

ВОДОПОДГОТОВКА И ВОДНО-ХИМИЧЕСКИЙ РЕЖИМ

КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ В ПИТАТЕЛЬНОЙ ВОДЕ КОТЛА-УТИЛИЗАТОРА¹

© 2018 г. А. А. Чичиров, Н. Д. Чичирова, А. А. Филимонова*, А. А. Гафиатуллина

Казанский государственный энергетический университет, 420066, Россия, г. Казань, Красносельская ул., д. 51

*e-mail: aachichirova@mail.ru

Поступила в редакцию 22.03.2017 г.

Принята в печать 30.08.2017 г.

В последние годы в европейской части России осуществляются полномасштабное строительство и ввод в эксплуатацию парогазовых установок с котлами-утилизаторами. В статье на примере филиала ОАО ТГК-16 Казанской ТЭЦ-3 рассмотрены проблемы, характерные для большинства электростанций с энергоблоками ПГУ, связанные с превышением содержания органических примесей в питательной воде котла-утилизатора. Питание котла-утилизатора осуществляется глубоко обессоленной водой, в которой дополнительно нормируется содержание органического углерода. Предполагается использование обессоленной воды производства химического цеха станции. Исходной водой для получения обессоленной воды является природная вода из р. Волга. Результаты предварительной проверки питательной воды показали превышение норм качества по нескольким показателям, в основном по общему органическому углероду. В связи с этим в работе проведено комплексное обследование питательной воды на наличие органических примесей, установление их структуры методами инфракрасной и ультрафиолетовой спектроскопии, потенциометрии, элементного анализа, определение физико-химических свойств органических примесей с прогнозированием их поведения в котле-утилизаторе. При расчете суммарного содержания общего органического углерода получено превышение его во всех источниках обессоленной воды, составляющих питательную воду котла-утилизатора. Выделенные органические примеси представляли собой гумусовые вещества, а именно смесь гуминовых и фульвокислот в соотношении 20 : 80 соответственно. Кроме того, был проведен анализ проб воды на всех промежуточных ступенях водоподготовки для изучения поведения органических веществ при попадании в различные схемы очистки воды. В результате анализа прохождения гумусовых веществ через ступени очистки водоподготовительной установки была определена концентрация органических веществ в конденсате пара котла-утилизатора — она составила 100–150 мкг/дм³. Присутствие органических примесей в котловой воде может инициировать внутреннюю коррозию и отложения с участием продуктов их деструкции.

Ключевые слова: котел-утилизатор, питательная вода, гумусовые вещества, ИК- и УФ-спектроскопия, потенциометрия

DOI: 10.1134/S0040363618030049

Мировой опыт проектирования новых и модернизации существующих тепловых электростанций показывает, что основным направлением повышения их эффективности является развитие и широкое использование парогазовых установок (ПГУ). При этом наибольшее распространение в связи с лучшими показателями по экономичности получают схемы ПГУ с котлом-утилизатором, в которых отработанные газы газо-

турбинной установки (ГТУ) используются для генерации пара в котле-утилизаторе. Начиная с 2014 г. в Республике Татарстан осуществляются строительство и ввод в эксплуатацию ПГУ: в декабре 2014 г. на Казанской ТЭЦ-2 — филиале АО “Татэнерго” введена в эксплуатацию ГТУ GE типа 6FA мощностью 77 МВт в составе ПГУ 220 МВт, в апреле 2017 г. на Казанской ТЭЦ-3 — филиале ОАО ТГК-16 введена в эксплуатацию ГТУ GE типа 9HA.01 мощностью 388.6 МВт, на Казанской ТЭЦ-1 — филиале АО “Татэнерго” идет строительство и планируется ввод в эксплуатацию в марте 2018 г. ГТУ GE мощностью 77 МВт в составе ПГУ 230 МВт.

Одной из проблем при внедрении ПГУ является соблюдение требований к качеству питатель-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерством образования и науки РФ прикладных научных исследований и экспериментальных разработок (соглашение № 14.577.21.0238 от 03.10.2016 г.) в рамках реализации ФЦП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы” (уникальный идентификатор проекта RFMEFI57716X0238).

