На правах рукописи

ЛАРИН Андрей Борисович

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ХИМИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ НА ОСНОВЕ ИЗМЕРЕНИЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И pH И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СИСТЕМ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ВОДНО-ХИМИЧЕСКОГО РЕЖИМА НА ТЭС

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук

Иваново – 2017

Работа выполнена на кафедре «Химия и химические технологии в энергетике» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина»

Официальные оппоненты:

Петрова Тамара Ивановна – доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский университет «МЭИ», профессор кафедры «Теоретические основы теплотехники им. М.П. Вукаловича»

Лаптев Анатолий Григорьевич – доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет», заведующий кафедрой «Технология воды и топлива»

Шарапов Владимир Иванович – доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Ульяновский государственный технический университет», заведующий кафедрой «Теплогазоснабжение и вентиляция»

Ведущая организация: Открытое акционерное общество «Всероссийский дважды ордена трудового красного знамени теплотехнический научно-исследовательский институт» (ОАО «ВТИ»), г. Москва

Защита состоится « 24 » ноября 2017 года в 13 часов на заседании диссертационного совета Д 212.064.01 при Ивановском государственном энергетическом университете по адресу: 153003, Иваново, Рабфаковская, 34, корпус «Б», аудитория 237.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим присылать по адресу: 153003, Иваново, Рабфаковская, 34, Ученый совет ИГЭУ. Тел.: (4932) 38-57-12, факс: (4932) 38-57-01. E-mail: uch_sovet@ispu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Ивановского государственного энергетического университета.
Текст диссертации размещен http://ispu.ru/files/Dissertaciya-Larin_A.B._tom_1.pdf
Автореферат диссертации размещен на сайте ИГЭУ www.ispu.ru.

Автореферат разослан « ___ » _____ 2017 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета Д 212.064.01,
доктор технических наук, доцент Бушуев
Евгений Николаевич

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования. Состояние систем обеспечения водно-химического режима на отечественных ТЭС определяется состоянием и перспективами развития основного теплоэнергетического оборудования. На сегодняшний день более половины электрической энергии вырабатывается на действующих тепловых электростанциях – ГРЭС и ТЭЦ. Такие электростанции обычно практикуют окислительный водно-химический режим (ВХР) с дозировкой кислорода на энергоблоках с прямоточными котлами и восстановительный – с дозировкой в питательную воду аммиака и гидразина на ТЭС с барабанными котлами. Водоподготовительные установки (ВПУ) большинства электростанций выполнены, как правило, с преобладанием технологии химического обессоливания. Ввод новых энергоблоков часто сопровождается реконструкцией водоподготовительных установок, ввиду физического их износа или строительством новых ВПУ, как правило, с использованием импортных мембранных технологий или противоточного ионирования.

Согласно данным Отчета ОАО «Системный оператор ЕЭС» в 2012 и 2013 годах на электростанциях России введено более ста единиц нового генерирующего оборудования суммарной установленной мощностью более 10 ГВт. Большую часть вновь введенного генерирующего оборудования ТЭС единичной мощностью более 100 МВт составляют энергоблоки с парогазовыми установками (ПГУ). Современные требования к качеству водного теплоносителя увеличивают объем автоматического химического контроля на ТЭС (АХК) и ужесточают нормы по содержанию ряда минеральных и органических примесей. Требования к качеству водного теплоносителя на блоках ПГУ приближаются к требованиям для прямоточных котлов СКД, определяются конструкцией котлов-утилизаторов и составляются, как правило, заводами-изготовителями. Отечественная энергетика сегодня не в состоянии выполнить эти требования и несет потери. Выполнение требований может идти или путем закупки импортных дорогостоящих приборов, или путем разработки методов и методик расчетного (косвенного) определения основных нормативных и диагностических показателей на базе существующего или модернизированного приборного парка. Последнее направление открывает возможность как контроля состояния, так и управление водным режимом действующих ТЭС с барабанными котлами, новых энергоблоков с ПГУ и перспективных энергоблоков с прямоточными котлами СКД и ССКП. Это направление принято в данной работе и определяет её актуальность.

Степень разработанности темы. Научное направление связанное с химическим контролем и совершенствованием систем обеспечения водного режима на ТЭС на основе измерений электропроводности и pH разрабатывается с 80-х годов прошлого века и представлено в работах ВТИ (Кострикин Ю.М., Живилова Л.М.) и позднее, в работах МЭИ (Воронов В.Н., Петрова Т.И., Назаренко П.Н.). Начало работ определилось распространением автоматических анализаторов – кондуктометров и pH-метров, и имело целью создание систем автоматического химконтроля энергоблоков. В данной работе в качестве приборов приняты кондуктометры (измерение электропроводности) и pH-метры – наиболее надежные и широко используемые автоматические анализаторы, в качестве расчетной базы – теория растворов электролитов в условиях ионных равновесий технологических водных сред ТЭС, достаточно глубоко разработанная научной школой ИГЭУ. В диссертационной работе доцента Бушуева Е.Н. разработана обобщенная математическая модель ионных равновесий и предложен новый метод, основанный на измерениях электропроводности и pH охлажденных проб водного теплоносителя. Была показана принципиальная возможность косвенных измерений ряда важных нормируемых показателей. Разработка нового метода, исследование его реализации в промышленных условиях является важной задачей теплоэнергетики, положенной в основу данной работы.

Указанное выше подтверждается в решениях Конференций международной ассоциации по свойствам воды и пара – IAWPS (Берлин, сентябрь 2008 г., Лондон, сентябрь 2013 г.), где основным направлением развития химического контроля за ВХР признан автоматический химический контроль качества водного теплоносителя с разработкой дополнительных функций.

Целью работы является разработка на базе отечественных приборов – кондуктометров и pH-метров нового метода для системы химико-технологического мониторинга (СХТМ) нового поколения, отвечающая современным требованиям к качеству водного теплоносителя на ТЭС и обеспечивающая эксплуатационную надежность теплоэнергетического оборудования средствами водно-химического режима, включая паровые котлы, установки обработки природных вод с повышенным содержанием органических веществ и вспомогательные системы.

Для достижения поставленной цели решаются следующие **задачи:**

1. Основываясь на теории растворов электролитов и теории электропроводности водных растворов и принимая за основу обобщенную математическую модель (ММ) ионных равновесий,

разработать математические модели и алгоритмы расчетного определения ряда основных нормируемых и диагностических показателей качества воды и пара на базе измерений электропроводности и pH для промышленного использования в системах химико-технологического мониторинга и управления водным режимом на действующих, новых и перспективных ТЭС.

2. Основываясь на отечественной приборной базе химического контроля и учитывая ужесточение требований к качеству водного теплоносителя, разработать и апробировать на ТЭС новые системы АХК, не уступающие лучшим мировым образцам по объему и точности измерений.

3. Выполнить анализ технологических схем и установок обработки воды на ТЭС, провести лабораторные и промышленные испытания и предложить технологически эффективные и экологичные решения для обработки и контроля качества природных вод малой минерализации с повышенным содержанием органических веществ.

4. Разработать методики автоматического химического контроля за водным теплоносителем вспомогательных систем водопользования на ТЭС, отвечающие современным требованиям эксплуатационной надёжности и экологической безопасности.

Соответствие диссертации паспорту специальности.

Работа соответствует паспорту специальности: **в части формулы специальности:** «проблемы совершенствования действующих и обоснования новых … систем … водоподготовки; … вопросы … водных режимов и надежности систем»; **в части области исследования специальности** – пункту 1: «Разработка научных основ методов расчета и оптимизации … систем»; – пункту 2: «Исследование … процессов, протекающих в агрегатах …»; – пункту 3: «… исследование, совершенствование действующих … технологий … использования … водных и химических режимов …»; – пункту 5: «Повышение надежности и рабочего ресурса … систем»; пункту 6: «Разработка вопросов эксплуатации систем и оборудования тепловых электростанций».

Научная новизна работы состоит в следующем:

1. На основе теории растворов электролитов получены и решены математические модели ионных равновесий примесей водного теплоносителя, разработаны метод, расчётные методики и алгоритмы определения важных нормируемых и диагностических показателей водно-химического режима для ТЭС с барабанными котлами СВД, новых ТЭС с блоками ПГУ, перспективных ТЭС с блоками СКД и ССКП, отличающиеся использованием измерений электропроводности

охлажденных прямой и Н-катионированной проб питательной, котловой воды и пара, расчетом на их основе концентрации примесей и возможностью прямого использования алгоритмов и программ как в отдельных анализаторах АХК, так и целых системах мониторинга состояния ВХР энергоблоков.

2. Разработан и прошёл промышленную проверку новый метод автоматического химического контроля водного режима барабанного котла по измерениям электропроводности и pH, отличающийся тем, что впервые в качестве базового параметра состояния теплоносителя использовано измерение электропроводности Н-катионированной пробы котловой воды, а авторский алгоритм обеспечил в сочетании со штатными измерениями электропроводности и pH питательной воды непрерывный контроль концентраций аммиака, хлоридов, натрия (условного) в питательной воде, фосфатов и солесодержания – в котловой воде энергетического котла ($P_б$ = 13,8 МПа).

3. Получены и обобщены результаты лабораторных исследований и многочисленных промышленных испытаний на ТЭС технологий ионообменной обработки и контроля качества природных вод с повышенным содержанием органических веществ, позволившие обосновать комплекс мер по совершенствованию водоподготовки для повышения качества обессоленной воды, сокращения расхода реагентов и стоков на примере химводоочистки Костромской ГРЭС.

4. Разработаны новые методики оперативного контроля в питательной воде органических веществ и значений pH по измерениям электропроводности охлажденных проб, применяемые для энергоблоков СКД и ССКП.

Практическая ценность работы заключается в следующем:

1. Разработана и внедрена на котле ТП-87 Ивановской ТЭЦ-3 (ст. №3) система химико-технологического мониторинга, реализовавшая предложенный метод АХК. Система может быть распространена практически на все барабанные котлы СВД ($P_б$=13,8 МПа).

2. Разработан и принят к реализации в производство НПП «Техноприбор» автоматический анализатор примесей конденсата и питательной воды АПК-051. Теоретически обоснован и прошел испытания новый, более перспективный образец АПК-Лидер. Прибор даёт комплексный контроль, отвечающий объёму измерений СТО ВТИ-2009, и является конкурентоспособным изделием по отношению к западноевропейским анализаторам «FAM Deltocon pH», «AMI Deltocon Power». Макет анализатора отмечен высшей наградой международного инновационного салона в Женеве (Швейцария) и обеспечен патентами.

3. Разработаны с использованием измерений электропроводности и pH практические рекомендации и комплексные меры по совершенствованию технологии предочистки и ионообменного обессоливания природных вод с повышенным содержанием железо-органических веществ, включая восстановление анионитов и утилизацию сточных вод.

4. Разработаны с использованием измерений электропроводности и pH и защищены патентами способы контроля и управления дозировками фосфатов в барабаны котлов, способы и устройства по определению нормируемых и диагностических показателей качества водных сред основного и некоторых вспомогательных контуров на ТЭС, применимые для широкого круга задач совершенствования технологии и контроля обработки воды на ТЭС.

Достоверность и обоснованность результатов работы обеспечивается комплексным, системным подходом к описанию ионных равновесий водного теплоносителя разных технологических потоков, использованием классической теории электропроводности и теории ионных равновесий, опытными лабораторными данными и промышленными испытаниями, сходимостью результатов теоретических и экспериментальных исследований, совпадением отдельных результатов с данными других авторов.

