако при содержании в питательной воде испарителей летучих органических соединений, например эфиров, и при нарушениях теплогидравлического и воднохимического режимов работы возможен выход органики во вторичный пар испарителей. Для энергетического оборудования негативные последствия ухудшения качества природной воды и ее недостаточной очистки проявляются в образовании труднорастворимых органометаллических отложений на поверхностях котлов и турбин. Эти отложения ведут к перерасходу топлива, перегреву теплообменных поверхностей, коррозионному повреждению пароводяного тракта и, как след-

ствие, к снижению КПД и надежности работы энергоблоков.

Термический способ обессоливания воды на базе использования энергетических испарителей занимает сравнительно скромное место в общем балансе выработки обессоленной воды. Это обусловлено тем, что свыше 80 % исходной воды, используемой на электростанциях для первичного заполнения контуров и приготовления добавочной воды для котлов ТЭС, относятся к низко- и среднеминерализованным, т.е. имеют концентрацию  $[SO_4^{2-}] + [Cl^-] < 5$  мг-экв/дм<sup>3</sup>.

Конструкции современных энергетических испарителей, в которых трубы греющей секции изготовлены из стали 08Х14МФ, позволяют использовать их при работе на сточных водах, что является дополнительным доказательством их экологических достоинств. Конструктивно энергетический испаритель представляет собой вертикальный сосуд с греющей секцией и паропромывочными устройствами (рис. 1.6).

При работе испарителя питательная вода поступает на нижний паропромывочный лист, а затем по опускающим трубам попадает в нижнюю часть корпуса, где уровень воды поддерживается автоматическим регулирующим клапаном. В межтрубное пространство греющей секции подводится первичный греющий пар, который, конденсируясь на наружной поверхности трубок греющей секции, отдает тепло воде. Образующаяся внутри

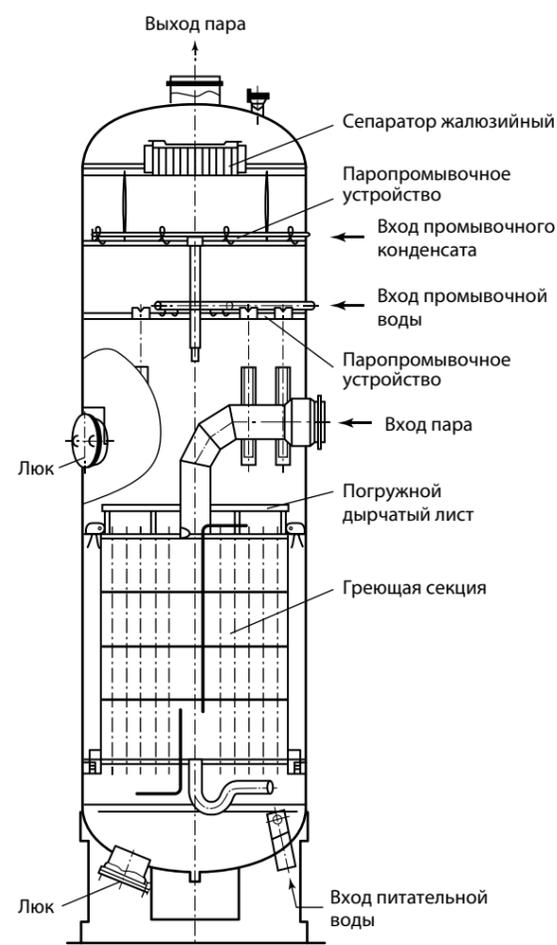


Рис. 1.6. Энергетический испаритель

трубок греющей секции пароводяная смесь поднимается вверх, после чего вода по кольцевому зазору между корпусом греющей секции и внутренней поверхностью испарителя опускается под низ греющей секции, а пар, пройдя паропромывочные устройства и жалюзийный сепаратор, направляется в конденсатор.

Энергетические испарители работают при давлении до 1,6 МПа, при котором растворимость солей в паре пренебрежимо мала, поэтому загрязнение вторичного пара солями определяется исключительно капельным уносом. Очистка пара от капель концентрата осуществляется в паровом

объеме с использованием сил гравитации, промывкой пара на дырчатых листах и инерционным методом в жалюзийном сепараторе.

Таким образом, можно отметить следующее:

1. В природной воде всегда присутствуют органические вещества (ОВ), большая часть которых, разлагаясь в котле, может вызывать коррозию теплообменного оборудования. При больших концентрациях ОВ возможны отложения на поверхностях экранных труб котла, ухудшающие теплообмен и вызывающие перегрев стали вплоть до разрыва экранных труб.

2. Глубокое удаление ОВ из воды выполняется на водоподготовительных установках ТЭС как на стадии предочистки (осветление, механическая фильтрация, ультрафильтрация) — до 50—70 %, так и на стадии обессоливания с помощью ионитных фильтров — до 80—95 % исходного содержания. В ряде случаев при повышенной щелочности и окисляемости природной воды возможна замена режима известкования и коагуляции с  $\text{FeSO}_4$  в осветлителе на режим коагуляции с сульфатом алюминия  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . В приведенном выше примере для установки водоподготовки ПГУ 325 степень удаления органических примесей из воды увеличилась в среднем в 3 раза.

3. При глубоком обессоливании осветленной воды на ионитах может наблюдаться отравление анионитов под действием природной органики, которое сопровождается снижением сорбционной емкости и увеличением расхода воды на отмывку после регенерации. Применение предвключенных фильтров с загрузкой анионитом-органопоглотителем (ФОР), позволяет снизить перманганатную окисляемость обрабатываемой воды в среднем до 2—3 мгО/дм<sup>3</sup>, что повышает эффективность работы обратноосмотических мембран УОО, однако требует регулярных операций по регенерации смолы сощелочной промывкой.

4. Применение термического способа обработки воды обеспечивает глубокое удаление органических веществ и целесообразно при повышенной минерализации (удельная электропроводность более 500 мкСм/см) и перманганатной окисляемости более 7—8 мгО/дм<sup>3</sup>.





## 2 Применение аминоксодержащих реагентов для коррекции ВХР паровых котлов и котлов-утилизаторов ПГУ

Как отмечалось ранее, две проблемы сопровождают использование воды на ТЭС: накипь (или отложения) и коррозия. Убирая примеси из воды на ВПУ, проблему накипи решают в значительной степени. Проблему коррозии решать сложнее, поскольку катионы водорода ( $H^+$ ), являющиеся частью молекулы самой воды. Кроме того, молекулы растворенного кислорода активируют электрохимическую коррозию всех металлических поверхностей, прежде всего экранных труб котла и труб теплообменных аппаратов. Мероприятия по снижению коррозии являются основной частью водно-химического режима (ВХР), обеспечивающего необходимые физико-химические характеристики воды, и сводятся к следующим задачам:

- снижение концентрации катионов водорода дозированием щелочного реагента, как правило аммиака или органического аминоксодержащего вещества: хеламина, цетамина, ВТИАМИНа;
- снижение концентрации кислорода до установленных норм (обычно  $20 \text{ мкг/дм}^3$ ) физической деаэрацией и химическим связыванием восстановителя (гидразином);
- создание на поверхности теплообмена защитной пленки оксида железа (магнетит) или аминоксодержащей гидрофобной пленки сложного состава.

Водно-химический режим традиционных паровых котлов и котлов-утилизаторов ПГУ часто организован на основе аминоксодержащих реагентов (АСР). Такой ВХР, как и традиционный гидразинно-аммиачный водно-химический режим паровых котлов, должен обеспечивать режим эксплуатации основного оборудования энергоблока без коррозии и без образования накипи. Обычно ВХР базируется на зарубежных технологиях с использованием комплексных реагентов марок Helamin (BRW-150H, 906H), Cetamine V211 и др. Свойства аминоксодержащих реагентов, связанные с образованием защитной пленки на поверхностях теплообмена и поддержанием щелочной реакции среды, не всегда использовались в полной мере вследствие особенностей тепловых схем, конструкции котлов и качества добавочной и питательной воды. При высокой стоимости импортных реагентов производители скрывали их состав по отдельным компонентам, что затрудняло адаптацию АСР к разным типам оборудования и разработку нормативных документов.

