

Акционерное общество «Государственный научный центр Российской Федерации – Физико-энергетический институт имени А.И. Лейпунского

На правах рукописи

Григоров Виталий Владимирович

Очистка жидких сред от нерастворенных радиоактивных примесей с помощью фильтрующих элементов с наноструктурными мембранами

Специальность – 05.17.02 «Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель –
кандидат технических наук, доцент
Асхадуллин Радомир Шамильевич

Обнинск – 2017 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1 Обзор существующих систем очистки жидких сред от радиоактивных примесей	12
1.1 Очистка жидких радиоактивных отходов АЭС	14
1.2 Очистка водного теплоносителя АЭС	17
1.3 Очистка от радионуклидов природной воды	22
1.4 Очистка воды от нерадиоактивного стронция	24
1.5 Очистка воды бассейна выдержки ТВС	26
1.6 Очистка радиоактивных вод мембранным фильтрованием	29
1.7 Основные направления использования мембранных технологий	35
Выводы по главе 1	41
2 Разработка фильтрующих элементов с наноструктурными мембранами применительно к очистке жидких сред от нерастворенных радиоактивных примесей	42
2.1 Разработка технологии синтеза фильтрующей наноструктурной мембраны для очистки жидких сред от радиоактивных примесей	43
2.2 Исследование характеристик фильтрующих элементов с наноструктурными мембранами по очистке жидких сред от нерастворенных примесей, в том числе радиоактивных	54
2.3 Особенности технологии получения наноструктурных фильтрующих мембран на подложке из пористого полиэтилена для очистки водных сред от радиоактивных примесей	71
Выводы по главе 2	78
3. Разработка мембранных фильтров очистки жидких сред от нерастворенных радиоактивных примесей	80
3.1 Конструкция фильтра производительностью 0,1 м ³ /ч	81
3.2 Конструкция фильтра производительностью 1 м ³ /ч	85
3.3 Конструкция фильтра производительностью 5,0 м ³ /ч	89
3.4 Регенерация мембранного фильтра	91

3.5 Работоспособность мембранного фильтра производительностью 1 м ³ /ч	98
Выводы по главе 3	105
4 Применение фильтров тонкой очистки и фильтрующих элементов с наноструктурными мембранами	106
4.1 Очистка среднесолевых среднеактивных реальных ЖРО ГНЦ РФ-ФЭИ	106
4.2 Очистка энергетических масел	116
4.3 Очистка водных сред ГНЦ РФ-ФЭИ	122
4.4 Другие варианты использования и внедрения мембранных фильтров	131
Выводы по главе 4	141
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	143
Список литературы	145
ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Копия Акта монтажа в маслосистему	151
ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Копия Акта приемочных испытаний унифицированной комплексной системы	156
ПРИЛОЖЕНИЕ 3. Копия Акта приемочных испытаний фильтра мембранного I степени очистки	159
ПРИЛОЖЕНИЕ 4. Копия Акта приемочных испытаний фильтра-сгустителя	163

ВВЕДЕНИЕ

АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Современное развитие ядерной технологии в последние десятилетия привело к тому, что во многих странах мира построены и функционируют для мирных и военных целей ядерно-энергетические установки малой, средней и большой мощности. Они покрывают большую часть энергетического дефицита и служат гарантом технического прогресса. Сегодня, по данным МАГАТЭ [1], в 30 странах мира работают более 440 коммерческих ядерных реакторов общей установленной мощностью 350 ГВт (эл.). Они производят более 16 % электроэнергии, а в ряде стран (Франция, Словакия, Бельгия, Швеция) их доля в производстве электроэнергии достигает 50–80 % [1]. Наибольшее количество энергетических ядерных реакторов работает в США (104), Франции (59), России (32) [1]. Большое количество ядерных реакторов в последнее время было построено [1] в мире для целей военно-морского и ледокольного флотов. В настоящее время в 14 странах строится более 40 новых ядерных реакторов новейшего поколения. Россия в этом плане занимает одно из ведущих мест. Подписаны намерения и договора о строительстве АЭС с Белоруссией, Монголией, Вьетнамом, Турцией, Бангладешем и др. [1].

Тяжелые аварии АЭС в США (три-Майл-Айленд, 1979 г.), в СССР (Чернобыль, 1986 г.) и в Японии (Фукусима, 2011 г.) только временно затормозили развитие атомной энергетики в мире, но в то же время заставили специалистов всех ядерных стран с полной ответственностью пересмотреть технические решения и ужесточить требования к безопасности и надежности действующих АЭС и перспективных ядерно-энергетических установок нового поколения [2].

Одними из ключевых вопросов ядерной безопасности являются вопросы, связанные с поддержанием качества теплоносителей, а также с образованием и накоплением большого количества отработанного топлива, твердых и жидких радиоактивных отходов АЭС и установок.

По данным Государственной корпорации по атомной энергии «Росатом» [3] в России действуют:

- 213 ядерных установок;
- 1645 радиационных источников;
- 1508 пунктов хранения радиоактивных веществ с общей активностью 0,6 млрд. Ки.

Во время работы АЭС образуются высокоактивные радионуклиды: ^{51}Cr , ^{60}Co , ^{59}Fe , ^{87}Cs , ^{90}Sr , ^{131}I и др. [4] В процессе их удаления образуются большие объемы радиоактивных вод. Например, только на одной Курской АЭС за один год её работы образуются 4,7 тысяч кубических метров среднеактивных отходов [5]. В основном, это радиоактивные воды, хранение которых на АЭС небезопасно. Об этом свидетельствует взрыв хранилища радиоактивных отходов во время аварии АЭС «Фукусима-1», произошедшей в Японии 11 марта 2011 г. В результате взрыва в атмосферу было выброшено большое количество высокоактивных и долгоживущих радионуклидов.

Сегодня на Российских АЭС в бассейнах выдержки и в хранилищах хранится ~ 3,5 млрд Ки [5] жидких и твердых радиоактивных отходов (ЖРО, ТРО).

Источниками образования радионуклидов на АЭС являются [4]:

- разгерметизация ТВЭЛ (^{137}Cs , ^{60}Co , ^{140}Ba , ^{131}I и др.);
- активация продуктов коррозии (^{59}Fe , ^{58}Co , ^{54}Mn , ^{51}Cr и др.);
- активация примесей теплоносителя (^{24}Na , ^{42}K , ^{16}N и др.);
- активация коррекционных добавок (^{42}K , ^{16}N).

СТЕПЕНЬ РАЗРАБОТАННОСТИ

Эксплуатационный опыт показывает, что наибольшая активность водного теплоносителя образуется за счет активации продуктов коррозии и активации примесей [6]. Росатомнадзор на основе анализа эксплуатации АЭС, норм водно-химического режима отечественных и зарубежных стран и рекомендаций МАГАТЭ разработал руководство по безопасности [7], определяющее основные требования к организации и поддержанию водно-химического режима,

направленные на сохранение цельности защитных барьеров и обеспечения радиационной безопасности. Таким образом, требования к качеству реакторных вод ужесточились, однако технологические возможности остались прежними.

Необходимо особо отметить, что технологии очистки вод и поддержания водно-химического режима атомных электростанций имеют исключительно важное значение для обеспечения безопасности АЭС, связанных с коррозией внутренних поверхностей теплоэнергетического оборудования, а также образованием накипи, отложений и шлама на теплопередающих поверхностях и в проточной части турбин. Использование водного теплоносителя высокого качества не только обеспечивает требования водно-химического режима, но и упрощает решение задач получения чистого пара, минимизации скоростей коррозии конструкционных материалов и снижение дозовых нагрузок на обслуживающий персонал.

Без внедрения принципиально новых технологических решений, основанных на последних достижениях науки и техники, выполнение этих требований в полном объеме будет затруднительно. Одним из путей решения данной проблемы является разработка технологий водоочистки и водоподготовки, основанных на создании фильтроэлементов с наноструктурными мембранами на пористых подложках и устойчивых к высоким температурам (~ 300 °С) и радиационным воздействиям.

ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ РАБОТЫ

Целью работы является разработка технологии очистки жидких сред от нерастворенных радиоактивных примесей, использующей фильтроэлементы с наноструктурными мембранами, создание на их основе фильтров и 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 процессов 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 аммонийуранилтрикарбаната 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

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 оценка качества, допускающая проводить входной контроль каждого мембранного фильтроэлемента.