Методология и методы исследования определяются целью и задачами работы, направленными на совершенствование технологии обработки и химического контроля водного теплоносителя на ТЭС, и состоит в разработке расчетно-аналитического метода, основанного на наиболее достоверных и воспроизводимых приборных методов измерений электропроводности и pH с расчетными методами ионных равновесий водных растворов, основанных на теории электролитов, адаптированной для сильно разбавленных растворов смеси электролитов, представляющих питательную, котловую воду и конденсат пара современных энергетических котлов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Метод, математические модели ионных равновесий, расчётные методики и алгоритмы косвенных измерений важных нормируемых и диагностических показателей водно-химического режима основного и вспомогательного контуров, основанные на измерениях электропроводности и pH.

2. Метод контроля концентраций и управления дозировками фосфатов в барабан котла СВД ($P_б$=13,8 МПа), основанный на автоматических измерениях удельной электропроводности прямой и H-катионированной охлаждённых проб котловой воды, включая контроль срабатывания H-колонки.

3. Метод, методика, способ и устройство анализатора примесей конденсата для непрерывного контроля качества конденсата, питательной воды и пара энергетических котлов различных модификаций.

4. Расчётная методика и способы контроля качества питательной воды прямоточных котлов СКД и ССКП, включая контроль органических примесей и значений pH по измерениям электропроводности охлажденных проб.

5. Метод контроля качества котловой воды котлов-утилизаторов блоков ПГУ с дозировкой щелочи в котловую воду, основанный на измерениях электропроводности и pH.

6. Результаты лабораторных исследований и промышленных испытаний реагентной и ионообменной технологий обработки воды и химического контроля качества теплоносителя на ТЭС на основе измерений электропроводности и pH.

Теоретическое значение результатов диссертации

1. Развитие теории растворов электролитов на область сильно разбавленных водных растворов смеси сильных и слабых электролитов, что создает основу для расширения автоматического химического контроля состояния ВХР разбавленных и предельно разбавленных водных сред по измерениям электропроводности и pH.

2. Разработка методик расчета ионных равновесий разбавленных водных растворов электролитов, применяемых для широкого круга задач теплоэнергетики на ТЭС. Например, таких как управление водным режимом основного и вспомогательных контуров, в т.ч. автоматизация дозирования фосфатов в барабаны котлов, управление работой деаэратора, поддержание нормативного значения pH в воде системы охлаждения статора электрогенератора.

3. Разработка методик и алгоритмов для создания отечественных импортозамещающих систем химико-технологического мониторинга и отдельных автоматических анализаторов, применимых на энергоблоках с барабанными котлами, блоках ПГУ, СКД и ССКП.

Личный вклад автора состоит в следующем:

1. Разработка метода, методик и алгоритмов косвенных измерений нормируемых и диагностических показателей ВХР основного и вспомогательного контуров ТЭС.

2. Разработка и создание экспериментальных стендов для изучения процессов деминерализации воды и отработки метода и методик АХК на основе измерений электропроводности и pH.

3. Анализ результатов лабораторных исследований и промышленных испытаний на Костромской ГРЭС, Конаковской ГРЭС, Ивановской ТЭЦ-3, ТЭЦ-23 и ТЭЦ-26 Мосэнерго, Ивановских ПГУ,

С.-З. ТЭЦ С.-Петербурга, ОАО «Северсталь» и др. по совершенствованию технологий обработки и химическому контролю водного теплоносителя.

4. Обработка результатов исследований и испытаний, подготовка заключений по внедрению разработок на Ивановской ТЭЦ-3, Конаковской ГРЭС, ТЭЦ-9 и ТЭЦ-26 Мосэнерго и др.

5. Разработка нового метода и испытание новой СХТМ на котле ТП-87 Ивановской ТЭЦ-3 (ст. №3).

6. Организация и проведение промышленных испытаний опытных образцов анализаторов АПК на Конаковской ГРЭС, Костромской ГРЭС, Ивановской ТЭЦ-3, ТЭЦ-9 Мосэнерго и др.

7. Апробация в форме докладов отдельных результатов работы на российских и международных конференциях.

Апробация работы. Результаты работы представлены на 15-ой и 16-ой конференциях международной ассоциации по свойствам воды и пара IAPWS (Берлин, 2008 г.; Лондон, 2013 г.); на международной конференции «Instrumentation for Power Plant Chemistry» (Цюрих, Швейцария); на 3-5 международных конференциях «Водоподготовка и водно-химические режимы ТЭС» (Москва, ОАО «ВТИ» 2011г., 2013г., 2015г.); всероссийской научно-практической конференции «Повышение надежности и эффективности эксплуатации ТЭС (Москва, МЭИ, 2010г.); национальном конгрессе по энергетике (Казань, КГЭУ, 2014 г.); международных конференциях «Бенардосовские чтения» (Иваново, ИГЭУ, 2007-2015гг.) и др.

Публикации. По результатам выполненных исследований опубликовано 54 печатных работ, в том числе, 3 монографии и учебных пособия (в соавторстве), 23 статьи в изданиях по перечню ВАК, 10 патентов на изобретение и свидетельств на программные продукты, 18 тезисов докладов и материалов конференций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, списка литературы 249 наименований и 19 приложений (отдельный том). Общий объем диссертации составляет 471 страницу, из них основной текст 349 страниц, список литературы 25 страниц, приложения 97 страниц.

Основное содержание работы

Во введении показана актуальность работы, дана ее общая характеристика, определены цель и задачи, указана научная новизна и практическая значимость.

В первой главе в качестве предмета исследования приняты к рассмотрению системы обеспечения водно-химических режимов трех

типов электростанций: действующих ТЭС с барабанными котлами СВД ($p_б$ = 13,8 МПа), новых энергоблоков с ПГУ, энергоблоков с прямоточными котлами СКД ($p_{оп}$ = 23 МПа) и ССКП (перспективных ТЭС, $p_{оп}$ до 30 МПа) (рис. 1). Анализ состояния ВХР и систем его обеспечения показывает, что в одних случаях проблемы эксплуатации энергетических котлов, связанные с водным режимом, являются следствием изменения топочного режима (Ивановская ТЭЦ-3, Гусиноозерская ГРЭС) или заноса в питательную воду минеральных и органических примесей с добавочной водой (Бийская ТЭЦ-1, Саранская ТЭЦ-2). В других случаях, как на блоках ПГУ, причиной является переход на другой, отличный от проектного водно-химический режим. В ряде случаев, как на блоках СКД и ССКП, встает задача обеспечения жестких нормативных требований к качеству питательной воды и пара. В регламенте СТО ВТИ-2009, дублирующем европейские нормы, увеличивается объем химического контроля практически для всех котлов и вводятся новые показатели, в частности, ТОС – общий органический углерод, концентрации хлоридов и сульфатов в питательной воде.

Противоточные технологии ионирования и мембранные технологии обессоливания при высоком уровне автоматизации способны обеспечить высокие требования к качеству добавочной воды. Однако они отличаются высокой стоимостью, будучи обеспечены, импортным оборудованием и требуют высокой степени предварительной очистки природной воды, особенно для вод с повышенным содержанием органических примесей, характерных для центра и севера России.

Для решения проблемы контроля состояния и ведения ВХР требуется разработка СХТМ нового поколения, основу которых составляют отечественные приборы АХК и методики определения основных нормируемых и диагностических показателей качества водного теплоносителя на ТЭС. На основании проведенного анализа составлена структура представляемой работы (рис. 1).

Во второй главе представлен методический подход к решению задач исследования. Подход состоит в разработке лабораторных стендов и методик лабораторных исследований и промышленных испытаний, с целью определения граничных условий и параметров расчетных методик и алгоритмов, приемлемых для практических условий эксплуатации ВХР ТЭС.

В лаборатории кафедры ХХТЭ ИГЭУ при организационном и исполнительском участии автора разработаны следующие стендовые установки: установка противоточного ионирования; стенд термохимического обессоливания; стенд мембранного обессоливания.

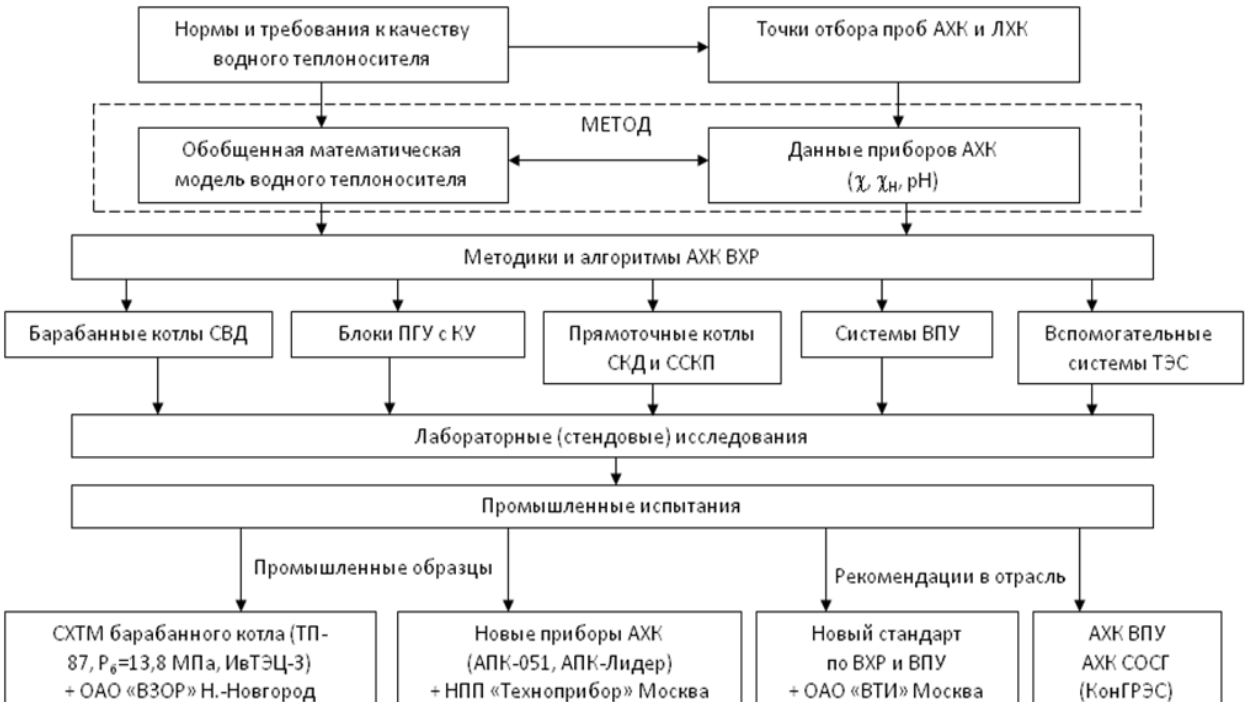

Рис. 1. Структура решения проблемы

Стенды способны обеспечить исследование процессов обработки воды и получить глубоко обессоленную воду с удельной электропроводностью (χ) 0,08÷0,30 мкСм/см для моделирования путем микродозировок состава примесей питательной и котловой воды энергетических котлов. Контроль качества воды выполнялся как с использованием поверенных автоматических анализаторов – кондуктометров и pH-метров, так и традиционных методик химических анализов. Результаты отдельных опытов подвергались метрологической обработке.