Мероприятия по снижению коррозии металлических поверхностей оборудования ТЭС являются основной частью обеспечения водно-химического режима

В настоящее время наблюдается новый этап в освоении аминокислотсодержащих водных режимов, связанный с разработкой отечественных комплексных реагентов на основе аминов, прежде всего реагентов марки ВТИАМИН, наиболее близких аналогов комплексных импортных реагентов. Первым базовым реагентом семейства ВТИАМИН был ВТИАМИН КР-33. Как и импортные реагенты марки Helamin, ВТИАМИН КР-33 содержит в составе такие индивидуальные амины, как моноэтаноламин, морфолин, циклогексанамин, с малыми добавками других аминокислотсодержащих веществ. Концентрации индивидуальных веществ соответствуют требованиям СанПин 2.1.4.1074-01 (в редакции от 02.04.2018) и подбираются с учетом характеристик конкретного теплоэнергетического оборудования. В целом в России, и в частности в ПАО «Мосэнерго», большое распространение получили двухконтурные тепловые схемы блоков ПГУ с последовательным или параллельным питанием водой контура низкого давления (КНД) и контура высокого давления (КВД).

Далее представлены результаты опытно-промышленных испытаний (ОПИ) реагента ВТИАМИН на действующем энергетическом оборудовании.

**Опытно-промышленные испытания реагента ВТИАМИН на барабанном энергетическом котле ( $p_6 = 13,8$  МПа).** Основное оборудование характеризуется переменным режимом эксплуатации, без четко обозначенного графика пусков и остановов, что не позволяет применять предусмотренные методы консервации. При обследовании ВХР котлов ТЭЦ, была найдена возможность оптимизировать существующий на ТЭЦ водно-химический режим основного оборудования для защиты поверхностей при длительных остановках. Предлагалось, сохраняя имеющийся налаженный традиционный ВХР с использованием аммиака, элиминокса и фосфатов, полностью изменить подход к консервации и защите всего конденсатно-питательного тракта от коррозионных процессов вне зависимости от условий его эксплуатации. В настоящее время значительную часть котлов ТЭЦ останавливают в конце апреля — начале мая, а включают в работу — в конце сентября. От режима консервации зависит работа котла в следующем отопительном сезоне. В данном случае было предложено готовиться к длительной консервации в процессе работы котла с перехода на комплексную технологию с дополнительной дозировкой реагента ВТИАМИН КР-31.

Опытно-промышленные испытания комплексной технологии (КТ) ведения совмещенного аммиачно-гидразинно-полиаминного (АГП) ВХР на ТЭЦ состояли из двух этапов:

1) обследование ВХР, в ходе которого поддерживался традиционный тип ВХР с дозированием раствора аммиака, элиминокса и тринатрийфосфата. В рамках этого этапа был произведен перевод ВПУ на обессоливание воды на УОО;

2) опытный этап — использование существующего ВХР с одновременным дозированием реагента ВТИАМИН КР-31 в барабан котлоагрегата БКЗ-420-140НГМ (ПК-2, или паровой котел-2).

На первом этапе обследования текущего ВХР отмечено отсутствие нарушений в части ведения ВХР, за исключением периодически повышающейся концентрации кислорода в конденсате турбин.

На втором этапе ОПИ комбинированной АГП-технологии в ПК-2 осуществлялось микродозирование реагента ВТИАМИН КР-31 с контролем химико-аналитических показателей ВХР, в том числе содержания реагента в пароводяном тракте.

В течение всего опытного этапа такие показатели ВХР, как pH, удельная электропроводность (УЭП), содержание ионов натрия, кремния, аммиака стабильно находились в нормативных значениях. На рис. 2.1. и 2.2. приведены записи приборных измерений ряда показателей качества питательной воды.

При достаточной паролетучести полиаминов и дальнейшем поддержании их избытка в котловой и питательной воде на уровне не более  $100 \text{ мкг/дм}^3$  было установлено, что полиамины в паре и конденсате присутствовали в малых концентрациях (на нижнем пределе диапазона определения), однако достаточных для формирования защитного слоя в паровом и конденсатном тракте.

Для проведения сравнительной оценки состояния поверхностей нагрева на данном этапе ОПИ

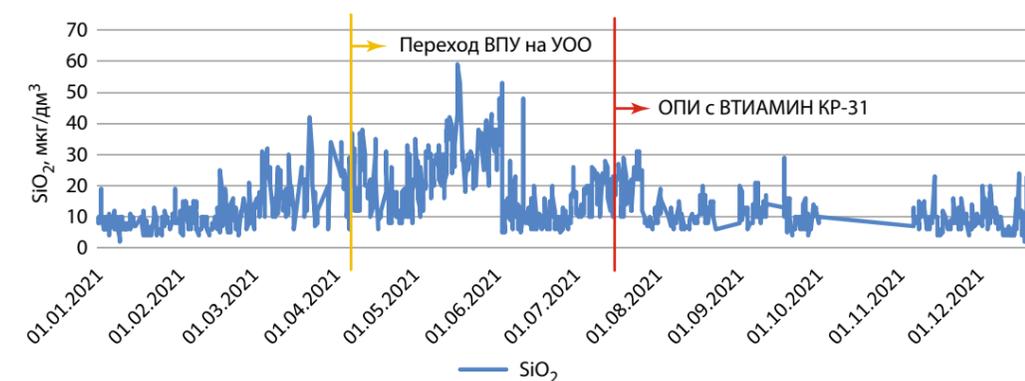


Рис. 2.1. Содержание кремниевой кислоты в питательной воде в период двух этапов ОПИ [4]

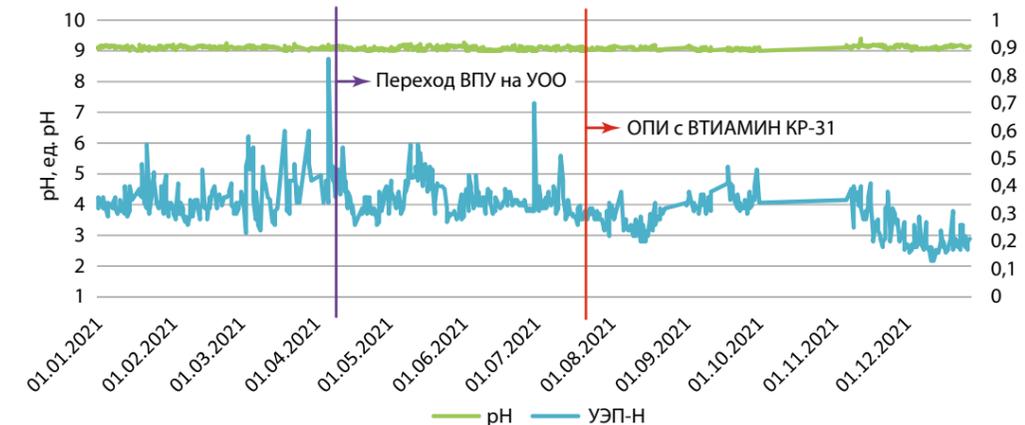
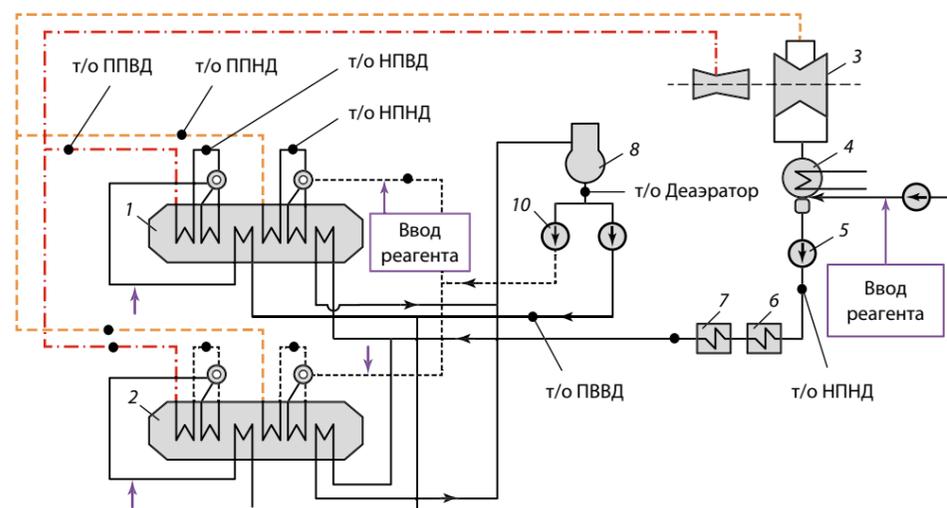


