УДК 621.165

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ ПИТАТЕЛЬНОЙ ВОДЫ НА НАДЕЖНОСТЬ КОТЛОТУРБИННОГО ОБОРУДОВАНИЯ

Тарелин А.А.[1], Михайленко В.Г[1]., Хиневич А.Е.[1], Лукьянов Е.Ф.[1], Князева О.И.[1], Витковская Т.С.[1], Антонов А.В.[2]

[1]*Институт проблем машиностроения им. А.Н. Подгорного НАН Украины, Харьков, Украина*
[2]*Государственное предприятие «Харьковское агрегатно-конструкторское бюро», Харьков, Украина*

АННОТАЦИЯ

Разработана методика определения малых концентраций органических примесей в очищенной воде, которая позволила установить, что существующие методы водоподготовки не позволяют глубоко извлекать из воды органические вещества. Наличие органических примесей в питательной воде котлов резко усиливает коррозионный и эрозионный износ котлотурбинного оборудования и трубопроводов. В то же время мембранные методы водоподготовки позволяют практически полностью удалить из воды как минеральные, так и органические примеси. Установлено, что электромембранное умягчение воды перед обратным осмосом позволяет значительно сократить расход поваренной соли на последующее ионообменное доумягчение, существенно снизить сброс минерализованных стоков и снизить расход ионообменной смолы. Надежность работы обратноосмотического обессоливания воды также повышает использование рециркуляции концентрата и периодическая консервация мембранных картриджей пермеатом при перерывах в работе модулей и блоков. Разработанные рекомендации грамотной эксплуатации обратноосмотических установок позволяют обеспечить их надежную работу сроком до 10 лет без замены мембранных элементов. При этом существенно возрастает ресурс работы котлотурбинного оборудования.

ВВЕДЕНИЕ

Существующие на электростанциях способы подготовки питательной воды обеспечивают практически полное удаление минеральных солей и других нежелательных примесей. При условии хранения данной воды под азотной подушкой остаточная проводимость ее составляет 0,1…0,3 мкСм/см.

Однако, как показывает сравнение нашего и зарубежного опыта [1, 2], отечественные технологии водоподготовки не способны глубоко очистить воду от органических веществ. Попадая в котел, и затем в высокотемпературный пар, данные примеси взаимодействуют с ним и образуют водород, углекислоту и небольшое количество органических кислот.

$C_nH_mO_k + (n\text{-}k)H_2O = nCO_2 + (n\text{-}k\text{+}m)H_2$;

$H_2 + Q = 2H^*$ (вызывает водородную хрупкость сталей);

$CO_2 + H_2O = H_2CO_3$ (угольная кислота вызывает химическуюкоррозию сталей).

В случае попадания в питательную воду серо-, азот- и хлорсодержащих органических веществ в паре будут содержаться и минеральные кислоты. При этом в разы возрастает скорость коррозии и эрозии металлических частей оборудования, что существенно снижает ресурс его работы.

Кроме того, существующие технологии водоподготовки являются экологически грязными, т. е. сопровождаются образованием значительного количества трудно утилизируемых шламов и маломинерализованных сточных вод.

Дешевая и надежная методика определения малых концентраций органических веществ в очищенной воде отсутствует. Существующие стандартные методики позволяют надежно определять присутствие органических веществ от 4 мг/дм^3, а надежно органические вещества в воде измеряются от 10 мг/дм^3, что совершенно недостаточно [3, 4].

Таким образом, разработка технологии водоподготовки, которая бы обеспечивала глубокое и надежное удаление как минеральных, так и органических примесей, и, таким образом, повышала бы надежность работы котлотурбинного и водоподготовительного оборудования, является актуальной задачей.

Целью настоящей работы является повышение надежности и долговечности работы котлотурбинного оборудования и водоподготовки.

