



УДК 66.081.6

Б.С. Сажин, В.В. Козляков, Ю.А. Ситняковский, В.И. Есьман, В.Б. Сажин

Московский государственный текстильный университет им. А.Н. Косыгина, Москва, Россия  
ОАО «Всероссийский научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт атомного энергетического машиностроения» (ОАО «ВНИИАМ»), Москва, Россия  
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

## **БАРОМЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ ВОДОПОДГОТОВИТЕЛЬНЫХ УСТАНОВОК ОБЪЕКТОВ ЭНЕРГЕТИКИ**

The accumulated experience of operating units of the first and second generations showed that to increase the lifetime of new nuclear power plants or the extension of existing nuclear power plants, special attention should be given to water chemistry units: the quality of feed water, produced water treatment plant, clearing the turbine condensate and special water treatment systems.

Накопленный опыт эксплуатации энергоблоков первого и второго поколений показал, что для увеличения срока службы новых АЭС или продления срока действующих АЭС, особое внимание должно уделяться водно-химическому режиму блоков: качеству подпиточной воды, вырабатываемой водоподготовительной установкой, очистке турбинного конденсата и системам спецводоочистки.

В основе ВПУ лежат ионитные технологии обессоливания и умягчения воды, получившие широкое применение в России более 50 лет, проверенные на практике. При правильном построении технологической схемы и составе оборудования водоподготовительной установкой (ВПУ) они обеспечивают очистку природных вод и доведение их качества до эксплуатационных нормативов. ВПУ, как правило, включают предочистку воды, две ступени обессоливания воды на ионитных параллельно-точных фильтрах или фильтрах с противоточным ионированием воды (Калининская АЭС) и ступень финишного обессоливания воды (третья ступень) на фильтрах смешанного действия (ФСД).

Для обессоливания и умягчения воды ВПУ ежегодно расходуется серной кислоты около 350 тыс. т., едкого натра около 180 тыс. т., извести более 200 тыс.т. и др. реагенты, которые после отработки в цикле ВПУ сбрасываются в виде стоков во внешние водоемы, ухудшая экологию окружающей местности. Для этих ВПУ требуются значительные площади для размещения оборудования, для них характерны высокая себестоимость обработанной воды, повышенный в 2,5-3 раза расход воды на собственные нужды, затраты реагентов, превышающие расчетные, превышение ПДК по вредным примесям в сточных водах.

За последние десятилетия, в связи с увеличением количества неконтролируемых сбросов от промышленных предприятий, произошло ухудшение качества воды природных водоисточников за счет появления в них дополнительных техногенных примесей. Действующие ВПУ с традиционным набором технологического оборудования с трудом справляются с этими изменениями. Таким образом, ВПУ, основанные на применении для обессоливания воды только ионитных технологий, не отвечают требованиям для но-



вого поколения АЭС и ТЭС, в основе которых лежат повышенный срок службы оборудования, экономичность и безопасность работы. Необходимы принципиально новые технологии обессоливания воды и соответствующее водоподготовительное оборудование, свободные от вышеуказанных недостатков [1].

В настоящее время, на рынке ВПУ появились принципиально новые виды водоподготовительного оборудования (мембранные установки обратного осмоса, ультрафильтрации, непрерывной электродеионизации воды), а также модернизированные ионитные технологии обработки воды (противоточные технологии).

Например, в США с 1992 года (штат Калифорния) на атомной электростанции «Diablo Canon» эксплуатируется ВПУ производительностью 160 м<sup>3</sup>/ч для подпитки 1-го и 2-го контуров АЭС, включающая 2-х ступенчатую обратноосмотическую установку (УОО) для обессоливания воды Тихого океана с содержанием 34 г/дм<sup>3</sup>. В Европе уже около 15 лет успешно эксплуатируются УОО для обессоливания воды на электростанциях: Германии (энергосистема «STEAG», 375 м<sup>3</sup>/ч), Италии (ТЭС «EneL» (Vado), 392 м<sup>3</sup>/ч), Испании («Almaraz», 100 м<sup>3</sup>/ч), Польша («Zenan» (Warsaw) на морской воде, 700 м<sup>3</sup>/ч) и др.

