

УДК 621.311.22

## МЕМБРАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ВОДОПОДГОТОВКИ ДЛЯ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ АЗЕРБАЙДЖАНА

АЛИЕВ А.Ф.

*Азербайджанский научно-исследовательский институт энергетики и энергетического проектирования*

Обследована современная обратноосмотическая технология водоподготовки на ГРЭС «Шимал». Изучены физико-химический и санитарно-бактериологический составы обессоливаемой подземной солоноватой и других вод. Рассмотрены альтернативные варианты водоисточников для применения в мембранной технологии. Рекомендуется распространить современные энерго- и экологически эффективные мембранные технологии для других электростанций Азербайджана.

На ГРЭС «Шимал» с сентября 2002 года применяется новейшая полностью автоматизированная и компьютеризированная система водоподготовки (ВПУ) для котлоагрегатов, включающая мембранную обратноосмотическую (reverse osmotic RO) установку. Подобные системы отсутствуют на всем пространстве бывшего СССР, и Азербайджан является первой страной СНГ, обладающий этой технологией для электростанций в промышленном масштабе.

Преимуществами обратноосмотического (гиперфильтрационного) обессоливания воды являются сравнительно небольшие и быстро окупаемые капитальные затраты. Установки просты и надежны, легко автоматизируются и не требуют больших трудозатрат. Мембранная технология как энерго-, материало-и ресурсосберегающая является приоритетным показывающим широкие возможности ее применения во многих отраслях промышленности, в частности, энергетической. При этом, наряду с экономическими, успешно решаются направлением научно-технического прогресса. Достижения в этой области и экологические проблемы.

В настоящее время практически во всех новых системах водоподготовки наиболее развитых стран мира используются различные мембранные технологии (в основном, обратноосмотические и электродиализные). Использование антинакипинов, позволило значительно снизить загрязнение мембран отложениями. Мембранные системы требуют меньшего внимания персонала, чем другие обессоливающие установки и установки для умягчения, и лучше работают в циклических режимах [1].

В Азербайджане впервые в 1970 – 1980 г.г. обратноосмотическая система была исследована для обессоливания каспийской морской воды в Бакинском филиале ВНИИ ВОДГЕО (ныне НИПИ «Суканал») Н.Я. Садыховым и др. [2-4]. В разработанной технологии предусмотрено предварительное умягчение воды на Na – катионитовых фильтрах, хлорирование, подкисление серной кислотой и, только после этого, обессоливание на обратноосмотической установке с регенерацией катионитовых фильтров использованием концентратов обратноосмотического аппарата. [5].

В 1992-1994 гг. в НИПИ «Суканал» была выполнена НИР под руководством автора настоящей статьи, в которой приводятся результаты многолетних исследований экологической обстановки и характеристики сточных вод ряда отраслей промышленности Азербайджана, в частности, энергетической, и возможности их очистки применением мембранной технологии на базе оборудования зарубежных стран. Получены исходные данные для разработки технологий обратноосмотического мембранного разде-

ления жидкостей широкого спектра минерализации, в том числе, с использованием намывных фильтров [6]. По рекомендациям этих исследований институтом «Бакводо-каналпроект» была создана «Схема Мероприятий с дальнейшим применением в народном хозяйстве Азербайджанской республики мембранной технологии для опреснения и очистки природных и сточных вод на период до 2010 года».

В работе К.М. Абдуллаева с сотрудниками [7] дана характеристика подземных вод Абшерона, представляющих интерес с точки зрения использования их на ТЭС при обратноосмотическом обессоливании с предварительным ионообменным умягчением. Предложены технологические схемы подготовки воды для технического водоснабжения основных систем ТЭС.

Ниже рассмотрим систему водоподготовки на ГРЭС «Шимал», построенную по технологии ряда стран (Япония, Южная Корея и др.), с целью распространения современных методов водоподготовки для других электростанций Азербайджана.