В данной статье впервые приведены схема мембранной водоподготовки, обеспечивающая глубокое удаления как минеральных, так и органических примесей и комплексное описание приемов, обеспечивающих надежную работу мембранных установок в водоподготовке для энергетики

УДАЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ ИЗ ВОДЫ – ПУТЬ К ПОВЫШЕНИЮ НАДЕЖНОСТИ РАБОТЫ КОТЛОТУРБИННОГО ОБОРУДОВАНИЯ

Сотрудниками группы физико-химических исследований водных сред Института проблем машиностроения им. А. Н. Подгорного НАН Украины разработана методика надежного определения органических примесей в очищенной воде от 0,2…0,4 мг/дм^3. Указанная методика не требует для своей реализации дорогостоящего оборудования и может быть реализована в обычной химической лаборатории. Данная методика заключается в полном окислении органических веществ хромовым ангидридом в присутствии концентрированной серной кислоты. Затем определяется количество образовавшихся соединений трехвалентного хрома. В настоящее время данная методика запатентована [5].

С использованием разработанной методики было выполнено определение концентрации органических веществ в исходной воде трех электростанций Харьковской области – ТЭЦ-2 Эсхар, Змиевской ТЭС и ТЭЦ-5. Результаты, приведенные в табл. 1, свидетельствуют о достаточно высоком исходном содержании органических веществ, причем наихудшая исходная вода – в устье реки Уды, фактически являющейся продолжением Харьковских городских очистных сооружений.

Таблица 1.

Концентрация органических веществ в исходной воде электростанций Харьковской области.

№ п/п	Наименование показателя	Устье р. Уды (ТЭЦ-2 Эсхар	Р. Северский Донец возле с. Комсомольское (Змиевская ТЭС	Р. Уды возле с. Подворки (ТЭЦ-5)
1	Полная окисляемость, мг/дм^3	24	22	20
2	Перманганатная окисляемость, мг/дм^3	8,3	9,0	3,9

Косвенным доказательством высокой загрязненности исходной воды в устье р. Уды органическими, и в частности, поверхностно-активными веществами, является наличие обильной пены (иногда – высотой до 1 м) на сбросе циркуляционной воды контуров охлаждения станции ТЭЦ-2 Эсхар (рис. 1).

Рис.1 Накопление пены на сбросе охлаждающей воды станции ТЭЦ-2 Эсхар.

В результате выполненных в дальнейшем работ с использованием разработанной методики было установлено, что существующие схемы водоподготовки на электростанциях не только недостаточно глубоко удаляют присутствующие в воде органические вещества (не более, чем до 1…2 мг/дм^3) (Табл. 2), но и сами могут являться источником загрязнения хорошо очищенной воды (например, конденсата) данными примесями. Данная тенденция особенно усиливается, если нарушаются регламентные сроки замены ионообменных материалов в водоподготовительных фильтрах.

Таблица 2.

Средняя концентрация органических веществ (мг/дм^3) в воде электростанций по стадиям водоподготовки.

№ п/п	Стадия очистки	ТЭЦ-2 Эсхар	Змиевская ТЭС*	ТЭЦ-5
1	Исходная вода	24	39	20
2	Вода после известкования и механической очистки	7,5	7,7	10,0
3	H^+-катионирование I ступени	12,2	-	-
4	OH^--анионированиеI ступени	9,8	4,1	-
5	OH^--анионирование II ступени	2,8	1,0	1,0
6	OH^--анионирование III ступени (фильтры смешанного действия)	1,3	1,3	1,1

* Станция на 30% питается водой из оз. Лиман с высокой окисляемостью и значительными донными отложениями органических веществ.

В результате проведенных исследований установлен факт загрязнения органическими веществами отработанного конденсата при его очистке ионообменными материалами (табл. 3)

Таблица 3.

Загрязнение конденсата органикой при ионообменной доочистке.

№ п/п	Место отбора пробы конденсата	Значение окисляемости, мг/дм^3
1	До очистки	< 0,2
2	После ионообменной очистки	0,4

В настоящее время завершены работы по разработке и испытанию экспериментальных линий подготовки питательной воды, предотвращающих проскок загрязнений, в процессе трансформации в котле превращающихся в коррозионно-агрессивные и эрозионно-активные примеси к пару. Испытания проводятся на созданных стендовых установках и двух экспериментально-промышленных установках, работающих на заводе «Южкабель», г. Харьков, а также на промышленной установке, эксплуатирующейся на заводе «Березовские минеральные воды» (с. Березовское Дергачевского района Харьковской области). Испытания разработанной мембранной технологии показывают, что остаточная концентрация органических веществ в очищенной воде в течение трех лет эксплуатации мембранных установок не превышает 0,2 мг/дм^3 (предел чувствительности разработанной методики). Практическое отсутствие в питательной воде органических веществ существенно повысит надежность и долговечность работы энергетического оборудования и резко снизит затраты на его ремонт.