Таблица 1. Фактические показатели качества ХОВ, ДИУ и ОТК для подпитки барабанных котлов высокого давления КТЭЦ-3

Показатель	2015 г.			2016 г.		
	ХОВ	ДИУ	ОТК	ХОВ	ДИУ	ОТК
Удельная электрическая проводимость, мкСм/см	0.8	1.19	0.7	0.79	1.1	0.62
Жесткость общая Ж _о , мкмоль/дм ³	1.0	0.5	0.5	1.0	0.5	0.5
Содержание, мкг/дм ³ :						
натрия	45.5	36.25	47	54	28.25	43
кремнекислоты (на SiO ₂)	45.8	28.3	35.2	61	29.2	32.4
общего органического углерода	610	105	151	603	101	150
железа	12.9	14.56	14.53	11.6	14.9	15.4
меди	1.2	1.8	2.54	2.0	2.6	2.75
масел и жиров	120	107	—	151	101	—

ной воды котла-утилизатора, которые существенно выше, чем для блоков с барабанными и прямоточными котлами. Показатели питательной воды должны удовлетворять нормам, приведенным в пп. 4.8.16, 4.8.21, 4.8.36 “ПТЭ электрических станций и сетей РФ” [1]. Кроме того, устанавливается норматив на содержание органических примесей. Согласно разработанной ОАО ВТИ методике [2] содержание общего органического углерода – ООУ, или ТОС в английской транскрипции (Total Organic Compounds), в питательной воде котлов-утилизаторов должно составлять не более 100 мкг/дм³. Ужесточение требований к качеству питательной воды заставляет по-новому взглянуть на проблемы, связанные с подготовкой воды [3].

В июне 2017 г. на Казанской ТЭЦ-3 (КТЭЦ-3) осуществлен пуск ГТУ. Для утилизации тепла выходных газов ГТУ на станции установлен котел-утилизатор производства Подольского машиностроительного завода со следующими показателями:

Производительность по питательной воде, т/ч	500 (максимально 520)
Рабочее давление, МПа:	
в первом контуре	4.5
во втором контуре	13
Максимальная продувка, т/ч	15

Для питания котла-утилизатора необходимо использовать обессоленную воду. По условиям контракта водоподготовительная установка химической водоочистки исполнителем не поставляется. Предполагается исключительное использование обессоленной воды производства хими-

ческого цеха станции. В настоящее время на станции обессоленная вода поступает из разных источников:

химически обессоленная вода (ХОВ) с установки двухступенчатого ионитного обессоливания производительностью 500 т/ч (I и II очереди);

дистиллят испарительной установки (ДИУ) с испарительной водоподготовительной установки производительностью 360 т/ч;

основной турбинный конденсат (ОТК).

Эти три вида обессоленной воды в разной пропорции составят питательную воду котла-утилизатора. Для дополнительной очистки питательной воды установлены фильтры смешанного действия с внутренней регенерацией. Исходной для получения обессоленной воды является природная вода из р. Волга.

В табл. 1 приведены средние показатели качества обессоленной воды, полученной из разных источников в 2015–2016 гг.

Как видно из представленных данных, в обессоленной воде отмечается превышение норм качества, установленных для питательной воды котла-утилизатора, по нескольким показателям, в основном по общему органическому углероду. Чтобы снизить содержание органических примесей в питательной воде, необходимо выявить их природу и источник поступления.

Целями работы являлись:

качественный и количественный анализ органических примесей в питательной воде котла-утилизатора;

определение компонентного химического состава органических примесей с использованием

Таблица 2. Содержание органических веществ в питательной воде Казанской ТЭЦ-3

Показатель	Декабрь 2015 г.			Январь 2016 г.		
	ХОВ	ДИУ	ОТК	ХОВ	ДИУ	ОТК
Содержание органических веществ, мг/дм ³	1.050–1.320	0.450	0.520	1.430	0.300	0.265
Пересчет на суммарное содержание ООУ, мг/дм ³	0.500–0.620	0.212	0.244	0.627	0.141	0.125

методов физико-химического анализа (хроматография, ИК- и УФ-спектроскопия, потенциометрия, элементный анализ);

прогнозирование физико-химических свойств органических примесей и их поведения в котле-утилизаторе.

