

На правах рукописи

Григоров Виталий Владимирович

**ОЧИСТКА ЖИДКИХ СРЕД ОТ НЕРАСТВОРЕННЫХ РАДИОАКТИВНЫХ
ПРИМЕСЕЙ С ПОМОЩЬЮ ФИЛЬТРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ
С НАНОСТРУКТУРНЫМИ МЕМБРАНАМИ**

05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2018 г.

Работа выполнена в лаборатории физхимии очистки сред отдела жидкометаллических технологий, радиохимии и экологии отделения физико-химических технологий Акционерного общества «Государственный научный центр Российской Федерации – Физико-энергетический институт им. А.И. Лейпунского» (АО «ГНЦ РФ – ФЭИ»)

Научный руководитель кандидат технических наук, доцент
Асхадуллин Радомир Шамильевич
Акционерное общество «Государственный научный центр Российской Федерации – Физико-энергетический институт им. А.И. Лейпунского», заместитель директора Отделения физико-химических технологий по науке и технологиям

Официальные оппоненты доктор химических наук
Волков Алексей Владимирович
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, заместитель директора

доктор химических наук
Кулюхин Сергей Алексеевич
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, заместитель директора по научной работе

Ведущая организация Акционерное общество «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии»

Защита диссертации состоится 19 апреля 2018 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.09 при Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева (125480, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корпус 1) в конференц-зале имени академика В.А. Легасова ИМСЭН-ИФХ.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева и на официальном сайте <http://diss.muotr.ru/author/220/>.

Автореферат диссертации разослан «_____» _____ 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
Д 212.204.09, кандидат технических наук

Растунова И.Л.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Опыт эксплуатации АЭС в России и в мире привел к пересмотру и ужесточению норм водно-химического режима, которые обусловлены необходимостью улучшения следующих основных эксплуатационных требований, предъявляемых к энергоблокам: повышение надежности и безопасности энергоблоков с учетом продления их ресурса; снижение коррозионной повреждаемости парогенераторов АЭС с ВВЭР и сварных соединений трубопроводов из аустенитной стали в контуре многократной принудительной циркуляции теплоносителя РБМК; уменьшение эрозионно-коррозионного износа трубопроводов; пересмотр дозовых лимитов в соответствии с новыми требованиями НРБ; снижение объемов радиоактивных водосодержащих отходов; снижение повреждаемости тепловыделяющих сборок.

За текущие 15 лет во втором контуре АЭС с ВВЭР допустимая концентрация хлоридов в продувочной воде снижена в пять раз, концентрация натрия - более чем в три раза, концентрации меди и железа в подпиточной воде - в два раза. Такая же ситуация по АЭС с РБМК. В новом стандарте нормируемая величина электрической проводимости воды составляет 0,3 мкСм/см, в то время как в предыдущем документе - 1,0 мкСм/см.

Без внедрения принципиально новых технологических решений выполнение этих требований в полном объеме будет затруднительно. Одним из возможных путей решения очистки теплоносителя от радионуклидов ^{137}Cs , ^{90}Sr (продукты деления ядерного топлива), ^{60}Co , ^{54}Mn , ^{55}Fe , ^{59}Fe , ^{51}Cr , ^{63}Ni и др. (продукты коррозии конструкционных сталей) является разработка мембранной технологии водоочистки и водоподготовки, основанной на создании фильтроэлементов с коррозионно-, радиационно-стойкими мембранами на пористых подложках.

Целью работы является разработка технологии очистки воды от радиоактивных нерастворимых примесей, использующей фильтроэлементы с наноструктурными мембранами, создание на их основе фильтров систем очистки водных сред ядерных энергетических установок.

Достижение поставленной цели обеспечивается постановкой и решением следующих **задач**:

- разработка технологии создания фильтроэлементов с плазмохимическими наноструктурными мембранами для очистки жидких сред от нерастворенных радиоактивных примесей;
- исследование структуры и состава фильтрующих мембран;
- разработка новых методик исследований фильтрующих элементов с наноструктурными мембранами и фильтров на их основе применительно к очистке

жидких сред от нерастворенных радиоактивных примесей;

- исследования и выбор режимов очистки жидких сред от нерастворенных радиоактивных примесей фильтроэлементами с наноструктурными мембранами;
- создание мембранных фильтров и систем очистки жидких сред и теплоносителей от нерастворенных радиоактивных примесей, обеспечивающих защиту контуров ядерных энергетических установок от осаждения примесей на внутренних поверхностях и снижение дозовых нагрузок на обслуживающий персонал;
- внедрение в смежные отрасли промышленности РФ фильтров тонкой очистки на основе фильтрующих элементов с наноструктурными мембранами.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА настоящей работы:

- разработаны новые экспериментальные методики исследования характеристик фильтрующих элементов с наноструктурными мембранами и фильтров на их основе, применительно к очистке жидких сред от радиоактивных примесей;
- установлено влияние состава и структуры наноструктурных фильтрующих мембран на параметры очистки жидких сред от нерастворенных примесей, в том числе радиоактивных;
- найдены параметры оптимизации плазмохимического синтеза наноструктурных мембран на поверхности пористых полимерных, металлических или керамических пористых подложках;
- разработана модель расчета работоспособности наноструктурных фильтрующих мембран позволяющая определить минимальное количество регенераций с учетом концентрации примесей в очищаемой жидкости.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ РАБОТЫ

- разработана технология очистки жидких сред от нерастворенных радиоактивных примесей с помощью фильтрующих элементов с наноструктурными мембранами и системы очистки на их основе;
- созданы экспериментальные установки плазмохимического синтеза и лабораторные установки для исследования свойств наноструктурных мембран и оборудования на их основе;
- разработаны и испытаны фильтры различной производительности (от 0,1 до 5 м³/ч) очистки жидких сред (включая водный теплоноситель АЭС) от радиоактивных примесей, допускающие проводить многократную регенерацию поверхности наноструктурных мембран без разборки конструкции фильтра с эффективностью восстановления исходных фильтрационных характеристик мембраны не менее чем 98 %;
- создана опытная сорбционно-мембранная установка с использованием наноструктурных фильтрующих элементов и природного сорбционного материала трепела, обеспечивающая коэффициенты очистки реальных ЖРО по ¹³⁷Cs – до 10⁵ и по ⁹⁰Sr – до 10⁴;