Достоверность результатов работы обеспечена также 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:

- сорбционно-мембранной установки очистки ЖРО АЭС (АО «ГНЦ РФ – ФЭИ»);
- фильтров-сгустителей (производства Филиала «Текстильщики АО «Красная звезда», которые внедрены в том числе и на НВАЭС-2);
- системе комплексной очистки турбинных масел (Смоленская АЭС);
- систем очистки природной воды (разработка АО «ГНЦ РФ – ФЭИ» передана по лицензионному договору ООО «Матица»);
- 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, мембранными фильтрами и комплексными системами очистки технической и питьевой воды.

На объектах АО «ГНЦ РФ - ФЭИ», Филиал «Текстильщики АО «Красная звезда», Нововоронежская АЭС, Смоленская АЭС и др. показано, что внедрение разработанных фильтрующих элементов с наноструктурными мембранами

позволило:

- продлить ресурс эксплуатации существующих систем очистки жидких сред (вода, энергетическое масло) не менее чем в 2 раза, за счет удаления из очищаемых растворов нерастворенных механических примесей и коллоидов, которые оказывают негативное воздействие на сорбционные, каталитические и фильтрующие материалы;
- внедрить ранее не использовавшиеся материалы для очистки жидких сред;
- повысить глубину их очистки, практически не увеличивая эксплуатационные затраты;
- снизить затраты на водоочистку и водоподготовку и др.

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.

1 ОБЗОР СУЩЕСТВУЮЩИХ СИСТЕМ ОЧИСТКИ ЖИДКИХ СРЕД ОТ РАДИОАКТИВНЫХ ПРИМЕСЕЙ

В техническом справочнике [8] компанией «Degrémont» наиболее полно представлен синтез фундаментальных основ и подходов к проблематике обработки вод и предложены экономические, социальные и экологические решения. Поиск революционных решений в управлении водными ресурсами связан с комплексом проблем – сохранить природные ресурсы, создать высокоэффективные системы восстановления воды и оградить окружающую среду от последствий деятельности человека. В управлении водными ресурсами России [9] за последние два десятилетия, включая самые последние годы, произошли существенные преобразования, определяющие состояние водных ресурсов и их структурирования во времени и по территории: изменения климата и кардинальные перемены в социально-экономической сфере.

Воды земли испытывают нарастающее бесконечное разнообразие загрязнений (естественных и техногенных). В частности, неуклонный рост выработки электроэнергии на АЭС сопровождается образованием радиоактивных источников заражения воды.

В соответствии с первоначальными проектами АЭС, обращение с РАО, включая ЖРО, на атомных станциях ОАО «Концерн Росэнергоатом» основывалось на практике отложенных решений и сводились к частичной переработке эксплуатационных ЖРО с целью сокращения их объема и последующему хранению в хранилищах на площадках АЭС в течение всего срока эксплуатации энергоблоков. В результате этого на АЭС накопилось значительное количество не кондиционированных и не переработанных ЖРО. Только на АЭС с ВВЭР и РБМК образуются ежегодно $\sim 3300 \text{ м}^3$ ЖРО [10].

С целью сокращения объемов ЖРО необходимо концентрирование их в 200 и более раз. В состав ЖРО, входят радионуклиды ^{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) общей радиоактивностью $10^4 - 10^{11}$ Бк/л. Без внедрения

принципиально новых систем комплексной очистки жидких сред проблема сокращения ЖРО на АЭС постепенно перерождается в чрезвычайную неуправляемую ситуацию.

Использование водного теплоносителя высокого качества не только обеспечивает требования водно-химического режима АЭС, но и упрощает решение задач получения чистого пара, минимизации скоростей коррозии конструкционных материалов и снижение дозовых нагрузок на обслуживающий персонал.

После аварии Чернобыльской АЭС радиозэкологический мониторинг фиксирует устойчивое повышение радиационного фона, особенно в районах центральной и северо-западной европейской части России. Миграционные процессы воды в приповерхностных и наземных горизонтах могут приводить к значительному повышению концентрации радионуклидов, особенно ^{137}Cs и ^{90}Sr , ^{69}Co , ^{54}Mn , $^{55+59}\text{Fe}$, α -частиц, в зоне проживания людей. Необходимость снижения и поддержания на минимально допустимом уровне радиоактивности в природной воде создает острую потребность в разработке высокоэффективных установок коллективного и индивидуального пользования.

Вода является возобновляемым, но ограниченным и уязвимым природным ресурсом. Такое положение означает, что природный ресурс (вода) есть правовая, экономическая реальность и имеет денежное выражение [11; 12]. Следовательно, создаваемые новые системы очистки должны быть малоотходные, ресурсосберегающее, высокопроизводительное, прибыльные, способные к сохранению и возобновлению водных объектов РФ.

1.1 ОЧИСТКА ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ АЭС

Источниками жидких радиоактивных отходов являются [10, 12]:

1. Продувочная вода реактора и организованные протечки первого контура, вода бассейнов выдержки и перегрузки, вода опорожнения реакторных петель, характеризующиеся наибольшей чистотой, но и наибольшей радиоактивностью;

2. Промывочные растворы, использованные при дезактивации контуров, содержащие твердые радиоактивные окислы конструкционных материалов;

3. Продувочная вода парогенераторов, имеющая в сравнении с реакторной водой большее солесодержание, но меньшую радиоактивность, так как она определяется только протечками из первого контура;

4. Трапные и обмывочные воды после дезактивации помещений, имеющие по сравнению с реакторной водой обычно меньшую радиоактивность, но большее содержание примесей; очистка этих вод может быть периодической с накоплением сбросов в баках грязного конденсата и очищенной воды в баках чистого конденсата;

5. Прачечные и душевые воды — воды наименьшей радиоактивности; источником их является всегда техническая или водопроводная вода, активирующаяся незначительно, так как этот процесс протекает только в самих прачечных и душевых, поэтому сброс таких вод после очистки допустим в обычную канализацию и внешние водоемы.

Установки для обработки продувочных вод (первая и третья группы) работают непрерывно с возвратом очищенной воды в соответствующие контуры АЭС. Производительность этих установок выбирают по максимальному расходу, производительность установок для обработки остальных вод первой группы и вод второй и четвертой групп, а также периодичность их работы определяют в связи с имеющимися на станции емкостями для сбора вод, подлежащих дезактивации, и хранения очищенного конденсата.

В плане переработки жидких радиоактивных отходов на АЭС широко используют методы дегазации и выпаривания [13]. Воды из приемных баков спецканализации, бака отстойника, дренажные воды, трапные воды насосами

направляются на выпарные аппараты, где выпариваются до концентрации солей в кубовом остатке 200 г/л. Кубовый остаток подается в хранилище кубового остатка, затем на установку глубокого выпаривания и далее на отверждение. Пар из выпарного аппарата поступает в конденсатор-дегазатор. Конденсат подается на дополнительную очистку. Установки глубокого выпаривания ЖРО предназначены для переработки жидких солевых концентратов (кубовых остатков), образующихся при выпаривании радиоактивных вод [14].

Значительный опыт по очистке жидких радиоактивных отходов накоплен во ФГУП «Радон» [15]. Очистка ЖРО специалистами этой организации осуществляется с применением процессов сорбции, электродиализа и ультрафильтрации. Установки очистки, созданные на модульном принципе (сочетание нескольких процессов), позволяют эффективно с минимальными затратами достигать необходимого результата. Такие установки могут работать как в стационарном, так и в мобильном режиме для очистки ЖРО. Более 2000 м³ ЖРО очищено на спецкомбинатах ФГУП «Радон» в Латвии, Украине, Волгограде, Северодвинске и других городах России. Качество воды после ее переработки соответствует критериям, предъявляемым надзорными органами к воде, сбрасываемой в открытую гидросеть. Установки, работающие в мобильном режиме, широко востребованы регионами, где нет заводов, перерабатывающих ЖРО, а также там, где необходимы на объектах атомной промышленности в случае их аварий [15].

Для очистки и переработки жидких отходов на АЭС используют также термические, сорбционные, мембранные методы, включающие фильтрацию, соосаждение и коагуляцию осадков и взвесей, ионный обмен, осмос и обратный осмос, электродиализ, упаривание растворов и т.п. [11]. Поскольку ни один из известных методов в отдельности не обеспечивает эффективной очистки, они обычно применяются комплексно. Поэтому система очистки ЖРО на станции представляет собой последовательную цепочку различных установок.

Термический метод (дистилляция или упаривание) наиболее распространенный и удобный способ переработки жидких радиоактивных

отходов, отличающийся высокой степенью очистки отходов от радиоактивных веществ, т.е. коэффициент очистки $K_{оч} = 10^4 - 10^6$. Реализуют этот способ, используя специальные выпарные аппараты (перегонные кубы), с подводом тепла водяным паром через стенку аппарата [16].

