

О МЕТОДАХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ВОДАХ ТЭС



*Игнарица Л.М., начальник химической службы
Низамеева Р.А., начальник лаборатории химической службы
(ООО "Инженерный центр Энергопрогресс")*



Общие требования, предъявляемые к теплоэнергетическому оборудованию, - это безаварийность и надежность работы. Одним из направлений обеспечения эффективной работы оборудования является оптимальное проведение водно-химических режимов (ВХР). Для выявления отклонений показателей качества теплоносителя от установленных норм и принятия мер по ликвидации отклонений, прежде всего, необходима полная и своевременная информация о состоянии ВХР. К числу средств получения такой информации относятся высокоточные и объективные методы химконтроля.

Однако принятые в энергетике отраслевые стандарты контроля качества производственных вод имеют ряд серьезных недостатков: не определены предписанные характеристики погрешности, отсутствуют нормативы контроля качества результатов анализов, изложение методик зачастую не соответствует требованиям стандарта [1]. Кроме отсутствия метрологического обеспечения некоторые отраслевые стандарты имеют и методические недоработки. Для повышения надежности химконтроля и обеспечения требуемой точности результатов химконтроля, химической службой ИЦ "Энергопрогресс" проводится тщательная экспертиза всех вводимых в действие отраслевых стандартов контроля качества производственных вод. На основе доработанных действующих стандартов была составлена и передана к исполнению в лабораториях ТЭС "Инструкция по химическому анализу производственных вод", утвержденная главным инженером энергосистемы.

Перечисленные недостатки отраслевых стандартов и ряд наших рекомендаций по их устранению можно рассмотреть на примере одной методики определения нефтепродуктов в производственных водах ТЭС.

До недавнего времени единственным нормативным документом, регламентирующим определение нефтепродуктов в производственных водах ТЭС, оставался отраслевой стандарт [2]. Сущность представленного в [2] метода определения нефтепродуктов, заключается в калориметрировании на приборе КФК темноокрашенной жидкости, полученной при взаимодействии нефтепродуктов с серной кислотой. Чувствительность метода составляет 0,05 мг нефтепродуктов в пробе.

Данный метод, включающий такие стадии обработки пробы, как экстракция, выпаривание экстрагента, обработка концентрированной серной кислотой, является длительным и сложным. Кроме того, указанная методика имеет ряд недоработок, влияющих на результат определения нефтепродуктов и, как следствие, приводящих к разногласиям между энергопредприятиями и потребителями пара (Казанская ТЭЦ-3 и АО "Оргсинтез", 1999 год), таких как:

1. Отсутствие в методике указания на контроль чистоты применяемого экстрагента (четырехлористого углерода). При построении градуировочного графика



в соответствии с [2] предполагается, что прямая, построенная по результатам колориметрирования стандартных растворов относительно концентрированной серной кислоты, должна проходить через начало координат (концентрация нефтепродуктов равна нулю, оптическая плотность тоже равна нулю). На практике этого не происходит, т.е. при отсутствии в измеряемой пробе нефтепродуктов на оси ординат прямой отсекается некоторый отрезок произвольной величины. Связано это с загрязненностью экстрагента (четырёххлористого углерода) органическими веществами, в результате окисления которых серной кислотой появляется дополнительное окрашивание анализируемого образца. Согласно [3] содержание веществ, темнеющих под действием серной кислоты, в четырёххлористом углероде марок ХС, ЧДА, и Ч не нормируется. Вследствие этого, результаты анализов, проведенных конкретной лабораторией, будут зависеть от чистоты применяемого экстрагента и изменяться в зависимости от партии используемого реагента.

Для устранения влияния примесей на результат анализа, лабораториям ТЭС с учетом требований [4] было рекомендовано проводить сравнение измеряемой оптической плотности не с концентрированной серной кислотой, а с "холостой пробой", приготовленной из определенного объема экстрагента, проведенного через все стадии анализа.

2. Отсутствие в методике анализа указания на точный объем экстрагента. Этот недостаток методики также связан с чистотой используемого экстрагента. Если экстрагент не содержит веществ, темнеющих под воздействием серной кислоты, то его объем не имеет значения, однако, как показывает практика, такие вещества в нем содержатся в количествах, существенно влияющих на результат анализа. Вследствие этого в [2] было необходимо строго оговорить объем экстрагента, применяемого как при выполнении анализа, так и при приготовлении холостого раствора.