- показана возможность использования фильтрующих элементов с наноструктурными мембранами и оборудования на их основе для очистки жидких сред от нерастворенных радиоактивных примесей, в том числе для очистки теплоносителя 1-го контура АЭС с ВВЭР, воды бассейнов выдержки отработавших ТВС, воды при подводной резке радиоактивных металлических изделий и энергетических масел;
- показана перспективность использования разработанных методов очистки жидких сред от радиоактивных примесей для очистки маточных растворов от частиц аммонийуранилтрикарбоната в процессах производства топлива для АЭС с целью снижения радиоактивности маточных растворов и возможного их повторного использования;
- внедрение разработанных способов очистки ЖРО АЭС позволило продлить ресурс эксплуатации оборудования не менее чем в 2 раза, повысить глубину очистки жидких сред, снизить не менее чем на 10% капитальные затраты на оборудование, внедрить ранее не использовавшиеся материалы для очистки жидких сред.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В диссертации для достижения цели использованы теоретические, статистико-аналитические, расчетные по достоверным константам, экспериментальные (металлографический, рентгеноструктурный, химико-спектральный, механические испытания) методы исследования.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ, ВЫНОСИМЫЕ НА ЗАЩИТУ:

- режимы технологии плазмохимического синтеза наноструктурных мембран на пористых полимерных и неорганических подложках для очистки различных жидких сред от нерастворенных радиоактивных примесей;
- методики исследований фильтрующих элементов с наноструктурными мембранами и фильтров на их основе, применительно к очистке жидких сред от радиоактивных примесей;
- результаты лабораторных исследований режимов очистки воды от радиоактивных примесей мембранными фильтроэлементами на модельных и реальных растворах жидких радиоактивных отходов;
- технико-экономические параметры разработанных мембранных фильтров и систем комплексной очистки жидких сред от нерастворенных радиоактивных примесей;
- мембранная технология в системах комплексной очистки жидких сред от радиоактивных примесей.

Достоверность результатов работы обусловлена выполнением следующих требований: проведена наработка статистически значимых результатов исследований и испытаний; для достижения требования в итоге было изготовлено более 10000

мембранных фильтроэлементов; использована модель нормального распределения интенсивности отказов, позволяющая оценить интегральную работоспособность фильтров серии СФИНКС; разработана экспресс методика оценки качества, допускающая проводить входной контроль каждого мембранного фильтроэлемента; применением уравнений гидродинамики и методами непрерывного определения фильтрационных характеристик фильтроэлементов на испытательных стендах в соответствии с требованиями ГОСТов РФ.

РЕАЛИЗАЦИЯ И ВНЕДРЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Разработанные фильтрующие элементы с наноструктурными мембранами без замечаний используются в составе: установки очистки ЖРО АЭС (АО «ГНЦ РФ – ФЭИ»); фильтров-сгустителей (внедренных на Нововоронежской АЭС-2); систем очистки природной воды; установки обеспечения сотрудников АО «ГНЦ РФ - ФЭИ» чистой питьевой водой и других объектов. Разработанные мембранные фильтры и системы без рекламаций эксплуатируются более 5 лет на предприятиях Госкорпорации «Росатом». На территории АО «ГНЦ РФ – ФЭИ» создан действующий цех мелкосерийного производства мощностью 50000 шт./год фильтрующих элементов с наноструктурной мембраной. Рассматривается проект оснащения предприятий атомной и радиохимической промышленности высокоэффективными фильтроэлементами, фильтрами и комплексными системами очистки технической и питьевой воды.

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ

Результаты диссертации представлены на международных и всероссийских конференциях, в том числе на Третьем международном форуме «NDEXPO-2016» - «Высокие технологии для устойчивого развития» (Москва, 2016 г.), научной сессии НИЯУ МИФИ-2014 (Москва, 2014 г.), конференции «Чистая вода: опыт реализации инновационных проектов в рамках федеральных целевых программ Минобрнауки России» (Москва, 2011 г.), Шестой международной конференции «Обеспечение безопасности АЭС с ВВЭР» (Подольск, 2009 г.), Третьей научно-технической конференции «Обеспечение безопасности АЭС с ВВЭР» (Подольск, 2003 г.).

ЛИЧНЫЙ ВКЛАД АВТОРА

Автор лично сформулировал основные задачи исследования, обосновал предложения по их решению, проанализировал и обобщил полученные результаты исследований фильтрационной очистки жидких сред, организовал подготовку участка по выпуску фильтрующих элементов с наноструктурными мембранами. Автор лично участвовал в разработке новых конструкций фильтрующих элементов с наноструктурными мембранами, фильтров и систем комплексной очистки жидких сред, технических предложений, проведении лабораторных и приемочных испытаний фильтрующих элементов и оборудования на их основе. Подготовка публикаций

проводилась совместно с соавторами.

ПУБЛИКАЦИИ

Основные положения диссертации получили полное отражение в 41 печатной работе, в том числе в 7 статьях в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень рецензируемых научных изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций, 4 патентах РФ на изобретения; в 1 патенте РФ на полезную модель.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в лаборатории физхимии очистки сред, отдела жидкометаллических технологий, радиохимии и экологии, отделения физико-химических технологий Акционерного общества «Государственный научный центр Российской Федерации - Физико-энергетический институт имени А.И. Лейпунского». Автор выражает благодарность доктору технических наук, профессору П.Н. Мартынову, кандидату технических наук Г.В. Григорьеву, коллективу лаборатории и конструкторскому отделу института за помощь в выполнении работы, за конструктивную и полезную помощь в обсуждении научно-технологических результатов.

СТРУКТУРА И ОБЪЕМ ДИССЕРТАЦИИ

Диссертационная работа включает всего 167 страниц машинописного текста, 25 таблиц и 48 рисунков. Состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы из 72 наименований и четырех приложений.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель, научная новизна и практическая значимость исследований.

Первая глава посвящена обзору литературных данных, отражающих современное состояние технологий очистки водных сред АЭС, включая методы утилизации ЖРО. Проведен анализ технических характеристик методов очистки, таких как термическое упаривание, сорбция растворенных примесей в водном теплоносителе, мембранная фильтрация радиоактивных вод. Глава завершается выводами, в которых обосновываются актуальность и цель диссертационной работы.