Сорбционные методы предполагают удаление радионуклидов из жидких отходов в виде твердой фазы в результате адсорбции, ионного обмена, адгезии, кристаллизации и т. п. Сорбцию проводят также в специальных аппаратах в динамических или в статических условиях на насыпных или намывных фильтрах [17]. На практике в качестве фильтрующих материалов в основном применяют специальные ионообменные смолы [18]. Существенным недостатком ионитов является низкая термическая стойкость. Проблема высокотемпературной очистки теплоносителя остается актуальной. Одними из наиболее привлекательных можно считать исследования, проводимые в Обнинском ИАТЭ НИЯУ МИФИ, сотрудники которого разработали алюмосиликатный сорбент, устойчивый к высоким температурам (до 700°C) и обладающий высокой сорбционной способностью по отношению к нефтепродуктам и тяжелым металлам [19]. Он представляет собой легкий порошок белого цвета с размерами частиц 2–20 мкм, насыпной плотностью $0,3 \pm 0,05 \text{ г/см}^3$, удельная площадь поверхности – $1000 \text{ м}^2/\text{г}$. В перспективе после промышленных испытаний на АЭС сорбент может быть

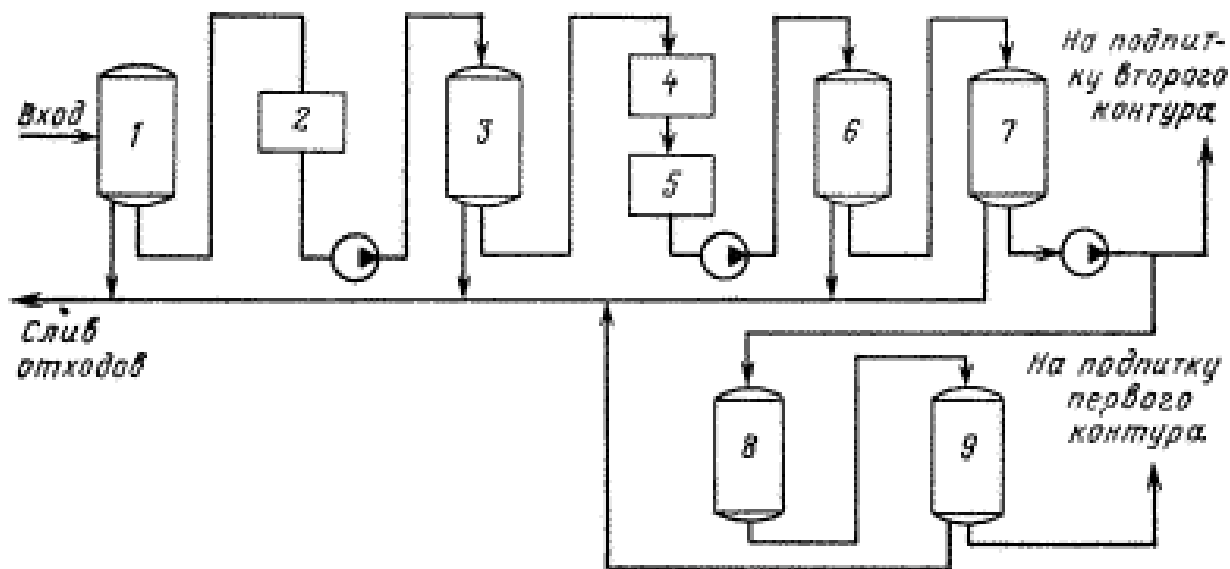
Из мембранных методов переработки ЖРО наибольший интерес представляют обратный осмос, электродиализ и ультрафильтрация. Эти методы заимствованы из практики опреснения засоленных вод, где основная задача сводится к разделению воды и соли. Такое разделение достигается избирательным прохождением через мембраны ионов (электродиализ) или воды (обратный осмос) под воздействием, соответственно, разности электрических потенциалов или перепада давления. Ультрафильтрация отличается от обратного осмоса использованием мембран с более крупными порами, требующих для фильтрования меньших перепадов давления (обычно до 1 МПа). При этом через мембрану проходят воды и соли, а коллоиды и крупные органические молекулы размерами более 2 нм задерживаются [20].

1.2 ОЧИСТКА ВОДНОГО ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ АЭС

Процесс очистки водного теплоносителя на АЭС можно разделить на два этапа:

- первый – приготовление химически обессоленной воды высокой чистоты для первичного заполнения контуров и для последующей их подпитки;
- второй – постоянная очистка теплоносителя, циркулирующего в контуре от различных примесей.

Первый этап очистки проводят на так называемых установках химводоочистки (ХВО), а второй — на установках спецводоочистки (СВО) или конденсатоочистки (КО). В ХВО (Рисунок 1) предусматриваются очистка исходной воды от механических примесей в механических фильтрах, удаление свободной кислоты в декарбонизаторах, а также ионная очистка в анионитовых и катионитовых фильтрах. В механическом фильтре, который заполняется, например, дробленым антрацитом, отделяются грубодисперсные загрязнения. Далее вода очищается в несколько приемов на ионообменных фильтрах [21].



1– механический фильтр, 2– бак осветленной воды; 3– катионитовый фильтр I ступени; 4– декарбонизатор, 5 – бак декарбонизированной воды, 6 – анионитовый фильтр II ступени; 7 – анионитовый фильтр I ступени, 8 – катионитовый фильтр III ступени, 9 – анионитовый фильтр II ступени

Рисунок 1 – Принципиальная схема химводоочистки

Поддержание высокого качества водного теплоносителя обеспечивает требования водно-химического режима и упрощает решение задач получения чистого пара, минимизации скоростей коррозии конструкционных материалов и снижения дозовых нагрузок на обслуживающий персонал.

С целью сокращения количества дисперсных загрязнений радиоактивными частицами коррозии размером 0,2–0,4 мкм на ВВЭР-1000 с реакторными установками В-320 предусмотрена высокотемпературная очистка теплоносителя на четырех фильтрах с фильтрующей загрузкой из губчатого титана, с расходом 100 т/ч через каждый фильтр [14]. Эксплуатационный опыт показал, что при переходных режимах работы реакторной установки высокотемпературные фильтры могут обеспечить эффективную очистку теплоносителя от взвесей и адсорбированных на них радионуклидов.

В тоже время, по ряду технических причин (периодическая отмывка сорбента, дезактивация или замена сорбента) эффективность очистки не достигает номинальных показателей [22].

В настоящее время практически во все системы химводоочистки включают стадию предварительной очистки теплоносителя на осветлителях со взвешенным слоем, очистку механическими фильтрами, загруженными зернистым материалом, ионитом, либо – на намывных фильтрах. Поскольку в водном теплоносителе в коллоидной форме находится значительная часть соединений кремния, железа, органических веществ, то проводят предварительную очистку, включающей известкование, коагуляцию и ионообменное обессоливание [23].

Попытки упростить громоздкую систему предварительной очистки теплоносителя привели к разработке технологии, базирующейся на применении полупроницаемых мембран, отвечающих следующим требованиям:

- высокая разделяющая способность (селективность);
- высокая удельная производительность (проницаемость);
- химическая стойкость;
- неизменность характеристик в процессе эксплуатации;
- достаточная механическая прочность;

- низкая стоимость.

К таким мембранам относятся мембраны на основе ацетата целлюлозы [23]. Однако они имеют существенные недостатки:

- низкое рабочее давление;
- низкая термическая устойчивость (температура воды не должна превышать 35 °С);
- низкая радиационная устойчивость.

Эти недостатки не позволяют их использовать в высокотемпературных контурах АЭС и в потоках высоких энергий радиационного излучения. В этой связи, для очистки воды от механических примесей на АЭС используются главным образом зернистые материалы [14], устойчивые к радиационному воздействию. Дисперсный состав фильтрующих материалов ограничивается, с одной стороны, гидравлическим сопротивлением фильтрующего слоя, с другой – качеством очищенной воды. Антрацит, как зернистый материал, наиболее широко применяется на АЭС. Он достаточно дешев, химически стоек и прочен. Кроме антрацита используют сульфоуголь, вулканические шлаки, горные породы.

Для очистки теплоносителя от радиоактивных продуктов коррозии в ряде установок спецводоочистки (СВО) применяются в качестве механических намывные перлитные фильтры [23]. В намывном фильтре теплоноситель фильтруется через тонкий слой (2–3 мм) перлита.