В 1985 году в соответствии с Постановлением Совета Министров от 31.07.85г. № 713 ОАО «ВНИИАМ» первым в СССР начал работы по созданию и организации производства мембранных обратноосмотических установок (УОО) по обессоливанию воды производительностью 20 м<sup>3</sup>/ч и выше для систем водоподготовки энергетических объектов, а также других отраслей народного хозяйства, применяющих эти установки. В 1989 году в ОАО «ВНИИАМ» ввел в эксплуатацию на Зуевской ЭТЭС (г. ЗУГРЭС, Донецкая область) первую отечественную промышленную обратноосмотическую установку УОО-50. производительностью 50 м<sup>3</sup>/ч. для питания паровых барабанных котлов  $p = 40 \text{ кгс/см}^2$ . В состав установки входило только отечественное оборудование. Содержание пермеата УОО было, практически, постоянным и не превышала 35-40 мг/дм<sup>3</sup>, т. е селективность обратноосмотических мембран составляла ~ 96,5%.

Эксплуатация УОО-50 в течение 8 лет подтвердила правильность решений, примененных в конструкции УОО-50, а также показала, что технические характеристики УОО-50 находятся на уровне мировых образцов.

Процесс обратноосмотического фильтрования качественно отличается от известного в водоподготовке и химии процесса фильтрования. При обычном фильтровании взвеси и растворенные в воде соли задерживаются фильтрующей загрузкой и остаются в ней, а затем удаляются из нее регенерацией и промывкой. При обратноосмотическом фильтровании осуществляется процесс «cross filtration», т.е. перекрестная фильтрация, при которой обеспечивается постоянный отвод растворенных веществ от поверхности обратноосмотической мембраны со скоростью  $\geq 30 \text{ см/с}$ , через которую под давлением фильтруется исходная вода. Обратноосмотические (полупроницаемые) мембраны, имеют размеры пор  $\sim 1 \times 10^{-10} \text{ м}$  (1 ангстрем), сопоставимые с размерами ионов и молекул воды. Вода проходит через поры, а кол-



лоиды, органические соединения, а также ионы минеральных солей задерживаются полупроницаемыми мембранами, т. е. происходит процесс безреагентного обессоливания воды. В концентрате УОО (стоках), сбрасываемых в дренаж, содержатся, в основном, те же соли, что поступили с исходной водой.

Табл. 1. Показатели качества пермеата УОО

Показатель	Процент задержания примесей на мембранах	Показатель	Процент задержания примесей на мембранах
$\text{Ca}^{2+}$ , мкг-экв/дм <sup>3</sup>	99,3	$\text{Fe}^{3+}$ , мкг /дм <sup>3</sup>	99,6
$\text{Na}^+$ , мкг /дм <sup>3</sup>	95,0	$\text{Cu}^{2+}$ , мкг /дм <sup>3</sup>	99,6
$\text{HCO}_3^+$ , мкг-экв/дм <sup>3</sup>	99,3	$\text{SiO}_2$ , мкг /дм <sup>3</sup>	99,6
Окисляемость, мг/л $\text{KMnO}_2$	отсутствует		

Вторая в России промышленная обратноосмотическая установка УОО-50А производительностью 50 м<sup>3</sup>/ч введена в эксплуатацию также ОАО «ВНИИАМ» в 1997 г. на ТЭЦ-23 ОАО «Мосэнерго», где эксплуатировались прямоточные котлоагрегаты ТГМП-314Ц на сверхвысоких параметрах пара, для которых необходима обессоленная вода высокой чистоты с электропроводимостью не более 0,5 мкСм/см [3]. УОО-50А конструктивно существенно отличается от своей предшественницы УОО-50, но также разработана на основе отечественных комплектующих.