Методика выполнения работы обеспечивает решение поставленных задач и включает: теоретические разработки по анализу ионных равновесий в водных растворах, исследования на лабораторных стендах, разработку алгоритмов и промышленные испытания разработанных систем для прямых и косвенных измерений нормируемых показателей качества водного теплоносителя энергоблоков ТЭС. В основу метода разработанного автором положены инструментальные измерения электропроводности и pH, рекомендованные СТО ВТИ-2009, которые использованы для получения частных решений обобщенной математической модели ионных равновесий. Возможность частных решений при минимальном числе измеряемых величин, как правило, удельной электропроводности (χ^{25}), то же Н-катионированной пробы (χ_H^{25}) и pH^{25} при их совместном или индивидуальном использовании обеспечена преобразованием общей системы уравнений с объединением концентраций катионов металлов в концентрацию натрия (условную), анионов сильных кислот в концентрацию хлорид ионов и, часто, введением эмпирических параметров. Принятые условия обеспечивают косвенное определение концентрации нормируемых примесей, как правило, в пределах 10%-го отклонения от аналитически измеряемых величин.

В третьей главе представлены результаты исследований и практические разработки по совершенствованию химического контроля ВХР ТЭС с барабанными котлами.

Основной характеристикой таких котлов является использование гидразин-аммиачного водного режима с фосфатированием котловой воды при восполнении потерь пара и конденсата обессоленной водой. Решение обобщенной математической модели (ММ) ионных равновесий котловой воды солевого отсека в данных граничных условиях позволяет получить систему уравнений (1) ÷ (5), где для обеспечения частных решений введены три параметра, таких как щелочной коэффициент (b), коэффициент концентрирования ($К_к$),

параметр Н-колонки учитывающий глубину ионного обмена и соотношение концентраций гидрокарбонатов и хлоридов (n) в Н-фильтрате пробы питательной воды.

Уравнение электронейтральности:

$$\left[Na^+\right]_{со} = \left[OH^-\right]_{со} + 2\cdot\left[HPO_4^{2-}\right]_{со} + \left[Cl^-\right]_{со} + \left(2 + \frac{10^{-pH_{со}}}{K_{II}^{H_2CO_3}}\right)\cdot\left[CO_3^{2-}\right]_{со} \qquad (1)$$

Уравнение щелочности:

$$\left[OH^-\right]_{со} = b\cdot\left[HPO_4^{2-}\right]_{со} + \frac{10^{-pH_{со}}}{K_{II}^{H_2CO_3}}\cdot\left[CO_3^{2-}\right]_{со} \qquad (2)$$

Уравнение электропроводности:

$$1000\cdot\chi_{со} = \lambda_{Na^+}\cdot\left[Na^+\right]_{со} + \lambda_{OH^-}\cdot\left[OH^-\right]_{со} + 2\cdot\lambda_{HPO_4^{2-}}\cdot\left[HPO_4^{2-}\right]_{со} + \\ + \lambda_{Cl^-}\cdot\left[Cl^-\right]_{со} + \left(2\cdot\lambda_{CO_3^{2-}} + \lambda_{HCO_3^-}\cdot\frac{10^{-pH_{со}}}{K_{II}^{H_2CO_3}}\right)\cdot\left[CO_3^{2-}\right]_{со} \qquad (3)$$

Уравнение электропроводности Н-фильтрата:

$$1000\cdot\chi_{Н,со} = \left(\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-}\right)\cdot\left[Cl^-\right]_{со} + \left(\lambda_{H^+} + \lambda_{H_2PO_4^-}\right)\cdot\left[HPO_4^{2-}\right]_{со}; \qquad (4)$$

Уравнение баланса форм углекислоты:

$$\left(1 + \frac{10^{-pH_{со}}}{K_{II}^{H_2CO_3}}\right)\cdot\left[CO_3^{2-}\right]_{со} = \frac{\left[Cl^-\right]_{со}\cdot\left[HCO_3^-\right]_{пв}}{2\cdot\left[Cl\right]_{пв}}. \qquad (5)$$

где $\chi_{со}$, $\chi_{н,со}$ – удельная электропроводность прямой охлажденной и Н-катионированной проб котловой воды солевого отсека барабана котла, $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$ (См/см). λ_{Na^+}, λ_{OH^-} и др. – эквивалентные электропроводности ионов Na^+, OH^- и др., $Ом^{-1}см^2экв^{-1}$.

Посредством коэффициента b учитывается положительный вклад в концентрацию гидроксильных ионов $[OH^-]_{со}$ в котловой воде со стороны избытка NaOH или отрицательный вклад со стороны Na_2HPO_4, вносимых с рабочим раствором фосфатов (b=1 – режим чисто фосфатной щелочности). Численное значение коэффициента b может быть определено в первом приближении по измеренному значению $pH_{со}$ в виде (6):

$$b = \frac{10^{(pH-\gamma)-14}}{\left[HPO_4^{2-}\right]_{со}}, \qquad (6)$$

где числитель дроби отвечает вкладу в концентрацию $[OH^-]_{со}$ со стороны фосфатов при $\gamma = 0{,}10 \div 0{,}15$ (опытный коэффициент).

Главной задачей решения обобщенной ММ ионных равновесий было условие минимального числа непрерывно контролируемых параметров, в качестве которых приняты измерения электропроводности и pH питательной и котловой вод. Тогда уравнения (1) ÷ (5) содержат десять неизвестных величин. Из них измеряются $\chi_{со}$, $\chi_{Н,со}$, $pH_{со}$. Концентрации гидрокарбонатов и хлоридов в питательной воде $[HCO_3^-]_{пв}$, $[Cl^-]_{пв}$ определяются из расчета ионных равновесий в питательной воде по изменению $\chi_{пв}$, $\chi_{Н,пв}$, $pH_{пв}$ как было показано в предыдущих работах (в частности в диссертационной работе Тихомировой Ю.Ю.) и в этом случае могут считаться определенными. Тогда система уравнений (1) – (5) является так же определенной. Использование эмпирического коэффициента $К_к$ позволяет уточнить щелочной коэффициент b сравнением расчетного и измеренного значения удельной электропроводности $\chi_{со}$.

Для практических целей важно знать величину ошибки расчетного определения концентрации фосфатов при отклонении от средних (принятых в расчете) значений эмпирических параметров (n, $К_к$) в условиях промышленной эксплуатации. Оценку можно выполнить расчетным путем. Для расчета выбраны минимальное, среднее, максимальное значения коэффициента n (n = 0,1; 0,55; 1,0) и параметра $К_к$ ($К_к$ = 5; 8; 10; 12; 15). Концентрация фосфатов рассчитана для котловой воды солевого отсека котла ТП-87 и представлена на рис. 2.

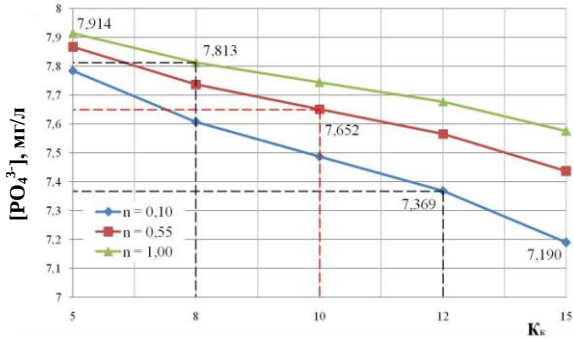

Рис. 2. Оценка влияния параметров n и $К_к$ на результат расчета концентрации фосфатов в котловой воде солевого отсека

Как видно из графика (рис. 2), отклонение значения концентрации фосфатов при средних значения n=0,55 и $К_к$=10 от минимального значения концентрации фосфатов составляет 6,4 %, от максимального значения – 3,3 %. При наиболее вероятных значениях коэффициента концентрирования в пределах $К_к$=8÷12, соответствующих нормальной работе котельного агрегата, максимальное отклонение составляет 3,8 %, что находится в пределах ошибки химанализа.

В чистом отсеке ионные равновесия усложнены присутствием аммиака и неполным термолизом гидрокарбонатов. Однако после пропуска охлажденной пробы через Н-катионитный фильтр (Н-колонку) в фильтрате остаются те же компоненты, что и в Н-катионированной пробе воды солевого отсека (уравнение (4)), то есть можно записать следующее уравнение:

$$1000 \cdot \chi_{\text{Н,чо}} = \left(\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}\right) \cdot \left[\text{Cl}^-\right]_{\text{чо}} + \left(\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}\right) \cdot \left[\text{HPO}_4^{2-}\right]_{\text{чо}} \quad (7)$$

Поскольку фосфаты и хлориды имеют низкий коэффициент распределения (менее 10^{-3} при давлении 13,8 МПа) и практически не выносятся в пар из кипящей котловой воды, можно считать, что их концентрация с переходом от чистого отсека к солевому изменяется лишь за счет упаривания, степень которого достаточно точно выражается измеренными значениями удельной электропроводности Н-катионированных проб котловой воды чистого и солевого отсеков ($K_к = \chi_{\text{Н,со}}/\chi_{\text{Н,чо}}$). Тогда возможен расчет солевых компонентов чистого отсека.

Подводя итог изложенному, можно заключить, что полученное частное решение ММ имеет следующие характеристики:

- простота расчета, возможность определения нормируемых параметров без использования сложной вычислительной техники;
- нормируемые показатели качества водного теплоносителя (аммиак, фосфаты) определяются с погрешностью менее 10 %;
- возможно использование минимального количества измерений электропроводности и pH, в т.ч. только измерений $\chi_{\text{Н,пв}}$, $\chi_{\text{Н,со}}$ и $\chi_{\text{Н,чо}}$; увеличение количества рассчитываемых показателей качества теплоносителя возможно при увеличении количества измеряемых параметров;
- возможна оперативная диагностика нарушений ведения водно-химического режима барабанных котлов, например, по диаграмме фосфаты – pH.

Лабораторная апробация расчетной методики проводилась с использованием стендов, разработанных автором, при микродозировках в глубоко обессоленную воду растворов аммиака, хлорида и фосфата натрия как в монорастворах, так и растворах смеси электролитов.

Лабораторные исследования показали возможность расчетного определения удельной электропроводности по известным концентрациям ионных примесей с ошибкой не более 3,0÷3,5% и концентраций ионных примесей, в основном, с ошибкой не более 10%, по измеренным значениям удельной электропроводности

монорастворов и растворов смеси электролитов, характерных по составу и уровню содержания технологическим водам ТЭС.

Промышленные исследования по программе 72-х часовых испытаний проведены на Ивановской ТЭЦ-3 и ТЭЦ-26 «Мосэнерго». Кратковременные (разовые) измерения проводились на ТЭЦ-23 и ТЭЦ-9 «Мосэнерго», Печерской ГРЭС, Гусиноозерской ГРЭС и др.

По результатам исследований проверены варианты объема автоматического химконтроля качества теплоносителя котлов для получения оперативной информации от системы химико-технологического мониторинга состояния ВХР барабанного котла СВД ($P_б$ = 13,8 МПа).

На рис. 3 представлена фотография собранного приборного комплекта.

Рис. 3. Лаборатория АХК Ивановской ТЭЦ-3: кондуктометры (справа) и колонки, загруженные катионитом в Н-форме (слева)

Промышленные испытания проводились в течение отопительного сезона 2010/2011 годов с последующим наблюдением в течении 2х лет. На рис. 4 представлены результаты автоматического химконтроля качества теплоносителя: питательная вода, котловая вода чистого и солевого отсека, перегретый пар в период с 25.02.11 по 01.03.11 на барабанном котле ТП-87 (ст. №3) Ивановской ТЭЦ-3.