На основе проведенных исследований предложена функциональная схема мембранно-сорбционной очистки воды для электростанций, приведенная на рис. 2.

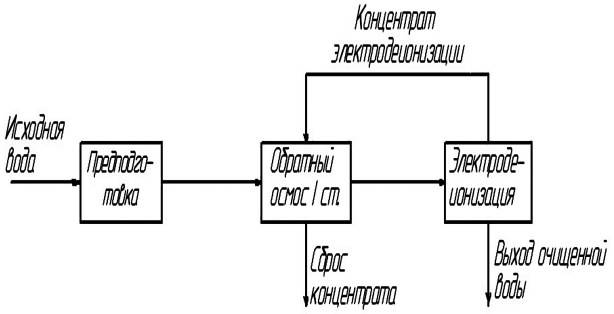

Рис.2 Функциональная схема получения питательной воды котлов ТЭС с одноступенчатым обратным осмосом.

Однако, существующие на рынке электродеионизаторы как плоскокамерного, так и спирального типов рассчитаны на обработку воды с исходной проводимостью 0,2…0,3 mSm/м. Для получения воды с такой проводимостью необходимо пермеат после первой ступени обратного осмоса подвергнуть обработке на второй ступени того же процесса, а затем пермеат второй ступени направить на электродеионизацию (рис. 3).

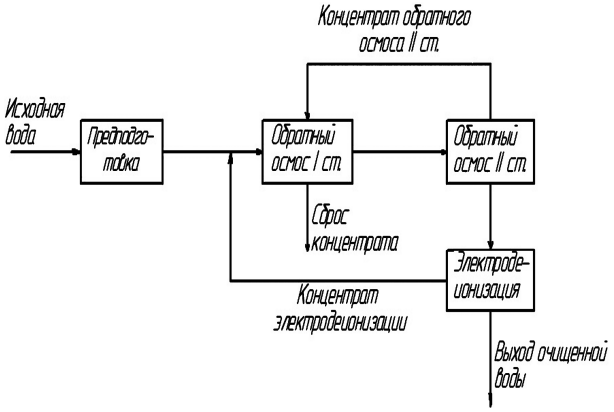

Рис.3 Функциональная схема получения питательной воды котлов ТЭС с двухступенчатым обратным осмосом.

Использование двухступенчатого обратного осмоса позволит использовать серийно выпускающиеся спиральные или плоскокамерные-электродеионизаторы, а в случае использования электродеионизаторов серии «Джерело» (разработка ИПМаш НАН Украины) резко повысить их производительность.

Использование воды с концентрацией органических примесей менее, чем 0,2 мг/дм^3 для питания котлов позволяет снизить коррозионно-эрозионное разрушение пароперегревателей, трубопроводов перегретого пара, а также лопаток турбин в цилиндрах низкого давления. В результате затраты на ремонт котлотурбинного оборудования сократятся не менее, чем в 2…3 раза.

Перевод цехов химводоочистки тепловых электростанций на мембранные процессы водоподготовки не только увеличивает надежность и долговечность котельного и турбинного оборудования, но и повысит экономичность и экологичность данных предприятий. В результате такой модернизации резко сокращается потребность станции в реагентах и ионообменных смолах, в десятки раз уменьшается выброс минерализованных стоков в окружающую среду. Особенно целесообразно совмещение процесса получения питательной воды для котлов энергетических объектов с очисткой шахтных вод. В этом случае есть смысл создавать бессточные схемы с полной переработкой концентрированного рассола и получением сухих сульфата и хлорида натрия, являющихся товарными продуктами.

Возникает, однако, вопрос о надежности работы самого водоподготовительного оборудования на электростанциях.

ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ НАДЕЖНОСТИ ВОДОПОДГОТОВИТЕЛЬНЫХ УСТАНОВОК

Многолетний опыт нашего сотрудничества с тепловыми электростанциями показывает, что и существующие установки водоподготовки весьма чувствительны к высоким концентрациям органических веществ в исходной речной воде. Так, попытка перехода ТЭЦ-2 «Эсхар» на новые ионообменные материалы показала, что эти смолы быстро отравляются поверхностно-активными веществами, содержащимися в воде р. Уды. Отравление ионообменных смол проявляется в снижении их обменной емкости, а также в появлении некоторой сорбционной способности по ко-ионам. Это резко снижает эффективность очистки и ухудшает качество очищенной воды. В результате отравления высокоэффективные импортные иониты преждевременно выходят из строя, что вводит электростанции в существенные незапланированные финансовые расходы.

Мембранные установки также являются чувствительными к примесям исходной воды. Для достижения устойчивой и надежной работы мембранной водоподготовки исходную воду из поверхностных водоисточников необходимо предварительно подготавливать, удаляя нежелательные примеси (рис. 5).

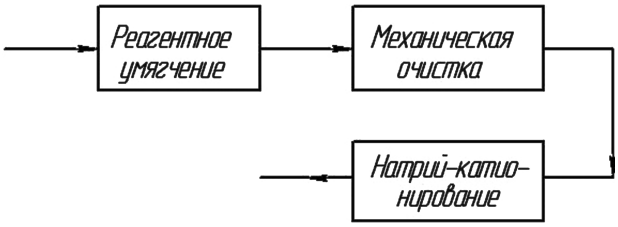

Рис.5 Принципиальная схема предварительной подготовки воды к мембранной обработке.

Из представленной схемы видно, что она практически уже реализована в цехах химводоочистки электростанций. Следует лишь заменить реагент регенерации катионита с раствора кислоты на раствор поваренной соли.

Если механические примеси и соединения железа удается устранить путем окисления кислородом воздуха и последующим грубым и тонким фильтрованием воды на зернистых и затем картриджных фильтрах, то возможности реагентного умягчения воды в процессе содо-известкования существенно ограничены. Особенно это сказывается при наличии в исходной воде поверхностных водоемов примеси динатриевой соли этилендиаминтетраацетатной кислоты (трилона-Б), многоатомных спиртов или других органических загрязнений, способных образовывать комплексные соединения с катионами жесткости. В этом случае существенно увеличивается нагрузка на ионообменное доумягчение воды путем натрий-катионирования. Однако при увеличении солесодержания исходной воды возможности ионообменного умягчения воды существенно снижаются.

Институтом проблем машиностроения НАН Украины выполняются исследования процесса электромембранного умягчения воды. Данный способ представляет собой модернизацию реагентного умягчения воды, заключающуюся в том, что щелочь, необходимая для осаждения кальциевых и магниевых соединений, не вводится в виде известкового молока, а образуется непосредственно в обрабатываемой воде при ее электромембранной обработке. При этом резко увеличивается глубина умягчения воды, поскольку появляется возможность поднять pH обрабатываемой смеси до 11,0…11,5, не вводя в воду растворимые соединения кальция (рис. 6). С другой стороны, при повышении содержания гидроокиси магния в шламе умягчения ускоряется коагуляция и последующее осаждение хлопьев осадка в контактном осветлителе.

Основная сложность в процессе электромембранного умягчения заключается в том, что используемые для электролиза инертные аноды содержат соединения благородных металлов. Нами разработаны два инертных анода для электролиза хлоридно-сульфатных водных растворов. Один электрод представляет собой основу из нержавеющей стали, покрытую толстым слоем диоксида свинца, и предназначен для использования в щелочной среде [6]. Другой анод стоек также и в кислых средах и изготавливается из титана с нанесением на него многослойного металлоксидного покрытия. Оба электрода в ходе ресурсных испытаний показали высокую стойкость. Их срок службы превышает 8000 часов непрерывной работы.

Внедрение электромембранного умягчения воды взамен традиционного реагентного способа позволит существенно сократить расход реагентов, снизить сброс минерализованных отработанных регенерационных растворов и повысить ресурс работы катионообменных смол.