Ранее проблемами, связанными с органическими примесями в питательных водах испарителей и парогенераторов и их влиянием, подробно занимались в ведущих научных центрах нашей страны: МЭИ, ИГЭУ, ВТИ [4–8]. В исходной природной и производственной водах ТЭС было обнаружено большое число органических примесей, относящихся к разным классам соединений. По общему мнению, органические вещества и/или продукты их термораспада могут вызывать эрозивно-коррозионные разрушения в парогенераторах и турбинах.

МЕТОДИКА ВЫДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ОБРАЗЦОВ ВОДЫ

Для предварительной оценки производили анализ воды на промежуточных ступенях водоподготовки. В пробах определяли цветность, окисляемость (перманганатную, бихроматную) и оптическую плотность на спектрофотометре. Для установления химической структуры органических веществ их выделяли из производственных вод с помощью активированного угля марки АГ-3. Уголь предварительно промывали 0.1% NaOH, ацетоном, раствором HCl и после этого большим количеством дистиллированной воды. Через очищенный уголь пропускали порции исследуемой воды. Далее проводили пофракционную экстракцию органических соединений. Сначала элюирование ацетоном, содержащим 10% (по объему) воды. После ацетона уголь промывали водой. Органические вещества кислотного характера, адсорбированные на угле, снимали промыванием 0.5% NaOH. На последнем этапе осуществляли очистку и концентрирование десорбированных органических веществ. Ацетоновый экстракт осторожно упаривали при температуре 40°C. Щелочной элюат нейтрализовали соляной

кислотой и пропускали через катионит КУ-2 в Н-форме. Затем весь элюат выпаривали при температуре не выше 40°C до объема около 100 мл. Растворы с осадком помещали в пакеты из полупроницаемого (диализного) целлофана и размещали в емкостях с дистиллированной водой. Препараты из диализных пакетов переносили в чашки Петри, после чего сушили в вакуумном шкафу над CaCl₂. Затем препараты перемещали в бюксы и досушивали в эксикаторе над CaCl₂.

МЕТОДИКИ СПЕКТРАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Инфракрасные спектры пропускания изучаемых образцов получены на фурье-спектрометре Vector 22 производства фирмы Bruker. Регистрация спектров производилась в диапазоне частот 400–4000 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹. Накопление составляло 16 сканов. Программное обеспечение — OPUS фирмы Bruker. Образцы для ИК-спектроскопии готовили следующим образом. Навески (0.0015 г) анализируемого вещества размалывали в агатовой ступке вместе с порошком KBr (0.15 г) до получения однородной смеси. Из приготовленной смеси в пресс-форме под давлением 10 т/см² изготавливали образец в виде диска диаметром 13 мм. Из чистого порошка KBr без каких-либо добавок готовили такую же таблетку для сравнения.

Электронные спектры поглощения растворов регистрировали на спектрофотометре SHIMADZU UVmini-1240 относительно растворителя (дистиллированной воды) в кварцевых кюветах (1 см). Переключение ламп производили на длине волны 340 нм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По описанной выше методике из исходной волжской воды и обессоленной воды разных источников были выделены органические вещества в чистом виде. Их содержание в питательной воде в декабре 2015 г.—январе 2016 г. представлено в табл. 2. Поскольку химический состав органиче-

Таблица 3. Элементный состав основных фракций органических веществ, выделенных из исходной (р. Волга) и обессоленной воды разных источников КТЭЦ-3

Компонент	Содержание элемента, % (по массе)				
	С	Н	О	N	S
Гуминовые кислоты	51.2 ± 3	4.7 ± 0.6	40.4 ± 3.8	2.6 ± 1.6	1.1 ± 0.3
Фульвокислоты	46.7 ± 4.3	4.2 ± 0.7	45.9 ± 5.1	2.3 ± 1.07	1.2 ± 0.7

ских веществ был установлен, в таблице указано также расчетное суммарное содержание ООУ.

Полученные результаты хорошо согласуются между собой. По приведенным данным для питательной воды Казанской ТЭЦ-3 (период 2015–2016 гг.) можно сделать следующее заключение:

содержание органических веществ в химически очищенной воде стабильно выше 1 мг/дм³ (или более 600 мкг/дм³ по ООУ);

содержание органических веществ в дистилляте испарительной установки колеблется в пределах 0.20–0.45 мг/дм³ (ООУ 100–200 мкг/дм³);

содержание органических веществ в основном турбинном конденсате немного выше, чем в дистилляте испарительной установки, и находится в пределах 0.25–0.55 мг/дм³ (ООУ 125–250 мкг/дм³).