3. Различие в методике построения градуировочного графика и проведения анализа. При проведении анализа по [2] предусматривается операция фильтрации экстрагента через бумажный фильтр, которая отсутствует при построении градуировочного графика. Нами было установлено, что после проведения фильтрации, оптическая плотность холостой пробы возрастает в 1,5 и более раз, что приводит к значительному завышению результатов анализа.

Вызывает сомнение и сама необходимость проведения операции фильтрации через бумажный фильтр. Фильтрация обычно применяется для отделения от раствора взвешенных твердых частиц, но ни в производственных потоках ТЭС, ни тем более, в экстракте, таких частиц (механических примесей) не имеется.

Фильтрация через слой активированной окиси алюминия мотивируется в [2] необходимостью устранения влияния органических примесей, способных растворяться в экстрагенте. По нашему мнению, выражение это не совсем корректно, т.к. сами нефтепродукты являются органическими веществами, способными растворяться в четырёххлористом углероде и гексане. Кроме того, в литературе имеются данные, что тяжелые нефтепродукты, подобные мазуту, нигролу, маслам элюируются через колонку только на 60-70%. То есть, при фильтрации экстракта через колонку с окисью алюминия, мы можем получить ошибки порядка 30% в определении содержания нефтепродуктов, поскольку возможными загрязнителями производственных вод ТЭС являются именно энергетические, промышленные масла и мазут.

Далее в методике подробно описана подготовка колонки к работе, однако не указано, как определить степень загрязненности после фильтрации и возможность повторного использования колонки.

4. Сложность приготовления основного и стандартного растворов. Согласно [2], если неизвестно какими нефтепродуктами могут загрязняться анализируемые воды, то необходимо выделить экстракцией из этой воды чистые нефтепродукты в



количестве не менее 10 мг. В соответствии с нормами [5] содержание нефтепродуктов в питательной воде прямоточных котлов должна быть не более $0,1 \text{ мг/дм}^3$, барабанных котлов - $0,3...0,5 \text{ мг/дм}^3$, в возвратных конденсатах - $0,5 \text{ мг/дм}^3$. Это означает, что для получения 10 мг нефтепродуктов, необходимо подвергнуть обработке более 100 дм^3 питательной воды прямоточных котлов или более 20 дм^3 возвратного конденсата, что в условиях химической лаборатории ТЭС сделать практически невозможно.

В связи с этим, нами были построены калибровочные графики с использованием в качестве стандарта потенциальных загрязнителей технологических водных потоков ТЭС, а именно, турбинного, трансформаторного, промышленного, компрессорного масел и мазута. Калибровочные графики имели разный угол наклона, вследствие чего результаты анализов в зависимости от применяемого для расчета калибровочного графика существенно различались.

5. В методике не указаны температура измеряемых растворов и время их выдержки до колориметрирования. Согласно [2] "жидкости дают остыть до комнатной температуры и определяют ее оптическую плотность". Нами были проведены измерения оптической плотности растворов после быстрого охлаждения их до 20°C и выдерживания при комнатной температуре от 5 до 90 минут. Результаты свидетельствуют, что оптическая плотность растворов со временем изменяется. Зависимость оптической плотности растворов от времени выдержки их при комнатной температуре вполне объяснима, если учесть, что окрашивание концентрированной серной кислоты происходит вследствие обугливания органических соединений. Образец, оптическая плотность которого измеряется, является не истинным раствором, а гетерогенной системой, представляющей собой взвесь мелкодисперсных частиц углерода в концентрированной серной кислоте. Таким образом, применяемый метод анализа является, не фотоколориметрическим, а турбидиметрическим, результаты которого сильно зависят как от температуры, так и от времени проведения измерений.

6. В методике отсутствуют указания на интенсивность встряхивания. Практика показывает, что при слишком интенсивном встряхивании могут образовываться тяжело расслаивающиеся эмульсии. В методике нет никаких указаний ни на возможность образования эмульсий в процессе экстрагирования, ни на способы их устранения.