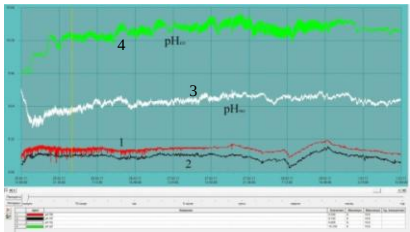

Рис. 4. Автоматическая регистрация значений pH^{25} водного теплоносителя котла №3 Ивановской ТЭЦ-3. 1 – Питательная вода; 2 – Перегретый пар; 3 – КВЧО; 4 – КВСО

Программа автора рассчитывает по измеренным приборным данным значения концентраций аммиака в питательной воде и фосфатов в котловой воде. Данные испытаний показывают достаточно

хорошую сходимость результатов расчетных и лабораторных измерений (химическая лаборатория ИвТЭЦ-3).

Данные, полученные при выборочном контроле в ноябре 2010 года, использованы для оценки состояния ВХР котла №3 по диаграмме состояния фосфатных водно-химических режимов (рис. 5).

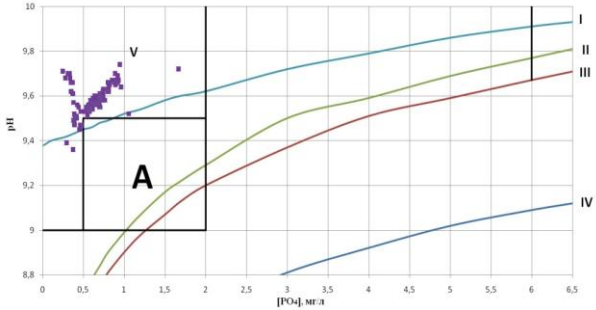

Рис. 5. Диаграмма состояния фосфатного водно-химического режима барабанного котла ТП-87 Ивановской ТЭЦ-3

Рекомендованная правилами технической эксплуатации зона ведения водно-химического режима барабанных котлов с давлением 13,8 МПа соответствует прямоугольнику - зона «А» на рис. 6. Точками представлены данные автоматического контроля в период с октября по ноябрь 2010 года. Значения pH выходят за пределы рекомендуемой зоны, что отвечает избыточной дозировке NaOH в раствор фосфата натрия.

В четвертой главе даны результаты адаптации метода при использовании измерений электропроводности и pH для химического контроля и анализа ВХР котлов-утилизаторов блоков ПГУ, работающих при аммиачном ВХР с дозированием гидроксида натрия в котловую воду. Особенностью водного режима являются высокие требования к качеству питательной воды как по минеральным, так по органическим примесям.

Исследование проведено на энергоблоках ПГУ с барабанными котлами-утилизаторами с давлением пара менее 7 МПа (ГТЭС «Терешково», г. Москва) и более 7 МПа (С.-Западная ТЭЦ, г. С.-Петербург; Минская ТЭЦ-5, г.Минск).

Расчет концентраций ионных примесей котловых вод контуров низкого (КНД) и высокого (КВД) давлений энергоблока ПГУ может строиться на базе общей математической модели ионных равновесий котловой воды барабанных котлов СВД. Математическая модель должна быть видоизменена с учетом неполноты гидролиза гидрокарбонатов (параметр «q»), выноса аммиака в пар (параметр «p» и отсутствия фосфатов, однако с добавлением в котловую воду NaOH.

В условиях измерения в питательной воде значений χ, $\chi_н$, pH можно считать известными концентрации $[NH_3]_{пв}$, $[Cl^-]_{пв}$, $[HCO_3^-]_{пв}$, как отмечено выше. Тогда итоговая система уравнений ионных равновесий котловой воды котла-утилизатора блока ПГУ может быть записана в следующем виде:

$$1000\cdot\chi_н = \left(\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-}\right)\cdot\left[Cl^-\right]; \tag{8}$$

$$K_к = \frac{[Cl^-]}{[Cl^-]_{ПВ}}\ ; \tag{9}$$

$$\left(1+K_a\right)\cdot\left[CO_3{}^{2-}\right] = K_к\cdot 0{,}5\cdot\left(1+q\right)\cdot\left[HCO_3{}^-\right]_{ПВ}; \tag{10}$$

$$\left[NH_4{}^+\right] + \left[Na^+\right] = 10^{pH-14} + \left[Cl^-\right] + \left(2+K_a\right)\cdot\left[CO_3{}^{2-}\right]; \tag{11}$$

$$1000\cdot\chi = \lambda_{NH_4^+}\cdot[NH_4^+] + \lambda_{Na^+}\cdot[Na^+] + \lambda_{OH^-}\cdot 10^{pH-14} + \lambda_{Cl^-}\cdot[Cl^-] + \\ + (2\cdot\lambda_{CO_3^{2-}} + \lambda_{HCO_3^-}\cdot K_a)\cdot[CO_3^{2-}], \tag{12}$$

где $K_a = \dfrac{10^{-pH}\cdot f_{II}}{K_{II,HCO_3}\cdot f_I}$; q – доля гидрокарбонатов питательной воды, не подверженная термолизу в котловой воде ($2HCO_3^- \leftrightarrow CO_2\uparrow + H_2O + CO_3^{2-}$), тогда $0{,}5\cdot(1-q)$ – доля гидрокарбонатов, ушедших в пар в виде CO_2 и так же – перешедших в форму CO_3^{2-}; $10^{pH-14} = [OH^-]$ – концентрация гидроксильных ионов по измерению pH котловой воды, моль/дм^3.

Дополнительными можно считать уравнения соотношения карбонатов и гидрокарбонатов в котловой воде

$$\left[CO_3{}^{2-}\right] = 0{,}48\cdot 10^{pH-10}\cdot\left[HCO_3{}^-\right]\cdot\frac{f_I}{f_{II}} \tag{13}$$

и уравнение соотношения концентраций аммонийных ионов в котловой воде (моль/дм^3) и суммарной концентрации форм аммиака ($[NH_3]_{пв}$) в питательной воде, мкг/дм^3,

$$\left[NH_4{}^+\right] = \frac{1{,}035\cdot 10^{-7}\cdot p\cdot\left[NH_3\right]_{ПВ}}{(1{,}76+10^{pH-9})}\ , \tag{14}$$

где p – доля концентрации аммиака питательной воды, оставшаяся в котловой воде, может быть принята равной 0,0÷0,2.

Реализация расчетной методики и анализ состояния ВХР для КУ с давлением более 7 МПа приведен на примере энергоблока ПГУ-425Т, который содержит три контура принудительной циркуляции котловой воды: высокого (ВД), среднего (СД) и низкого (НД) давлений.

Деаэратор повышенного давления (0,6 МПа) обеспечивает питательной водой все контуры.

Результаты расчета показателей качества воды и пара по измеренным значениям χ, χ_H, pH приведены в табл. 1.

Таблица 1. **Результаты измерений (позиции 1,2,6) и расчета (позиции 3-5) показателей качества водного теплоносителя блока ПГУ-425 Т**

№пп	Показатели химического контроля	Размерности	Места отбора проб						
			ОК	ПВ	$КВ_{ВД}$	$КВ_{СД}$	$КВ_{НД}$	$НП_{СД}$	$ПП_{СД}$
1.	Уд. электропр.:	мкСм/см							
	а) прямая проба (χ^{25})		9,02	9,20	12,5	22,3	21,1	10,3	9,61
	б) Н-катионированная (χ_H^{25})		0,2	0,3	0,58	0,55	1,7	0,34	0,20
2.	Показатель pH	ед. pH	9,45	9,52	9,57	9,91	9,90	9,48	9,4
3.	Аммиак	мкг/дм^3	1550	1600	76,4	151	148	1927	1722
4.	Хлориды, $[Cl^-]^{усл}$	мкг/дм^3	11,5	17,2	48,3	46	142	19,5	11,5
5.	Натрий, $[Na^+]^{усл}$	мкг/дм^3	8,2	12,0	1322	2396	2107	14,5	8,2
6.	Щелочность:	мкг-экв/дм^3							
	а) по фенолфталеину		-	-	41	81	80	-	-
	б) общая		33	34	68	100	86	38	35

Анализ результатов измерений и данных таблицы 1 показывает следующее:

1. Качество конденсата, питательной воды и пара по показателю «χ_H», в основном, держится в норме (норма 0,3 мкСм/см), с периодическими «забросами» χ_H до 0,4÷0,5 мкСм/см. Нормативный уровень pH (9,2÷9,6) обеспечивается повышенными дозировками аммиака в питательную воду (до 1500÷2000 мкг/дм^3) и щелочи NaOH в котловую воду, что завышает нормативную концентрацию натрия в котловой воде (норма 500÷1500 мкг/дм^3).

2. Автоматический контроль качества питательной, котловой воды и пара по измерениям χ, χ_H, pH обеспечивает количественный контроль основных ионогенных показателей качества теплоносителя, включая аммиак, солесодержание, щелочность, определяемые расчетом по авторской методике.

Завышенные расчетные концентрации натрия в питательной воде и паре (табл. 2) объясняются тем, что расчетом определяется суммарная концентрация катионов натрия и жесткости. Например, при $Ж_o$ = 0,2 мкг-экв/дм^3 значение $[Na^+]^{усл}$ увеличивается на 4,6 мкг/дм^3. Возможно также увеличение $[Na^+]^{усл}$ за счет образования в паре катионов продуктов термолиза органических веществ.

В работе дан анализ ВХР на основе измерений удельной электропроводности и pH для блоков ПГУ с давлением ниже 7 МПа.

В табл. 2 приведены результаты измерений удельной электропроводности и pH проб питательной воды энергоблока ПГУ-220 ГТЭС «Терешково» (в сравнении с показаниями анализатора «FAM Deltacon pH»), показывающие недопустимые отклонения расчетного определения pH анализатором «FAM Deltocon pH».

Таблица 2. **Данные химического контроля питательной воды котла № 1 ГТЭС «Терешково» 12.12.12**

Время	Измерения приборами ООО «ВЗОР»			Измерения прибором «FAM Deltocon pH»		
	χ, мкСм/см	$\chi_н$, мкСм/см	pH	χ, мкСм/см	$\chi_н$, мкСм/см	pH
13.00	3,80	0,315	8,69	3,78	0,231	9,13
13.50	3,78	0,274	8,55	3,78	0,228	9,13
14.10	3,80	0,270	8,56	3,79	0,226	9,13
15.10	3,79	0,262	8,67	3,75	0,219	9,13
15.50	3,79	0,267	8,63	3,76	0,214	9,13

По результатам исследования можно заключить следующее.

1. Теоретическими расчетами, лабораторными опытами и промышленными испытаниями на ПГУ ГТЭС «Терешково», Северо-Западной ТЭЦ, Минской ТЭЦ-5 показана возможность использования частных математических моделей ионных равновесий водного теплоносителя для расчета солевых примесей питательной и котловой вод барабанных котлов-утилизаторов энергоблоков ПГУ.