#### **Физико-химический и санитарно-бактериологический состав исходной воды**

В качестве исходной (обессоливаемой) воды на ГРЭС «Шимал» используется подземная вода колодцев с общим солесодержанием ~ 1600 мг/л и общей жесткостью ~ 17 мг-экв/л (табл.1). По своему солевому составу эта вода относится к солонатовым по классификации И.Э.Апельцина и В.А.Клячко [8] или слабосолонатовым по классификации И.Л.Монгайта [9]. По числу бактерий группы кишечных палочек в 1 л воды, как это видно по результатам санитарно-бактериологического анализа, этот показатель превышает норматив для питьевой воды в 13 раз, а по числу колоний бактерий в 1 мл воды в 2,4 раза (табл.2).

Очевидно, что для нормальной работы обратноосмотической установки необходимо предусмотреть мероприятия по предотвращению биологического разрушения мембран и отложений на их поверхностях труднорастворимых солей.

Известно, что существенное влияние на свойства мембран оказывает рН исходного раствора. По данным американского ученого Воса [2], при обессоливании 9 %-ного раствора NaCl при рН 5,0-6,5 за 8 месяцев селективность мембран снижается ~ в 2 раза, при рН 6,5-7,0 – в 5 раз, при рН 10 – в 10 раз. Поэтому подкисление исходной воды до рН ~ 5,0 во многих случаях выгодно как для оптимального режима работы мембран так и для предотвращения карбонатных и магниевых отложений.

Эти соображения, по-видимому, учтены при обратноосмотическом обессоливании подземной солонатовой воды колодцев на ГРЭС «Шимал».

#### **Технология обессоливания подземной воды на ГРЭС «Шимал»**

Исходная вода (табл.1;2) из бака емкостью ~ 2000 м<sup>3</sup> (рис.1), подается на обработку гипохлоритом натрия NaOCl (для уничтожения бактерий) и затем на механический фильтр двойного действия, который очищает воду от крупных примесей и твердых частиц. В качестве фильтрующих загрузок используется кварцевый песок и антрацит. После фильтра имеется ловушка, предназначенная для задержания мелких частиц песка и антрацита, которые могут быть вымыты из механического фильтра.

Далее на линии движения воды установлен смеситель, представляющий собой трубу с фланцевыми соединениями, в которую врезаются 3 линии подачи реагентов:

- серной кислоты (12% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) для поддержания  $5 \leq \text{pH} \leq 6$ ;
- тиосульфата натрия (10% Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) для дехлорирования воды;
- антинакипина (флокон, FLOCON) для предотвращения накипеобразования.

После смесителя вода попадает на патронный фильтр, который очищает ее от мелких частиц (до 5 микрон). Далее вода подается бустерным насосом в RO аппарат, состоящий из 4-х блоков; количество мембранных пакетов (модулей) на 1 блок - 6.

Таблица 1

Физико-химический состав подземных вод ГРЭС «Шимал» в сравнении с нормами для питьевой воды

Наименование показателей, единица измерения	Подземная вода			Питьевая вода, нормы (стандарты стран СНГ)
	Старый колодец	Новый колодец № 9	Новый колодец № 15	
1. Водородный показатель (рН)	7,75	7,7	7,8	6,0-9,0
2. Сухой остаток (общее соле- содержание), мг/л	1630,0	1920,0	1560,0	≤ 1000,0
3. Хлориды (Cl <sup>-</sup> ), мг/л	190,0	640,0	275,0	≤ 350,0
4. Сульфаты (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ), мг/л	795,0	812,5	501,2	≤ 500,0
5. Общая жесткость Ж <sub>об</sub> (Ca <sup>2+</sup> +Mg <sup>2+</sup> ), мг-экв/л	16,8	19,0	10,0	≤ 7,0
Кальций (Ca <sup>2+</sup> ), -"	5,2	5,3	2,2	
Магний (Mg <sup>2+</sup> ), -"	11,6	13,7	7,8	
6. Общая щелочность Ш <sub>об</sub> (HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ), мг-экв/л	4,25	2,5	3,5	не нормируется
Гидрокарбонаты (HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ), -"	4,25	2,5	3,5	— "—
Карбонаты (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ), -"	0	0	0	— "—
7. Общее железо Fe <sub>об</sub> (Fe <sup>2+</sup> + Fe <sup>3+</sup> ), мг/л	0,04	0,07	0,04	0,3 (1)
8. Медь (Cu <sup>2+</sup> ), -"	0,006	0	0	1,0
9. Фтор (F), -"	0,85	0,7	0,65	0,7
10. Азот аммонийный (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , по N), -"	0,02	0,01	0,015	2,0
11. Нитраты (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ), -"	15,5	16,0	14,5	45,0
12. Нитриты (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ), -"	0,002	следы	следы	3,0