Перлит с фракционным составом зерен размером 10–60 мкм выполнен на алюмосиликатной основе. Фильтроперлит – один из лучших сорбционных материалов, применяемых в настоящее время в системах обработки воды (теплоносителя) на АЭС. Перлит химически стойкий в водном теплоносителе, имеет низкую стоимость, практически не ухудшает качество воды, способен образовывать устойчивый фильтрующий слой при намыве и легко удаляется гидротранспортом на захоронение.

Благодаря большой фильтрующей суммарной поверхности всех патронов, намывные фильтры имеют меньшие по сравнению с насыпными фильтрами габаритные размеры. Скорость фильтрования в намывных фильтрах на порядок

ниже чем в насыпных, следствием чего является более высокая степень очистки.

Фильтрующий материал в намывных фильтрах не восстанавливается, а после загрязнения или истощения смывается встречным потоком воды и удаляется в виде пульпы на захоронение. Объем очищенного водного теплоносителя намывным фильтром примерно в три раза больше объема очищенного водного теплоносителя насыпным фильтром, при той же пропускной способности, что является важным преимуществом намывных фильтров при использовании их в системах очистки радиоактивных вод АЭС.

К недостаткам намывных фильтров относятся:

- более сложная по сравнению с насыпным фильтром конструкция;
- необходимость предварительного намыва и периодического удаления фильтрующего слоя;
- низкая надежность, связанная со «сползанием» фильтрующего слоя с патронов даже при кратковременном прекращении подачи воды;
- низкая термическая устойчивость. Температурный предел использования намывных фильтров не должен превышать 50–60 °С [14].

Кроме систем предварительной очистки реакторных вод на АЭС также установлены СВО. Их количество определяется типом реактора. Они предназначены для [24]:

- поддержания заданного водно-химического режима реакторного контура многократной принудительной циркуляции;
- вывода осколочных нелетучих радионуклидов;
- снижения наведенной активности и уровня радиоактивного загрязнения парового и конденсатно-питательного тракта.

Установки СВО включают механические фильтры, ионообменные смолы (катиониты и аниониты), фильтры-ловушки.

Ионообменные смолы являются основным материалом, который очищает теплоноситель от растворимых продуктов загрязнений, находящихся в ионном состоянии. Ионообменные смолы (иониты) представляют собой твердые зернистые, механически прочные, химически устойчивые, нерастворимые

вещества, способные к обмену заряженных ионов, содержащихся в очищаемом теплоносителе. Синтетические иониты получают путем полимеризации стирола и дивинилбензола с последующей обработкой серной кислотой для получения катионита, либо обработкой хлорсодержащего сополимера триметиламина для получения анионита. Катионит способен обменивать свою обменную группу на положительно заряженные катионы, находящиеся в теплоносителе (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+} и т.д.), а анионит обменивает свою обменную группу на отрицательно заряженные анионы (Cl^- , I^- , NO_3^- , SO_4^{2-} и др.) [23]. Причем, обмен происходит независимо от того, являются ли ионы стабильными, либо радиоактивными.

Наряду с положительными характеристиками, иониты имеют ряд существенных недостатков, ограничивающих их применение [23]. К таким недостаткам относятся, прежде всего, их низкая термическая и радиационная устойчивость. Они разрушаются при 50–70 °С и поглощенной общей дозе $1 \cdot 10^7$ Бк [23]. Низкая термическая стойкость накладывает жесткие ограничения на верхний предел рабочей температуры применения ионообменных смол на АЭС. В рабочем режиме температура очищаемой радиоактивной воды не должна превышать 50 °С. В связи с этим продувочная вода реактора охлаждается с последующей ее очисткой и вновь нагревается для подачи ее в контур, что требует высоких энергетических затрат. Кроме того, в результате разрушения ионитов под воздействием радиационных полей образуются низко карбоновые кислоты, увеличивающие кислотность вод, что приводит к увеличению скорости коррозии и повышению γ – фона за счет активации продуктов коррозии в контуре АЭС. Для очистки контуров одного блока АЭС в ВВЭР используют более 80 м³ ионита [14] стоимостью более чем в 20 тыс. долларов США.

1.3 ОЧИСТКА ОТ РАДИОНУКЛИДОВ ПРИРОДНОЙ ВОДЫ

Источниками загрязнения природной воды цезием – 137 и стронцием – 90 являются испытания ядерного оружия, аварии на АЭС, сбросы радиоактивных веществ в открытые пресноводные водоемы с заводов по переработке отработанного ядерного топлива, миграционные процессы аварии Чернобыльской АЭС и т. д.

При огромной γ – , β – радиоактивности воды массовое содержание в ней радиоизотопов ничтожно мало – меньше 0,001 г/л. Следовательно, одним из наиболее эффективных методов удаления радионуклидов из природной воды является сорбционный метод. Возникает острая необходимость поиска и создания эффективных сорбентов, вызванная возросшими требованиями к качеству сбросных вод АЭС [25].

Основными параметрами процессов сорбционного извлечения радионуклидов из воды являются следующие [26].

1. В режиме динамической сорбции:

- высота работающего слоя сорбента;
- размер гранул сорбента;
- массовый расход жидкой фазы через сорбент;
- геометрические размеры адсорбера;
- состав и уровень радиоактивности в воде;
- ресурс работы адсорбера;

2. В режиме статической сорбции:

- состав и уровень радиоактивности в воде;
- размер частиц мелкодисперсного сорбента;
- удельное количество сорбента, вводимое в радиоактивную воду;
- продолжительность перемешивания сорбента;
- скорость перемешивания сорбента;
- количество повторных загрузок сорбента.

В настоящее время все более широкое использование в качестве сорбентов

находят неорганические материалы в силу сочетания важнейших физико-химических свойств:

- уникальные ионообменные и адсорбционные свойства, высокая сорбционная активность к отдельным типам радионуклидов;
- радиационная устойчивость, пожаробезопасность;
- механическая прочность.

Как сорбенты природные неорганические материалы широко распространены, доступны и имеют низкую стоимость благодаря наличию крупных освоенных месторождений.

Комплекс работ, выполненный исследователями [27–32], выявил принципиальную возможность применения доступных и дешевых природных минеральных материалов для сорбционного извлечения радионуклидов цезия и стронция из воды.

Таким образом, технологический цикл очистки воды от γ -, β - радиоактивности включает следующее:

- добыча и дробление минерала – сорбента на заводе изготовителя;
- модификация сорбента на предприятии потребителя;
- ввод сорбента, сорбция с перемешиванием;
- корректировка рН (при необходимости).

Использование минералов – сорбентов в виде мелкодисперсных порошков позволяет повысить производительность процесса за счет увеличения скорости сорбции, повысить эффективность извлечения радионуклидов из воды, уменьшить затраты на подготовку сорбентов, не требующую их предварительного гранулирования. Однако удаление таких сорбентов из воды является трудоемкой задачей, решение которой возможно за счет использования фильтроэлементов с наноструктурными мембранами.

1.4 ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ НЕРАДИОАКТИВНОГО СТРОНЦИЯ

Проблема очистки воды от стабильного стронция остро возникла в последнее десятилетие в связи с вовлечением в питьевое водоснабжение больших объемов артезианской воды водоносных горизонтов с содержанием стабильного стронция в 5 – 20 раз, превышающим санитарно-гигиеническую норму ($7,0 \text{ мг Sr}^{2+}/\text{дм}^3$) для питьевой воды. Это межпластовые воды Московского артезианского бассейна, территории которого охватывают Московскую, Смоленскую, Тульскую, Калужскую, Калининскую, Ярославскую, Владимирскую, Рязанскую области, частично Мордовию. Повышенные концентрации стабильного стронция обнаружены в скважинах Архангельской, Воронежской областей, Нижнем Новгороде и др. [33; 34].

Длительное употребление такой воды приводит к развитию заболеваемости среди детского и взрослого населения. Стронций на организм человека оказывает общетоксическое действие как нервный и мышечный яд. Гидроксид стронция вызывает ожоги слизистой оболочки и кожи. Попадание солей стронция пероральным путем приводит к кишечно-желудочным расстройствам и параличам. При избытке стронция в организме теплокровных поражается, прежде всего, костная ткань, печень и кровь. Наиболее характерный эффект токсического действия стронция.

Проблема очистки воды от стабильного стронция весьма актуальна. При решениях задачи умягчения воды, несмотря на обширную литературу, сведений о методах удаления из подземных вод стронция практически нет [35; 36].