2. Анализ состояния химического контроля и ВХР блоков ПГУ с давлением более 7,0 МПа (С.-Западная ТЭЦ г.С.-Петербурга, Минская ТЭЦ-5) показывает несоответствие нормируемых значений pH^{25} (9,2 ÷ 9,6) и концентраций аммиака (не более 1000 мкг/дм^3) в питательной воде. Нормы pH, повышенные в СТО ВТИ-2009 по сравнению с аммиачным режимом традиционных котлов СВД, где норма pH = 9,1 ± 0,1, требуют повышенных дозировок аммиака. Так, на блоке ПГУ-450 С.-Западной ТЭЦ дозировка аммиака составляет 1000÷1500 мкг/дм^3, а на аналогичном блоке Минской ТЭЦ-5 – около 2000 мкг/дм^3. Стремление выдерживать норму по аммиаку на блоке ПГУ ГТЭС «Терешково» ведет к снижению в питательной воде pH (табл. 2, измерения приборами «ВЗОР») и к увеличению в контуре концентрации железа. Этому же способствуют неправильные показания штатного анализатора «FAM Deltacon pH», завышающего значение pH. Так решается задача повышения информативности СХТМ на базе существующей системы АХК как по объему измерений, так и по составу приборного парка.

В пятой главе приведены результаты исследований принятого метода по поведению органических примесей воды при высоких

параметрах состояния, характерных для прямоточных котлов СКД и ССКП и представлены разработки автора для количественного определения нормируемых показателей качества питательной воды.

Показано, что в стационарном режиме, а тем более в режимах работы с переменной нагрузкой, поддержание высокого качества конденсата и питательной воды, соответствующего требованиям СТО ВТИ-2009, возможно при обеспечении эффективной работы БОУ и систем автоматического химического контроля. Для разработки оперативных методов химконтроля качества питательной воды и пара блоков СКД и ССКП на содержание продуктов термолиза ОВ предложено использовать принятые в данной работе методы измерения электропроводности и pH.

С целью определения температурных границ и продуктов термолиза органических веществ автором выполнена обработка данных МЭИ по исследованию электропроводности (χ_t) водных растворов комплексоната Fe(III) с использованием правила Писаржевского-Вальдена. Согласно этому правилу функция $\chi \cdot \eta / \rho$, где χ – удельная электропроводность, η – вязкость, ρ – плотность сильно разбавленного раствора электролита, есть величина постоянная, не зависящая от температуры.

На рис. 6 приведены зависимости функции $\chi \cdot \eta / \rho$ от температуры при нагреве раствора комплексоната железа NaFeY концентрацией $2 \cdot 10^{-4}$ М до температур 150, 190, 270 и 350 ^{o}C.

Увеличение электропроводности на температурных выдержках при нагреве и характер обратного хода кривых (охлаждение) дают основание отнести начало разложения железоорганического комплекса к температурам 140÷150 ^{o}C.

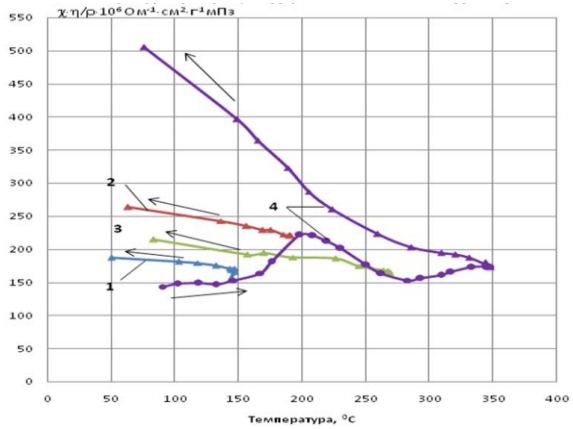

Рис. 6. Удельная электропроводность водного раствора NaFeY концентрации $2 \cdot 10^{-4}$ М в зависимости от температуры (нагрев, выдержка 3 часа и охлаждение): 1 – 150 ^{o}C; 2 – 190 ^{o}C; 3 – 270 ^{o}C; 4 – 350 ^{o}C; → прямой ход (нагрев); ← обратный ход (охлаждение)

Величина $\chi \cdot \eta / \rho$ обратного хода резко возрастает при выдержке на t = 350 °С и охлаждении до t < 100 °С; относительная разность $\Delta\chi / \chi$ обратного и прямого хода достигает 221,5 %. Такое увеличение электропроводности обратного хода при t = 350 °С соответствует разложению NaFeY до простых веществ.

Проведенное исследование позволяет заключить, что железоорганическое соединение, подвергаясь термолизу в условиях состояния водного теплоносителя блоков СВД, СКД и ССКП, дает промежуточные (типа иминоуксусной кислоты) и конечные продукты (типа CO_2, CH_3COOH) кислого характера, что открывает возможность автоматического контроля содержания потенциально кислых органических веществ (ПКВ) в питательной воде по измерениям χ и pH. Однако, измерения pH в ультраразбавленных растворах требуют специальной калибровки. В ИГЭУ с участием автора разработан способ калибровки pH-метров непосредственно в условиях рабочей среды. Данный способ калибровки дал положительные результаты при использовании в промышленных условиях. При активном участии автора испытания проводились на Ивановской ТЭЦ-3 (котел ТП-87) и на Костромской ГРЭС на энергоблоке 300 МВт (котел ТГМП-114).

Измерительную систему, основанную на измерениях электропроводности охлажденных проб, а также на решении математических моделей ионных равновесий в питательной воде и паре прямоточных котлов, можно использовать для расчетной оценки концентрации потенциально кислых органических веществ (ПКВ) в питательной воде. Особенно актуально решение такой задачи для котлов суперсверхкритических параметров, вследствие увеличения времени пребывания воды и пара при высоких температурах (до 600 °С). В этом случае измерения содержания органических веществ идентично измерению «общего органического углерода» анализатором «ТОС» (рис. 6).

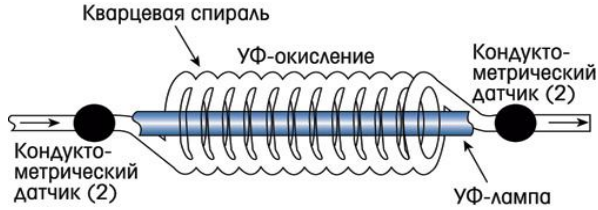

Рис. 6. Принципиальная схема анализатора общего органического углерода в потоке водного теплоносителя (ТОС)

Метод отличается простотой реализации, использованием штатных измерений электропроводности питательной воды и пара, а выделением из всех продуктов деструкции органики коррозионноопасных веществ кислотного характера.

Тогда, используя измеренную разность электропроводностей Н-катионированных проб острого пара и питательной воды ($\chi_H^{оп} - \chi_{H,}^{пв}$), мкСм/см, можно предложить простую формулу расчета концентрации кислых продуктов термолиза органики в пересчете на уксусную кислоту, мкмоль/дм^3:

$$C_{ук} = 1000 \cdot \left(\chi_H^{оп} - \chi_H^{пв}\right) / \left(\lambda_{H^+} + \lambda_{CH_3COO^-}\right), \qquad (15)$$

или в мкг/дм^3: $C_{CH_3COOH} = 60 \cdot C_{ук}$.

В табл. 3 приведены результаты анализа и расчета концентраций уксусной кислоты и аммиака, дозируемых в проточную пробу глубокообессоленной воды на лабораторном стенде.

Таблица 3. **Результаты расчета по измерениям удельной электропроводности χ^{25} и χ_H^{25} концентраций аммиака и уксусной кислоты**

Концентрации дозированных веществ		Расчетные концентрации		Отклонения Δ, %
$[NH_3]$, мкг/дм^3	C_{CH_3COOH}, мкг/дм^3	C_{NH_3}, мкг/дм^3	C_{CH_3COOH}, мкг/дм^3	
–	25	–	34,71	+38,8
–	24	–	27,95	+16,4
–	60	–	63,88	+6,48
–	90	–	98,44	+9,38
20	–	19,18	–	-4,10
40	–	42,63	–	+6,58
80	–	89,65	–	+12,05
19,2	7,7	19,18	8,29	+7,66
19,2	23	9,93	27,34	+18,85
19,2	78	19,04	62,50	–19,87
25	120	22,14	80,16	–33,20
45	27,2	12,63	29,95	+10,1
45	108	30,35	88,15	–18,38

Таблица 4. **Значения удельной электропроводности и pH питательной воды, пара и их разности, результаты расчета концентрации уксусной кислоты энергоблока 800 МВт Рязанской ГРЭС за 5, 6 августа 2014 года (энергоблок № 6 включен в работу в 5.00 ч. 5 августа).**

5, 6.08.14	Измеренные значения				Расчетные значения		
время ч.	Питательная вода		Острый пар		Разность пв-оп		C_{CH_3COOH}, мкг/дм^3
	$pH_{ПВ}^{25}$	$\chi_{ПВ}^{25}$, мкСм/см	$pH_{ОП}^{25}$	$\chi_{ОП}^{25}$, мкСм/см	$(\chi_{ПВ}^{25} - \chi_{ОП}^{25})$, мкСм/см	$(pH_{ПВ}^{25} - pH_{ОП}^{25})$	
7.00	6,7	0,19	6,6	0,27	- 0,08	+ 0,1	12,288
9.00	6,75	0,14	6,65	0,20	- 0,06	+ 0,1	9,216
14.00	6,85	0,12	6,65	0,16	- 0,04	+0,2	6,144
18.00	6,85	0,12	6,7	0,15	- 0,03	+ 0,15	4,617
22.00	6,85	0,11	6,8	0,15	- 0,04	+ 0,05	6,144
2.00	6,9	0,11	6,8	0,13	- 0,02	+ 0,1	3,072
6.00	6,9	0,1	6,8	0,12	- 0,01	+ 0,1	1,536

Предложенный метод был проверен на энергоблоках СКД с прямоточными котлами (табл. 4). Проведенное исследование показывает возможность использования измерения электропроводности (и pH) для оперативного количественного контроля качества питательной воды энергоблоков СКД и ССКП по органическим примесям – потенциально кислым веществам.

В шестой главе выполнено обобщение проведенных автором исследований по использованию измерений электропроводности и pH для количественных (косвенных) определений концентраций минеральных и органических примесей в водном теплоносителе и предложены перспективные схемы автоматического химконтроля для ТЭС с котлами СВД, СКД и ССКП. Представлены варианты сочетания измерений электропроводности и pH и практические разработки на их основе (внедрение). Некоторые результаты измерений и расчетов для проб питательной воды барабанных котлов, котлов утилизаторов ПГУ и прямоточных котлов приведены в табл. 5. В условиях промышленной эксплуатации объем измерений (табл. 5) в питательной и котловой водах реализуется в штатном режиме.

Таблица 5. **Расчет концентраций ионных примесей питательной воды и пара энергетических котлов**

ТЭС, котел, дата	Измеренные параметры				Расчетные параметры		
	χ^{25}, мкСм/см	χ_H^{25}, мкСм/см	pH^{25}	$[NH_3]$, мкг/дм^3	$[Cl^-]$, мкг/дм^3	$[Na^+]_{усл}$	$[NH_3]$, мкг/дм^3
Северо-Западная ТЭЦ С.-Петербурга П-90 (01.08.13)	8,01	0,18	9,47	-	10,3	6,77	1260,5
	8,04	0,19	9,47	1400	10,9	7,15	1270
Гусино-Озерская ГРЭС Бл-2 22.08.13	4,05	0,4	9,1	486	22,9	15,49	450
	3,22	0,45	9,1	-	25,8	17,54	326
Саранская ТЭЦ-2 Бл-2 (12.11.02)	5,42	0,9	9,2	700	51,5	37,18	698,04
	3,97	0,9	8,9	500	51,5	37,17	446
ТЭЦ-26 "МЭ" Бл-1, ТГМЕ-96Б (14.11.05)	6,64	0,92	9,42	-	52,7	38,10	950,11
	4,44	0,72	9,13	-	41,2	29,07	517,76
Конаковская ГРЭС Бл-6 (27.03.07)	0,195	0,183	7,64	-	10,5	6,39	12,07
	0,196	0,187	7,62	-	10,7	6,54	12,13
Пермская ГРЭС Бл-1, 2 (28.10.09)	0,28	0,08	7,99	-	4,6	2,72	17,91
	0,27	0,09	7,99	-	5,2	3,09	17,21

Концентрация аммиака рассчитывается в среднем с 10 %-ным отклонением от данных химического анализа. Авторский алгоритм

положен в основу устройства промышленного анализатора минеральных примесей конденсата. Разработка является импортозамещающим решением анализатора западноевропейской фирмы «SWAN» - «FAM Deltacon pH» и способна производить измерения в щелочной среде как «FAM Deltacon pH», а так же в нейтральной и слабокислой среде. Техническая реализация предложенного способа АХК и конструктивное исполнение осуществлено НПП «Техноприбор» (г. Москва) в виде анализатора АПК-051.