Рис. 2.2. Значение pH и электропроводности питательной воды в период двух этапов ОПИ [4]

были произведены вырезки образцов экранов труб. Вырезанные образцы подвергали испытанию на коррозионную устойчивость в условиях агрессивной коррозионной среды, имитирующей мокрую атмосферную коррозию. В результате проведения ОПИ КТ АГП с применением реагента ВТИАМИН КР-31 экранные поверхности котла показали во всех тестах отличную степень защиты от коррозии.

Таким образом, в результате проведения ОПИ комбинированной технологии ведения совмещенного АГП ВХР на данной ТЭЦ с дозировани-

ем реагента ВТИАМИН КР-31 на котлоагрегате БКЗ-420-140НГМ все поставленные цели и задачи выполнены полностью; при этом показано, что комбинированная технология обеспечивает защиту поверхностей теплоэнергетического оборудования от различных коррозионных процессов, в том числе в периоды его планового или вынужденного простоя. Эффективность применения новой технологии проверялась согласно методике испытаний: установкой в тракт образцов-свидетелей, анализом воды и контролем поверхностей нагрева как в период ОПИ, так и по истечении контрольного срока.



**Рис. 2.3.**  
Принципиальная тепловая схема энергоблока ПГУ-450 с параллельным питанием водой КНД и КВД:

1, 2 — котел-утилизаторы; 3 — паровая турбина; 4 — конденсатор; 5 — конденсатный насос; 6, 7 — подогреватель конденсата; 8 — деаэрактор, 6 бар; 9 — питательный насос КВД; 10 — питательный насос КНД; т/о — точки отбора проб для химического анализа

В отношении ВХР парового котла можно отметить следующее. Традиционным ВХР для паровых котлов является гидразинно-аммиачный водно-химический режим с дозировкой фосфатов в барабан, он реализуется повсеместно. Однако в ряде случаев необходима корректировка такого водного режима, что может быть связано с особенностями тепловой схемы, режимами эксплуатации или требованиями к консервации и защите от коррозии поверхностей нагрева в периоды длительных остановов.

**Опытно-промышленные испытания реагента ВТИАМИН на блоке ПГУ-450.** Принципиальная тепловая схема энергоблока ПГУ-450 приведена на рис. 2.3. В состав основного оборудования энергоблока входят:

- газотурбинные установки ГТЭ-160 (2 шт);
- котлы-утилизаторы Е-229/50,2-7,85/0,59-507/227 (2 шт);
- паровая турбина К-160-7,5 (1 шт).

Котел-утилизатор (КУ) двухконтурный с естественной циркуляцией и вертикальным распо-

ложением труб, с параллельным питанием КНД и КВД. Деаэрация конденсата производится в деаэракторе повышенного давления.

Целью ОПИ, начатых в феврале 2019 г., была замена импортного реагента Helamin на отечественный ВТИАМИН. Испытания должны были показать, что при замене реагента показатели качества воды и пара будут находиться в пределах нормативных значений.

Некоторые результаты химико-аналитических измерений показателей качества воды и пара в период ОПИ представлены в табл. 2.1. На основании данных полного химического контроля за весь период наблюдений по всем контролируемым показателям и качества ведения ВХР котла-утилизатора № 1 ПГУ-450 можно сделать вывод о том, что за период работы с применением реагента ВТИАМИН КР-33 не выявлено ухудшения качества воды и пара и отклонений нормируемых показателей от установленных значений.

По полученным данным по КУ № 1 установлено, что:

**Таблица 2.1**

**Данные химического контроля состояния ВХР в период ОПИ на энергоблоке № 1 ПГУ-450**

Точка отбора пробы	Дата	Измерения				
		рН	$\chi$ , мкСм/см	$\chi_H$ , мкСм/см	[Fe], мкг/дм <sup>3</sup>	[Na], мкг/дм <sup>3</sup>
<i>Питательная вода</i>						
ПВ	18.03.19	8,96	3,16	0,28	0,57	2,0
	31.03.19	8,92	3,11	0,31	1,60	2,02
<i>Котловая вода</i>						
КВ КНД	18.03.19	9,48	9,5	3,20	4,70	3,5
	31.03.19	9,33	9,01	6,21	35,5	—
КВ КВД	18.03.19	9,16	5,13	0,66	47,3	21
	31.03.19	8,95	4,43	0,57	4,7	46
<i>Насыщенный пар</i>						
НП КНД	18.03.19	8,87	3,20	0,19	—	—
	31.03.19	8,84	3,11	0,40	—	—
НП КВД	18.03.19	9,05	3,16	0,21	—	—
	31.03.19	8,98	3,02	0,25	—	—
<i>Перегретый пар</i>						
ПП КНД	18.03.19	8,83	3,17	0,21	—	—
	31.03.19	8,96	3,02	0,24	—	2,6
ПП КВД	18.03.19	8,93	3,20	0,24	—	—
	31.03.19	8,92	3,06	0,38	—	5,9

Примечания: 1.  $\chi$  — удельная электропроводность (УЭП);  $\chi_H$  — то же Н-катионированной пробы воды; [Fe] — концентрация железа; [Na] — концентрация натрия.

2. Отбор проб: ПВ — питательная вода; КВ — котловая вода; НП — насыщенный пар; ПП — перегретый пар.

- значение рН котловой воды контура низкого давления КУ № 1 находится в диапазоне от 9,0 до 9,5;

- значение рН котловой воды контура высокого давления КУ № 1 находится в диапазоне от 8,9 до 9,3;

- минимальное содержание железа в котловой воде контура низкого давления составляло 1,6 мкг/дм<sup>3</sup>, максимальное — не превышало значения 58 мкг/дм<sup>3</sup>; содержание железа в котловой воде контура высокого давления не превышало значения 49 мкг/дм<sup>3</sup>;

- содержание соединений кремниевой кислоты в котловой воде низкого давления КУ № 1 находится в пределах от 20 до 120 мкг/дм<sup>3</sup> при нормативе 200 мкг/дм<sup>3</sup>;

- содержание пленкообразующих аминов лежит в основном в пределах от 4 до 16 мкг/дм<sup>3</sup>.

Таким образом, данные химического контроля за ведением ВХР котла-утилизатора № 1 с дозированием реагента ВТИАМИН КР-33 находится в нормативном диапазоне, установленном в режимной карте. Поставленную задачу отработки ВХР с дозированием отечественного реагента взамен импортного реагента марки Helamin на № 1 ПГУ-450 можно считать реализованной. Надежность защиты оборудования от коррозии подтверждена как данными химического контроля воды и пара, так и наблюдаемым характером гидрофобной пленки на поверхностях теплообмена в периоды последовавших плановых остановов энергоблока.