Для очистки воды существует множество вариантов, которые могут быть разделены на две категории – с использованием фильтрации и без нее. В случае со стронцием способы очистки, не предусматривающие фильтрацию, оказываются малоэффективными. Например, кипячение можно назвать одним из наиболее распространенных способов очистки воды, но оно эффективно при борьбе с органикой и некоторыми низкотемпературными газами, наподобие радона, аммиака, а также – хлора. Очистка воды от стронция здесь не происходит, и вода становится еще более вредной. Причина этого заключается в испарении жидкости

в процессе кипячения, тогда как все тяжелые примеси сохраняются. Кипячение приводит лишь к тому, что концентрация ионов стронция станет выше. По аналогичным причинам не дает результата и вариант с отстаиванием воды.

В борьбе с примесями стронция могут помочь только современные фильтры. Существует множество разновидностей таких приспособлений, у каждого из которых будет свой принцип действия. Например, может быть применено озонирование, активное серебро и уголь, а также обработка йодом, ультрафиолетом, использование фильтров с активированным углем. Основная причина высокой эффективности угля заключается в его высокой сорбционной активности.

Наиболее эффективная очистка воды от стронция, практически стопроцентная, использование обратно осмотических фильтрующих мембран. Данное техническое решение на сегодняшний день применяется во многих фильтрах бытового назначения. Водоочистные установки с осмотическими системами признаны наиболее надежными.

Принцип функционирования водоочистительных систем с применением метода обратного осмоса основан на использовании в фильтрах селективных мембран, которые проницаемы для молекулы воды. Растворенные и механические примеси в воде, включая стабильный ион стронция, задерживаются на молекулярном уровне мембраной [37; 38].

Работ по созданию установок очистки воды от нерадиоактивного стронция с использованием фильтрующих наномембран и гранулированных наносорбентов не существует даже в плане постановки решения этой проблемы.

1.5 ОЧИСТКА ВОДЫ БАССЕЙНА ВЫДЕРЖКИ ОТРАБОТАВШИХ ТВС

Для отработавшего топлива реакторов на тепловых нейтронах типа ВВЭР и РБМК (РФ), LWR (США) установлено оптимальное время выдержки в бассейнах с водой на АЭС 3–5 лет, минимальное – 1 год. При хранении ТВС из-за локального перегрева и радиоллиза происходит накопление радиоактивных примесей в воде.

К воде бассейна с ТВС предъявляются жесткие требования по следующим показателям [39]:

- эффективность очистки от радионуклида ^{137}Cs (γ – излучатель) – < 1 Бк/л;
- эффективность очистки от радионуклида ^{90}Sr (β – излучатель) – < 5 Бк/л;
- эффективность очистки от продуктов α – излучателей – < 1 Бк/л (выброс в окружающую среду строго воспрещен);
- эффективность удаления радиоактивных продуктов (^{60}Co , ^{54}Mn , $^{(55,56)}\text{Fe}$ и др.) электрохимической коррозии конструкционных материалов ТВС – не менее 99,9 %;
- осветление воды – до прозрачности двойного дистиллята.

Ситуация с водой в бассейнах выдержки (БВ) существенно отличается от регламентных требований [40].

Прозрачность воды в большинстве БВ ниже установленных норм на 10–20 %, за счет накопления нерастворимых (органических и неорганических) примесей.

Наблюдается рост удельной активности воды в БВ (до $2,5 \cdot 10^{-3}$ Ки/л при норме 10^{-5} Ки/л), обусловленный потерей целостности оболочек отработавших тепловыделяющих сборок и коррозией топливной композиции с выносом радионуклидов в воду.

Высокая удельная активность воды, низкая прозрачность и значительные объемы БВ создают потенциальную радиационную опасность обслуживающему персоналу, населению и окружающей среде.

Улучшение качества БВ сдерживается за счет следующих недостатков:

- невозможность глубокой очистки от органических отложений;
- грубая очистка от нерастворенных примесей, влечет отравление ионообменных смол и снижение их ресурса работы;
- низкий коэффициент очистки от радиоактивных примесей.

Известно [41], что очистка воды бассейнов производится с помощью механического перлитного фильтра и фильтра смешанного действия с загрузкой ионитов КУ-2-8, АВ-17-8 в соотношении 1:1. Недостатком таких фильтров является низкая эффективность очистки и ее периодичность, так как между очистками происходит регулярное неустраняемое накопление продуктов коррозии и радиолитиза воды, радионуклидов ^{137}Cs , ^{90}Sr , α – излучателей и др.

Радиоактивные продукты коррозии, радиоактивные вещества, попавшие в воду из дефектных ТВС, образуют оксидные покрытия, прочно или свободно связанные с поверхностью БВ. До тех пор, пока не удалены полностью оксидные покрытия, коэффициент очистки воды БВ остаётся низким. Основными методами удаления оксидных покрытий являются: химический, химико-механический [42].

Химический метод основан на том, что оксидное покрытие удаляют щелочным и кислотным растворами. Такие растворы иногда могут вызывать коррозию дезактивируемых поверхностей. В этих случаях в дезактивирующие растворы добавляют тиомочевину, гидразин и др.

При использовании химико-механического метода дезактивации к обработке щелочными и кислотными растворами добавляют механическую очистку оксидных покрытий с помощью скребков, швабр, щеток и пр.

Очистка воды БВ производится по двухступенчатой схеме: на первой ступени воду очищают от взвешенных продуктов коррозии, на второй – от растворенных солей, на обеих ступенях одновременно производят очистку от радиоактивных загрязнений. Для этих целей применяют фильтры двух типов: намывные фильтры патронного типа с использованием фильтрующего материала – перлита; насыпные фильтры с использованием в качестве фильтрующего материала катионита. В насыпном фильтре деминерализаторы могут заполняться

смешанными или отдельными слоями катионита и анионита [43; 44].

В [45] приведены правила безопасности при хранении отработавшего ядерного топлива в жидкой среде, включая воду БВ.

Из приведенных результатов следует:

– без применения мембранных технологий получить высококачественную воду БВ невозможно;

– мембранные технологии целесообразно использовать на финишной стадии очистки воды, когда проведена с применением химической, химико-механической дезактивация БВ;

– ультрафильтрацией, в перспективе – нанофильтрацией возможно осветление воды БД до прозрачности двойного дистиллята с помощью фильтроэлементов с наноструктурными мембранами.

1.6 ОЧИСТКА РАДИОАКТИВНЫХ ВОД МЕМБРАННЫМ ФИЛЬТРОВАНИЕМ

При переработке ЖРО, очистки водного теплоносителя, очистки радиоактивных природных вод и т.д. применяются макрофильтрация, микрофильтрация, ультрафильтрация, нанофильтрация или обратный осмос. Выбор вида фильтрации жидких сред определен следующими условиями [46]:

- исходные характеристики очищаемой среды;
- требования, предъявляемые к фильтрату;
- требования, предъявляемые к концентрату или осадку;
- требованиям, предъявляемые к материалам свойствам и структуре фильтрующей мембраны.

Использование мембранных процессов позволяют создавать относительно простые технологии и системы очистки радиоактивных жидких сред. Мембранные технологии в силу простоты исполнения могут быть легко автоматизированы и не требуют больших энергетических затрат.

Однако развитие мембранных методов фильтрации сдерживается по ряду причин. Основными из которых, являются [47]:

- несовершенство технологий изготовления мембран, их сложность и большая стоимость;
- сложность технологий изготовления мембранных фильтроэлементов с наноструктурными мембранами;
- низкая механическая прочность и радиационная стойкость мембран и фильтроэлементов, что приводит к уменьшению их работоспособности, сокращению количества регенераций, уменьшению сроков сохранения.

Тем не менее, развитие технологий очистки радиоактивных жидких сред с использованием методов фильтрации, безусловно связано с созданием и использованием новых фильтрующих мембран и фильтроэлементов без перечисленных недостатков.

В технологиях переработки ЖРО и очистки радиоактивных вод необходимо использовать тонкодисперсные сорбенты (порошки), состоящие из твердых

частиц размером $\geq 0,1$ мкм. В этом случае частицы размером $\geq 0,1$ мкм осаждаются на поверхности мембраны, частицы размером $\leq 0,1$, если они не образуют многозарядные конгломераты, мембраной не задерживаются. Т.е. финишная мембранная очистка ЖРО, водного теплоносителя, вод АЭС и т.д. должна происходить в режиме микро- и ультрафильтрации.