Алгоритм реализован в системе химико-технологического мониторинга питательной и котловой вод Ивановской ТЭЦ-3 (котел ТП-87, ст. №3) и отмечен патентом на изобретение. Разработаны методики автоматического определения времени истощения катионита Н-колонки по измерениям χ^{25} и χ_H^{25} и автоматического управления дозировкой фосфатов в котловую воду.

Отдельно выделены разработки АХК для блоков СКД и ССКП.

В объеме контроля, рекомендованном СТО ВТИ-2009 практически все основные потоки воды и пара контролируются при автоматических измерениях χ, χ_H, pH, что позволяет использовать разработанную автором методику косвенного определения ряда нормируемых показателей. Следует отметить возможность косвенного определения в питательной воде и паре таких нормируемых показателей, как аммиак, суммы хлоридов и сульфатов – в расчете на хлориды, натрий (условный), т.е. сумму концентраций катионов жесткости и натрия. Возможно сокращение объема лабораторного химического контроля, путем косвенного определения ряда показателей.

Автором предложен новый способ косвенного определения показателя pH, основанный на измерениях удельной электропроводности охлажденной (χ) и Н-катионированной (χ_H) проб питательной воды и пара. Способ основан на решении общей ММ ионных равновесий вод типа конденсата в граничных условиях качества питательной воды и пара.

Разработка новых приборных систем и измерительных комплексов на базе измерений электропроводности и pH основана на достоверности и воспроизводимости показаний стандартных кондуктометрических и потенциометрических анализаторов, измеряемые значения которых гарантированны производителями приборов (НПП «Техноприбор», г.Москва, ООО «ВЗОР», г.Н.-Новгород). В работе дана оценка точности косвенных измерений концентрации фосфатов по измерениям электропроводности и pH.

Седьмая глава посвящена проблемам совершенствования систем обеспечения энергоблоков ТЭС, исследованных с использованием измерений удельной электропроводности и pH.

В условиях поставленной Правительством России задачи импортозамещения проведен анализ действующих технологий водоподготовки, выделены перспективные технологии и аппараты, проведены лабораторные и промышленные испытания. Основное внимание уделено обработке природных вод невысокой минерализации (0,5÷3,5 мг-экв/дм^3), но с повышенным содержанием органических примесей (ПО= 5÷50 мгО/дм^3). Такие воды характерны для центра и севера европейской части России, где сосредоточен значительный энергетический потенциал.

Лабораторные исследования и промышленные испытания коагуляции поверхностных вод проводились на водах условно разделенных на три типа (табл. 6).

Таблица 6. **Поверхностные воды с повышенным содержанием органических примесей.**

Тип	Щелочность ($Щ_о$), мг-экв/дм^3	Перманганатная окисляемость (ПО), мгО/дм^3	Цветность, град. Pt-Co	pH
1	2,0-3,5	5-15	30-70	7,6-8,1
2	1,5-2,5	10-25	60-180	7,6-8,0
3	0,5-1,8	25-50	200-400	6,8-7,7

В качестве исходных вод исследованы воды в следующем представлении: тип 1 – вода р. Уводь (г. Иваново); тип 2 – воды рек Шексны (г. Череповец) и Волги (г. Конаково, г. Волгореченск); тип 3 – Нигозеро (г. Кондопога), река Волхов (г. Кириши). Предложенное разделение вод по типам характеризует общую тенденцию изменения уровня содержания примесей. В ряде случаев имеют место более сложные сочетания.

В работе показано, что эффективность предочистки природной воды с повышенным содержанием органических веществ зависит как от вида загрязнений, так и способа обработки воды. Рекомендованы схемы предочистки таких вод (табл. 7).

Проведенное исследование позволяет рассматривать перспективные схемы химического обессоливания таких природных вод. На действующих установках химического обессоливания возможно повышение их эффективности за счет проведения комплекса мероприятий, в том числе, ступенчатой регенерации Н-катионитных фильтров первой ступени, организации выдержки сильноосновного анионита в щелочном растворе в процессе регенерации и проведения

кислотно-соле-щелочных промывок слабоосновного анионита от железоорганических соединений, с разделением регенерационных сточных вод по показанию значений удельной электропроводности на условно чистые и солевые стоки.

Таблица 7. **Рекомендуемые методы предочистки поверхностных вод с повышенным содержанием железо-органических соединений**

Тип воды	Состав стадий предочистки	Снижение ПО, %
1	- Коагуляция $Al_2(SO4)_3$ + Флокулянт (Праестол, ПАА) + МФ - Коагуляция $Al_2(SO4)_3$ + Флокулянт (Праестол, ПАА) + МФ + УУФ - Коагуляция $FeSO_4$ + Флокулянт (Праестол, AN910, ПАА) + МФ + NaR + ФОП	65-70 75-80 75-80
2	- Коагуляция $Al_2(SO4)_3$ + Флокулянт + МФ - Коагуляция $Al_2(SO4)_3$ + Флокулянт + МФ + УУФ	70-75 75-80
3	- Коагуляция $Al_2(SO4)_3$ + Флокулянт (ПАА, импортный аналог) + NaOH - Коагулянт ОХА + флокулянт (ПАА, импортный аналог)	70-75 75-80

Автором проведены лабораторные исследования и промышленные испытания составляющих частей комплексного решения задачи. Отдельные результаты согласуются с подобными исследованиями, проводимыми ОАО «ВТИ» и «ВОДГЕО».

Важным условием эксплуатации ионитов на ВПУ ТЭС является организация входного и эксплуатационного контроля качества ионитов. В работе приведены примеры организации такого контроля, отработана и внедрена в учебный процесс методика ускоренного анализа ионитов на определение обменной емкости, осмотической стабильности и доли целых гранул.

Значительное внимание в работе уделено освоению противоточного ионирования по технологии Schwebebett. Представлены результаты исследований на автоматизированной ВПУ ОАО «Северсталь» (г.Череповец) производительностью 1750 $м^3$/ч.

Снижение содержания разных форм углекислоты в воде – декарбонизация – является одной из наиболее важных задач обработки воды на ТЭС. Большая часть природных вод России, являющихся источником водопотребления электростанций, относится к гидрокарбонатному классу с большим содержанием свободной и связанной углекислоты. В данной работе предлагается методика расчетного определения концентрации свободной углекислоты в декарбонизованной воде и оценки эффективности декарбонизации, основанный на измерениях показателя pH (или электропроводности и pH). Расчет основан на анализе равновесных состояний углекислоты и продуктов ее диссоциации в водной среде в условиях технологического процесса и при температурах не сильно отличающихся от 25 ^oC.

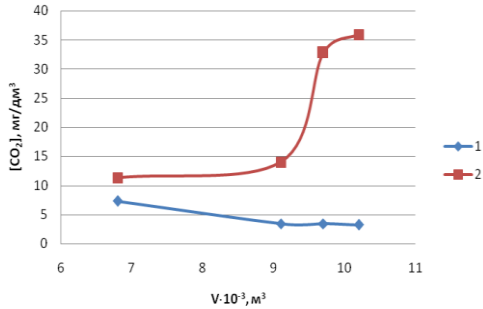

Рис. 8. Концентрация свободной углекислоты в декарбонизованной воде (1) и суммарный выход углекислоты (H_2CO_3 + HCO_3^-) в воде после декарбонизатора (2) в зависимости от объема обработанной воды

Результаты расчета представлены на рис. 8 для блока фильтров БФ-1 Костромской ГРЭС и показывают интенсивный выброс суммарной углекислоты ([H_2CO_3]+[HCO_3^-]), вызывающей срабатывание сильноосновных анионитов и отключение блока фильтров в регенерацию. Расчетная методика позволяет при минимальном объеме автоматического химконтроля путем измерения удельной электропроводности и pH контролировать работу как декарбонизатора, так и фильтров I ступени химического обессоливания.

В работе показано также, что под контролем электропроводности стоков регенерации ионитных фильтров обессоливающей установки с блочным включением (КГРЭС) возможна раздельная утилизация маломинерализованных и высокоминерализованных регенерационных вод. Маломинерализованные стоки (χ^{25} < 400 мкСм/см) могут быть возвращены в технологический цикл, высокоминерализованные – упарены до увлажненных солевых остатков, пригодных к вывозу с ТЭС.

Для заполнения системы охлаждения статора (СОС) генератора на энергоблоках тепловых электростанций используется глубоко обессоленная вода (турбинный конденсат) не содержащая аммиака и с минимальным содержанием кислорода. В условиях эксплуатации энергоблоков ТЭС не всегда удается выдерживать нормы качества охлаждающей воды СОС, прежде всего по показателю pH, и минимизировать коррозионные процессы на медных элементах, контактирующих с водой. Проведенное исследование позволяет рекомендовать установку автоматизированной системы дозирования NaOH в циркуляционную воду по заданному значению удельной электропроводности для поддержания pH в нормируемых пределах. На способ и устройство получены патенты на изобретение.

При эксплуатации деаэраторов подпиточной воды целесообразно вести контроль как кислорода, так и углекислоты во всех её формах. Для этого достаточно измерять наряду с кислородом общую щёлочность и pH в поступающей воде и pH в деаэрированной воде.

Тогда, решая задачу с использованием теории ионных равновесий в водных растворах, получим расчетное выражение в отношении концентрации карбонат-ионов:

$$C^{д}_{CO_3^{2-}} = \frac{5{,}62\cdot(Щ_0^{ХОВ}\cdot 10^{-3} - 10^{pH_д - 14} - 10^{-pH_{ХОВ}} + 10^{-pH_д})}{f_{II}/f_I \cdot 10^{11-pH_д} + 11{,}24}, \text{ моль/дм}^3. \quad (16)$$

Далее находим:

$$C^{д}_{HCO_3^-} = Щ_0^{ХОВ}\cdot 10^{-3} - 2\cdot C^{д}_{CO_3^{2-}} - 10^{pH_д - 14} - 10^{-pH_{ХОВ}} + 10^{-pH_д}, \text{ моль/дм}^3; (17)$$

$$\Delta HCO_3^- = 2\cdot(C^{д}_{CO_3^{2-}} + 10^{pH_д - 14} + 10^{-pH_{ХОВ}} - 10^{-pH_д}), \text{ моль/дм}^3; \quad (18)$$

$$C^{д}_{H_2CO_3} = 2{,}2\cdot 10^{6-pH_д}\cdot C^{д}_{HCO_3^-}, \text{ моль/дм}^3. \quad (19)$$

На рис. 9 приведена зависимость эффекта декарбонизации ($\Delta CO_{2,д}$) от величины изменения pH деаэрированной воды по отношению к поступающей на вход деаэратора воде ($\Delta pH = pH_д - pH_{хов}$).