Вторая глава посвящена результатам исследований, направленным на разработку технологии очистки жидких сред от нерастворенных радиоактивных примесей с помощью фильтрующих элементов с наноструктурными мембранами.

Формирование наноструктурных мембран осуществлялось методом катодно-ионной бомбардировки, который был адаптирован для создания пористых наноструктурных мембран на поверхности различных пористых подложек (полимерных, металлических, керамических). Главная особенность технологии в том, что переход



Рис. 1. Схема технологии формирования наноструктурных мембран

вещества из твердого состояния (катод) в плазменное, затем - в твердое (наноструктурная мембрана) осуществляется как единый неразрывный процесс. Процесс от испарения материала катода до образования наноструктурной мембраны на поверхности подложки проходит последовательно и непрерывно за доли миллисекунд. На рисунке 1 приведена схема получения наноструктурной мембраны путем осаждения частиц эрозионной плазмы на пористую подложку. Рабочая камера установки может быть вакуумирована или содержать газ (азот, кислород, аргон, ацетилен

и др.), необходимый для плазмохимических реакций с ионами плазмы.

В ходе проведенных исследований на основе анализа поверхностей наноструктурных мембран (рисунок 2) были определены следующие оптимальные параметры технологии их получения: ток дуги между катодом и анодом I_d = от 90 до 140 А, напряжение между корпусом установки и подложкой U_n = 0 – 300 В, ток фокусировки i_f = 0,1 – 0,5 А, ток стабилизации $i_{ст}$ = 0,05 – 0,15 А, давление рабочего газа или динамического вакуума в реакционной камере P = $1,5 \cdot 10^{-1}$ – $2 \cdot 10^{-3}$ мм. рт. ст. (Рисунок 3). Экспериментально были определены скорости расхода катодов (Al, Ni, Ti, Cr, Mo, и др.) в процессе синтеза фильтрующих мембран на пористых подложках которые составляют от 0,56 до 4,7 мкм/мин и зависят от плотности и температуры

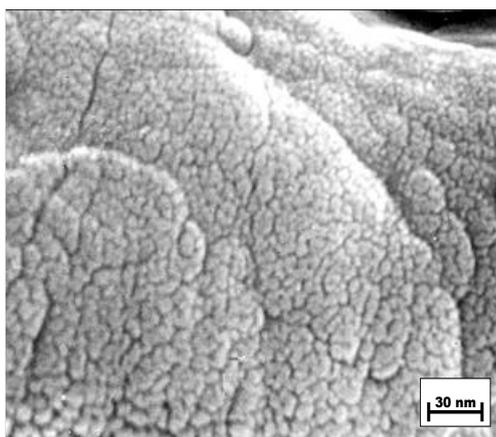


Рис. 2. Типичная структура поверхности полученных наноструктурных мембран

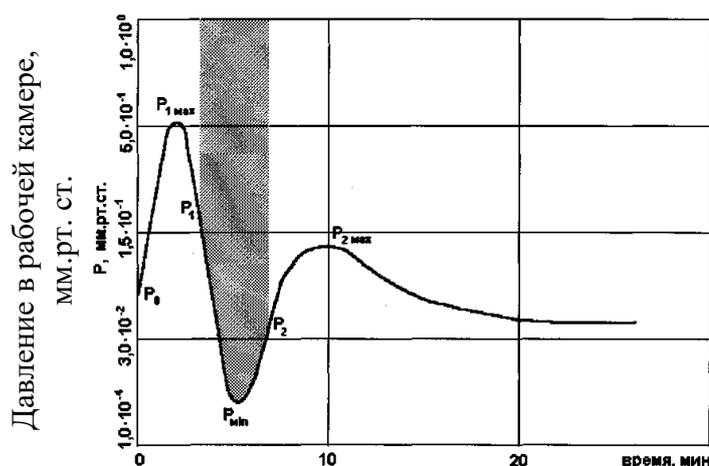


Рис. 3. Цикл напыления наноструктурной мембраны на полимерную пористую подложку

кипения материала. Всего в рамках

проведенных исследований были испытаны более 40 типов мембран: однослойные однокомпонентные (Ti, Zr), однослойные многокомпонентные (Ti, Zr; TiN, ZrN),

многослойные (Ti + Al; TiN, AlN + Ni) и др.

Определение начальных параметров очистки воды от радиоактивных примесей (эффективность удерживания частиц, %; номинальная тонкость фильтрации, определяющая размер улавливаемых частиц, мкм; производительность фильтрующего элемента, л/час) фильтроэлементами с наноструктурными мембранами проводили на разработанной, изготовленной автором диссертации установке по авторским методикам. Эффективность удерживания частиц определялась по соотношению массы введенных в дистиллированную воду механических примесей к массе частиц удержанных мембранным фильтрующим элементом. Номинальная тонкость фильтрации определялась по размеру минимального и среднего эквивалентного диаметра пор, в соответствии с методикой описанной в ГОСТ Р 50516-93 и адаптированной для мембран цилиндрической формы. Производительность (Q) рассчитывалась по отношению пропущенной фильтрованной воды ко времени ее прохождения. На рисунке 4 в качестве примера приведены графики для расчета производительности.

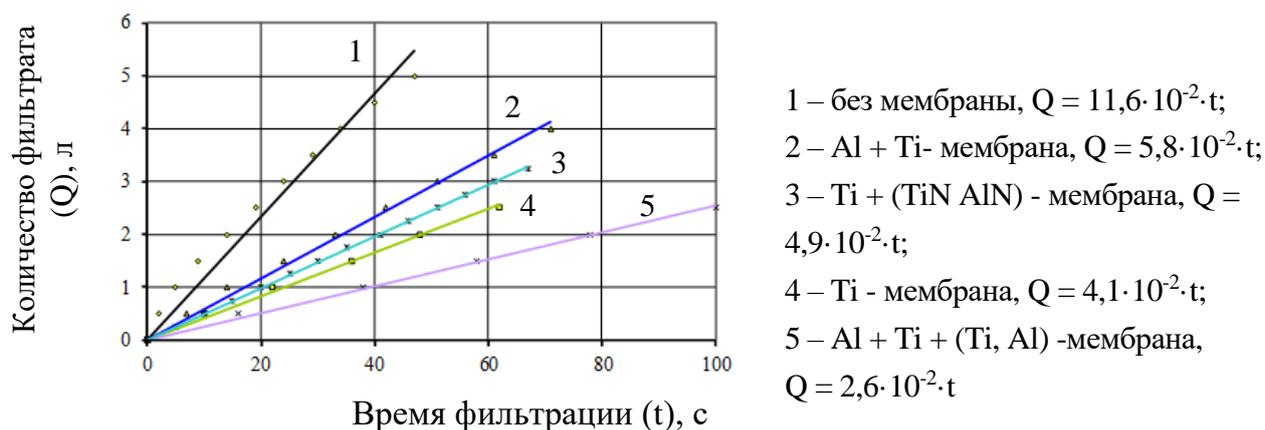


Рис. 4. Количество фильтрата, пропущенного через фильтроэлементы с различным типом мембраны