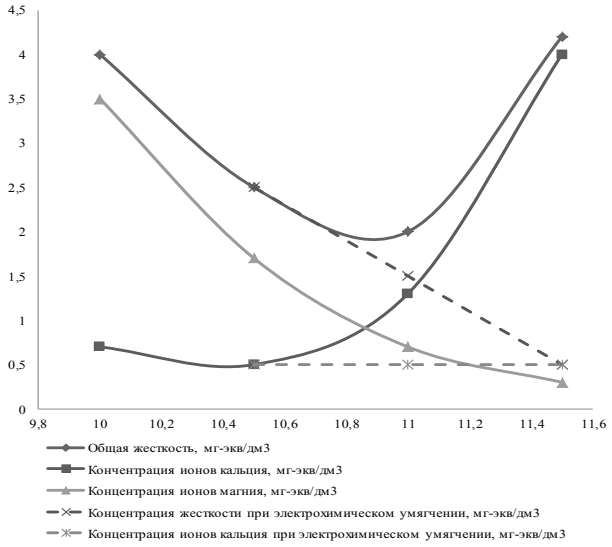

Рис.6 Сравнительная глубина удаления соединений жесткости из воды при традиционном реагентном и электромембранном умягчении.

Однако, надежное умягчение воды еще не гарантирует устойчивую долговременную работу обратноосмотических мембранных модулей. Поскольку для тонкой механической очистки используется обычно фильтрование через картриджные фильтры с рейтингом фильтрования 5 мкм, более тонкие механические примеси, а также кремнекислота, проходят через механическую очистку и могут отлагаться на поверхности обратноосмотических мембран. Для замедления данного явления целесообразно вести процесс боратного осмоса при скорости движения воды в тракте концентрирования не ниже 0,1 м/с, что достигается использованием рециркуляции концентрата. Для снижения в этом случае расхода электроэнергии рекомендуется схема обратноосмотической установки с двумя насосами – питательным насосом высокого давления и низконапорным рециркуляцион-

ным насосом, сальники которого рассчитаны на высокое давление.

Существенную опасность при эксплуатации обратного осмоса представляют микробиологические обрастания мембран. Данное явление может привести как к засорению межмембранного канала, так и к пробою мембран колониями микроорганизмов и резкому снижению их селективности. Особенно ускоряется развитие микроорганизмов при длительных остановках мембранного оборудования. А поскольку при разработке мембранных установок всегда предусматривается резерв мощности, неизбежность таких остановок фактически закладывается еще в проекте.

Выход заключается в том, чтобы резервные обратноосмотические модули периодически включались в работу, а ранее работавшие – соответственно выводились в резерв с автоматическим заполнением мембранных картриджей пермеатом. Поскольку пермеат обеднен по органическим веществам, в нем отсутствуют питательные вещества, необходимые для жизнедеятельности бактерий. Поэтому заполнение тракта концентрирования мембранного картриджа пермеатом приводит к угнетению микрофлоры и замедлению ее размножения. Кроме того, пермеат способен частично растворять некоторые труднорастворимые неорганические соединения, в частности, гипс. В результате уже образовавшиеся на мембранах осадки размягчаются и затем выносятся из тракта концентрирования при скоростной промывке сбросом давления.

Однако, полностью воспрепятствовать пассивации обратноосмотических мембран не представляется возможным. Поэтому рекомендуется осуществлять периодические промывки мембранных модулей специальными реагентами, растворяющими определенные отложения на мембранах. Такие промывки лучше проводить с профилактической целью не реже, чем один раз в полгода. Ожидать изменения сопротивления мембранного канала или снижения производительности установки и ухудшения качества получаемого пермеата не следует. Заостряем внимание, что используемые реагенты не должны вызывать гидролиза мембранного полотна. Поскольку современные обратноосмотические мембраны изготавливаются из полиамида, любая промывка модулей растворами с pH ниже 2,0 и выше 12,0 будет приводить к гидролизу и разрушению основы мембран. Каждая такая промывка, таким образом, сокращает срок службы мембранных картриджей. Использование же реагентов, имеющих pH в интервале от 2,0 до 12,0 не сокращает срок службы мембран.

Соблюдение всех указанных рекомендаций позволяет продлить срок работоспособности обратноосмотических мембран до 10 лет.

ВЫВОДЫ

1. Разработанная методика определения малых концентраций органических примесей в очищенной воде позволила установить, что существующие методы водоподготовки не позволяют глубоко извлекать из воды органические вещества.

2. Мембранные методы водоподготовки позволяют практически полностью удалить из воды как минеральные, так и органические примеси.