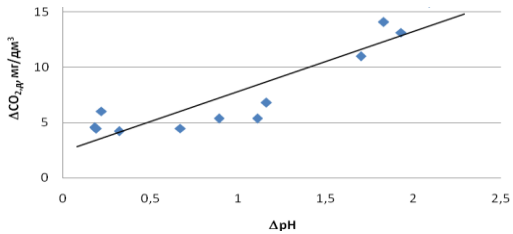

Рис. 9. Расчетная зависимость эффекта декарбонизации от изменения pH деаэрируемой воды в атмосферных деаэраторах типа ДСА-300

Из рис. 9 видно, что деаэрация химочищенной воды увеличивает pH почти на две единицы и тем самым переводит воду в зону наименьшей коррозионной агрессивности (pH = 9,2÷9,6) по отношению к котельной стали. Расчетная методика основана на данных оперативного химического контроля воды в атмосферных деаэраторах подпитки котлов по автоматическим измерениям значений pH на входе и выходе воды из деаэратора, что позволяет контролировать процесс деаэрации при изменении режима и условий эксплуатации.

Полученные результаты позволяют рекомендовать изменения и дополнения в нормативных документах (СТО ВТИ-2009), с целью их представления в отраслевой стандарт.

Основные выводы и результаты

1. Решением обобщенной математической модели ионных равновесий в водных растворах в частных условиях работы отдельных видов основного и вспомогательного оборудования ТЭС, разработаны

практические алгоритмы контроля и управления водно-химическим режимом, составлены оригинальные методики, реализованные или имеющие возможность широкой реализации в новом поколении приборов автоматического химконтроля, оперативных системах контроля и управления ВХР, технических решениях, повышающих эксплуатационные и экологические показатели теплоэнергетического оборудования.

2. Достоверность частных решений ММ ионных равновесий на основе измерений электропроводности и pH охлажденных проб обеспечена использованием классической теории электропроводности, проверена на модельных растворах на лабораторных стендах и рабочей среде промышленных энергоблоков. Показано, что измеренные и расчетные значения удельной электропроводности водных растворов: от бесконечно разбавленных до концентрации котловой воды различаются в пределах 3÷4%, что обеспечивает косвенное определение отдельных компонентов питательной воды (аммиак и др.) и котловой воды (фосфаты и др.) в пределах 5÷10%-го отклонения от аналитически измеренных величин.

3. На базе рекомендованного СТО ВТИ-2009 объема АХК разработан метод химического контроля качества воды и пара, отличающийся использованием измерений электропроводности охлажденных проб (χ^{25} и χ_{H}^{25}) и pH^{25} для расчетного определения важных нормируемых показателей с реализацией как в отдельных приборах, замещающих импортные аналоги «FAM Deltacon pH» и «AMI Deltacon Power», так и в системах химико-технологического мониторинга состояния ВХР паровых энергетических котлов. Метод внедрен на котле ТП-87 (ст.№3) Ивановской ТЭЦ-3, защищен патентом на изобретение РФ был представлен на конференции Международной ассоциации по свойствам воды и водяного пара (IAPWS) в Лондоне (Англия, 2013г.) и получил высокую оценку на всемирном инновационном салоне в Женеве (Швейцария, 2017г.).

4. Разработана и проверена на энергоблоках ПГУ Северо-Западной ТЭЦ (г. Санкт-Петербург), ГТЭС «Терёшково» (г. Москва), Минской ТЭЦ-5 (г. Минск) методика косвенных определений концентраций нормируемых показателей аммиачно-гидразинного водного режима, обеспечивающая непрерывный контроль качества питательной, котловой воды и пара. Проведено обследование состояния ВХР энергоблока ГТЭС «Терёшково», где выявлены отклонения в измерительной системе и водно-химическом режиме.

5. Проведено исследование ВХР энергоблоков СКД ряда ТЭС с прямоточными котлами. Разработана и предложена для конденсата и

питательной воды энергоблоков СКД и ССКП методика косвенного определения на основе измерений удельной электропроводности (χ^{25} и $\chi_{н}^{25}$) таких показателей, как pH, концентрация аммиака, концентрация минеральных примесей в расчете на натрий и на хлорид-ион, органических потенциально-кислых веществ в расчете на уксусную кислоту. Новизна способа подтверждена патентами на изобретение.

6. Решением обобщённой ММ ионных равновесий разработаны частные расчётные методики, положенные в основу новых приборных систем АХК, обеспечивающих прямые и косвенные измерения в проточной охлаждённой пробе ряда основных нормируемых показателей ВХР. Совместно с НПП «Техноприбор» (г. Москва) разработаны и разрабатываются промышленные образцы приборов АХК нового поколения, конкурентно-способные с импортными автоматическими анализаторами «FAM Deltacon pH» и «AMI Deltacon Power». Приборные системы оформлены патентами на изобретение.

7. Проведённое исследование позволяет считать перспективной для маломинерализованных вод схему химического обессоливания с традиционными и новыми противоточными фильтрами, обеспечивающими высокое качество обработанной воды при большой единичной производительности. Повышение эффективности действующих установок химического обессоливания может быть достигнуто организацией отмеченных выше технологических процессов; подбором пар ионитов и организацией регулярного контроля их качества. Повышение экологических характеристик технологии ионного обмена показано на примере химводоочистки Костромской ГРЭС при контроле и разделении регенерационных стоков по значению удельной электропроводности 400÷500 мкСм/см. Данные положения подтверждены лабораторными и промышленными испытаниями на ХВО Костромской ГРЭС, Конаковской ГРЭС, ТЭЦ-23 и ТЭЦ-26 «Мосэнерго», ТЭЦ-ЭВС-2 ОАО «Северсталь» (г. Череповец), Смоленской АЭС и др. С участием автора проведены комплексные испытания и даны рекомендации по совершенствованию предочистки на Ивановских ПГУ, энергетических предприятиях ОАО «Северсталь», Конаковской ГРЭС и др.

8. Использование измерений электропроводности и pH в сочетании с частными решениями ММ ионных равновесий позволяет предложить пути совершенствования таких вспомогательных систем ТЭС, как система охлаждения статора генератора, система подготовки добавочной воды.

9. Как расчётные методики, экспериментальные стенды, так и результаты промышленных испытаний на оборудовании действующих

ТЭС реализуются в учебном процессе при подготовке специалистов химиков – теплоэнергетиков, в том числе в форме монографий и учебных пособий.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в монографиях и книгах

1. Ларин Б.М. Обработка воды на ТЭС и АЭС / Б.М. Ларин, Е.Б. Юрчевский, В.В. Гостьков, Е.Н. Бушуев, **А.Б. Ларин** – Иваново: ИГЭУ, 2010. – 348 с.

2. Ларин Б.М. Измерения электропроводности и pH в системах мониторинга водного режима ТЭС / Б.М. Ларин, А.В. Колегов, **А.Б. Ларин** – Иваново: ИГЭУ, 2014. – 332 с.

3. Ларин Б.М. Ионные равновесия в растворах и природных водах: Учеб. пособие / Б.М. Ларин, **А.Б. Ларин** – Иваново: ИГЭУ, 2012. – 92 с.

В изданиях из перечня ВАК Минобрнауки России:

4. **Ларин А.Б.** Совершенствование химического контроля водного режима на ТЭС на основе измерений электропроводности и pH / А.Б. Ларин // Вестник ИГЭУ. – 2014. – №5. – С. 10–14.

5. **Ларин А.Б.** Расчетная оценка эффективности декарбонизации и деминерализации воды в схемах химического обессоливания / А.Б. Ларин // Энергосбережение и водоподготовка. – 2014. – №4. – С. 6–10.

6. **Ларин А.Б.** Математическая модель ионных равновесий котловой воды барабанного котла / А.Б. Ларин // Вестник ИГЭУ. – 2012. – №3. – С.10–13.

7. **Ларин А.Б.** Анализ технологической эффективности схем химического обессоливания воды в условиях промышленной эксплуатации / А.Б. Ларин // Вестник ИГЭУ. – 2005. – №1, – С. 29–34.

8. Барочкин Е.В. Опыт работы автоматизированной установки ионообменного умягчения природной воды / Е.В. Барочкин, М.Ю. Опарин, А.А. Ильичев, **А.Б. Ларин** // Теплоэнергетика. – 2005. – №10. – С. 18–23.

9. **Ларин А.Б.** Результаты лабораторных и промышленных исследований импортных ионитов / А.Б. Ларин, Е.Н. Бушуев // Вестник ИГЭУ. – 2006. – №2, – С. 35–37.

10. Ларин Б.М. Исследование импортных ионитов для обработки природных вод с повышенным содержанием органических примесей / Б.М. Ларин, В.Н. Виноградов, В.А. Доможиров, **А.Б. Ларин** // Теплоэнергетика. – 2006. – №8. – С. 10–13.

11. Ларин Б.М. Расчетный метод определения концентрации потенциально кислых веществ в питательной воде прямоточных котлов / Б.М. Ларин, Е.Н. Бушуев, **А.Б. Ларин**, М.К.Л. .Батти, В.Н. Виноградов, С.В. Киет // Теплоэнергетика. – 2008. – №4. – С. 38–41.

12. Ларин Б.М. Совершенствование технологии обработки воды с высоким содержанием железо-органических примесей для энергоблока ОАО «Ивановские ПГУ» / Б.М. Ларин, А.Н. Коротков, М.Ю. Опарин, **А.Б. Ларин**, И.А. Денисенко // Вестник ИГЭУ. – 2009. – №2. – С. 51–56.

13. Ларин Б.М. Опыт эксплуатации новой установки противоточного ионирования маломинерализованной природной воды с повышенным содержанием органических примесей / Б.М. Ларин, М.Ю. Опарин, В.Н. Виноградов, **А.Б. Ларин** // Теплоэнергетика. – 2009. – №6. – С. 55–58.

14. Ларин Б.М. Опыт освоения новых технологий обработки воды на ТЭС / Б.М. Ларин, А.Н. Коротков, М.Ю. Опарин, **А.Б. Ларин** // Теплоэнергетика. – 2010. – №8. – С. 8–13.

15. Ларин Б.М. Водный режим системы охлаждения статора электрогенератора энергоблока ТЭС / Б.М. Ларин, А.Н. Коротков, М.Ю. Опарин, **А.Б. Ларин** // Теплоэнергетика. – 2011. – №7. – С. 17–20.

16. Ларин Б.М. Внедрение системы автоматического химического контроля за водно-химическим режимом ТЭС / Б.М. Ларин, Е.В. Козюлина, **А.Б. Ларин**, А.В. Колегов // Вестник ИГЭУ. – 2011. – №4. – С. 15–19.

17. Ларин А.Б. Обоснование использования эмпирических параметров и алгоритма расчета математической модели котловой воды / **А.Б. Ларин**, А.В. Колегов // Вестник ИГЭУ. – 2012. – №4. – С. 5–7.

18. Ларин Б.М. Расчет показателей качества водного теплоносителя и оценка состояния ВХР барабанных котлов / Б.М. Ларин, Е.В. Козюлина, **А.Б. Ларин**, А.В. Колегов // Теплоэнергетика. – 2012. – №7. – С. 10–14.