С технической позиции ультрафильтрация выполняет функцию требуемой очистки воды, т.е. удаляются взвешенные, коллоидные примеси размером не менее 10 мкм и частично крупные растворенные органические соединения [48].

Основные области применения мембран и перспективы дальнейших исследований, связанных с развитием нанотехнологий изложены в работе [49]. Детально проанализированы возможности использования высокопроницаемых полимерных стекол, металлических и керамических мембран для разделения газов, получения спиртов и высокочистых веществ, в том числе водорода, а также нанофильтрации водных и органических сред.

На рынке мембранных технологий микрофильтрация занимает первое место, на ее долю приходится 32,1 %, ультрафильтрация составляет 18,1 %, нанофильтрация с обратным осмосом занимают третье место – 17,2 % [50].

Любая инновационная технология получения новых видов мембран неизбежно приводит к созданию новых фильтроэлементов и фильтрационных установок очистки, в частности, радиоактивных вод. Ключевым элементом ультрафильтрационной системы очистки воды являются мембранные фильтроэлементы, поэтому от выбора типа мембран, конструкции мембранных фильтроэлементов и режимов их эксплуатации будет зависеть эффективность работы многоступенчатых установок комплексной очистки воды.

Из множества технологий получения мембран выделим следующие:

1. Испарение и конденсация материала (металл, сплав, полупроводник и т.д.) в атмосфере низкого давления инертного газа;
2. Осаждение наночастиц на подложку из коллоидных растворов;
3. Термическое разложение сложных соединений (металлорганические, гидрооксидные, нитратные и др.), восстановление и конденсация;

4. Детонационный или СВС синтез, электровзрыв;
5. Плазмохимический синтез.

Не рассматривая физико-химические особенности процессов получения наномембран, оценим преимущества и недостатки каждой технологии с позиции следующих технических характеристик: доступность, экономическая целесообразность, мощности производства, качество конечного продукта, экологичность.

Технология (1) наиболее часто используется в научных целях в силу ее малой производительности, которая ограничена скоростью испарения материала. Технология проста в исполнении, позволяет проводить процессы без выброса вредных веществ в окружающую среду. Размер осаждаемых частиц на пористую подложку колеблется от 15 – 30 до 100 нм. В зависимости от качества испаряемого материала можно получать особо чистые мембраны с заданной наноразмерной структурой [51].

Технологии группы (2) и (3) позволяют получать мембраны из нанокластеров с очень узким распределением по размерам и наиболее высокой селективностью по составу частиц. Особенно такие свойства необходимы для создания высокопроизводительных мембран. Технологии многостадийные, требуют специальных мер, если имеем дело с токсичными сложными соединениями [52].

Технология детонационного или СВС синтеза (4) позволяет получать материалы термодинамически неразрешенные в обычных условиях по температуре и давлению или, когда важную роль играют кинетические процессы структурообразования наночастиц во временном интервале до 1 мкс. Метод СВС разработан в СССР – РФ и успешно развивается в настоящее время. Недостатки детонационного или СВС синтеза следующие: наличие давления в сотни тысяч атмосфер, жаропрочных материалов, выдерживающих нагрев до нескольких тысяч градусов и низкий коэффициент выхода нанопорошка (~ 10 % от загрузочной массы), необходимого для получения мембран, особо прочных, коррозионностойких в агрессивных жидкостях [53].

Плазмохимический синтез (5) один из самых распространенных и наиболее перспективных методов получения разнообразных по составу и структуре мембран с размером субзерен от 5 до 100 нм. В традиционной постановке суть технологии проста: материал переводится одним из способов (дуговой, тлеющий разряд, магнетронный, газофазный, газодинамический, лазерный, СВЧ – разряд и др.) в плазменное состояние в вакууме или газовой среде с низким давлением (1–10 Па), а затем частицы плазмы осаждаются на холодную поверхность, на которой образуются мембраны [54].

Метод плазмохимического синтеза мембран отличается достаточно высокой производительностью. Лидером по производительности является технология электродугового эрозионного испарения материалов. Метод позволяет использовать в качестве расходного катода – материала любые токопроводящие материалы. Установки электродугового эрозионного испарения материалов были разработаны в СССР – Украине, потребителями которых сегодня являются страны СНГ и Западная Европа [55].

Нанесение мембран путем осаждения частиц плазмы на подложку, по существу, представляет собой процесс фазового превращения, включающий в себя образование зародышей и рост в условиях, определяемых подложкой. В принципе, управляя зародышеобразованием и ростом на подложке, можно получить мембрану с заданными структурными характеристиками. Поскольку зародышеобразование и рост во время формирования мембраны зависят от большого числа переменных, необходимо знать, как их контролировать.

Важнейшие параметры при формировании мембраны таковы: уровень вакуума, скорость осаждения, плотность потока частиц плазмы, температура подложки и ее структура [56].

Увеличение содержания примеси, перенасыщение, переохлаждение и уменьшение энергии границы раздела приводят к увеличению скорости гетерогенного зародышеобразования. Поэтому в условиях плохого вакуума, высокой скорости осаждения и пониженной температуры подложки на подложке образуются мелкокристаллитные (или аморфные) мембраны. При выращивании

же эпитаксиальной мембраны необходимы высокий вакуум, низкая скорость осаждения и высокая температура подложки, сама подложка должна быть монокристаллической, а ее поверхность должна иметь низкие миллеровские индексы и рассогласование кристаллической решетки подложки с кристаллической решеткой пленки должно быть небольшим. Для образования эпитаксиальной мембраны требуется не уменьшение скорости зародышеобразования, чтобы весь рост происходил от одного зародыша, а создание условий для образования ориентированных зародышей, чтобы все зародыши на подложке имели одинаковую ориентацию [57].

Внешнее электрическое поле, включенное во время формирования мембраны, часто вызывает изменения в ее структуре. Например, электрическое поле, параллельное плоскости подложки, при осаждении частиц плазмы вызывает уменьшение критической толщины, при которой образуется сплошная мембрана. Постоянное электрическое поле, приложенное в нормальном направлении к поверхности подложки, способствует эпитаксиальному росту мембран. Управлять структурой мембран можно внешним электрическим и магнитным полем одновременно. При напылении в вакууме мембраны наблюдается рост дендритов под влиянием электрического поля. Направление роста дендритов параллельно электрическому полю, а зерна заострены в направлении от катода к аноду [58].

В книге [59] коллективом американских исследователей представлен прогноз направлений исследования и применений нанотехнологий в машиностроении, энергетике, электронике, компьютерной и военно-космической технике, биологии, медицине, охране окружающей среды. В главе 5 «Дисперсии, покрытия и структуры с развитой поверхностью» и главе 10 «Охрана окружающей среды» сделан акцент на новые технологии получения тонких пленок (покрытий) с уникальными морфологическими и структурными свойствами поверхности. Такие материалы открывают перспективу получения новых типов мембран с повышенной селективностью, каталитической активностью и способностью глубокого разделения жидкостей и газов.

Использование нанопористых полимеров с узким распределением пор (0,7–

1,2 нм) позволяет снизить концентрацию опасных загрязнителей в воде практически до нуля, до безопасного уровня для окружающей среды.

Структурное отличие наноматериалов от традиционных поликристаллических веществ обусловлено разной величиной кристаллитов и чрезвычайно развитыми границами зерен, содержащими до 50 % атомов кристалла. Размер зерна в поликристаллическом веществе составляет 10–100 мкм, в наноматериале – 5–20 нм [60]. Кинетические процессы, такие как диффузия, сорбция вещества, фильтрация, проницаемость являются структурно-чувствительными. Скорости этих процессов в зависимости от структуры материала могут изменяться на 5–6 и более порядков по сравнению с процессами, протекающими в традиционных поликристаллах. Создавая наноматериалы с заданной структурой (размер кристаллита, концентрация нанопор, развитость поверхности границ раздела), можно определять цели их применения в зависимости от того, какой процесс переноса превалирует в нем. Если морфологическими элементами структуры наноматериала являются концентрация нанопор и сквозная пористость, то такой материал может быть использован для создания наноструктурных мембран. В случае, когда на поверхности пористого носителя – сорбента сформировано ультратонкое покрытие с неравновесной, неоднородной структурой, способность такого материала, называемого как наносорбент, к «захвату» примесей из очищаемой жидкости также возрастает на порядки. Применение нанокатализатора на порядки увеличивает скорость сорбционной очистки загрязненных жидкостей. Системы комплексной очистки жидкостей на основе наноструктурных мембран, нанокатализаторов и наносорбентов упрощаются, становятся высокопроизводительными, экономически целесообразными.