Выделенные органические вещества представляли собой кристаллические или смолистые нелетучие вещества цветом от коричневого до черного, частично нерастворимые в подкисленной воде. В качестве базового было принято предположение, что это гумусовые вещества, а именно смесь гуминовых и фульвокислот [4]. Дробным осаждением или подкислением экстракта органические веще-

ства легко делятся на две основные фракции – гуминовые кислоты (ГК) и фульвокислоты (ФК). Соотношение фракций гумусовых веществ в исходной волжской воде: ГК/ФК – 20/80. Из осажденных ГК этиловым спиртом извлекаются гематомелановые кислоты. В табл. 3 приведен элементный состав фракций, выделенных из исходной и обессоленной воды КТЭЦ-3.

В [9–11] на основании обработки обширного массива данных по строению и свойствам гумусовых веществ предложен набор признаков, позволяющих однозначно определить их принадлежность: характерный элементный состав, строение “ядра” макромолекул из бензолкарбоновой кислоты, наличие негидролизующего азота, специфический характер электронных и ИК-спектров.

По физико-химическим характеристикам, элементному составу, УФ- и ИК-спектрам (рис. 1, 2) было установлено, что химический состав органической фракции исходной и питательных вод соответствует гумусовым веществам.

Кривые 2–4 на рис. 1 почти полностью идентичны, что свидетельствует об одинаковом составе органической фракции всех трех видов обессоленной воды. Исходная вода, не подвергавшаяся очистке, содержит значительно большее количество органических примесей, что видно по отклонению кривой 1.

Развернутый анализ структуры органических примесей позволяет провести метод ИК-спектроскопии. Некоторые спектры приведены на рис. 2: кривые 1, 2 соответствуют спектрам фульвокислот, а кривые 3, 4 – гуминовых кислот, выделенных из производственных вод КТЭЦ-3.

На всех спектрах присутствуют полосы, которые являются характерными для гумусовых веществ: широкая полоса 3420–3440 см⁻¹ относится к валентным колебаниям связанной ОН-группы; полоса 2920–2950 см⁻¹ соответствует СН₂- и СН₃-группам; 1710–1730 см⁻¹ – СО-группе; 1640 см⁻¹ – деформационные колебания СN-связи в амидах; 1330–1370 см⁻¹ – деформационные колебания

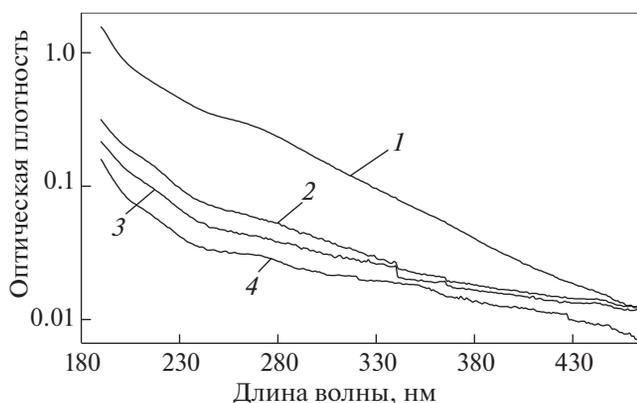


Рис. 1. УФ-спектры поглощения исходной волжской воды (1), дистиллята испарительной установки (2), основного турбинного конденсата (3) и химически обессоленной воды (4) КТЭЦ-3