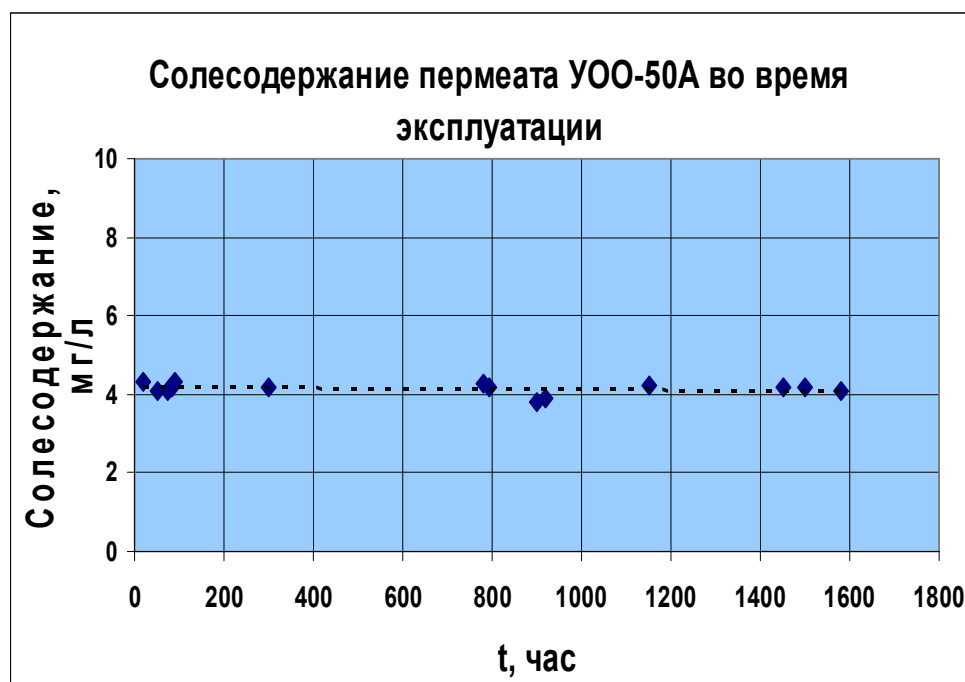


Рис. 1. Изменение солесодержания пермеата УОО за контрольный срок эксплуатации



В технологической схеме химического цеха на ТЭЦ-23 установка УОО-50А эксплуатируется до настоящего времени в качестве первой ступени обессоливания ВПУ [4]. Первые же месяцы стабильной эксплуатации УОО-50А показали, в целом по всей цепочке ВПУ в 6-7 раз сократился расход щелочи и кислоты на регенерацию ионитных смол в фильтрах, загрязнение стоков ВПУ в целом уменьшилось в 3 раза по сравнению с ионитным обессоливанием воды. Показатели качества пермеата УОО приведены в таблице 1.

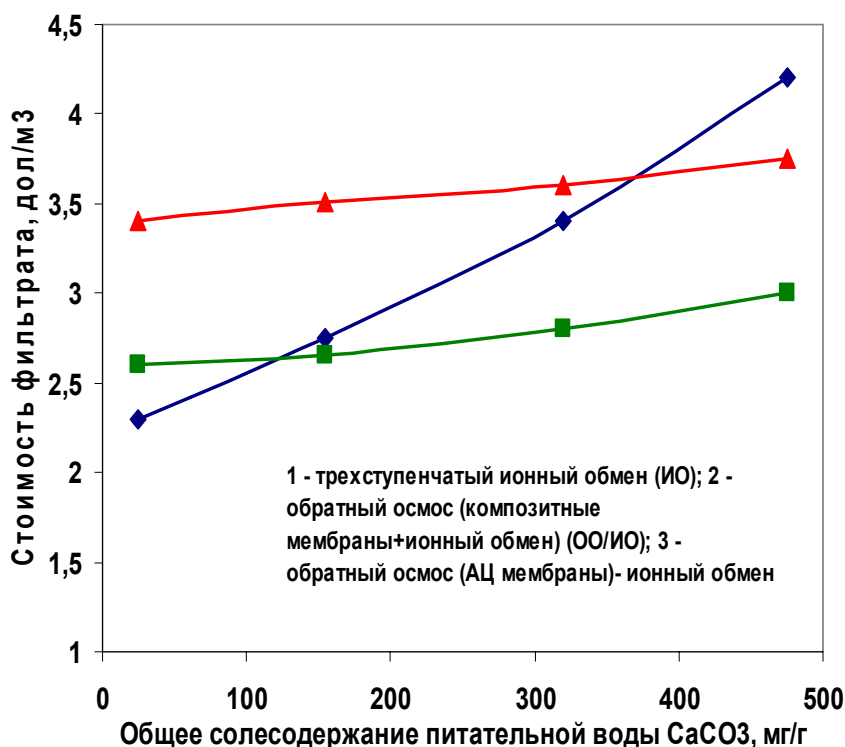


Рис. 2. Стоимость производства очищенной воды для ионитного и обратноосмотического обессоливания