Скорость пропускания фильтрата фильтроэлементом с различными типами наноструктурных мембран находится в интервале $(5,8 - 2,6) \cdot 10^{-2}$ л/с. Средняя скорость пропускания фильтрата для всех типов мембранных фильтроэлементов составляет ~ 14 м³/ч через 1 м² поверхности фильтрующего элемента.

Исследование режимов очистки воды от радиоактивных примесей фильтроэлементами с наноструктурными мембранами проводили по следующим параметрам мембранной фильтрации жидких сред:

– эффективность очистки воды $S = [(A_{исх} - A_{кон}) / A_{исх}] \cdot 100$ (%),

где, $A_{исх}$ – радиоактивность воды до мембранного фильтроэлемента, Бк/л; $A_{кон}$ – радиоактивность воды после мембранного фильтроэлемента, Бк/л.

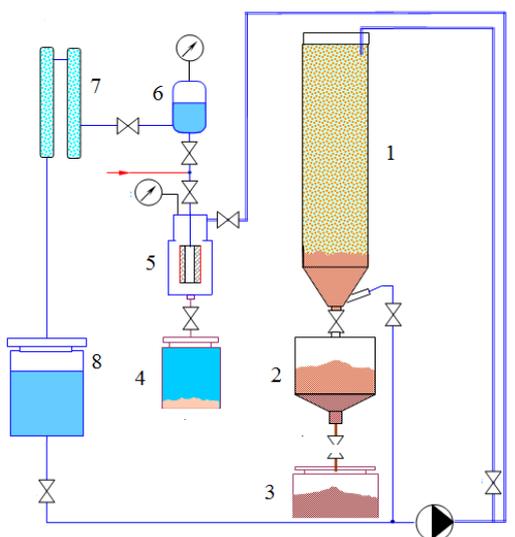
– производительность очистки воды мембранным фильтроэлементом, л/мин.

Выбор химического и радионуклидного состава модельных растворов

основывался на анализе литературных источников по составу реальных ЖРО АЭС. Был выбран следующий состав модельных жидких радиоактивных отходов (мЖРО): 1 г/л NaNO_3 , 0,1 г/л щавелевая кислота, 0,1 г/л трилон Б, 0,1 г/л синтетическое моющее средство (СМС). Суммарное солесодержание раствора 1,3 г/л. Концентрация цезия и стронция в растворе создавалась введением заданных количеств нитратов нерадиоактивного цезия (2 мкг/л) и стронция (0,53 мкг/л) при расчетной активности: ^{137}Cs – $6,5 \cdot 10^6$ Бк/л и ^{90}Sr – $2,6 \cdot 10^6$ Бк/л.

В качестве сорбента, для перевода растворенных радиоактивных примесей в твердое состояние и последующей мембранной очистки мЖРО, был использован трепел Зикеевского месторождения Калужской обл. Было отмечено, что часть сорбента при выдержке в мЖРО и перемешивании образует устойчивую мелкодисперсную взвесь, для разрушения которой и повышения эффективности выделения сорбента из раствора перед фильтрованием можно использовать процесс коагуляции путем введения в раствор неорганических соединений-коагулянтов, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, однако это повышает общее солесодержание раствора и изменяет его pH.

Отработку сорбционно-мембранных процессов очистки ЖРО АЭС проводили на опытных установках (рисунок 5 и 6) с использованием модельных растворов.



1 – колонна статической сорбции, 2 – шлюз, 3, 4- емкости сбора отработанного сорбента, 5 мембранный фильтр, 6 – гидроаккумулятор, 7 – колонны динамической сорбции, 8 емкость сбора фильтрата.

Рис. 5. Принципиальная схема экспериментальной установки для исследования сорбционно-мембранных процессов очистки модельных ЖРО АЭС.

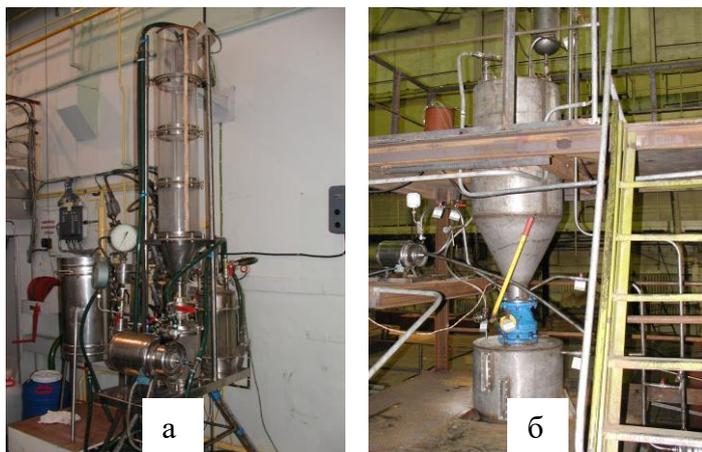


Рис. 6. Фото установок для отработки сорбционно-мембранных процессов очистки ЖРО АЭС (а – на модельных средах, б – на реальных ЖРО АО «ГНЦ РФ - ФЭИ»)

Детально сорбционно-мембранную технологию очистки ЖРО от радионуклидов можно представить как последовательный ряд операций: сбор и сортировка ЖРО по уровню радиоактивности, солесодержания и количества поверхностно-активных веществ →

корректировка pH → подготовка, загрузка и перемешивание сорбента → загрузка и перемешивание коагулянта → отстаивание взвеси «сорбент-коагулянт» → мембранная