7. Значительная погрешность определения содержания нефтепродуктов. Указанные в методике погрешности изменяются в зависимости от массы нефтепродуктов в пробе от 1. до 15%. При соответствии содержания нефтепродуктов в производственных потоках ТЭС нормам ПТЭ, погрешность их определения должна составлять 2-7%, что вызывает сомнение, если учесть, что погрешность современных методов определения нефтепродуктов (инфракрасной, люминесцентной и ультрафиолетовой спектроскопии в сочетании с колоночной хроматографией) в том же диапазоне концентраций значительно выше. Так, [6] устанавливает норму погрешностей для определения нефтепродуктов: в природной и питьевой воде при концентрациях от $0,01$ до $0,9 \text{ мг/дм}^3$ - 50%, а в сточных водах при содержании нефтепродуктов до $0,1 \text{ мг/дм}^3$ - 65...100%, при содержании нефтепродуктов $0,1-0,5 \text{ мг/дм}^3$ - 50%.

Исходя из вышеизложенного, отраслевой стандарт [2] был доработан химической службой и успешно применяется для определения нефтепродуктов в производственных потоках ТЭС. Однако, из-за длительности и сложности методики, нами была поставлена задача перед специалистами Всесоюзного теплотехнического института (ВТИ) и ОАО "Инженерного центра ЕЭС" "Фирмы ОРГРЭС" о необходимости разработки оперативных и более чувствительных методов.

В последнее время была введена в действие методика [7], отвечающая, на



первый взгляд, современным требованиям. Данный нормативный документ разработан ВТИ на основе принятой для экологического контроля и природоохранной деятельности методики выполнения измерений флуориметрическим методом [8]. Сущность флуориметрического метода измерений нефтепродуктов заключается в экстракции эмульгированных и растворенных нефтепродуктов из воды гексаном и измерении массовой концентрации нефтепродуктов флуориметрическим методом на анализаторе жидкости "Флуорат" различных модификаций. Диапазон измеряемых концентраций лежит в пределах от 0,005 до 50 мг/дм³. Кроме того, согласно данной методике не требуются отгонка растворителя после извлечения им нефтепродуктов и последующая обработка пробы серной кислотой, что более экологично с точки зрения защиты окружающей среды и здоровья работающих.

Однако ввод в действие нового документа [6] и, соответственно, новой методики не решил всех проблем Аналитиков ТЭС, напротив, появились новые вопросы.

Так, в Набережных Челнах, в хозяйственной воде, используемой в качестве исходной в схеме подготовки подпиточной воды теплосети, содержание нефтепродуктов по данным "Водоканала", установленное флуориметрическим методом в соответствии с [8], не превышало предельно-допустимых значений и находилось в пределах 0,007-0,009 мг/дм³, тогда как по результатам анализа хозяйственной воды, проведенного ТЭЦ фотоколориметрическим методом, содержание нефтепродуктов в воде было на порядок выше. Первоначально, причиной указанных расхождений считали более низкую чувствительность фотоколориметрического метода. После приобретения Набережночелнинской ТЭЦ анализатора "Флюорат-02" и освоения ими методики [7], лабораторией ТЭЦ были получены результаты, аналогичные результатам "Водоканала". Однако, как известно, на ТЭЦ химконтроль не ограничивается анализом только хозяйственной воды, а предусматривает контроль качества технологических потоков, в том числе и питательной воды энергетических котлов. В таком случае заниженные результаты химконтроля скажутся на состоянии внутренних поверхностей нагрева и надежности эксплуатации теплоэнергетического оборудования.

С целью выяснения достоверности данных и изучения возможности определения нефтепродуктов в технологических потоках ТЭЦ флуориметрическим методом, химслужбой была выполнена лабораторная экспертиза методики.

Первоначально проведенный контроль построения градуировочной характеристики на анализаторе "Флюорат-02", контрольные измерения с использованием в качестве средств контроля рабочих проб с добавками, серия опытов с увеличением продолжительности экстрагирования, показали, что для всех диапазонов измерений выполняется необходимое условие $\frac{X}{C} \leq K$, где X - результат измерения, C - содержание нефтепродуктов в контрольной смеси, K - норматив точности. Это означало, что градуировка прибора проведена правильно и методика выполнения измерений обеспечивает указанные характеристики погрешности. Однако указанные процедуры предусматривали применение градуировочных растворов и контрольных смесей, на основе одного стандартного образца - ГСО 7950-2001.