# 3 Химический контроль органических веществ в природной и технологической водах ТЭС

**Методы и средства контроля.** На ТЭС проводится оперативный и периодический химический контроль содержания различных примесей в воде.

Традиционно к методам **оперативного химического контроля** относятся методы быстрого определения концентрации компонента (примеси) в воде или конденсате пара. Большая часть таких методов применяется для определения нормативных значений показателей качества водного теплоносителя. Оперативный контроль осуществляется сменным персоналом химического цеха в экспресс-лабораториях с применением малоинерционных автоматических приборов и быстрых, относительно точных методов химического анализа, выполняемых вручную. Основная задача оперативного химического контроля — поддержание оптимальных режимов работы теплоэнергетического и водоподготовительного оборудования. Показатели оперативного химического контроля позволяют своевременно корректировать ход контролируемых процессов.

**Периодический химический контроль** осуществляется персоналом центральной химической лаборатории. Этот вид контроля построен на применении достаточно точных методов анализа и соответствующих лабораторных приборов (спектрофотометров, хроматографов и др.), а также методов аналитического контроля, требующих высокой квалификации. Объем проводимых анализов при периодическом химическом контроле значительно больше, чем при оперативном, и позволяет получить полную характеристику того или иного объекта контроля (воды, пара, конденсата, масла и т.д.).

Наиболее часто для оценки суммарного содержания органических веществ в воде используются показатели «окисляемость воды» и «общий органический углерод». Общий органический углерод — это интегральный показатель, характеризующий загрязнение водных объектов органическими веществами, а окисляемость — это величина, характеризующая содержание в воде органических и минеральных веществ, окисляемых (при определенных условиях) одним из сильных химических окислителей.

В основе принципа работы приборов для измерения ООУ (ТОС) лежит облучение пробы в ультрафиолетовом свете или ее высокотемпературное сжигание. В последнем варианте можно определить не только органический, но и неорганический углерод; к сожалению, такие приборы отечественная промышленность не выпускает.

Основная задача оперативного химического контроля — поддержание оптимальных режимов работы теплоэнергетического и водоподготовительного оборудования



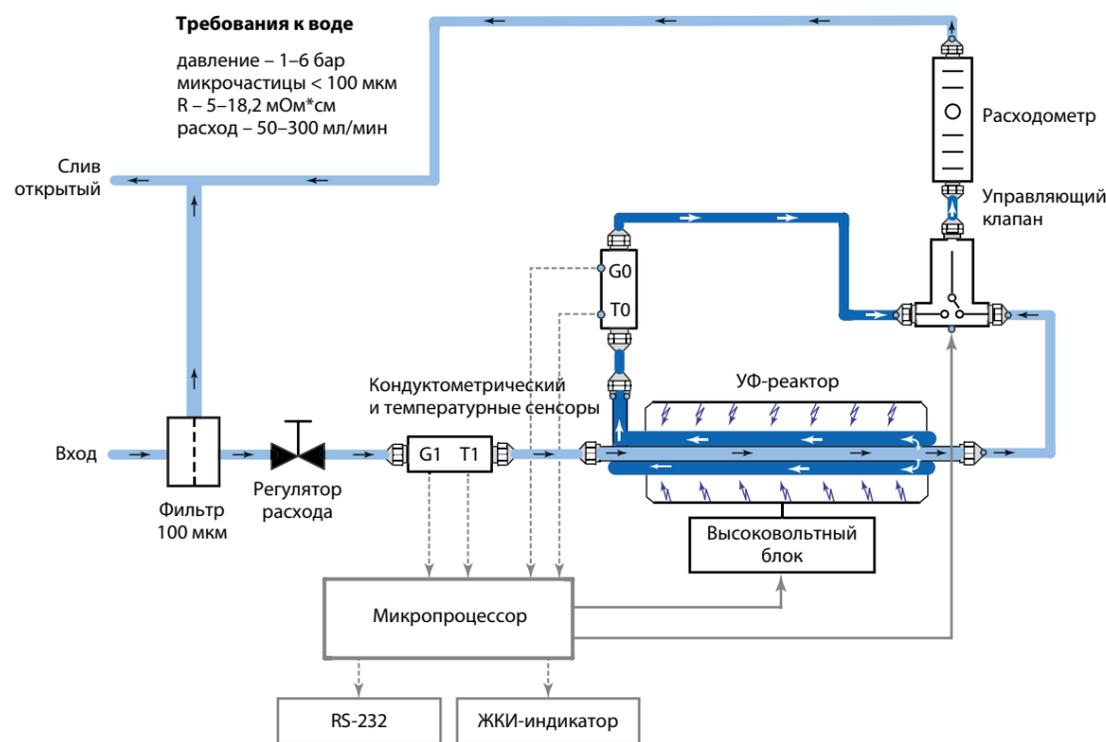


Рис. 3.1. Принципиальная схема анализатора АТОС-2000 [3]

В нашей стране выпускается прибор АТОС-2000, работающий по принципу ультрафиолетового окисления органических примесей, находящихся в воде, до  $\text{CO}_2$  с кондуктометрическим детектированием продуктов окисления (рис. 3.1). Процесс разложения органических соединений до двуокиси углерода проводится под воздействием коротковолнового УФ-излучения (160—190 нм). Анализатор АТОС 2000 предназначен для онлайн-контроля качества обессоленной воды, применяемой в микроэлектронике, на тепловых и атомных электростанциях, при проведении лабораторных анализов.

Природа органических веществ может быть самой разной: среди них и гуминовые кислоты почв, и сложная органика растений, и химические соединения антропогенного происхождения. Применяемые на ТЭС методы определения перманганатной и бихроматной окисляемости не дают полного представления о содержании органических веществ в отличие от instrumen-

тального (табл. 3.1), который позволяет получить полную картину содержания органических веществ.

Часто, помимо интегральных показателей содержания органических примесей, важно идентифицировать отдельные виды органических соединений и продуктов их термической деструкции в исходной (природной) и технологической водах на тепловых электростанциях. Это можно сделать с помощью ионной хроматографии. Такая задача возникла, в частности, в ПАО «Мосэнерго» в 1990-х годах, в связи с повышением аварийности в ПВД-7 и сетевых подогревателях на ТЭЦ-22 и ТЭЦ-26 после перехода водопотребления с водопроводной воды на московскую воду. Забор воды для Мосгорводопровода производился из Ивановского водохранилища — до входа в мегаполис, тогда как на ТЭЦ-22 и ТЭЦ-26 — из Москвы-реки на выходе из него, т.е. вместе с загрязнениями, поступившими в воду с городскими стоками.

Таблица 3.1 Сравнительные характеристики классических (пп. 1 и 2) и инструментальных (п. 3) методов определения органических примесей

Метод контроля	Массовая доля окисления органических примесей, %	Чувствительность (в пересчете на углерод), мг/дм <sup>3</sup>	Среднеквадратическое отклонение, %	Время одного измерения, мин	Особенности применения (мешающее влияние)
1. Перманганатная окисляемость	40—60	0,19	5	30	Сильное влияние природы определяемых компонентов, мешают восстановители
2. Бихроматная окисляемость	90—95	1,9	8	150	Сильное влияние природы определяемых компонентов, мешают восстановители
3. Определение ООУ (с окислением персульфатом в условиях УФ-облучения)	~100	0,0005	2	4	Метод обладает высокой селективностью по определению органического углерода в пробе

Кондуктометры и рН-метры — самые распространенные и надежные приборы химического контроля качества водного теплоносителя. В различных технологических потоках на ТЭС и АЭС их успешно используют для определения суммарной концентрации неорганических примесей: солей, кислот и оснований посредством измерения в потоке охлажденных проб УЭП (кондуктометры) и концентрации ионов водорода (рН-метры).