Особенностью обессоливания воды методом обратного осмоса, принципиально отличающей его от ионитного фильтрования, является постоянство показателей воды по солесодержанию, выходящей после УОО и поступающей на последующие ступени фильтрования в течение всего межпромывочного периода (фильтроцикла). Солесодержание УОО, характеризующее величиной селективности  $R = (1 - C_{\text{п}}/C_{\text{исх}}) * 100\%$  ( $C_{\text{п}}$  - солесодержание пермеата,  $C_{\text{исх}}$  – солесодержание исходной воды) зависит от технологической схемы УОО, типа обратноосмотических мембран и природы растворенных в исходной воде веществ и величины рН исходной воды. Изменение солесодержания пермеата УОО за контрольный срок эксплуатации показано на рис. 1.



Из анализа данных на рис. 1 следует, что солесодержание пермеата за период непрерывной работы УОО в течение 1600 час. (20 рабочих смен) колебалось в пределах 4,6:-4,8 мг /дм<sup>3</sup>, практически, показатель оставался постоянными [4].

Промышленная эксплуатация этих установок УОО-50 и УОО-50А подтвердила правильность технических решений, примененных для них, и обеспечила технологический прорыв в России в развитии мембранных технологий в водоподготовке.

В настоящее время УОО эксплуатируются на Нижнекамской ТЭЦ-1 (166 м<sup>3</sup>/ч), Воронежской ТЭЦ-2 (100 м<sup>3</sup>/ч), Новочеркасской ГРЭС (150 м<sup>3</sup>/ч), Новомосковской ГРЭС (100 м<sup>3</sup>/ч), Курская ТЭЦ-1 (100 м<sup>3</sup>/ч), Сочинской ТЭС (14 м<sup>3</sup>/ч), на ряде электростанций ОАО «Мосэнерго» ТЭЦ-23 (50 м<sup>3</sup>/ч), ТЭЦ-9, ТЭЦ-16 (100 м<sup>3</sup>/ч), ТЭЦ-21, Ставропольская ГРЭС (100 м<sup>3</sup>/ч). В связи с тем, что при разработке ОАО «НИАЭП» проекта второй очереди Калининской АЭС предусматривалась водоподготовительная установка подпитки теплосети от подземного источника, ОАО «ВНИИАМ» в 2004г впервые предложил для теплосети разработать ВПУ на основе УОО-100 производительностью 100 м<sup>3</sup>/ч. ОАО «НИАЭП» принял предложение ОАО «ВНИИАМ» и УОО-100 для подпитки теплосети вступила в эксплуатацию в 2009г.

Техническая необходимость применения УОО для АЭС и ТЭС определяется тем, что УОО, практически, полностью удаляют органические примеси, что снимает дискуссионные в настоящее время проблемы с термическим разложением «органики» в пароводяном цикле [2].

Экономическая целесообразность применения УОО определяется сокращением расхода кислоты и щелочи, экономией исходной воды и электроэнергии, а также компактностью УОО.

Граница экономической целесообразности применения обратноосмотического обессоливания воды, как показали исследования Российских специалистов [6], лежит в районе солесодержания исходной воды 130 мг/л. Выше этой границы применение обратноосмотического обессоливания воды в сочетании с ионитным обессоливанием на первой ступени обессоливания воды дает наилучшие результаты по сравнению с другими технологиями: противоточным ионитным обессоливанием, двухступенчатым мембранным обессоливанием (рис. 2).