Только ~ 70 % забираемой воды может быть обращено в чистый продукт (пермеат), остальное – концентрированный отход (рассол);

После обратноосмотического аппарата обессоленная вода подается в бак дегазатора, который служит для удаления CO<sub>2</sub>, образуемого при подкислении воды.

Затем большая часть обессоленной воды подается на фильтр смешанного действия (ФСД), который удаляет ионы, остающиеся после обратного осмоса. В ФСД используются катионитовые и анионитовые смолы, поэтому далее вода подается на смолоотделитель и, очищаясь от смол, попадает в бак деминерализованной воды.

Т.о. ВПУ включает процессы хлорирования и дехлорирования воды, очистки ее от механических примесей, подкисления, обработки антинакипином, обессоливания обратным осмосом, декарбонизации, ионного обмена на ФСД и смолоотделения. Большая часть солей воды удаляется вначале РО установкой, остальная часть – намного меньшая – ионным обменом на ФСД.

#### **Альтернативные источники воды для обессоливания обратным осмосом**

После строительства 2-й очереди ГРЭС «Шимал» количество подземных вод в качестве исходной для обессоливания будет недостаточным. Поэтому необходимо изучить другие возможности с использованием альтернативных водных источников.

Таблица 2

## Санитарно-бактериологический состав подземных вод ГРЭС «Шимал» в сравнении с нормами для питьевой воды

Наименование показателей	Единица измерения	Питьевая вода (стандарты стран СНГ)	Содержание
ХПК (химическое поглощение кислорода)	мгО <sub>2</sub> /л	не > 15,0	16,0
БПК <sub>полн</sub> (биохимическое потребление кислорода)	мг/л	не > 3,0	4,5
Коли-индекс	Число бактерий группы кишечных палочек (БГКП) в 1 литре воды	не > 3,0	39,0
Общее микробное число, t 37 °С	Число колоний бактерий в 1 мл воды	не > 100,0	240,0

В качестве последних нам представляются 6 вариантов:

1. Смесь продувочной воды котла с водой из очистных сооружений;
2. Смесь продувочной воды котла с охлаждающей водой старых колодцев;
3. Вода из очистных сооружений;
4. Вода Самур-Абшеронского канала (джейранбатанская);
5. Куринская водопроводная вода;
6. Каспийская морская вода;

Вода Самур-Абшеронского канала более благоприятная, чем куринская. В ней меньше общего солесодержания, сульфатов и ионов жесткости (табл.3).

В настоящее время в связи с нехваткой воды пробурены новые колодцы, в частности, №№ 9 и 15. По своему физико-химическому составу (табл.1) наиболее благоприятная вода содержится в колодце № 15, она почти питьевого качества. В колодце № 9 вода более высокого солесодержания, чем в старых колодцах, а смесь этих вод, которые сливаются в общий бак, практически аналогична воде старых колодцев.

На территории ГРЭС «Шимал» имеются также и другие воды (смесь продувочной воды котла-утилизатора с водой из очистных сооружений; смесь продувочной воды котла-утилизатора с охлаждающей водой старых колодцев; вода из очистных сооружений). Эти воды отличаются меньшим, по сравнению с подземной, солесодержанием (табл.1 и 3), однако в их составе имеются нефтепродукты (1-8мг/л), фосфаты (0,6-2,5 мгPO<sub>4</sub><sup>3-</sup> /л) и кремнекислота (3,8-5,1 мг SiO<sub>2</sub>/л). В случае применения этих вод для РО установки необходимо согласование с японской стороной, т.к. при этом возможны изменения технологического процесса обессоливания.