По предложенному в 2002 г. ОАО «Фирма ОР-ГРЭС» и рекомендованному научно-техническим советом РАО «ЕЭС России» способу определения присутствия органических веществ в водопаровом тракте энергоблоков СКД по электропроводности и значению рН, режим можно считать нормальным, если выдерживаются следующие соотношения:

$$(\kappa_{\text{НП}}/\kappa_{\text{ПВ}}) \text{ или } (\kappa_{\text{ОП}}/\kappa) \leq 1,1 \div 1,15;$$

$$\text{pH}_{\text{ПВ}} - \text{pH}_{\text{ОП}} \leq 0,15,$$

где  $\kappa$ ,  $\kappa_{\text{Н}}$  — электропроводность прямой или Н-катионированной пробы; ОП — острый (свежий) пар; ПВ — питательная вода.

Однако такой подход может привести к ложному заключению как при работе котла на очень чистой питательной воде (УЭП не более 0,1 мкСм/см), так и при нарушении в работе приборов. Поэтому приведенные соотношения должны использоваться с осторожностью для подтверждения наличия органики в тракте.

Из органических примесей питательной воды энергетических котлов наиболее опасными, и даже при очень малых концентрациях, представляются потенциально кислые вещества: гуминовые вещества, поступающие с добавочной водой, масла, продукты деструкции ионитов, поступающие при передвижении теплоносителя по контуру. Обладая ионными связями, такие продукты вносят заметный вклад в измеряемую электропроводность, а наличие функциональных групп карбоновых кислот способно заметно снизить значение рН малобufferной среды, к которой относится и конденсат пара.

В последние 20 лет широкое применение нашли комплексные реагенты на основе аминов для организации ВХР на энергоблоках ПГУ и энергоблоках с барабанными котлами, позволяющие

решить проблемы, связанные с ведением ВХР всего контура, отказаться от токсичного гидразина, а также от аммиака и фосфатов. Вместе с тем остро встал и вопрос аналитического определения концентрации аминокислотных реагентов, вводимых в тракты котлов. Различные компании, поставляющие комплексные реагенты на основе аминов, предлагают и свои методики определения содержания полиаминного компонента, присутствующего в рецептуре большинства комплексных реагентов. Именно содержание полиаминов в тракте котлов, наряду со значением pH, и определяет характеристики ведения ВХР.

Немаловажным фактором, позволяющим успешно вести ВХР, является качество поступающего товарного реагента, поэтому необходимо осуществлять его входной контроль. Этот вопрос особенно часто возникает на ТЭС, где собираются использовать аминный реагент. Производители реагентов, как правило, предоставляют следующие показатели для оценки качества продукта: плотность реагента, которая близка к  $1 \text{ г/см}^3$ , а также значение pH 1%-го раствора. Безусловно, этих показателей недостаточно, чтобы избежать получения фальсифицированного продукта. Единственным показателем, который невозможно подделать, является содержание полиаминов, входящего в состав поставляемого продукта. Для его определения используются следующие методики.

В **тестовой методике** для определения содержания полиаминов в воде чаще всего используется тест-набор POLYAMIN-TESTV15/30, выпускаемый немецкой компанией HEYL.

Применимость тест-набора к определению содержания полиаминов в пароводяном тракте котлов при налаженном ВХР весьма сомнительна, поскольку чувствительность методики и погрешность измерения не дают возможности адекватной оценки реального содержания полиаминов. В то же время, несмотря на относительно низкую чувствительность и погрешность измерений, данный метод имеет такие определенные преимущества перед фотометрическими методами, как быстрота и оперативность определения достаточно высоких концентраций полиаминов. Это свойство особенно полезно в период консервации оборудования или отмывок.

Простая тест-методика разработана компанией ООО «ВОДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ИНЖИНИРИНГ». Она обеспечивает определение содержания полиаминов в воде и паре в реальных диапазонах дозирования, что позволяет применять ее в условиях экспресс-лаборатории без построения калибровочного графика. Методика дает возможность контролировать содержание полиаминов как при ведении ВХР, так и при выполнении консервации оборудования. Данная разработка представляется альтернативой полиамин-тесту POLYAMIN-TEST V15/30 и позволяет контролировать содержание полиаминов от  $20 \text{ мкг/дм}^3$  и выше.

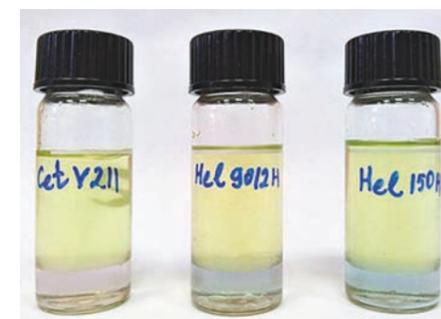
В настоящее время самыми распространенными методами анализа, применяемыми в лабораторной практике ТЭС, являются **фотометрические методы**. Они основаны на измерении количества лучистой энергии, поглощенной окрашенными растворами в видимой или ультрафиолетовой части спектра.

Известные сегодня фотометрические методики определения отдельных полиаминов достаточно схожи между собой и заключаются в измерении оптических плотностей окрашенных полиаминных комплексов соединений при соответствующих длинах волн. На рис. 3.2, а и б показаны фотографии проб питательной воды, подготовленные для анализа на содержание полиаминов.

Следует отметить, что фотометрические методики, о которых пойдет речь далее, применимы не ко всем реагентам. Это вызвано тем, что градуировочный график для определения полиаминов можно построить, только имея стандартный раствор с таким же полиамином, какой входит в состав реагента. Но по такому градуировочному графику нельзя будет точно определить концентрацию полиаминов в пробе, если используется комплексный реагент, содержащий в своем составе не только полиамин, но и другие вещества.

В наиболее распространенных в настоящее время фотометрических методиках определения полиаминов используются следующие индикаторы:

- бенгальский розовый Б — БР (рис. 3.2, в);
- бенгальский красный Б (БК);
- эозин Н (ЭОЗ);
- бромфеноловый синий — БФС (рис. 3.2, г).



а)



б)



в)



г)

Рис. 3.2. Анализ воды на полиамины [5, 6]:

а — цвет нижнего слоя оттитрованных растворов в зависимости от реагента; б — тест-набор для определения полиаминов; в — окраска градуировочных растворов с БР; г — переход окраски растворов с увеличением содержания полиаминов в методике с БФС

Для определения содержания полиаминов в пароводяном тракте котла при налаженном ВХР к наиболее применимым методикам следует отнести фотометрические методы определения полиаминов с эозином, индикатором бенгальским розовым или индикатором бенгальским красным (рис. 3.3). Данные методы способны обнаруживать содержание полиаминов в концентрации менее  $0,1 \text{ мг/дм}^3$  (или  $100 \text{ мкг/дм}^3$ ), т.е. при минимальном дозировании реагента в пароводяной тракте котла, что нередко наблюдается в установленном штатном ВХР. Так, методика с эозином на данный момент является наиболее точной (максимальный угол подъема линии оптической плотности, см. рис. 3.3) при определении содержания полиаминов в пароводяном тракте котлов. Но из-за достаточно сложной технологии приготовления реактивов и их небольшого срока хранения (от 2 до 10 дней), а также длительного времени выдерживания растворов перед опре-

делением их оптической плотности, проводить частые измерения (3—4 раза за смену) достаточно сложно. Тем не менее из-за способности методики обнаруживать концентрацию полиаминов в диапазоне от 3 до  $400 \text{ мкг/дм}^3$  на кюветах длиной 50 мм она подходит для обнаружения полиаминов при установленном и налаженном ВХР. Эта методика рекомендуется для дневных лабораторий электростанций при периодических определениях содержания полиаминов в пароводяном тракте котла при содержании общего железа менее  $200 \text{ мкг/дм}^3$ .