3. Электромембранное умягчение воды перед обратным осмосом позволяет значительно сократить расход поваренной соли на последующее ионообменное доумягчение, существенно снизить сброс минерализованных стоков и снизить расход ионообменной смолы.

4. Надежность работы обратноосмотического обессоливания воды также повышает использование рециркуляции концентрата и периодическая консервация мембранных картриджей пермеатом.

5. Разработанные рекомендации грамотной эксплуатации обратноосмотических установок позволяют обеспечить их надежную работу сроком до 10 лет без замены мембранных элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Вайнман А. Б.* Исследование коррозионного состояния металлоэлементов пароводяного тракта энергоблоков СКД / А.Б. Вайнман, Н.И. Котельников // Энергетика и электрификация. – 1999. - №3. – С. 24 – 26.

Vainman A.B., Kotelnikov N.I. (1999). *Issledovanie korrozionnogo sostoyania*

metalloelementov parovodyanogo trakta energoblokov SKD [The study of corrosion condition of metal elements water steam circuit units SKP], Energetics and Electrification. - № 3. – P. 24 – 26.

2. О повышении эффективности работы водоподготовительных установок ТЭС сверхкритического давления / А.Б. Вайнман, Н.В. Рыжикова, О.А. Бочко [и др.] // Енергетика та електрифікація. – 2007. - №2. – С. 15 – 25.

   Vainman A.B., Ryzhikova N.V., Bochko O.A. [i.e.] (2007). *O povyshenii effektivnosti raboty vodopodgotovitelnyh ustanovok TES sverhkriticheskogo davlenija* [About increasing the effectiveness of water treatment plants TPP supercritical pressure], Energetics and Electrification. - № 2. – P. 15 – 25.

3. Фомин Г. С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационнойбнзопасности по международным стандартам: энциклопедический справочник / Г.С.Фомин. – 3-е изд., перераб. и доп. М.: Издательство «Протектор», - 2000. – 848 с.

   Fomin G.S. (2000) *Voda. Kontrol himicheskoj, bakterialnoj I radiacionnoj bezopasnosti po mezhdunarodnym standartam: encyklopedicheskij spravochnik* [Water. Control of chemical, bacterial and radiation safety according to international standards: an encyclopedic reference book], 3-d Ed., Rev. and additional, Protector, Moscow, USSR, 848 p.

4. Води зворотні, поверхневі, підземні: методика виконання вимірювань хімічного споживання кисню (ХСК) спектрофотометричним методом. – МВВ № 081/12-0647-09. – Київ: Наукова думка, 2009. – 23 с.

   Vody zvorotni, poverhnevi, pidzemni: metodyka vykonannya vymiryuvan himichnogo spozhivannya kysnyu (HSK) spektrofotometrychnym metodom [Water current, surface water, groundwater: methodology for implementation of the definitions of the chemical oxygen demand (COD) by the spectrophotometric method], Naukova Dumka, Kyiv, Ukraine, 23 p.

5. Пат.України № 76661. Спосіб визначення органічних речовин в очищених водах / З.П. Гиль, О.І. Князева, З.О. Мазняк, В.Г. Михайлеко, А.О. Тарелін - Заявл. 27.06.2012р., опубл. 10.01.2013 р., Бюл. №1, 2013 р.

   Ukrainian pat. № 76661. (2013) *Sposib vyznachennya organichnyh rechovyn v ochischennyh vodah* [The method for determination of organic substances in purified waters] / Z.P. Gyl, O.I. Knyazeva, Z.O. Maznyak, V.G. Mykhaylenko, A.O. Tarelin, Appl. 27.06.2012., publ. 10.01.2013, Bull №1.

6. Пат. України № 38849. Спосіб електроосадження плюмбум двооксиду / В.Г. Михайленко, О.В. Антонов. - Заявл. 01.07.2008р., Опубл. 26.01.2009р., Бюл. №2, 2009 р.

   Ukrainian pat. № 38849. (2009) *Sposib elektroosadzhennya plumbum dvooksydu* [The method of electro-deposition lead dioxide] / V.G. Mykhaylenko, O.V. Antonov, Appl. 01.07.2008., publ. 26.01.2009, Bull №2.