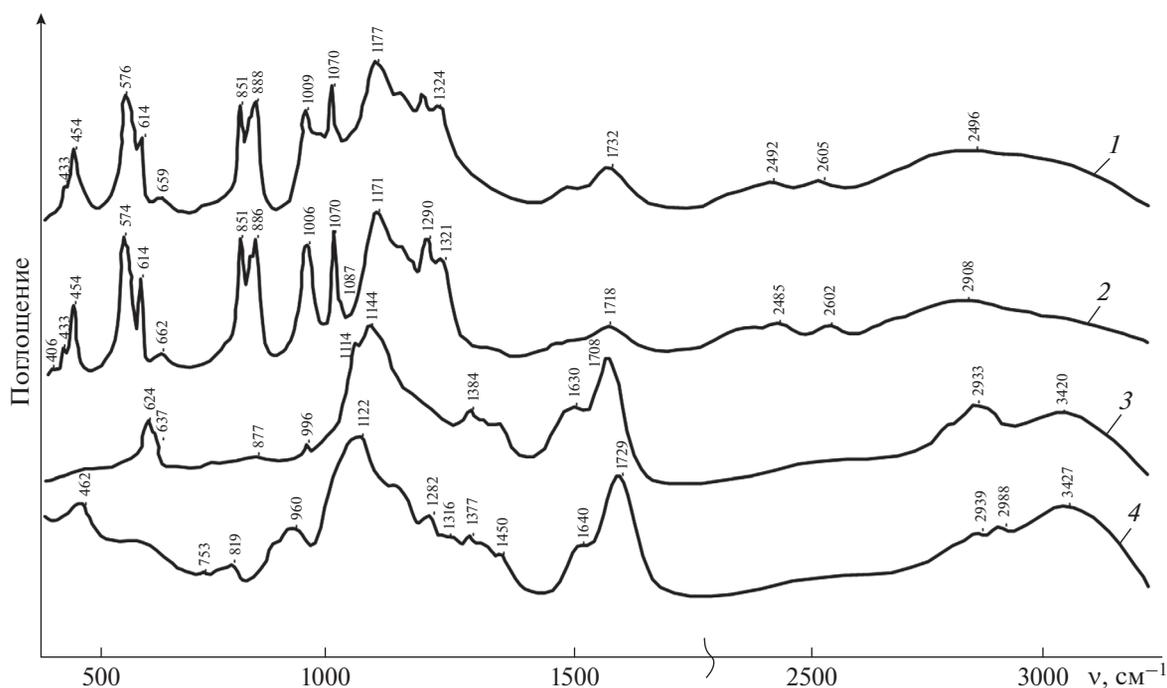


Рис. 2. Спектры органических фракций, полученные методом ИК-спектроскопии.

Фракция: 1 – из ДИУ, не задержанная активированным углем; 2 – выделенная из ацетонового экстракта фильтрата ДИУ; 3 – полученная из продувочной воды испарительной установки осаждением кислотой (ГК); 4 – выделенная из упаренного экстракта ХОВ

СН-связи; в диапазоне 1122–1170 cm^{-1} находятся валентные колебания СО-группы спиртов и эфиров.

Между спектрами 1, 2 и 3, 4 наблюдаются различия, характерные для фульво- и гуминовых кислот соответственно. Так, на спектрах 1, 2 определяются полосы 1070 и 1270 cm^{-1} , характеризующие симметричные и асимметричные валентные колебания карбоксильной группы, и четкие полосы 2490 и 2602 cm^{-1} , соответствующие карбокислотам. Также отмечается интенсивная полоса при 1010 cm^{-1} , характерная для ОН-группы в углеводах. В свою очередь, на спектрах 3, 4 проявляются полосы в диапазоне 1400–1620 cm^{-1} , что свидетельствует о присутствии значительного количества ароматических фрагментов. Еще одним отличительным признаком является наличие полосы 3430 cm^{-1} , указывающей на связанные ОН-группы.

По характеру ИК-спектров можно заключить, что фульвокислоты в основном содержат алифатические карбокислотные и аминокислотные фрагменты и полисахариды, гуминовые кислоты – сильно окисленные ароматические фрагменты (бензолкарбоновая кислота). Гематомелановые кислоты (смолистые вещества черного цвета) по характеру спектра похожи на замещенные фенолы.

Действием различных органических растворителей и растворов (ацетон, этанол, водный раствор ацетата натрия) фульвокислоты удалось разделить на фракции – креновую и апокреновую кислоты. Также выявлены резкие различия в составе элюированной ацетоном и анионированной щелочью части фульвокислот как по содержанию азота и кислорода, так и по кислотности.

Гумусовые вещества, представляющие собой смесь биохимически устойчивых высокомолекулярных соединений, являются основными органическими веществами природной речной воды европейской части России, определяющими цветность и перманганатную окисляемость. Смеси состоят из гуминовых и фульвокислот. Их химические структуры подобны и представляют собой полимер, состоящий из замещенных бензойных колец, соединенных линейными фрагментами. В качестве заместителей преобладают карбоксильные и гидроксильные группы, амины, амиды и имины, обеспечивающие кислотность в диапазоне от 3–5 до 8–10 единиц рН. Гумусовые вещества содержат значительное количество абсорбированных соединений кремния и железа.