Метод определения полиаминов с индикатором БФС тоже имеет ряд недостатков. Он обладает относительно невысокой помехоустойчивостью (зависимостью результатов измерения от наличия в пробе помехообразующих компонентов) и чувствительностью, его вряд ли можно использовать для определения полиаминов в паро-

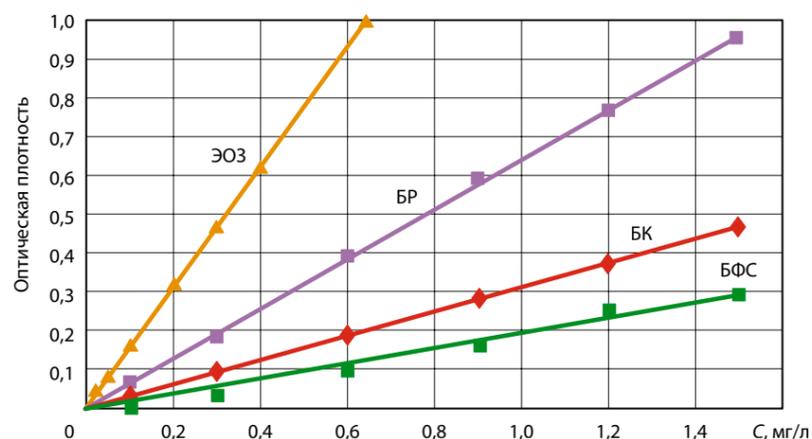


Рис. 3.3. Градуировочные прямые для определения концентрации полиаминов в зависимости от применяемых индикаторов при длине кюветы 50 мм [6]

водяном тракте котла. Данный метод применим для определения содержания некоторых полиаминов, применяемых в оборотных системах охлаждения на ТЭС.

В 2023 г. специалистами компании ВОДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ИНЖИНИРИНГ была разработана и аттестована методика измерений массовой концентрации барьерных веществ аминной природы в производственных водах энергообъектов фотометрическим методом при применении реагентов торговой марки ВТИАМИН. Метод обеспечивает контроль содержания барьерных аминов в воде и паре с диапазоном от 4 мкг/дм<sup>3</sup> и выше, применяется при ведении ВХР и при выполнении консервации оборудования.

**Содержание органических веществ в водах электростанций.** Для оценки уровня содержания органических веществ в *технологических водах* ТЭС и применимости международных показателей ТОС на российских ТЭС сотрудниками МЭИ, ВТИ, ИГЭУ был выполнен комплекс исследований на различных электростанциях. В разных сочетаниях использовались следующие приборы:

- анализатор ООУ (ТОС);
- ионный жидкостной хроматограф (ИЖХ);
- кондуктометр и рН-метр.

Для оценки выноса в пар органических веществ и возможности появления на их основе продуктов кислотного характера были проведены исследования с использованием ИЖХ на ТЭЦ-7 (ПАО «ТГК-1»), Казанской ТЭЦ-3 и Саранской ТЭЦ-2 и некоторых московских ТЭЦ, где добавочная вода готовилась на многоступенчатых испарительных установках (МИУ). Некоторые результаты представлены в табл. 3.2.

Приведенные данные, полученные при подпитке дистиллятом МИУ барабанного котла с давлением 13,8 МПа, показывают большие возможности метода ионной хроматографии для оценки присутствия коррозионно-опасных примесей в различных потоках воды и пара.

Определение содержания общего органического углерода и отдельных органических веществ проводилось также на энергоблоках с прямоточными и барабанными котлами на ТЭЦ Мосэнерго, в частности ТЭЦ-22, ТЭЦ-26 и ТЭЦ-23.

Исследование на ТЭЦ-22 проводилось с использованием анализатора АТОС, кондуктометра и ионного хроматографа «Стайер». Результаты измерений ТОС и удельной электропроводности в обессоленной (добавочной) воде энергоблоков СКД (после ФСД ХВО и после фильтров А<sub>II</sub> — ани-

Таблица 3.2  
Результаты анализа проб воды и конденсата пара на ионном жидкостном хроматографе, мкг/дм<sup>3</sup>

Объект отбора пробы	Фториды F	Ацетаты (Ac)	Формиаты (Form)	Хлориды (Cl <sup>-</sup> )	Сульфаты (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )
Казанская ТЭЦ-3					
Насыщенный пар	< 2	74,6	< 2	82,5	29,9
	< 2	88,8	< 2	11,2	< 2
Обессоленная вода	< 2	313,1	< 2	64,7	11,1
	< 2	119,1	< 2	12,8	8,6
Питательная вода	< 2	—	< 2	225,0	51,6
	< 2	—	< 2	364,3	51,8
Дистиллят МИУ	< 2	63,7	< 2	56,2	13,0
	< 2	43,0	< 2	79,7	9,5
Саранская ТЭЦ-2					
Насыщенный пар	< 2	7,6	< 2	< 2	16,6
	< 2	34,8	15,3	< 2	42,6
Питательная вода	7,1	43,5	< 2	28,1	43,2
	< 2	32,1	< 2	75,2	70,9
Дистиллят МИУ	< 2	< 2	< 2	136,8	133,8
	< 2	48,7	< 2	127,9	139,1
ТЭЦ-7 (ПАО «ТГК-1»)					
Насыщенный пар	< 2	506,0	285,7	79,8	40,6
Перегретый пар	< 2	389,5	215,5	55,7	29,2
Питательная вода	< 2	302,3	137,8	37,3	187,2
	< 2	26,9	105,5	26,8	155,4
Дистиллят МИУ	< 2	221,9	89,0	81,1	64,4
	< 2	577,3	292,5	86,6	85,8

Примечание. Время отбора проб воды и конденсата пара для анализа не превышало 2 сут.

онитных фильтров второй степени) представлены в табл. 3.3 и на рис. 3.4.

Данные табл. 3.3 показывают, что УЭП воды  $\chi$  после фильтрации через ФСД соответствует нормативным значениям (менее 0,3 мкСм/см), однако

при этом содержание ТОС (около 870 мкгС/дм<sup>3</sup>) превышает норматив 300 мкгС/дм<sup>3</sup>, что может объясняться выносом ранее сорбированной органики вследствие длительного фильтроцикла (периода работы фильтра между регенерациями) ФСД.

Таблица 3.3  
Результаты измерения ТОС и удельной электропроводности в обессоленной (добавочной) воде блоков СКД на ТЭЦ-22

Номер измерения*	ФСД № 1		А <sub>II</sub> № 1	
	ТОС, мкгС/дм <sup>3</sup>	χ, мкСм/см	ТОС, мкгС/дм <sup>3</sup>	χ, мкСм/см
1	868	0,25	296	1,18
2	870	0,26	298	1,18
3	872	0,26	309	1,17
4	871	0,27	310	1,15
5	872	0,27	315	1,12
6	870	0,27	326	1,11
7	870	0,28	339	1,11
8	867	0,29	348	1,05
9	862	0,30	368	1,02
10	864	0,31	382	0,97

\* Отбор проводился 1 раз в сутки в течение 10 дней.