1.7 ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕМБРАННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Многообразие параметров процесса мембранного фильтрования жидкой среды можно представить условно в виде двух основных блоков: структурного и кинетического. Структурный блок определяет взаимосвязи между структурой составом и свойствами мембраны и позволяет осуществить первичный подбор мембраны. Кинетический блок определяет взаимосвязи между скоростью фильтрации, толщиной очистки и ресурсом и позволяет осуществлять проектирование систем очистки. Структурный и динамический блоки взаимосвязаны и взаимозависимы, и их исследование необходимо проводить комплексным образом.

Обоснование и выбор параметров структурного блока, включающего пористую подложку (полимерную, керамическую, металлическую или композитную) и мембрану содержит следующие признаки:

- толщина мембраны (7–15 мкм);
- отсутствие размер элементов структуры (5–100 нм);
- макродефектов структуры (более 100 нм);
- коррозионная стойкость в воде (водном теплоносителе) в интервале рН (1–11.5);
- стойкость к радиолизу;
- высокие механические свойства (прочность на разрыв, относительное удлинение, микротвердость и др.);
- объемная сквозная пористость мембраны (10–15 %);
- объемная сквозная пористость подложки (40–55 %).

Обоснование и выбор параметров кинетического блока мембранной фильтрации содержит следующие признаки:

- стабильно высокие разделительные свойства;
- скорость мембранной фильтрации (более $1,0 \text{ м}^3/\text{ч}\cdot\text{м}^2$);
- значительный ресурс эксплуатации (до нескольких десятков тысяч

часов);

- устойчивость к длительному хранению и консервации (до 1–5 лет);
- тонкость очистки от взвесей ~ 0.3 мкм;
- сохранность режима мембранной фильтрации при повышенных давлениях (до 5.0 МПа) и температурах (до 600 °С).

Выбор мембран и мембранных фильтрующих элементов, удовлетворяющих предъявляемым требованиям, крайне ограничен. Это обусловлено тем, что мембранные методы не универсальны и имеют ряд недостатков. К ним, в частности, относятся сравнительно невысокие концентрации механических примесей в очищаемой жидкости и необходимость тщательной и многостадийной предварительной их подготовки. Мембраны – наиболее дорогостоящий элемент аппаратного оформления мембранной технологии, поэтому строжайшее соблюдение технологических режимов и высокая культура труда – важнейшее требование, обеспечивающее их длительную и эффективную эксплуатацию. Внедрение мембранной технологии в промышленных масштабах в РФ сдерживается недостаточной технической оснащённостью мембранных процессов (небольшой ассортимент и невысокое качество мембран под конкретный вид механических примесей в очищаемой жидкости, их высокая стоимость, ограниченный выбор аппаратов и установок).

Мембраны, мембранные фильтроэлементы, наиболее близко удовлетворяющие сформулированным выше требованиям, разработаны известными фирмами: HONEYWELL, OSMONICS, Inc. (U.S.A.), Pall Corporation, EVERPURE®, «EUROFILTEC SA, MILLIPORE (USA), «ECOWATER SYSTEMS», PALL ULTRAMENT и т. д.

Анализ патентной литературы показывает, что существует множество патентов на способы получения фильтрующих мембран и на конструкции мембранных фильтров. Однако следует учитывать, что фильтры, снабженные мембранными фильтроэлементами, с тонкостью очистки от механических примесей размером более 1 мкм, не могут эффективно осуществлять очистку воды от β –, γ – радиоактивных нуклидов (^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{60}Co , ^{54}Mn , ^{55}Fe и др.).

В работе проведен анализ и обоснование существующих технологий нанесения фильтрующих мембран на различные пористые подложки. Выбор сделан в пользу технологии получения плазмохимических мембран с помощью высоковакуумных электродуговых установок. Установки плазмохимического синтеза мембран компактны, параметры технологии управляемы в «ручном» и автоматическом режимах. На территории 50–100 м² можно создать автоматизированное, высокой мощности производство получения плазмохимических мембран на любые пористые подложки.

Мембранные технологии очистки вод получили развитие во многих отраслях промышленности (энергетика, медицина, охрана окружающей среды и др.), когда традиционные технологические схемы не удовлетворяют повышенным требованиям качества очищенных вод. Обострение экологических проблем и рост цен на энергосистемы активировали разработки новых мембранных технологий в водоподготовке для энергетических объектов, водоснабжения, очистки промышленных отходов и ЖРО [61]. На смену традиционным методам очистки вод с использованием коагуляции, известкования, ионитовой фильтрации пришли мембранные технологии, удовлетворяющие новым требованиям. Их отличительная особенность заключается в том, что качество очистки улучшается за счет структурных и морфологических особенностей мембранного фильтрования жидкой среды.

Ультрафильтрация.

В качестве материала для изготовления ультрафильтрационных мембран в основном используют полимерные вещества: ацетат целлюлозы, полисульфон, полиэтерсульфон, полиамид и др. Размер сквозных пор мембраны находится в пределах от 5 нм до 0,2 мкм [62].

Ультрафильтрация как переподготовка воды для надежной работы систем обратного осмоса. Кроме того, ультрафильтрация позволяет существенно снизить риски микробиологического отравления обратноосмотических мембран.

Использование ультрафильтрации в качестве альтернативы традиционным методам обеззараживания поверхностных вод; они служат барьером для

патогенных микроорганизмов и частично – вирусов.

Использование ультрафильтрации в системах очистки и кондиционирования природной воды, в частности, на промплощадке Новочеркасской ГРЭС [63]. В качестве исходной воды была использована вода реки Дон. Проведенные пилотные испытания двух стадийной (ультрафильтрация и обратный осмос) установки были использованы для проектирования промышленных установок.

В настоящее время широкое распространение получили мембраны двух типов, изготавливаемые из ацетилцеллюлозы и ароматических полимеров. Основными недостатками таких мембран являются низкая химическая, биологическая, термическая стойкость [64; 65]. Присущие недостатки вышеуказанных мембран ограничили их широкомасштабное внедрение.

Требования к материалам фильтрующих мембран определяются их параметрами структуры и эксплуатационными свойствами. В понятие «параметры структуры» включено кристаллографическое, молекулярное, микроскопическое строение мембраны или пористого материала. Геометрические параметры мембраны – это толщина и микрорельеф ее поверхности. Фильтрующие мембраны должны удовлетворять следующим техническим требованиям:

- одно-, двух-, трехслойная в зависимости от требований степени очистки жидкой фазы;
- стабильно высокие разделительные свойства;
- высокая механическая стойкость;
- коррозионная стойкость в водно-солевых растворах в широком интервале pH (1–13);
- радиационная стойкость;
- значительный ресурс эксплуатации;
- устойчивость к длительному хранению и консервации.

Практически ни одна органическая мембрана в полной мере не может соответствовать предъявляемым требованиям. Разработка керамических, углеродных, некоторых металлических мембран целиком удовлетворяет

перечисленным требованиям. Эти требования могут быть выполнены, если использовать плазмохимический синтез мембран методом катодно-ионной бомбардировки частицами плазмы пористых подложек [66].

Одна из причин интереса к технологии плазмохимического синтеза материалов состоит в возможности получения ультрадисперсных сред в виде компактированной наноструктуры, которые из-за уникальных свойств имеют неограниченный спектр применения в различных областях науки, техники, технологии [52].

Другая причина интереса – возможность создания компактированных наноструктур в виде фильтрующих мембран на пористых подложках от легкоплавких органических до высокотемпературных керамик [67]. Управляемость, высокая производительность формирования покрытия являются одними из наиболее важных достоинств технологии плазмохимического синтеза наноструктурных мембран.

На Рисунке 2 приведен перечень возможных областей использования наноструктурных фильтрующих мембран.