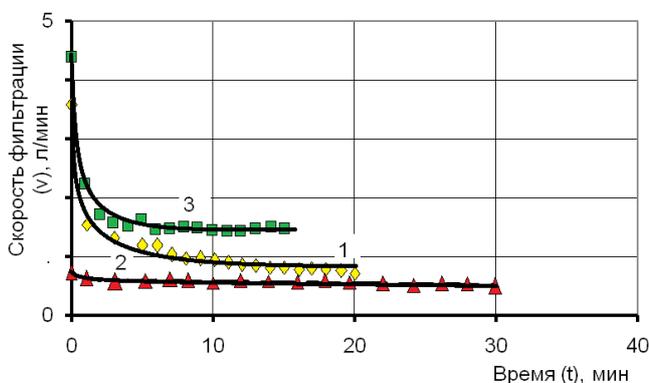
фильтрация осветленного ЖРО → сброс осадка с поверхности мембраны. В таблице 1 показан типичный пример последовательности процессов сорбционно-мембранной технологии очистки ЖРО. Концентрация солей в ЖРО в сумме не превышала 15-20 г/л, удельная радиоактивность по Cs^{137} – не больше $10^5 - 10^6$ Бк/л.

Таблица 1.

Процессы сорбционно-мембранной технологии очистки ЖРО

Мембранный фильтр: мембрана из Ti или Al+Ti+(AlN,TiN), поверхность мембраны $S=3500 \text{ см}^2$, подложка из пористого полиэтилена, средний размер пор мембраны 0.15 - 0.30 мкм; сорбент: трепел, размер частиц 50-80 мкм; коагулянт: $Al_2(SO_4)_3$ или $Al(NO_3)_3$.							
Опера-ция	коррект. рН	сорб-ция	коагуляция сорбента	седимен-тация	шлюзо-вание	фильтра-ция	регене-рация
Время, мин	15	180	10	50	12	45	7

При проведении испытаний по мембранной очистке выбраны следующие параметры: давление фильтрации и давление регенерации равны между собой и составляют 1,9–2,0 атм., температура мЖРО не больше 20–25 °С, поверхность мембраны равна 116 см^2 . Были исследованы зависимости скорости фильтрации мЖРО от времени фильтрации. Типичные скорости фильтрации фильтрующего элемента с наноструктурной мембраной приведены на рисунке 7. Параметры эксперимента: объем пропущенного раствора $V=22 \text{ л}$; рН = 4 – 4,5, время сорбции $\tau_c=3 \text{ ч}$; время отстоя взвеси сорбента (трепел) $\tau_{отс}=72 \text{ ч}$; концентрация взвеси сорбента (трепел) $C_{тр}=1-5 \text{ \% масс}$;



- 1 - первая ступень фильтрации, $v_1(t) = 1,95 \cdot t^{-0,12}$;
- 2 - вторая ступень фильтрации, $v_2(t) = 1,77 \cdot t^{-0,28}$;
- 3 - третья ступень фильтрации после регенерации фильтроэлемента, $v_3(t) = 0,64 \cdot t^{-0,04}$;

Рис. 7. Зависимость скорости фильтрации осветленного мЖРО от времени

давление фильтрации $P_f = 1,9 - 2,0 \text{ атм.}$;
давление регенерации $P_{рег} = 1,9 - 2,0 \text{ атм.}$

На опытной установке определены количества, осветленного мЖРО с различными добавками водного осадка сорбента трепела, пропущенного через мембрану в зависимости от времени. Исследования были проведены для 5-ти типов мембран и 5-ти концентраций трепела.

Анализ экспериментальных кривых показывает, что зависимость

количества фильтрата $Q(t)$ от времени может быть представлена в виде степенной функции $Q(t) = \alpha \cdot t^\beta$. Значения коэффициента α и показателя степени β для всех типов, осветленных мЖРО приведены в таблице 2. Средняя производительность фильтрующего элемента с наноструктурной мембраной из Ti диаметром 70 мм и высотой 250 мм составляет $\sim 180 \text{ л/ч}$. Значения коэффициентов α и показателей степени β соответственно сопоставимы между собой. Полученные результаты доказывают стабильность

фильтрационных свойств T_i – мембраны при добавках от 50 до 250 мл осадка трепела в объем мЖРО, т.е. в широком интервале концентрации механических примесей в воде осадки находятся на поверхности фильтрующей мембраны, не проникая в ее объем.

Таблица 2.

Показатели зависимости $Q(t) = \alpha \cdot t^\beta$

Объем осадка трепел, мл	α , л	β	Объем фильтрата, л	t_{max} , мин
50	0,87	0,73	5,4	12
100	0,63	0,68	7,3	36,5
150	0,57	0,68	3,3	13,2
200	0,65	0,60	2,5	10,0
250	0,36	0,71	1,8	8,3

Экспериментально было показано, что скорость фильтрации можно увеличить в 1,5 – 3 раза за счет увеличения перепада давления фильтрации на мембране до значений 3,5 – 4,5 атм. Ограничение по давлению фильтрации связано с прочностными характеристиками подложки из пористого полиэтилена. Другие пористые подложки (металлические, композиционные, керамические) не имеют указанного ограничения.

В третьей главе приведены результаты разработок конструкций самоочищающихся мембранных фильтров для очистки водных сред от радиоактивных примесей.

Автором диссертации были предложены конструкции самоочищающихся мембранных фильтров производительностью 0,1, 1,0 и 5,0 м³/ч, которые успешно эксплуатируются (рисунок 8). Чтобы достичь максимальной площади фильтрации в

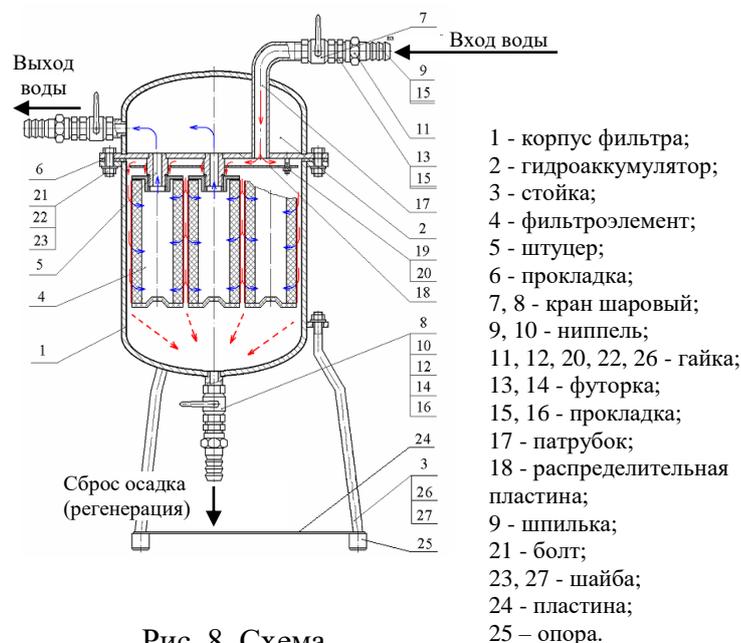


Рис. 8. Схема самоочищающегося фильтра с 7-ю мембранными фильтроэлементами.