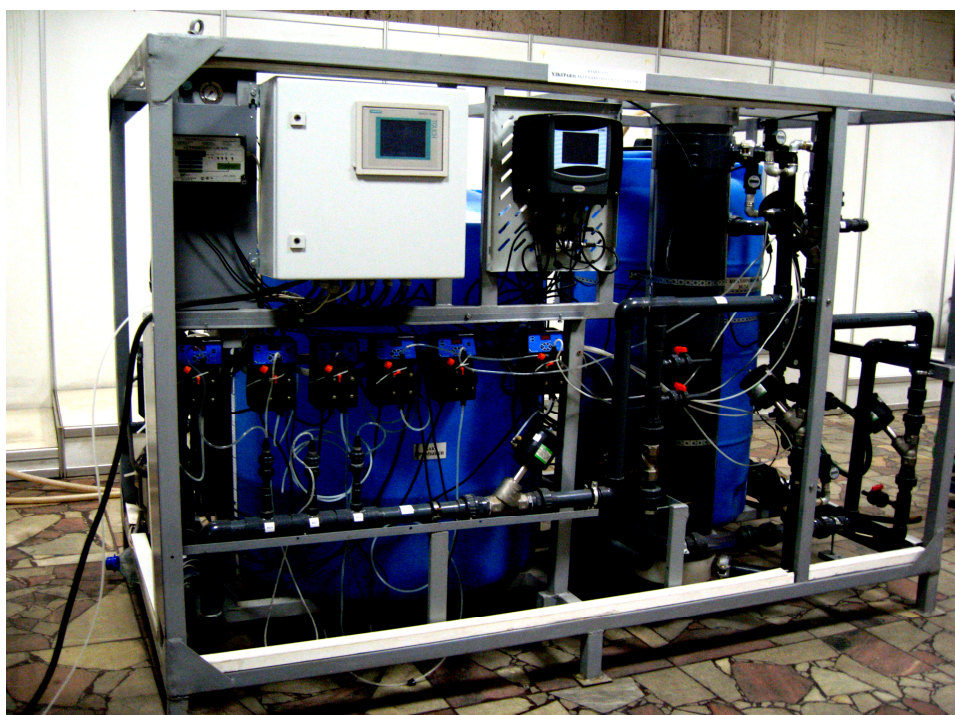
Применение УОО для концентрирования и уменьшения объема стоков экономит от 20 до 40% тепла, расходуемого на подогрев исходной воды, и, следовательно, сокращает затраты на топливо. Опыт эксплуатации УОО показал зависимость надежности их работы от качества предочистки воды. На традиционных ВПУ, предочистка осуществлялась в осветлителях и на осветлительных фильтрах, что было достаточно для ионитного обессоливания воды.

Для УОО необходима более эффективная и надежная технология предочистки воды.

Такой технологией предочистки воды перед УОО стала ультрафильтрация (УФ). В последнее время ультрафильтрация получила развитие в



США, Великобритании, Нидерландах, Малайзии, Сингапуре, Франции. Ультрафильтрация – это мембранный процесс занимающий промежуточное положение между нанофильтрацией и микрофильтрацией. Размер пор УФ - мембраны размер находится в пределах от 20 до 1000 А (или от 0002 до 0,1 мкм), что позволяет задерживать тонкодисперсные и коллоидные примеси (органику), макромолекулы (нижний предел молекулярной массы составляет несколько тысяч Дальтон), водоросли, одноклеточные микроорганизмы, бактерии, вирусы и др. В то же время УФ - мембрана пропускает минеральные соли, растворенные в воде. Ультрафильтрационные мембраны по своим техническим характеристикам удачно дополняют установки УОО, обеспечивая значение  $SDI \leq 05-1,5$  и, соответственно, мутность не более 1,0 NTU (ЕМФ).



**Рис. 3. Пилотная ультрафильтрационная установка УФ-2В  
производительностью 5 м<sup>3</sup>/ч для исследования режимов коагуляции воды**

Однако, технология ультрафильтрации воды и ее эффективность требуют подтверждения в каждом конкретном случае на основании экономического критерия года. Исходная вода перед поступлением на УФ - установку проходит подготовительный этап, зависящий от качества исходной воды - коагуляцию, переводящую во взвешенные большую часть опасных для обратного осмоса загрязнений (коллоиды, органическое железо и т.д.). Этот этап является наиболее сложным при реализации ультрафильтрационной предподготовки воды и требующий тщательного изучения и апробирования из-за особенностей, накладываемых на него фильтровальным этапом.



Многообразие физико-химических характеристик исходной воды в России создает проблемы оптимизации процесса ультрафильтрации перед обратным осмосом. Поэтому применимость технологии осветления воды с помощью УФ - установки определяется только во время пилотных испытаний на объекте в течение достаточно продолжительного периода, фактически методом подбора с учетом конкретных требований к качеству предочищенной воды. Такой подход экономит время для наладки крупной УФ - установки. В ОАО «ВНИИАМ» разработана пилотная установка УФ-2В производительностью 5 м<sup>3</sup>/ч. (рис. 3) специально для определения параметров коагуляции исходной воды перед УФ - установками для проектируемых установок производительностью 390 м<sup>3</sup>/ч и 700 м<sup>3</sup>/ч.