Фосфаты в воде не опасны для РО – аппарата; наоборот, доза до 20 мг PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> /л [2,10] уменьшает осадкообразование на мембранах. Известно также, что присутствие в воде гексаметафосфата натрия (ГМФН) тормозит осаждение гипса CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O на поверхности мембран [11]. Наличие силикатов в воде может отрицательно отражаться на работе РО аппаратов, т.к. известно влияние на процесс образования силикатных отложений гидроксидов не только железа, но и алюминия [12]. В связи с этим, понятны жесткие требования зарубежных фирм к содержанию кремния в обрабатываемой обратным осмосом воде. Например, фирма “Хаггер и Эльзассер” считает, что в аппараты РО нельзя подавать воду с содержанием SiO<sub>2</sub> более 4 мг/л [2].

Проведенные эксперименты [3,5] показали, что нефтепродукты, имеющиеся в воде, отрицательно воздействуют на процесс РО – опреснения. При их концентрации выше 10 мг/л в течение 50 часов производительность мембран падала в 1,5 раза, а солесодержание снижалось с 91-94 % до 55-60 %.

Таблица 3

## Физико-химический состав вод альтернативных источников для обратноосмотической установки ГРЭС «Шимал»

Наименование показателей, единица измерения	Смесь продувочной воды котла –утилизатора с водой из очистных сооружений	Смесь продувочной воды котла-утилизатора с охлаждающей водой старых колодцев	Вода из очистных сооружений	Куринская водопроводная вода	Вода из Самур-Абшеронского канала	Каспийская морская Вода
1. Водородный показатель, (рН)	7,5	8,4	8,7	7,0-8,7	6,8-8,8	7,8
2. Сухой остаток (общее соле- содержание), мг/л	714,0	441,2	692,5	435,0-948,0	294,0-520,0	12780,0
3. Хлориды (Cl <sup>-</sup> ), мг/л	175,0	80,0	160,0	57,0-129,0	29,0-154,0	5630,0
4. Сульфаты (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ), мг/л	432,5	285,2	440,1	188,0-664,0	85,0-210,0	2530,0
5. Общая жесткость Ж <sub>об</sub> (Ca <sup>2+</sup> +Mg <sup>2+</sup> ), мг-экв/л	8,0	5,2	6,3	5,0-10,1	2,4-6,6	74,0
Кальций (Ca <sup>2+</sup> ), -"	2,5	1,6	1,9	2,0-4,0	1,0-3,0	16,0
Магний (Mg <sup>2+</sup> ), -"	5,5	3,6	4,4	5,0-8,0	4,0-5,0	58,0
6. Общая щелочность Щ <sub>об</sub> (HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ), мг-экв/л	2,2	1,5	1,4	3,1- 4,0	1,75-3,0	3,92
Гидрокарбонаты (HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ), -"	2,2	1,45	1,3	3,1- 4,0	1,75-3,0	3,6
Карбонаты (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ), -"	0	0,05	0,1	0	0	3,2
1. Общее железо Fe <sub>об</sub> (Fe <sup>2+</sup> + Fe <sup>3+</sup> ), мг/л	0,09	0,3	0,2	0,04-0,7	0 - 0,42	2,1
8. Медь (Cu <sup>2+</sup> ), -"	0	0,006	0,012	0 - 0,1	0 – 0,005	0,1
9. Кремнекислота (SiO <sub>2</sub> ), мкг/л	5129,0	3850,0	4247,0	Следы	Следы	—
10. Фосфаты, мг PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> мг/л	2,5	0,6	1,3	Следы	Следы	—
11. Нефтепродукты, -"	1,0	8,0	1,0	0	0	1,2

Пресные воды Самур-Абшеронского канала и Куры более благоприятны по своему ионному составу, чем подземные воды, используемые для обессоливания в настоящее время на ГРЭС «Шимал». С экономической точки зрения наиболее выгодно использовать в качестве исходной воду Самур-Абшеронского канала, т.к., независимо от метода обессоливания, себестоимость обессоливания в первую очередь зависит от ее солесодержания. Чем больше солесодержание (особенно жесткость и щелочность) исходной воды, тем выше себестоимость процесса обессоливания.