Далее, нами была выполнена процедура контроля погрешности измерений, предусмотренная [7] и [8], по образцам, полученным путем растворения стандартного образца ГСО 7117-94 в дистиллированной воде. Результаты измерений в несколько раз превысили содержание нефтепродуктов в контрольных образцах (заданное значение). Причиной неудовлетворительного результата контроля погрешности могли быть: во-первых, различная основа (состав) ГСО, применяемых для градуировки анализатора и для контроля погрешности, и, во-вторых, зависимость результатов измерения от природы нефтепродуктов, используемых в качестве стандарта для градуировки анализатора "Флюорат-02". Следовательно,



при выполнении анализа проб воды будут получены заведомо заниженные результаты и, соответственно, высокие расхождения между результатами определения нефтепродуктов фотоколориметрическим и флуориметрическим методами.

Как выяснилось, предприятиями "Водоканала" проводится контроль погрешности с использованием контрольных растворов, полученных разбавлением того же стандартного раствора (ГСО 7950-2001 или аналогичного по составу ГСО 7422-97), который применяется для приготовления градуировочных растворов и по которым, соответственно, выполняется градуировка прибора. В таком случае логично, что при проведении контрольных измерений нефтепродуктов на анализаторе "Флюорат", получаются результаты, удовлетворяющие нормативам внешнего контроля.

Для справки приведем:

- ГСО 7950-2001 (ГСО состава нефтепродуктов в гексане) является раствором турбинного масла Т22 в гексане и рекомендуется для приготовления градуировочных растворов.
- ГСО 7117-94 (ГСО состава нефтепродуктов в твердой матрице), в порте на ГСО указаны метрологические характеристики, но не указан состав нефтепродуктов, рекомендуется для контроля погрешности измерения.

Необходимо отметить, что:

- Турбинное масло Т22 в теплоэнергетике не применяется и не может составлять основу загрязнений, кроме того, в справочниках не содержится сведений о масле указанной марки.
- В приложении В [8] приведена процедура приготовления исходного градуировочного раствора нефтепродукта, составляющего основу загрязнения пробы, что можно расценивать как возможность использования для градуировки прибора растворов, приготовленных из находящихся в эксплуатации на ТЭЦ нефтепродуктов, которые и являются потенциальными загрязнителями производственных потоков нефтепродуктами.
- Проверка стабильности градуировочного графика ТЭЦ для определения нефтепродуктов фотоколориметрическим методом, построенного с применением в качестве стандарта смеси турбинного масла и мазута в соотношении 1:1, по контрольным растворам из ГСО в твердой матрице, дала удовлетворительные результаты.

Для проверки влияния природы нефтепродуктов на результаты измерений на "Флюорате" были приготовлены контрольные растворы с массовой концентрацией нефтепродуктов 10 и 1 мг/дм³ из ГСО 7950-2001, ГСО 7117-94, турбинного, трансформаторного, индустриального, компрессорного масел и мазута по методике, изложенной в приложении В [2]. Градуировка анализатора была проведена согласно [2] по градуировочным растворам, приготовленным разбавлением ГСО 7950-2001. После чего были измерены концентрации нефтепродуктов во всех контрольных растворах. Полученные данные подтвердили предположение, что результаты измерения нефтепродуктов на анализаторе "Флюорат-02" зависят от природы нефтепродуктов, используемых для приготовления градуировочных растворов и далее для градуировки прибора, и природы нефтепродуктов, составляющих основу загрязнений технологических потоков, а измерения в соответствии [2] приводят к получению заведомо заниженных результатов.

Учитывая, что для организаций "Водоканала" [2] является единственным и обязательным документом, который устанавливает методику выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природной, питьевой и сточной воды, и во избежание расхождений данных лабораторий двух организаций, лаборатории Набережночелнинской ТЭЦ было рекомендовано выполнять измерения в пробах хозяйственной и сетевой воды, в строгом соответствии с [7] и [8].



А определение содержания нефтепродуктов в остальных технологических водных потоках ТЭЦ, исходя из условий и удобства выполнения, проводить либо фотоколориметрическим, либо флуориметрическим методом. Но, в случае выполнения измерений в технологических потоках ТЭЦ на "Флюорате-02", необходимо выпо- лнять градуировку прибора по градуировочным растворам, приготовленным из нефтепродуктов, составляющих основу загрязнений этих потоков, или из ГСО 7117-94.

При поиске современных и более надежных методов определения нефтепродуктов, в 2005 году химической службой на Заинской ГРЭС была изучена возможность измерения нефтепродуктов в технологических потоках методом ИК- спектроскопии, который принят в России как арбитражный. За основу были приняты прилагаемые к концентратомеру КН-2 методики выполнения измерений, разработанные для определения массовых концентраций нефтепродуктов в пробах питьевых, природных и сточных вод [9, 10, 11].