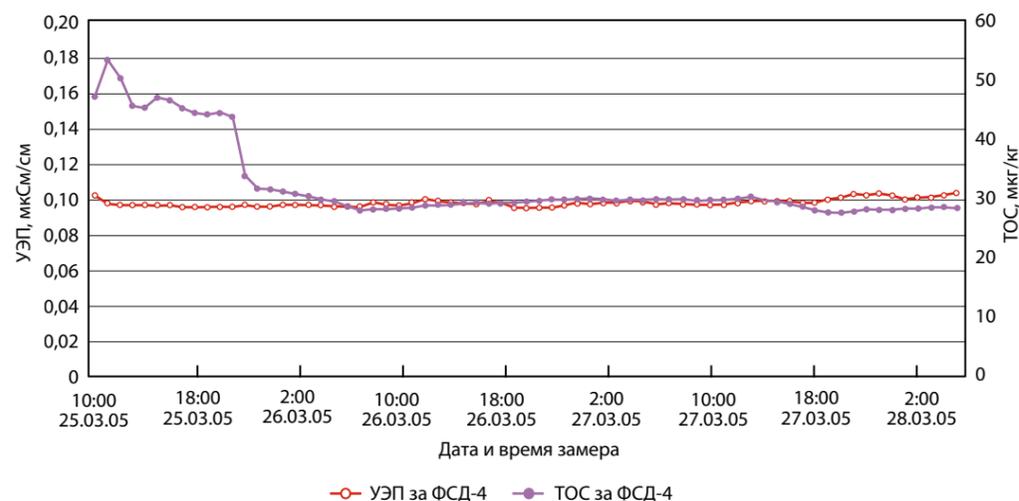


Рис. 3.4.  
Данные измерений χ<sub>н</sub> (левая шкала, мкСм/см) и ТОС (правая шкала, мкгС/кг) в турбинном конденсате блока СКД № 9 за на выходе БОУ [7]

Данные измерений ТОС и χ<sub>н</sub> в турбинном конденсате блока СКД № 9 за блочной обессоливающей установкой (БОУ) приведены на

рис. 3.4 и показывают полное соответствие качества конденсата нормативным значениям: УЭП < 0,3 мкСм/см; ООУ (ТОС) < 200 мкгС/дм<sup>3</sup>. Из-

Таблица 3.4  
Результаты измерений удельной электропроводности (χ<sub>н</sub>, мкСм/см) и ТОС (мкгС/дм<sup>3</sup>) Н-катионированной пробы на блоках СКД ТЭЦ и ГРЭС

Объект	Турбинный конденсат		Питательная вода		Острый пар	
	χ <sub>н</sub>	ТОС	χ <sub>н</sub>	ТОС	χ <sub>н</sub>	ТОС
ТЭЦ, турбина Т-250	0,28	260	0,25	200	0,26	160
ГРЭС, турбина К-300	0,12	95	0,10	85	0,13	80

менение показателей в первые сутки наблюдений связаны с переключениями фильтров БОУ.

В табл. 3.4 приведены обобщенные результаты исследований содержания органических примесей в турбинном конденсате, питательной воде и остром паре прямоточных котлов ряда ТЭЦ и КЭС.

Худшее качество водного теплоносителя энергоблока СКД ТЭЦ с турбиной Т-250 по сравнению с аналогами блока СКД КЭС с турбиной К-300 было отнесено к поступлению в основной тракт конденсата сетевых подогревателей на блоке ТЭЦ. Из сравнения полученных значений ТОС водного теплоносителя с зарубежными нормативами [8]:

- добавочная вода — 300 мкгС/дм<sup>3</sup>,
- питательная вода — 200 мкгС/дм<sup>3</sup>,
- острый пар — 100 мкгС/дм<sup>3</sup>

— можно сделать вывод, что его качество соразмерно требованиям, предъявляемым к ведению ВХР зарубежных энергоблоков СКД с прямоточными котлами.

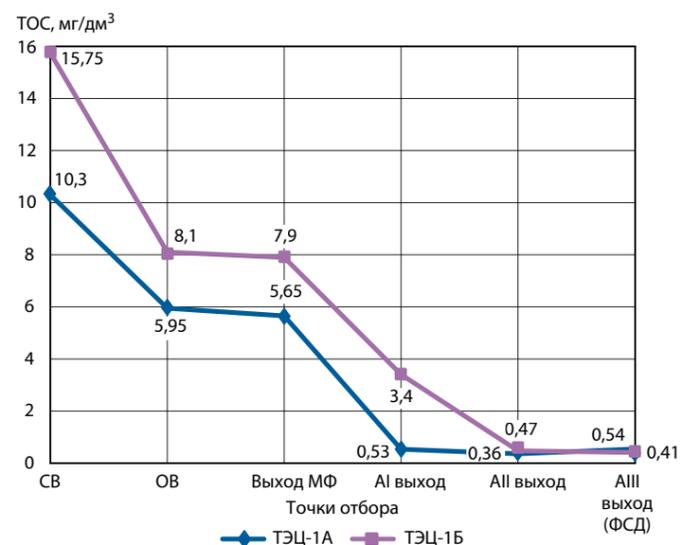
Таким образом, метод ионной жидкостной хроматографии может быть использован для определения концентрации отдельных органических соединений в водном теплоносителе и применим на атомных электростанциях России. Пример подпитки дистиллятом котлов давлением 13,8 МПа (табл. 3.2) показывает, что ионная хроматография оказалась востребованной для анализа состава и концентраций анионов неорганических (хлориды, сульфаты) и органических (фториды, ацетаты) соединений в технологических водах ТЭС, включая обессоленную воду, питательную воду и пар. Для определения содержания ионов, входящих в состав аминных реагентов, необходимы специальные колонки (импортные), но в условиях

санкций возникли большие сложности с их приобретением, к тому же они не унифицированы, т.е. колонки разных производителей не взаимозаменяемы. Поэтому качественное и количественное определение веществ, входящих в состав импортных аминных реагентов, методами ионной хроматографии сейчас выполнять не представляется возможным, и требуется разработка отечественных реагентов и методик контроля их содержания в пароводяном тракте ТЭС.

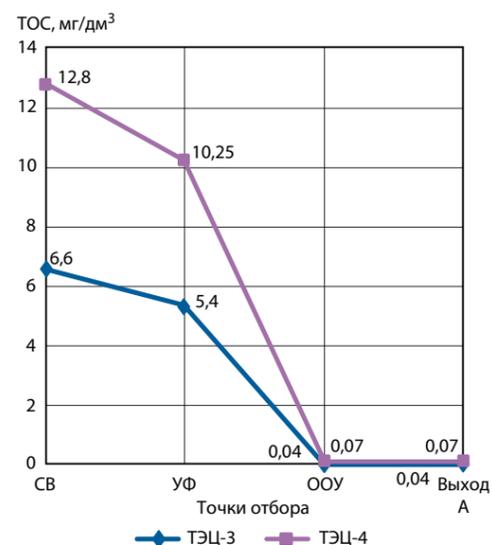
На некоторых электростанциях были проведены исследования содержания органических веществ при химической водоочистке **природных вод**, чтобы понять, насколько эффективно различные схемы обессоливания позволяют очищать воду от органики, присутствующей в исходной воде. Вне зависимости от качества исходной воды по содержанию органики, трехступенчатое обессоливание не позволяет получить на выходе требуемые значения ее содержания в диапазоне 200—300 мкг/дм<sup>3</sup> (рис. 3.5). Все данные получены на ТОС-анализаторе, принцип работы которого основан на сжигании пробы. Последние данные, за третьей ступенью обессоливания (А<sub>III</sub>), подтвердились на приборе АТОС-2000.

Аналогичные измерения были проведены на устройствах водоочистки, использующих мембранные технологии. Установлено, что эти технологии дают заметно лучшие результаты при очистке природной воды от органики (рис. 3.6).