единице объема фильтров, фильтрующие элементы с наноструктурными мембранами необходимо устанавливать в виде гексагональной плотной упаковки. Занимаемый ими объем определяется из соотношения

$$V = \frac{2\pi}{3} [(2n+1) \cdot r + (n+1) \cdot d]^3, \quad (1)$$

где: n – число фильтрующих элементов с наноструктурными мембранами в n – ом слое гексагональной упаковки; r – внешний радиус фильтрующего элемента с наноструктурной

мембранаой, m ; d – расстояние между фильтрующими элементами с наноструктурными мембранами в гексагональной плотной упаковке в направлении совмещенных диаметров фильтроэлементов, m . Экспериментально показано, что если в сборке фильтра расстояние между фильтрующими элементами в гексагональной плотной упаковке будет меньше 5 мм, то при фильтрации воды возникают «перекрестные» зоны накопленных осадков, что приводит к ухудшению степени гидроимпульсной регенерации фильтрующих элементов.

Цикл работы мембранных самоочищающихся фильтров при очистке жидких сред схематически показан на рисунке 9. С течением времени производительность мембранного фильтра $Q(t)$ падает и достигает предельно допустимого минимального уровня. В этот момент должно быть принято решение: либо фильтровать жидкость дальше или начать регенерацию мембраны.

Цикл гидроимпульсной регенерации мембранного фильтроэлемента характеризуется параметрами импульса: $P_1(t)$, $P_2(t)$ (соответственно - dP_1/dt , dP_2/dt) и абсолютной величиной P_1 - давления воздуха в гидроаккумуляторе. Гидроимпульс состоит из двух составляющих: сжатия и сброса. Сжатие ответственно за рост давления $P_1(t)$ воздуха в гидроаккумуляторе за счет общего давления фильтрации. Сброс связан с падением давления $P_2(t)$. Показателем полноты сброса осадков с поверхности мембраны является воспроизводимость зависимостей $P_1(t)$ и $P_2(t)$ при повторных регенерациях, а также достижение максимального уровня скорости фильтрации осветленного мЖРО.

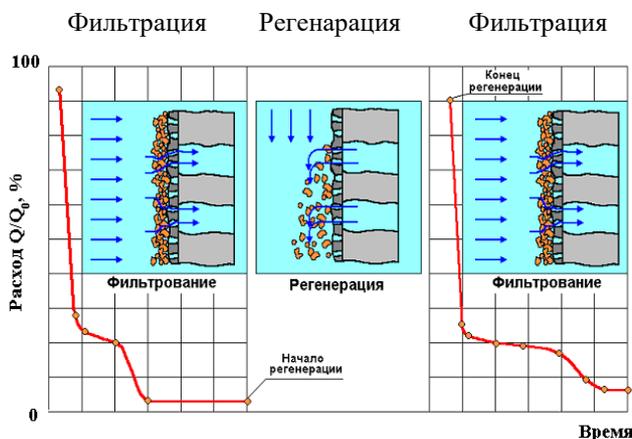
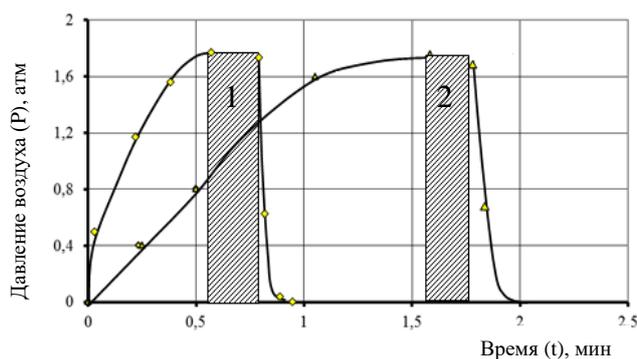


Рис. 9. Цикл работы мембранных самоочищающихся фильтров

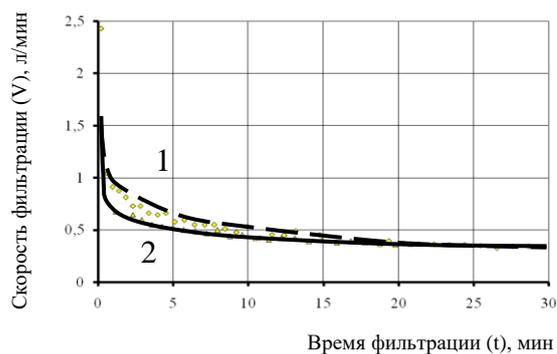
Проведенные исследования показывают, что гидроимпульсная регенерация мембранных фильтров зависит от физико-химических свойств очищаемой жидкости (рисунок 10), структуры фильтрующей мембраны, адгезии поверхности к примесям очищаемой жидкости и др. Для оценки между собой степени полноты регенерации двух типов мембран, было проведено сравнение скоростей фильтрации их в одинаковых условиях. За исключением двух начальных точек скорости фильтрации двух мембран совпадают в пределах $\pm 5\%$ (Рисунок 11). Проведенные исследования показывают, что регенерация мембран проходит в полном объеме; чем меньше адгезия материала мембраны к осадкам мЖРО в сравнимых условиях фильтрования, тем быстрее протекает во времени цикл «сжатие-сброс»; при одинаковых условиях для мембран из Ti в

процессе фильтрации мЖРО кинетика необратимого забивания пор мембран



1 - [Al + Ti + (TiN, AlN)] – мембрана
2 - [Ti] – мембрана

Рис. 10. Регенерация фильтрующих элементов с наноструктурными мембранами фильтрации осветленного мЖРО



1 – мембрана из Ti;
2 – мембрана из [Al + Ti + (AlN, TiN)]

Рис. 11. Зависимость скорости фильтрации осветленного мЖРО от времени

существенно выше, чем для [Al + Ti + (AlN, TiN)] мембраны.