Методом потенциометрии было проведено исследование на содержание и кислотные свойства органических веществ в исходной волжской воде. Кривая рН-метрического титрования (рН-спектр)

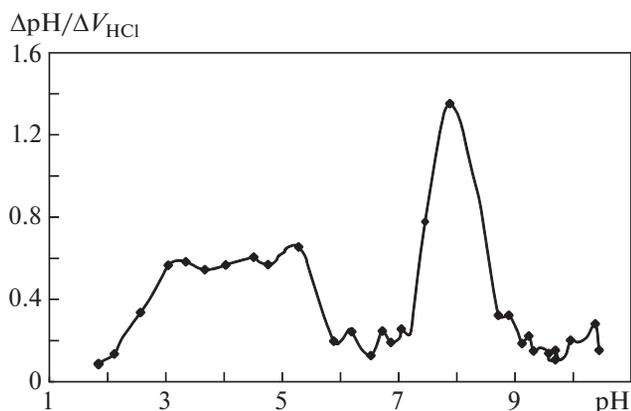


Рис. 3. Дифференциальная кривая потенциометрического титрования органической фракции волжской воды (декабрь 2015 г., перманганатная окисляемость 6.4 мг $O_2/дм^3$)

органической фракции волжской воды представлена на рис. 3.

Гуминовые и фульвокислоты можно рассматривать как двухосновные кислоты. В первом приближении можно считать мономером гуминовых кислот салициловую ($pK_a^{(1)} = 2.98$ и $pK_a^{(II)} = 13.6$) и *o*-фталевую ($pK_a^{(1)} = 2.943$ и $pK_a^{(II)} = 5.432$) кислоты, имеющие аналогичное химическое строение и близкие значения pK_a (здесь pK_a – константы диссоциации карбоксильных и гидроксильной групп) (рис. 4). В качестве мономера фульвокислот лучшее соответствие у L-глутаминовой кислоты ($pK_a^{(1)} = 4.31$ и $pK_a^{(II)} = 9.67$). Дополнительным преимуществом выбора мономерных кислот как аналога гумусовых и фульвокислот является то, что хорошо изучены комплексы этих кислот с ионами металлов, которые обычно присутствуют в природной воде.

Согласно полученным экспериментальным данным, содержание гумусовых веществ в пробе волжской воды составляет 24.1 мг/дм³, соответствующая концентрация кислотных групп – 0.24 ммоль-экв/дм³. Последнее значение совпадает с экспериментально определяемой гуматной щелочностью. Содержание кислотных групп всех типов составляет 9.95 ммоль-экв/г сухого образца. Если принять, что $pH (f = 1/2) = pK_a$, где f – степень оттитрованности, то набор констант pK_a для исследованного образца будет: 3.05; 4.5; 5.5; 7.9; 9.3; 10.1. Согласно литературным данным, набор $pK_a = 3; 4.77$ и 10.0 характерен для гуминовых кислот, а набор $pK_a = 4.3; 8.0$ и 9.3 – для фульвокислот. При таком соотношении констант и с учетом количества затраченного титровального веще-

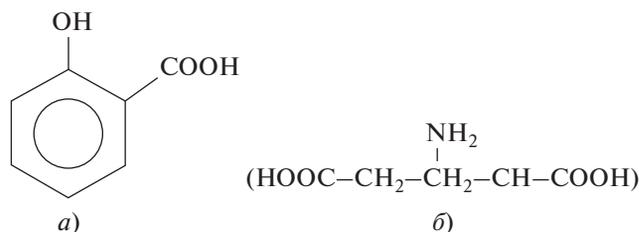


Рис. 4. Структурные формулы салициловой (а) и L-глутаминовой (б) кислот

ства получается, что в исследованном образце доля гуминовых кислот составляет не более 10%, а фульвокислот – 90%. Это согласуется с литературными данными о преобладании фульвокислот в воде рек средней полосы России [8, 11].