Так, по данным А.П. Мамета и Ю.А. Синявского [13] себестоимость обессоленной воды ВПУ производительностью 100 м<sup>3</sup>/ч при увеличении солесодержания исходной воды с 34,7 до 700 мг/л возрастает при технологии обессоливания обратным осмосом с 3,48 до 5,26 руб/м<sup>3</sup>, т.е. в 1,5 раза. В случае использования традиционного метода обессоливания ионным обменом себестоимость процесса увеличивается с 4,88 до 10,15 руб/м<sup>3</sup>, т.е. больше, чем в 2 раза (табл.4).

Применение пресной воды Самур-Абшеронского канала или водопроводной куринской воды затруднено в связи с относительной удаленностью этих источников от

электростанции (8-10 км). Строительство же линии водопровода требует определенных капитальных затрат, но в принципе решает проблему водообеспечения и удешевления процесса обессоливания воды.

Таблица 4

Себестоимость обессоленной воды ВПУ производительностью 100 м<sup>3</sup>/ч, руб/м<sup>3</sup>

Технология обессоливания	Солесодержание исходной воды, мг/л				
	34,7	260	360	420	700
Обратный осмос	3,48	4,28	4,66	4,85	5,26
Традиционное обессоливание (ионный обмен)	4,88	5,89	6,73	7,72	10,15

В связи с тем, что ГРЭС «Шимал» находится на берегу Каспийского моря, напрашивается вариант использования Каспийской воды в качестве исходной для обессоливания. Однако, в этом случае необходимо учитывать следующее:

— При строительстве первой очереди ГРЭС японская сторона предпочла применять в качестве исходной для обессоливания солоноватую подземную воду, запасы которой весьма ограничены. Вариант с Каспийской водой был отвергнут изначально, по-видимому, из-за дороговизны технологии ее обессоливания.

— Каспийская вода в настоящее время используется прямоотком для охлаждения конденсаторов. При этом, во избежание коррозии, в том числе биологической, со стороны весьма агрессивной морской воды, применяются в качестве теплообменных очень дорогие трубки из титановых сплавов.

— При использовании каспийской воды резко увеличится себестоимость обессоливания в силу гораздо большего по сравнению с пресной водой ее солесодержания. Во много раз возрастут эксплуатационные расходы, в частности, из-за увеличения расхода реагентов, снижения срока службы мембран и другого оборудования, уменьшения межремонтного периода и т.д.

### Выводы

- В связи с нехваткой воды старых колодцев, на обессоливание которой рассчитана существующая обратноосмотическая технология, рекомендуется использовать дополнительно смесь вод колодцев №№ 9 и 15.
- В качестве исходной для обессоливания на обратноосмотической установке в принципе вероятно применение продувочных вод котла-утилизатора и воды из очистных сооружений, однако, в этом случае необходимо предусмотреть мероприятия по их очистке от нефтепродуктов и кремнекислоты. При этом отпадает надобность в хлорировании и дехлорировании и, возможно, применении ФСД.
- При проектировании и строительстве II-й очереди ГРЭС «Шимал» в качестве исходной предпочтительно использовать воду из Самур-Абшеронского канала (джейранбатанскую). В этом случае себестоимость водоподготовки значительно сократится. Применение метода обессоливания каспийской воды мембранной технологией или термическим способом (даже с использованием наиболее экономичных адиабатных пленочных испарителей с вынесенной зоной кипения) существенно увеличит себестоимость деминерализованной воды.
- Мембранную технологию водоподготовки необходимо распространить на другие электростанции Азербайджана, используя преимущественно в качестве исходной пресные воды открытых водоемов.