Для определения показателей надежности самоочищающихся мембранных фильтров использовали подход, схематически показанный на схеме рисунка 12.



Рис.12. Структурная схема взаимосвязи основных факторов, влияющих на надежность работы мембранных фильтров

В аналитическом виде была определена функция для расчета минимально необходимого числа регенераций мембранного самоочищающегося фильтра:

$$\eta = \frac{t}{T} = \sum_{i=1}^n \left[\tau_i + \frac{1}{v_i} \int_{t_{i1}}^{t_{i2}} v_i(\xi) d\xi \right], \quad (2)$$

где η - доля (%) времени фильтрации с регенерацией от общего времени технологического цикла; T - общее время технологического цикла; $\sum \tau_i$ - общее относительное время $t_i / T = \tau_i$ регенераций мембранного фильтра; t_i - длительность i -го цикла регенерации «сжатие-сброс»; v_i - средняя скорость фильтрации после i -ой регенерации в интервале времени $[t_{i1}, t_{i2}]$; $v_i(\xi)$ - текущее значение скорости фильтрации после i -ой регенерации в интервале времени $[t_{i1}, t_{i2}]$; $\xi = t/T$ - переменная интегрирования.

Исследован показатель интенсивности отказа мембранного фильтра, исходя из того, что вероятностная функция отказа имеет нормальное распределение, время безотказной работы мембранного фильтра составляет 1140 ч. При этом оценочная стоимость мембранной очистки ЖРО АЭС составляет от 0,5 до 0,8 копеек за литр, в зависимости от типа используемой наноструктурной мембраны.

В четвертой главе приведены реализованные и предлагаемые к реализации проекты по очистке жидких сред от нерастворенных примесей, в том числе радиоактивных, с использованием фильтрующих элементов с наноструктурными мембранами.

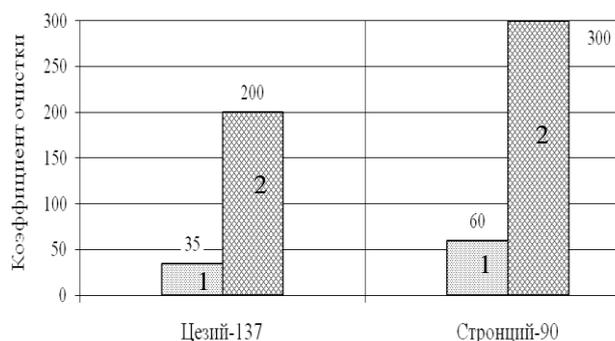
Для проверки технологии сорбционно-мембранной очистки среднеактивных и среднесолевых ЖРО по извлечению ^{137}Cs и ^{90}Sr использовались первичные ЖРО ГНЦ РФ – ФЭИ отработанных ТВС стенда 27/ВТ. Исходные ЖРО хранилища № 1 характеризуются следующим химическим и радионуклидным составом: солесодержание $\sim 0,005$ г/л; pH -7 ; удельная активность ^{137}Cs – $8,5 \cdot 10^5$ Бк/л, удельная активность ^{90}Sr – $3,7 \cdot 10^5$ Бк/л. Результаты эксперимента по извлечению трепелом ^{137}Cs и ^{90}Sr из ЖРО (удельная активность ЖРО после сорбции, коэффициент очистки, коэффициент распределения и др.) приведены в таблице 3 (содержание трепела 20 г/л, однократное введение сорбента). Имобилизация отработанных сорбентов трепела и клиноптилолита совместно с реагентом-коагулянт в цементный камень обеспечила сокращение объема отходов при переводе их из жидкого в твердое состояние в 20 – 30 раз. Полученные цементные камни характеризуются высокой водоустойчивостью (скорость выщелачивания ^{137}Cs в дистиллированную воду составляет $\sim 10^{-5}$ г/(см²·сут.), что на два порядка ниже нормативных требований НП-019-2000).

Таблица 3

Показатели эффективности технологии сорбционно-мембранной очистки среднеактивных и среднесолевых ЖРО ГНЦ РФ - ФЭИ (воды хранилища ТВС)

Радионуклид	Показатели эффективности извлечения радионуклидов из ЖРО				
	Активность раствора после сорбции, Бк/л	Коэффициент очистки	Степень сорбции, %	Коэффициент распределения, мл/г	Уд. актив-ность сорбента, Бк/кг
^{137}Cs	$\ll 100$	>8500	$>99,9$	$>4,2 \cdot 10^5$	$4,2 \cdot 10^7$
^{90}Sr	$1,1 \cdot 10^3$	336	99,7	$1,7 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^7$

Экспериментально показано, что использование реагентов-коагулянтов для осаждения взвеси в ЖРО, в частности сульфата алюминия, совместно с мембранным фильтрованием увеличивают более чем в 10 раз эффективность извлечения радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr из реальных ЖРО за одну ступень сорбции по сравнению с бумажным фильтром (рисунок 13).



1 - мембранный фильтр, 2 - сочетание коагуляции с мембранным фильтром

Рис. 13. Диаграмма изменения коэффициента очистки $K_{оч.}$ радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr трепелом в зависимости от условий фильтрования ЖРО

Исследования показывают, что сорбционно-мембранная технология переработки жидких радиоактивных отходов обеспечивает их очистку от радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr до норм радиационной безопасности (Таблица 4). Суммарный коэффициент очистки составляет по цезию – до 10^5 и по стронцию – более 10^4 .

Успешные испытания сорбционно-мембранной технологии обезвреживания ЖРО с

иммобилизацией сорбента в цементный камень показали реализуемость предложенных технологических процессов и конструктивных решений, их перспективность в силу простоты, малой материало- и энергоемкости по сравнению с технологиями упаривания и озонирования, повышенной экологической безопасности.

Таблица 4.