Исследования процессов коагуляции воды проводились на пилотной установке УФ-2П с ультрафильтрационной мембраной «DISSER 5000» (пилотная установка УФ-2В и были направлены на осветление высокоцветной маломутной воды Северо-Западного региона РФ, которая слабо поддавалась традиционному осветлению на осветлителе с известкованием и коагуляцией воды и доочисткой на осветлительных фильтрах.

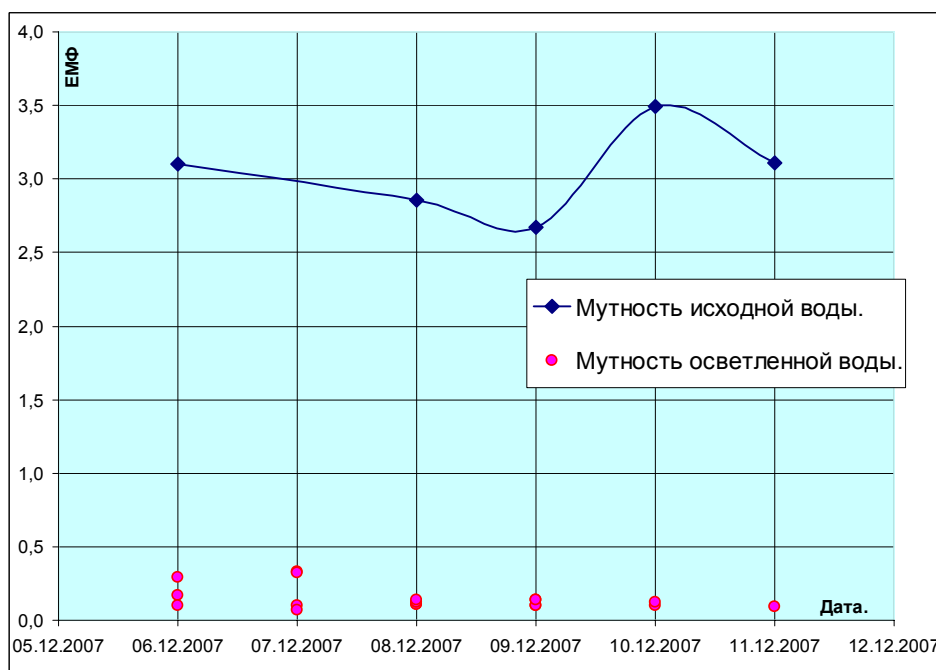


Рис. 4. Значение мутности исходной и осветленной воды после УФ-установки в период проведения испытаний

На рис. 4 показано, что мутность исходной воды колеблется незначительно, а мутность осветленной воды после УФ – установки, практически, не зависит от мутности исходной воды. Абсолютное значение мутности после УФ - установки находится в диапазоне 0,1 – 0,25 ЕФМ, что существенно ниже значений, допустимых для подачи воды на УОО.



Другим показателем, влияющим на стабильность работы мембран УОО, является цветность воды, обычно зависящая от наличия в воде органики (в виде гуминовых и фоллиевых кислот), иногда связанной с железом, которое в данном случае влияло на показатель цветности исходной воды. Цветность осветленной воды после УФ-мембраны можно регулировать путем изменения дозы коагулянта.

При оптимальном воднохимическом режиме коагуляции воды перед УФ-мембранами осветленная вода после УФ имеет стабильный показатель SDI = 0,5-1,5, что обеспечивает устойчивую работу УОО. Для финишного глубокого обессоливания воды ОАО «ВНИИАМ» применяет электродеонизацию воды (ЭДИ). Исходной водой для ЭДИ, являющейся электромембранным процессом, служит пермеат УОО или вода с низким содержанием. Пермеат протекает по каналам между плоскими полупроницаемыми катионитными (положительно заряженные) и анионитными (отрицательно заряженные) ионоселективными (ионообменными) мембранами, находящимися в поле постоянного электрического тока. Ионообменная смолы в ОН- или Дл-форме. Для снижения электрического сопротивления каналы между мембранами заполнены смешанным слоем катионообменных и анионообменных смол (аналогично фильтру Н<sup>+</sup> форме обмениваются на анионы и катионы пермеата УОО. Поле постоянного электрического тока заставляет положительно заряженные ионы (катионы) мигрировать к отрицательному электроду (катоде) через катионитные мембраны, не пропускающие отрицательно заряженные ионы (анионы), которые мигрируют к положительно заряженному электроду (аноду), проходя через анионитные мембраны, не пропускающие катионы. Поэтому в одних каналах (нечетные) концентрируются анионы и катионы (каналы концентрата), а из других (четных) каналов выходит ультрачистая вода (диллюат).