Сопоставление физико-химических свойств и спектров выделенных органических веществ показывает, что источник органических веществ в питательной воде КТЭЦ-3 – исходная вода из р. Волга (аллохтонное происхождение). Авторы провели анализ проб воды на всех промежуточных ступенях водоподготовки для изучения поведения органических веществ при попадании в различные схемы очистки воды.

На стадии предочистки в осветлителе из природной воды удаляется примерно 50% органических веществ. По данным авторов, коагулянт адсорбирует большую часть апокреновых кислот. Далее, при производстве ХОВ на ионитной химической обессоливающей установке, гумусовые вещества проходят все ступени обработки и задерживаются главным образом на анионитном фильтре второй ступени. Однако в ХОВ присутствует значительное количество органических веществ. Объясняется это отсутствием как контроля их прохождения через анионитный фильтр, так и установленных нормативов их содержания. Поскольку гумусовые вещества имеют большие молекулярную массу и размеры, вероятен их пропуск также и через фильтр смешанного действия, устанавливаемый в качестве третьей ступени. Полученные данные согласуются с выводами работ Б.Н. Ходырева с соавторами [5, 6].

В ДИУ и ОТК содержание органических веществ значительно меньше, поскольку примеси представлены нелетучими высокомолекулярными соединениями. Этот факт был обнаружен ранее [5]. Присутствие гумусовых веществ в ДИУ и ОТК обусловлено их переносом с паром в аппаратах многоступенчатой испарительной установки и в паровом котле. Причем переносятся с паром наименее растворимые в воде вещества, а именно гумусовые кислоты.

По представленным данным можно спрогнозировать количество органических примесей, которые могут попасть в котел-утилизатор. При питании котла-утилизатора водой КТЭЦ-3 ожидаемая концентрация органических веществ в конденсате пара 100–150 мкг/дм³. Учитывая кислотный характер органических примесей, можно ожидать возникновения проблемы с коррозией оборудования. Кроме того, поскольку гумусовые вещества содержат соединения кремния и железа, возможно их осаждение на внутренней поверхности котла-утилизатора при термической деструкции. Поэтому необходима дополнительная очистка питательной воды, предназначенной для котла-утилизатора, от органических веществ.

ВЫВОДЫ

1. Для разных источников питательной воды Казанской ТЭЦ-3 за период 2015–2016 гг. определено следующее содержание органических веществ:

в химически обессоленной воде стабильно выше 1 мг/дм³ (или более 600 мкг/дм³ ООУ);

в дистилляте испарительной установки в пределах 0.2–0.45 мг/дм³ (ООУ 100–200 мкг/дм³);

в основном турбинном конденсате немного выше, чем в дистилляте испарительной установки, и находится в пределах 0.25–0.55 мг/дм³ (ООУ 125–250 мкг/дм³).

2. Органические вещества в обессоленных водах КТЭЦ-3 представлены главным образом гумусовыми веществами природного происхождения. Источник органических веществ – исходная волжская вода. Гумусовые вещества плохо задерживаются на ионитных фильтрах и вследствие этого попадают в химически обессоленную воду. В то же время некоторые фракции гумусовых веществ переносятся с паром вследствие термической устойчивости и поэтому присутствуют в основном турбинном конденсате и дистилляте испарительной установки.

3. При питании котла-утилизатора водой КТЭЦ-3 ожидаемая концентрация органических веществ в конденсате пара котла-утилизатора составляет 100–150 мкг/дм³. Возможны проблемы с появлением коррозии и отложением нелетучих веществ на внутренней поверхности котла-утилизатора при термической деструкции органических веществ.

4. В системе автоматического химического контроля для питательной воды котла-утилизатора КТЭЦ-3 обязателен контроль на содержание органических веществ.