Результаты испытаний сорбционно-мембранной технологии очистки ЖРО* на опытной демонстрационной установке ГНЦ РФ – ФЭИ

Вид ЖРО	Содержание радионуклидов, Бк/л		Химический состав	
	^{137}Cs	^{90}Sr	ХПК**, гО ₂ /л	Сухой остаток, г/л
Исходные ЖРО	$3,1 \cdot 10^4$	$8,3 \cdot 10^4$	0,09	1,4
ЖРО после очистки трепелом и мембранным фильтром	< 1	< 5	< 0,03	1,2

* Объем переработанных ЖРО – более 5 м³, сорбент – трепел, коагулянт – Са(ОН)₂.
 ** Химическое потребление кислорода.

Автором диссертации также предложены и обоснованы следующие возможные области внедрения результатов диссертационной работы: глубокая очистка природных вод, комплексная система очистки энергетических масел, высокотемпературная очистка жидких и парогазовых сред, обеззараживание воды плавательных бассейнов, система очистки воды бассейнов выдержки отработавших ТВС.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Наиболее значимые результаты, полученные в диссертационной работе:

1. Впервые разработана технология плазмохимического синтеза наноструктурных мембран на пористых полимерных и неорганических подложках, позволяющая управлять наноструктурой мембраны с целью очистки различных жидких сред от нерастворенных радиоактивных примесей.
2. Разработаны не имеющие аналогов в мире экспериментальные методики исследований фильтрующих элементов с наноструктурными мембранами и фильтров на их основе, применительно к очистке жидких сред от радиоактивных примесей.
3. Получены результаты лабораторных исследований режимов очистки воды от радиоактивных примесей мембранными фильтроэлементами на модельных и реальных растворах жидких радиоактивных отходов, позволяющие сформулировать основные параметры систем мембранной очистки жидких сред от нерастворенных радиоактивных примесей.
4. Исследованы режимы гидроимпульсной регенерации мембранных фильтров без разборки конструкции. Гидроимпульсная регенерация мембранных фильтров основана на принципе «воздушной пружины», жесткость которой автоматически определяется величиной трансмембранного давления на фильтроэлементе. Характеристика цикла регенерации «сжатие – сброс» зависит от физико-химических свойств очищаемой жидкости, структуры фильтрующей мембраны, адгезии поверхности к примесям очищаемой жидкости и др.
5. Разработана и испытана унифицированная комплексная система глубокой очистки природных вод, включающая модули предварительной очистки, окисления, сорбционной и мембранной очистки. Специальные показатели химического состава получаемой воды соответствуют требованиям, предъявляемым при производстве изотопов и радиофармпрепаратов ГНЦ РФ – ФЭИ.
6. На реальных объектах (АО «ГНЦ РФ - ФЭИ», Филиал «Текстильщики АО «Красная звезда», Смоленская АЭС и др.) показано, что внедрение разработанных фильтрующих элементов с наноструктурными мембранами позволяет продлить ресурс эксплуатации существующих систем очистки жидких сред (вода, энергетическое масло) не менее чем в 2 раза, внедрить ранее не использовавшиеся материалы для очистки жидких сред, повысить глубину их очистки, при этом практически не увеличивая эксплуатационные затраты, снизить затраты на водоочистку и водоподготовку и др.

СПИСОК основных работ, опубликованных по теме диссертации:

1. Zaloznaya, E.P., Grigorov V.V., Grigoryev G.V., Raskach O.V. The Use of Natural Sorbents to Clean Oily Wastewater in The Reservoir Pressure Maintenance Systems // Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences. 2016. Volume 7. Issue 6. P. 679-684.

2. Papovyants A.K., Mel'nikov V.P., Voronin I.A., Grigorov V.V. The Effect of Operation Conditions and Physical Characteristics of The Suspension-Carrying Flow in A Vertical Pipeline on The Near-Wall Transverse Migration of Solid Particles // Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences. 2016. Volume 7. Issue 6. P. 646-657.
3. Grigoryev, G.V., Grigorov V.V., Raskach O.V., Zaloznaya E.P. Technical and Technological Characteristics of the Cross-Flow Filter with Plasma-Chemical Nanostructured Membranes // Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences. 2016. Volume 7. Issue 6. P. 658-669.
4. Martynov P.N., Papovyants A.K., Mel'nikov V.P., Grishin A.G., Grigorov V.V. Preliminary purification of suspension-carrying liquids by cross-flow filtration // Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences. 2015. Volume 6. Issue 6. P. 1095-1105.
5. Papovyants A.K., Mel'nikov V.P., Grishin A.G., Grigorov V.V., Grigoryev G.V. Feasibility study on tangential filtering of process solutions for removal of solid suspended impurities // Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences. 2015. Volume 6. Issue 6. P. 1087-1094.
6. Grigoryev G.V., Grigorov V.V., Raskach O.V., Zaloznaya E.P. Analysis of applicability of method of aerosol particles permeability in porous materials for incoming control of filtering elements with nanostructured membranes used for liquids purification // Oriental Journal of Chemistry. 2015. Volume 31. Number Special Issue. P. 43-51.
7. Рачков В.И., Мартынов П.Н., Асхадуллин Р.Ш., Григоров В.В., Денисова Н.А., Логинов Н.И., Мельников В.П., Михеев А.С., Портяной А.Г., Сердунь Е.Н., Сорокин А.П., Стороженко А.Н., Ульянов В.В., Ягодкин И.В. Инновационные технологии, развиваемые в ГНЦ РФ - ФЭИ // Известия высших учебных заведений. Ядерная энергетика. 2014. № 1. С. 16-38.
8. Устройство для очистки жидких сред от механических примесей: пат. 2620439 Рос. Федерация. № 2015156534; заявл. 29.12.2015; опубл. 25.05.2017, Бюл. № 15. 3 с
9. Мембранный модуль для очистки жидкости: пат. 2416459 Рос. Федерация. № 2009122033/05; заявл. 01.10.2009; опубл. 20.04.2011, Бюл. № 11. 4 с.
10. Мембранный модуль: пат. 2417117 Рос. Федерация. № 2009144029/05; заявл. 30.11.2009; опубл. 27.04.2011, Бюл. № 12. 4 с.
11. Мембранный фильтрующий элемент для очистки агрессивных жидкостей: пат. 2397802 Рос. Федерация. № 2008136721/15; заявл. 15.09.2008; опубл. 27.08.2010, Бюл. № 24. 4 с.
12. Мембранный фильтрующий элемент для очистки жидких и парогазовых сред: пат. 96028 Рос. Федерация. № 2008140202/22; заявл. 13.10.2008; опубл. 20.07.2010, Бюл. № 20. 2 с.