В местах контакта зерен смол между собой и с мембранами под действием постоянного электрического тока молекулы воды диссоциируют с образованием протонов и гидроксид-ионов. Происходит непрерывная регенерация смол, что делает процесс безреагентным. Степень извлечения диллюата (ультрачистой воды) на установках ЭДИ составляет 95% при селективности 99% [5].

Метод ЭДИ воды и промышленные установки ЭДИ только начинают внедряться в России как способ финишного обессоливания воды, позволяющий устойчиво получать воду с электропроводимостью не выше 0,15 мкСм/см.

ОАО «ВНИИАМ» разработал ВПУ производительностью 257 м<sup>3</sup>/ч для обессоливания воды реки Кама на основе только мембранных способов обработки воды: ультрафильтрации, обратного осмоса и электродеонизации воды. Эта ВПУ не имеет аналогов в России. Она будет вырабатывать обессоленную воду с электропроводимостью не выше 0,15 мкСм/см для производства водорода на Нижнекамском нефтехимическом и нефтеперерабатывающем заводе ОАО «Танеко». Особенностью ВПУ является то, что в ней полностью автоматизированы все технологические процессы, начиная от поступления исходной воды на ВПУ, и кончая выдачей глубоко обессолен-





ной воды. Предварительные экономические расчеты, включающие капитальные расходы (известные) и эксплуатационные расходы (прогнозируемые), показывают, что окупаемость этой современной автоматизированной ВПУ составит не более 6 лет.

Выводы.

1. Основным направлением развития и совершенствования технологий водоподготовки для АЭС и ТЭС являются мембранные технологии, а также мембранные технологии в сочетании с ионитными технологиями;
2. В России накоплен значительный опыт эксплуатации на ТЭС и промышленных предприятиях обратноосмотических установок для обессоливания воды и ультрафильтрационных установок для осветления воды перед УОО.
3. Исследование и определение с помощью пилотных УФ - установок оптимального воднохимического режима коагуляции «in line» позволяет добиваться высоких стабильных результатов осветления воды с SDI=0,5-1,5 перед УОО;
4. Особое внимание уделяется удалению органики из исходной воды и, поэтому, актуальным является применение мембранных технологий во всей технологической цепочке обессоливания воды для АЭС и ТЭС с высокими и сверхкритическими параметрами пара;
5. В России имеется материальная база для производства установок обратного осмоса и ультрафильтрации воды на основе импортных мембран, но слабо развито производство отечественных высококачественных мембранных элементов, не уступающих импортным образцам;

#### Библиографические ссылки

1. Крицкий, В.Г. Анализ ведения водно-химических режимов АЭС с РБМК-1000 и основные направления их совершенствования/ В.Г. Крицкий [и др.]; // Теплоэнергетика, 2005. № 7.
2. Мартынова О.И. Поведение органики и растворенной углекислоты в пароводяном тракте электростанций// Теплоэнергетика, 2002. №7. С.67-70.
3. Правила технической эксплуатации электрических станций и сетей Российской Федерации. Москва: Изд. ОМЕГА-Л, 2006. С. 114-118.
4. Галас, И.В. Обессоливание воды котлов на ТЭЦ-23 обратным осмосом/ И.В. Галас, Е.Ф. Чернов, Ю.А. Ситняковский// Электрические станции, 2002. № 2. С.16-21.
5. Судиловский, П.С. Интегрированные мембранные системы для повторного использования воды/ П.С. Судиловский [и др.]; // Промышленная энергетика, 2009. №8. С.42-46.
6. Мамет, А.П. Сравнение экономичности ионитного и обратноосмотического обессоливания воды/ А.П. Мамет, Ю.А. Ситняковский// Электрические станции, 2002. № 6. С. 63-66.
7. Верхошенцева, Н.Н. Опыт эксплуатации установок обратного осмоса в системах водоподготовки энергетических и металлургических объектов ОАО «ММК»/ Н.Н.Верхошенцева, Г.И.Давлетшина// Энергосбережение и водоподготовка, 2006. №5. С.25-27.