Сущность метода ИК-спектроскопии заключается в экстракции эмульгированных и растворенных нефтепродуктов из воды четыреххлористым углеродом, отделении нефтепродуктов от сопутствующих органических соединений на колонке, заполненной оксидом алюминия, и измерении массовой концентрации нефтепродуктов на анализаторах нефтепродуктов модификацией КН и АН. Диапазон измеряемых концентраций от 0,05 до 50 мг/дм³.

Образцами для контроля погрешности измерения нефтепродуктов явились стандартные растворы, полученные путем внесения таблетки ГСО 7117-94 в дистиллированную воду, с последующим экстрагированием четыреххлористым углеродом. Относительные значения допустимого расхождения между аттестованным значением стандартного раствора и результатом измерения удовлетворяют нормативу точности.

Для проверки влияния природы нефтепродуктов на результаты измерения на концентратомере КН-2, были приготовлены модельные растворы, содержащие расчетное количество различных нефтепродуктов, находящихся в эксплуатации ГРЭС, таких как свежее турбинное масло Тп-22С, трансформаторное масло ГК, компрессорное масло КС-19, мазут, ГСО 7117-94, а также ГСО, рекомендованные разработчиками прибора КН-2 для его калибровки. Результаты измерения соответствовали содержанию нефтепродуктов в образцах независимо от природы нефтепродуктов.

В заключение следует отметить, что фотоколориметрический метод [2] в доработанном варианте (с изменениями и дополнениями химической службы) приемлем для определения содержания нефтепродуктов в технологических водных потоках ТЭС. Однако новые методы определения содержания нефтепродуктов являются более оперативными, безопасными и менее сложными в исполнении, но и им, как показала практика, присущи недоработки, приводящие к искажению результатов анализа.

С соответствующими поправками, разработанными химической службой, наиболее предпочтительным для измерения нефтепродуктов в технологических водах ТЭС является метод ИК-спектроскопии, т.к. во-первых, при определении нефтепродуктов данным методом на результат измерения не влияет природа нефтепродукта, во-вторых, он более оперативный, чем фотоколориметрический, и для контроля производственных потоков ТЭС его чувствительность вполне достаточна.

Таким образом, проведенные химической службой исследования в части определения нефтепродуктов в производственных водах ТЭС еще раз доказывают, что любая методика и любой лабораторный прибор должны пройти предварительную

лабораторную экспертизу и доработку с учетом высоких требований, предъявляемых к деятельности аналитических лабораторий Законом РФ "Об обеспечении единства измерений" и нормативными документами Государственной системы обеспечения единства измерения.

Литература:

1. ГОСТ Р 8.563-96 ГСИ. Методики выполнения измерений - М.: Изд-во стандартов, 1996.
2. ОСТ 34-7-953.18-90. Воды производственные тепловых электростанций. Методы определения нефтепродуктов колориметрическим методом*.
3. ГОСТ 20288-74. Четыреххлористый углерод. Технические условия - М.: Изд-во стандартов, 1974.
4. ГОСТ 27025-86. Реактивы. Общие Указания по проведению испытаний - М.: Изд-во стандартов, 1986.
5. Правила технической эксплуатации электрических станций и сетей РФ - М.: ОРГРЭС, 2003.
6. ГОСТ 27384-2002 "Вода. Нормы погрешностей измерений показателей состава и свойств" - Минск, Межгосударственный Совет по Стандартизации, метрологии и сертификации, 2002.
7. ПНД Ф 14.1:2.4.128-98 "Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природной, питьевой и сточной воды флуориметрическим методом на анализаторе жидкости "Флюорат-02".
8. РД 34.37.310-97 "Методика выполнения массовой концентрации растворенных нефтепродуктов в технологических водных потоках ТЭЦ" на анализаторе "Флюорат-02".
9. ПНД ф 14.1:2.4.168-200 "МВИ массовой концентрации нефтепродуктов в пробах питьевых, природных и сточных вод методом ИК-спектроскопии".
10. ЦВ 2.22.54-01 "А" "МВИ массовой концентрации нефтепродуктов в пробах сточных вод методом ИК-спектроскопии".
11. ПНД ф 14.1:2.189-02 "Количественный химический анализ вод. МВИ массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природных и очищенных сточных вод методом ИК-спектроскопии".