19. Виноградов В.Н. Использование кислородометрии для оценки интенсивности микробиологических процессов и их подавления на водоподготовительных установках / В.Н. Виноградов, **А.Б. Ларин** // Теплоэнергетика. – 2012. – №7. – С. 26–29.

20. Ларин Б.М. Обеспечение водно-химического режима котлов суперсверхкритических параметров / Б.М. Ларин, **А.Б. Ларин** // Энергосбережение и водоподготовка. – 2013. – №3. – С. 19–23.

21. **Ларин А.Б.** Мониторинг водно-химического режима энергоблока ТЭС с ПГУ / А.Б. Ларин, А.В. Колегов // Вестник ИГЭУ. – 2013. – №3. – С. 14–18.

22. Ларин Б.М. Состояние технологии подготовки водного рабочего тела на отечественных ТЭС / Б.М. Ларин, **А.Б. Ларин** // Теплоэнергетика. – 2014. – №1. – С. 75–79.

23. **Ларин А.Б.** Утилизация регенерационных вод установки химического обессоливания добавочной воды на ТЭС / А.Б. Ларин, А.Я. Сорокина // Энергосбережение и водоподготовка. – 2014. – №5. – С. 8–12.

24. Ларин Б.М. Оценка эффективности декарбонизации добавочной воды атмосферными деаэраторами / Б.М. Ларин, А.Б. Ларин // Теплоэнергетика. – 2015. – №2. – С. 77–80.

25. Ларин Б.М. Совершенствование водоподготовки на ТЭС / Б.М. Ларин, **А.Б. Ларин** // Теплоэнергетика. – 2015. – №4. – С. 58–64.

26. **Ларин А.Б.** Совершенствование химического контроля водно-химического режима ТЭС на основе измерений удельной электрической проводимости и pH / А.Б. Ларин, Б.М. Ларин // Теплоэнергетика. – 2016. – №5. – С. 70–74.

В патентах на изобретения, патентах на полезные модели и свидетельствах о государственной регистрации программ для ЭВМ

27. Патент на изобретение РФ №2329500. МПК G 01 N 33 18, G 01 N 27 06. Способ определения концентрации кислых продуктов термолиза органических примесей в паре прямоточных энергетических котлов / Ларин Б.М., Бушуев Е.Н., Бати М.К.Л., **Ларин А.Б.**; заявл. 19.03.2007; опубл. 20.07.2008.

28. Патент на изобретение РФ №2348031. МПК G 01 N 27 27. Анализатор примесей конденсата и способ их определения / Ларин Б.М., Бушуев Е.Н., Козюлина Е.В., **Ларин А.Б.,** Киет С.В.; заявл. 25.06.2007.; опубл. 27.02.2009.

29. Патент на изобретение РФ №2389014. Способ определения концентраций фосфатов в котловой воде барабанных энергетических котлов / Ларин Б.М., Бушуев Е.Н., **Ларин А.Б.,** Еремина Н.А.; заявл. 06.04.2009.; опубл. 10.05.2010.

30. Патент на изобретение РФ №2402766. МПК G 01 N 33 18, G 01 N 27 06. Анализатор солевых компонентов котловой воды и способ их определения / Ларин Б.М., Бушуев Е.Н., **Ларин А.Б.,** Коротков А.Н.; заявл. 18.05.2009.; опубл. 27.10.2010.

31. Патент на изобретение РФ №2518865. МПК F 22 B 35 00. Способ корректировки дозирования раствора фосфатов в котловую воду барабанных котлов. Ларин Б.М., **Ларин А.Б.**, Козюлина Е.В. заявл. 14.03.2012.; опубл. 10.06.2014.

32. Патент на изобретение РФ №2573453. МПК G 01 N 21 27, G 01 N 33 18.Способ определения pH малобуферных предельно разбавленных растворов типа конденсата / Ларин Б.М., **Ларин А.Б.,** Сорокина А.Я., Киет С.В.; заявл. 14.08.2014.; опубл. 20.01.2016.

33. Патент на изобретение РФ №2578045. МПК G 05 D 21 02. Способ автоматического регулирования величины pH циркуляционной воды контура охлаждения статора электрогенератора паровой турбины / Ларин Б.М., **Ларин А.Б.**, Карпычев Е.А.; заявл. 06.11.2014.; опубл. 20.03.2016.

34. Свидетельство РФ о государственной регистрации программы для ЭВМ №2006614194. Расчет концентраций ионогенных примесей водного теплоносителя энергоблока ТЭС по измерениям удельной электропроводности и pH / Ларин Б.М., Бушуев Е.Н., Козюлина Е.В., **Ларин А.Б.**, Тихомирова Ю.Ю.; заявл. 12.10.2006.; опубл. 07.12.2006.

35. Свидетельство РФ о государственной регистрации программы для ЭВМ №2007611806. Расчет величины pH питательной воды энергоблока по измерениям удельной электропроводности исходной Н-катионированной пробы / Ларин Б.М., Бушуев Е.Н., Козюлина Е.В., **Ларин А.Б.**; заявл. 19.03.2007.; опубл. 28.04.2007.

36. Свидетельство РФ о государственной регистрации программы для ЭВМ №2015610800. Расчет удельной электропроводности и технологических вод ТЭС / Бушуев Е.Н., Ларин Б.М., **Ларин А.Б.**; заявл. 20.11.2014.; опубл. 20.02.2015.

Прочие публикации

37. Антошин Д.А., **Ларин А.Б.**, Ларин Б.М. Разработка и испытание стенда «АХК процессов обработки воды» // Тезисы докл. IX межд. научно-техн. конф. студ. и аспир. М.: МЭИ. Т.3. 2003. с.115

38. **Ларин А.Б**, Антошин Д.А., Опарин М.Ю. Обоснование автоматического химконтроля на установке термохимического обессоливания воды // Повышение эффективности работы энергосистем. Труды ИГЭУ. Вып.6. М.: Энергоатомиздат. 2003. с.133-140.

39. Опарин М.Ю., **Ларин А.Б.** Лабораторные и промышленные испытания противоточной технологии умягчения воды // Мат. н.-техн. конф. «Повышение экономической надежности и экологической безопасности ТЭС». М.: МЭИ. 2005. с.178-184.

40. Larin B.M., Bushuev E.N., **Larin A.B.**, M.K.L. Bhatti Use of mathematical model of ionic equilibrium for chemical monitoring of the operating medium quality of once-through boilers // Instrumentation for Power Plant Chemistry. Int. conf. 19-21.09.2006. Switzerland, Zurich.

41. Бушуев Е.Н., **Ларин А.Б.**, Бушуева Н.В. Система обработки данных по регенерациям ионитов с использованием измерения электропроводности // Матер. конф. «Состояние и перспективы развития электротехнологии». (XIV Бенардосовские чтения). Иваново: ИГЭУ. Т.1. 2007. с.212.

42. **Ларин А.Б.**, Козюлина Е.В. Разработка расчетной методики контроля качества водного теплоносителя // Мат. межд. н.-техн. конф. «Энергетика 2008: инновации, решения, перспективы». КГЭУ, Казань. 2008. с.170-175.

43. Larin B.M., Bushuev E.N., **Larin A.B.**, M.K.L. Bhatti. A calculation method for determining the concentration of potentially acid substances in feedwater of once-through boilers // 15th International Conference on the Properties of Water and Steam, Berlin, Germany, 2008.

44. **Ларин А.Б.**, Колегов А.В. Результаты исследований противоточной технологии ионирования воды с повышенным содержанием органических примесей // Повышение эффективности работы энергосистем. Труды ИГЭУ. Вып. 9. М.: Энергоатомиздат, 2009. с. 188-186.

45. **Ларин А.Б.**, Колегов А.В. Освоение новых технологий обработки воды на ТЭС // Тезисы докладов всероссийской научно-практической конференции «Повышение надежности и эффективности эксплуатации электрических станций и энергетических систем» - М.: МЭИ. 2010. с. 45-47.

46. **Ларин А.Б.**, Колегов А.В. Освоение противоточной технологии ионирования воды // Тезисы докл. V-ой международной молодежной научной конференции «Тинчуринские чтения». Казань: КГЭУ. Т.2 2010. с. 147-148.

47. **Ларин А.Б.**, Колегов А.В. Автоматизированная система контроля и обработки показателей качества теплоносителя барабанных котлов СВД // Тезисы докл. VI-ой международной молодежной научной конференции «Тинчуринские чтения». Казань: КГЭУ. Т.2 2011. с. 138-139.

48. **Ларин А.Б.**, Колегов А.В. Критерии истощения ионита при измерениях удельной электропроводности Н-катионированной пробы котловой воды солевых отсеков котлов СВД // Тезисы докл. VII-ой международной

молодежной научной конференции «Тинчуринские чтения». Казань: КГЭУ. Т.2. 2012. с. 140-141.

49. **Ларин А.Б.**, Колегов А.В. Водный режим и химконтроль блока ПГУ (ГТЭС "Терешково") // Матер. конф. «Состояние и перспективы развития электротехнологии». (XVII Бенардосовские чтения). Иваново: ИГЭУ. Т.2. 2013. с.87-88.

50. Larin B.M., Bushuev E.N., **Larin A.B.** Mathematical simulation of ionic equilibriums of water coolant using electrical conductivity and pH measurements // 16th international conference on the Propernies of Water and Steam, 4-6.09.2013. London. England. p. 108.

51. **Ларин А.Б.**, Сорокина А.Я. Совершенствование химконтроля водного режима на ТЭС на основе измерений электропроводности и pH // Материалы конференции. Национальный конгресс по энергетике. Всероссийская конференция. Казань: КГЭУ. Т.2. 2014. с.260 – 265.

52. Ларин Б.М., Бушуев Е.Н., **Ларин А.Б.**, Колегов А.В. Использование измерения электропроводности для количественного определения нормируемых примесей питательной и котловой воды // Сборник докладов. «Применение воды в теплоэнергетике». Международная научно-техническая конференция, 17-19 мая 2011 г., Москва: ОАО "ВТИ". 2011. с.76 – 89.

53. Ларин Б.М., **Ларин А.Б.**, Колегов А.В. Новое в использовании измерений электропроводности и pH для контроля состояния водного режима паровых котлов на ТЭС и котлов-утилизаторов ПГУ // Сборник докладов. «Применение воды в теплоэнергетике. Цели и задачи». Международная научно-техническая конференция, 21-23 мая 2013 г., Москва: ОАО "ВТИ". 2013. с.37 – 44.

54. Ларин Б.М., **Ларин А.Б.** Автоматический химконтроль водного режима на основе измерений электропроводности и pH // Сборник докладов. «Водоподготовка и водно-химические режимы ТЭС. Цели и задачи.». V Международная научно-техническая конференция, 26-28 мая 2015 г., Москва: ОАО "ВТИ". 2015. с.56 – 60.

ЛАРИН Андрей Борисович
РАЗРАБОТКА МЕТОДА ХИМИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ НА ОСНОВЕ ИЗМЕРЕНИЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И pH И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СИСТЕМ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ВОДНО-ХИМИЧЕСКОГО РЕЖИМА НА ТЭС
АВТОРЕФЕРАТ диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук
Подписано в печать 07.07.2017г. Формат 60x84$^{1}/_{16}$ Печать плоская. Усл. Печ. л.2,09.
Тираж 100 экз. Заказ № 120.
ФГБОУВО “ Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина”
153003, Иваново, ул. Рабфаковская, 34. Отпечатано в УИУНЛ ИГЭУ.