1. Саламов А.А., Развитие методов водоподготовки, Теплоэнергетика. -2003. -№7.- с. 76-78.
2. Карелин Ф.Н., Обессоливание воды обратным осмосом, М. Стройиздат, 1988.-208 с.

3. *Абдулла-заде А.А., Карелин Ф.Н., Садыхов Н.Я.*, Исследование процесса опреснения высокоминерализованной нефтесодержащей воды на гиперфильтрационной установке фильтр-прессового типа УГ-1, Тезисы докладов II-го Всесоюзного научно-технического совещания по теме «Использование морских и солоноватых вод на ТЭС и задачи научных исследований», Баку. 1976.- с. 266-267.
4. *Садыхов Н.Я., Абдулла-заде А.А., Карелин Ф.Н., Аскерния А.А., Султанова А.Ш.*, Экспериментальное исследование гиперфильтрационного опреснения минерализованной воды, Труды ВНИИ «ВОДГЕО». М.. 1978.- вып. 75, с.133-139.
5. *Садыхов Н.Я.*, Гиперфильтрационное опреснение воды Каспийского моря с использованием аппаратов типа «фильтр-пресс», Автореферат диссертации канд. техн. наук, М..1982 – 24 с.
6. *Алиев А.Ф., Джафаров, А.С.*, О перспективах применения мембранной технологии для опреснения и очистки соленых и сточных вод в условиях Азербайджана, Труды НИИ «АзВОДГЕО». Баку.- 1994.- вып. XXI.- с. 24-29.
7. *Абдуллаев К.М., Агамалиев М.М., Дадашева О.О.*, О перспективах подготовки добавочной воды котлов и теплосетей ТЭС из минерализованных вод с применением обратного осмоса. Проблемы энергетики.- 2002.- №4- с. 40-47.
8. *Апельцин И.Э., Клячко В.А.*, Опреснение воды, М. Стройиздат. 1968.- 222 с.
9. *Монгайт И.Л., Текиниди К.Д., Николадзе Г.И.*, Очистка шахтных вод. М. Изд. «Недра». 1978.- 173 с.
10. *Гарелс Р.М., Крайст Ч.Л.*, Растворы, минералы, равновесия, М. Изд. «Мир». 1968.- 367 с.
11. *Wilf M., Ricklis J.*, RO desalting of brackish water oversaturated with CaSO<sub>4</sub> Desalination, 1983, V.47, pp. 209-219
12. *George D.E.*, Prediction of silica scale formation in RO systems, Desalination, 1983, V.47, pp. 161-169.
13. *Мамет А.П., Синявский Ю.А.*, Применение обратного осмоса при обессоливании воды для питания парогенераторов ТЭС и АЭС, Теплоэнергетика. –2000.- № 7.- с. 20-22.

## AZƏRBAYÇAN ELEKTRİK STANSİYALARI ÜCÜN MEMBRANLI TEKNOLOGİYA İLƏ SUHAZIRLAMA

**ƏLİYEV A.F.**

Müasir əks osmos texnologiyası ilə suhazırlama «Şimal» DRES-də yoxlanılıb. Yeraltı şortəhər suların duzsuzlaşdırılmasının fiziki-kimyəvi və sanitar-bakterioloji tərkibləri öyrənilib. Membranlı texnologiyanı tətbiq etmək üçün, sumənbələrinin alternativ variantlarına baxılıb. Enerji və ekoloji effektiv müasir membranlı texnologiyadan Azərbaycanın başqa elektrik stansiyalarında da yayılması tövsiyyə edilir.

## MEMBRANE TECHNOLOGY OF WATER TREATMENT FOR AZERBAIJAN POWER PLANTS

**ALIYEV A.F.**

The up-to-date reverse osmosis technology of “Shimal” heat power plant is inspected. Physico-chemical and medical-bacteriological compositions of demineralized underground, salted and another waters are studied. For using in membrane technology the water sources alternative versions are considered. The modern power-and ecology-effective membrane technologies are recommended for dissemination at other Azerbaijan power plants.