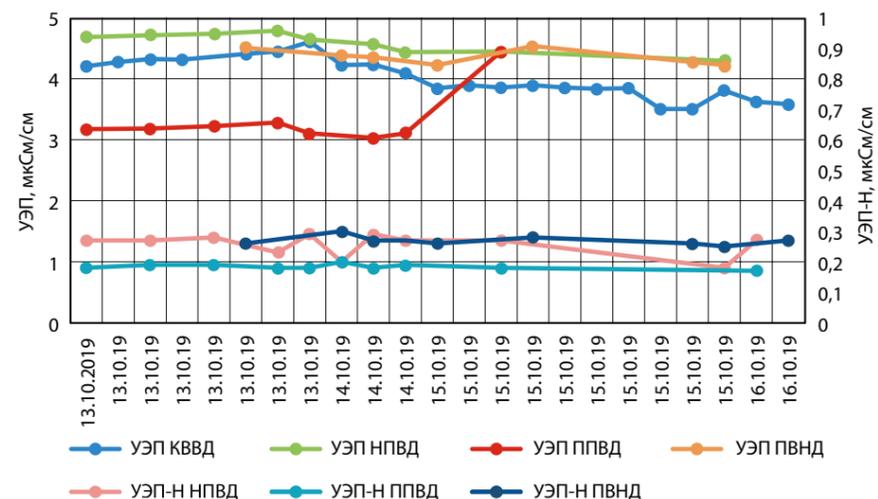
**Контроль ведения аминного ВХР.** Основными показателями, позволяющими контролировать и вести аминный ВХР, являются значение рН и электропроводность прямой и Н-катионированной пробы. Показатель рН и прямая электропроводность непосредственно связаны между собой: чем выше рН, тем выше электропровод-



**Рис. 3.5.** Изменение содержания общего органического углерода (ТОС) по стадиям химического обессоливания природной воды на ТЭЦ [7]



**Рис. 3.6.** Изменение содержания общего органического углерода (ТОС) по стадиям обработки природной воды в схемах мембранной технологии



**Рис. 3.7.** Изменение электропроводности прямой (УЭП) и Н-катионированной (УЭП-Н) проб в контуре ВД КУ-2 на разных этапах ТХИ:

КВ — котловая вода; НП — насыщенный пар; ПП — перегретый пар; ПВ — питательная вода; КВД — контур высокого давления; КНД — контур низкого давления

ность. Еще один показатель, который показывает эффективность аминного режима, — это содержание железа в конденсате, питательной и котловой воде блока.

Полученные значения удельной электропроводности прямой (УЭП) и Н-катионированной (УЭП-Н) проб могут использоваться для опера-

тивного химического контроля концентрации аминоксодержащего реагента. В качестве примера на рис. 3.7 представлены графики показателей химического контроля на блоке ПГУ на различных этапах теплотехнических испытаний (ТХИ). Для поддержания нормативов ВХР дозирование реагента вели в добавочную воду, поступающую на восполнение потерь в системах энергоблока.

## Заключение

Ухудшение качества исходной (природной) воды электростанций, прежде всего по органическим примесям, наряду со старением котельного и водоподготовительного оборудования ставит задачи повышения эффективности очистки добавочной воды, ужесточения норм качества питательной воды. Распространение в энергетике России, в том числе в ПАО «Мосэнерго», перспективных энергоблоков ПГУ также требует повышения качества добавочной и питательной воды. Довершает картину необходимость импортозамещения оборудования, материалов и реагентов при функционировании энергетического производства в санкционных условиях.

В представленном материале обозначены проблемы водоподготовки и водно-химического режима на ТЭС и показаны возможные пути их решения в отношении органических веществ, как присутствующих в исходной воде, так и предлагаемых к использованию в качестве ингибиторов коррозии и накипеобразования. Материал подготовлен на базе личного опыта авторов, а также использованы опубликованные результаты исследований других авторов и организаций. Значительная часть опытных данных получена на электростанциях Мосэнерго. Результаты исследований могут быть использованы на московских ТЭС ввиду идентичности оборудования, реагентов и качества исходных вод.

По приведенным материалам можно отметить следующее:

1. Повышение эффективности удаления из природной воды органических соединений по-

тенциально-кислых веществ на стадии предочистки (осветлители — механические фильтры) может быть достигнуто переходом от коагуляции с сульфатом железа к коагуляции с сульфатом алюминия. В случае последующего обессоливания воды на установках обратного осмоса такой переход не увеличивает расхода реагентов и стоков, но повышает качество воды, поступающей на мембранные элементы. При высокой окисляемости природной воды могут быть использованы фильтры-органопоглотители.

2. Импортные комплексные реагенты (ингибиторы типа хеламин, цетамин и др.) могут быть успешно заменены отечественными аналогами, в частности реагентами семейства ВТИАМИН.

3. Химический контроль суммарного содержания органических веществ в технологических водах электростанций может выполняться методами как лабораторного химического анализа (перманганатная окисляемость), так и приборного контроля (анализаторы общего органического углерода). Возможно определение концентраций отдельных компонентов следующими методами:

- ионно-жидкостной хроматографии (форматы, ацетаты и др.);
- химического анализа (полиамины или пленкообразующие амины).

Большая часть таких методов освоена в химических цехах АЭС, меньшая — в химических цехах ТЭС.

## Список использованной литературы

1. **Чебанов, С.Н.** Водоподготовка и водно-химический режим тепловых электростанций : учеб. пособие / С.Н. Чебанов, Б.М. Ларин. Иваново : ИГЭУ, 2009. 428 с. ISBN 978-5-89482-633-2
2. **Обработка** воды на ТЭС и АЭС / Б.М. Ларин, Е.Б. Юрчевский, В.В. Гостыков и др. Иваново : ИГЭУ, 2010. 347 с. ISBN 978-5-89482-690-5
3. **Ларин, Б.М.** Органические соединения в системах обеспечения водно-химического режима на ТЭС и АЭС / Б.М. Ларин, А.Б. Ларин, Е.Г. Ухалова. Иваново : ИГЭУ, 76 с.
4. **Модернизация** водно-химического режима паровых барабанных котлов на основе реагента ВТИАМИН / А.В. Кирилина, С.Ю. Суслов, Е.Ф. Нартя и др. // Электрические станции. 2023. № 3 (1100). С. 9—17.
5. **Комплексные** реагенты на основе аминов / С.Ю. Суслов, А.В. Кирилина, И.А. Сергеев и др. // Теплоэнергетика. 2017. № 3. С. 92—96. DOI: 10.1134/S0040363617030067
6. **Сергеев, И.А.** Обзор и сравнение аналитических методик на определение полиаминов в котловых водах и конденсатах ТЭС / И.А. Сергеев, С.Ю. Суслов, Н.В. Тимофеев // МНТК «Водо-подготовка и водно-химический режим ТЭС. Цели и задачи». Москва : ВТИ, 2015.
7. **Химический** контроль органических веществ для коррекции водно-химических режимов на ТЭС / Б.М. Ларин, С.Ю. Суслов, А.В. Кирилина и др. // Электрические станции. 2024. № 3 (1112). С. 20—29.
8. **Петрова, Т.И.** Международные нормы качества воды и пара на тепловых электростанциях при аммиачных водно-химических режимах / Т.И. Петрова, К.А. Орлов, Р.Б. Дули // Теплоэнергетика. 2016. № 12. С. 68—74. DOI: 10.1134/S0040363616100088
5. **Ларин, Б.М.** Химия водного теплоносителя : учебное пособие / Б.М. Ларин, А.Б. Ларин. Иваново : ИГЭУ, 2021. 232 с. ISBN 978-5-00062-492-0

*Научно-популярное издание*

**ЭКОЛОГИЯ, ЭНЕРГЕТИКА, ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ**

Под редакцией академика РАН Александра Викторовича Клименко

**Выпуск 4**

**ЛАРИН Борис Михайлович  
СУСЛОВ Сергей Юрьевич  
КИРИЛИНА Анастасия Васильевна  
ЛАРИН Андрей Борисович**

**ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА В ВОДАХ ТЭС:  
ПЛЮСЫ И МИНУСЫ**

Оригинал-макет подготовлен АО «Издательский дом МЭИ»

Подписано в печать 17.12.2024. Формат 60×90/8. Усл. печ. л. 4,5

Контакты издателя: Инженерное управление ПАО «Мосэнерго».

Тел.: +7 (495) 957-19-57, доб. 30-94.

Электронная почта: [staroverovaaa@mosenergo.ru](mailto:staroverovaaa@mosenergo.ru)

Управление по работе со СМИ и органами власти ПАО «Мосэнерго».

Тел.: 8 (495) 957-19-57, доб. 22-90, 37-17.

Электронная почта: [press-centre@mosenergo.ru](mailto:press-centre@mosenergo.ru).

Адрес в Интернете: [www.mosenergo.ru](http://www.mosenergo.ru)