5. Для котла-утилизатора необходима дополнительная очистка химически обессоленной воды от органических веществ и питательной воды всех видов от минеральных примесей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Правила** технической эксплуатации электрических станций и сетей Российской Федерации. СПб.: ДЕАН, 2004.
2. **СТО 70238424.27.100.013-2009**. Водоподготовительные установки и водно-химический режим ТЭС. Условия создания. Нормы и требования. М., 2009.
3. **Пантелеев А.А., Очков В.Ф., Гавриленко С.С.** Схемно-технологические решения водоподготовительных установок на базе интегрированных мембранных технологий для парогазовых ТЭС // Энергосбережение и водоподготовка. 2014. № 4. С. 11–17.
4. **Белоконова Н.А.** Влияние органических примесей на процессы очистки воды в теплоэнергетике: монография. Екатеринбург: Ажур, 2008.
5. **Поведение** органических веществ на разных стадиях водоподготовки / Б.Н. Ходырев, В.В. Панченко, А.И. Калашников, Ф.Ф. Ямгуров, И.В. Новоселова, Р.Т. Фатхиева // Энергетик. 1993. № 3. С. 16–17.
6. **О целесообразности** использования вод с продуктами деструкции “органики” в системе подготовки питательной воды испарителей / Б.Н. Ходырев, В.В. Панченко, В.А. Коровин, С.Д. Шербинина, О.А. Романова, С.М. Рубчинская // Энергетик. 1995. № 11. С. 18–19.
7. **О поведении** органических примесей в тракте тепловой электростанции с барабанными котлами / Т.П. Петрова, Б.Ф. Ивин, О.С. Ермаков, Э.Г. Амосова, Н.А. Мотовилова // Теплоэнергетика. 1995. № 7. С. 20–24.
8. **Седлов А.С., Ларин Б.М., Ильина И.П.** Исследование выноса органических веществ в дистиллят испарительной установки // Теплоэнергетика. 1999. № 7. С. 16–19.
9. **Спектроскопическое** исследование состава фульвокислот чернозема выщелоченного / Д.В. Ненахов, Е.С. Гасанова, В.В. Котов, К.Е. Стекольников, В.Ф. Селеменев, С.И. Карпов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. № 5. С. 659–664.
10. **Гумусовые** вещества почв / М.В. Зайцева, А.Л. Кравченко, Ю.А. Стекольников, Г.В. Славинская // Вестник Тамбов. гос. техн. ун-та. 2013. Т. 19. № 1. С. 186–196.
11. **Равновесие** сорбции фульвокислот природных вод анионитами / Г.В. Славинская, В.Ф. Селеменев, Н.С. Кузнецова, А.Н. Пономарев, А.А. Мерзликина // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2003. № 2. С. 66–70.

Qualitative and Quantitative Analysis of Organic Impurities in Feedwater of a Heat-Recovery Steam Generator

A. A. Chichirov, N. D. Chichirova, A. A. Filimonova*, and A. A. Gafiatullina

Kazan State Power Engineering University, Kazan, 420066 Russia

**e-mail: aachichirova@mail.ru*

Received March 22, 2017; in final form, August 30, 2017

Abstract—In recent years, combined-cycle units with heat-recovery steam generators have been constructed and commissioned extensively in the European part of Russia. By the example of the Kazan Cogeneration Power Station no. 3 (TETs-3), an affiliate of JSC TGK-16, the specific problems for most power stations with combined-cycle power units that stem from an elevated content of organic impurities in the feedwater of the heat-recovery steam generator (HRSG) are examined. The HRSG is fed with highly demineralized water in which the content of organic carbon is also standardized. It is assumed that the demineralized water coming from the chemical water treatment department of TETs-3 will be used. Natural water from the Volga River is treated to produce demineralized water. The results of a preliminary analysis of the feedwater demonstrate that certain quality indices, principally, the total organic carbon, are above the standard values. Hence, a comprehensive investigation of the feedwater for organic impurities was performed, which included determination of their structure using IR and UV spectroscopy techniques, potentiometric measurements, and element analysis; determination of physical and chemical properties of organic impurities; and prediction of their behavior in the HRSG. The estimation of the total organic carbon revealed that it exceeded the standard values in all sources of water comprising the feedwater for the HRSG. The extracted impurities were humic substances, namely, a mixture of humic and fulvic acids in a 20 : 80 ratio, respectively. In addition, an analysis was performed of water samples taken at all intermediate stages of water treatment to study the behavior of organic substances in different water treatment processes. An analysis of removal of the humus substances in sections of the water treatment plant yielded the concentration of organic substances on the HRSG condensate. This was from 100 to 150 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Organic impurities in boiler water can induce internal corrosion and deposits containing products of their degradation.

Keywords: heat-recovery steam generator, feedwater, IR and UV spectroscopy, potentiometry