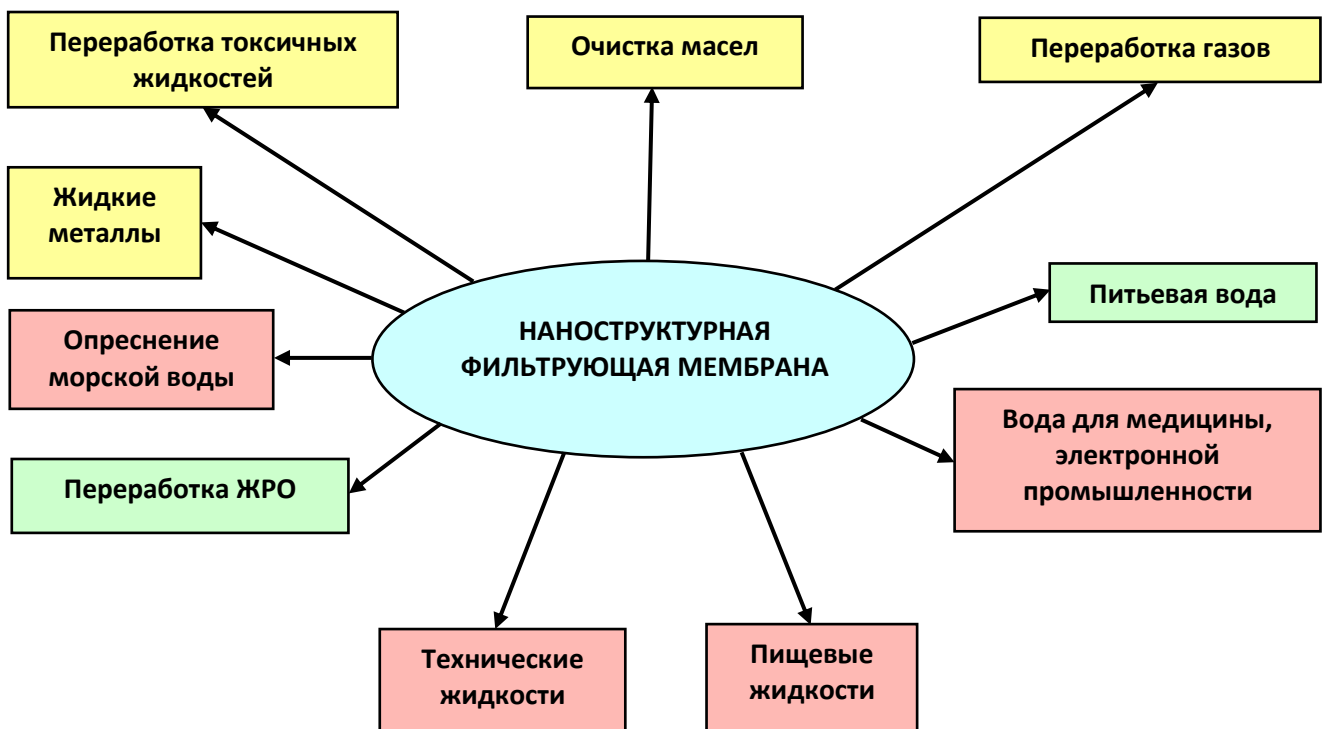


Рисунок 2 – Области применения наноструктурных фильтрующих мембран

В Физико-энергетическом институте в настоящее время ведутся исследования по разработке фильтрующих элементов с наноструктурными мембранами и фильтров на их основе для задач очистки широкого класса жидких сред: питьевой воды, ЖРО средне-солевого состава (суммарная концентрация солей в воде - не более 20 г/л), высокотемпературной жидкостей, энергетических масел и водных отходов средней активности $10^6 - 10^7$ Бк/л.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1.

В первой главе проведен анализ технологий очистки жидких сред (ЖРО АЭС, водный теплоноситель, вода бассейнов выдержки ТВС, природная вода и т. д.), с описанием их преимуществ и недостатков, а также обоснована необходимость развития в ближайшей перспективе сорбционно-мембранных технологий глубокой очистки водных растворов от радиоактивных нерастворимых примесей.

Показано, что для решения одной из основных проблем удаления из жидких сред нерастворимых радиоактивных продуктов коррозии конструкционных материалов наиболее перспективными методами очистки жидких сред являются мембранные технологии.

В настоящее время на АЭС не используют в широком масштабе современные мембранные технологии для очистки воды от радиоактивных примесей. Это связано в первую очередь с нехваткой работ по мембранной очистке воды от β -, γ - радиоактивных нуклидов в России.

Разработка технологий плазмохимического синтеза наноструктурных мембран, в том числе высокотемпературных и стойких в агрессивных средах, и создание систем глубокой очистки жидких сред от нерастворенных радиоактивных примесей являются перспективными.

2 РАЗРАБОТКА ФИЛЬТРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ С НАНОСТРУКТУРНЫМИ МЕМБРАНАМИ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ОЧИСТКЕ ЖИДКИХ СРЕД ОТ НЕРАСТВОРЕННЫХ РАДИОАКТИВНЫХ ПРИМЕСЕЙ

Во второй главе приведены результаты исследований в следующей последовательности:

- физико-химическое исследование режимов синтеза наноструктурных мембран на поверхности пористых подложках в соответствии с требованиями, предъявляемых к мембранной технологии очистки жидких сред от нерастворенных радиоактивных примесей;

- технологическое обоснование режимов очистки жидких сред от радиоактивных примесей фильтроэлементами с наноструктурными мембранами;

- исследование специфики формирования в потоке частиц эрозионной плазмы наноструктурных мембран на пористой полимерной подложке;

- конструкция, технические и фильтрационные характеристики мембранного фильтроэлемента применительно к очистке жидких сред от нерастворенных радиоактивных примесей.

2.1 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА ФИЛЬТРУЮЩЕЙ НАНОСТРУКТУРНОЙ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ЖИДКИХ СРЕД ОТ РАДИОАКТИВНЫХ ПРИМЕСЕЙ

Одна из причин интереса к технологии плазмохимического синтеза неорганических мембран для очистки от нерастворенных радиоактивных примесей состоит в возможности получения наноразмерной структуры, которую невозможно производить традиционными способами. Возможность получения управляемой наноструктуры позволяет создавать мембраны с дополнительными свойствами, например низкой адгезией к очищаемым примесям, что является чрезвычайно важным фактором при очистке жидких сред от радиоактивных нерастворенных примесей. Такие параметры мембраны позволяют минимизировать участие человека (оператора) в процессах механической фильтрации, а также осуществлять регенерацию (восстановление) без использования химических реактивов и механического воздействия на мембрану.

Главная особенность технологии плазмохимического синтеза наноструктурных мембран в том, что переход 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 3 приведена схема получения наноструктурной мембраны путем осаждения частиц эрозионной плазмы на пористую подложку.

К активным параметрам технологии относятся: I_d – ток дуги (А) между катодом и анодом, U_n – напряжение (В) между корпусом установки и подложкой, i_ϕ – ток фокусировки (А) в соленоиде анода, $i_{ст}$ - ток стабилизации (А), P (мм. рт. ст.) давление рабочего газа или динамического вакуума в реакционной камере. Пространство активных параметров технологического процесса синтеза мембран с заданными свойствами должно быть определено предельно точно. В частности, при исследовании был использован вариант поиска оптимума на основе построения статистико–аналитической модели индикатора, характеризующий

плазмохимический синтез фильтрующей мембраны. Таким индикатором была выбрана оптическая структура фильтрующих мембран, переведенная сканированием в цифровое поле.



Рисунок 3 – Схема обеспечения рабочей камеры установки пассивными и активными параметрами в процессе формирования наноструктурной мембраны на пористой подложке

К пассивным параметрам относятся: ω – скорость вращения пористых подложек (об. /мин), материал катода, l – расстояние (мм) между мембраной и плоскостью анода, C – концентрация примесей рабочего газа (% масс.).

Процесс получения наноструктурной мембраны состоит в следующем. Между катодом и поджигом создается электрическая сильноточная дуга ($I_d = 90 - 130$ А), обеспечивающая испарение материала с поверхности катода. Под воздействием электромагнитных полей поток частиц эрозионной плазмы, снимаемый с поверхности катода, фокусируется и ускоряется при необходимости. Сформированный поток частиц эрозионной плазмы поступает в камеру с пористыми подложками. Камера может быть вакуумирована или содержать газ

(азот, кислород, аргон, ацетилен и др.), необходимый для плазмохимических реакций с ионами плазмы. Если в рабочей камере присутствует азот, то в результате химической реакции с ионами эрозионной плазмы образуются нитриды материала испаряемого катода. Частицы эрозионной плазмы и продукты плазмохимических реакции, рекристаллизуются на подложке или осаждаются на ней из плазменного состояния в аморфное, кристаллическое или промежуточное, в зависимости от условий отвода тепловой энергии от подложки.

Исследование состава эрозионной плазмы показали, что в ней присутствуют ионы, многозарядные кластеры, частицы, капли и др. Составы эрозионной плазмы сильно отличаются друг от друга. Экспериментально определена зависимость общего количества ионов η (%), содержащихся в эрозионной плазме от температуры кипения материала катода в виде:

$$\eta = 4.1 + 1.5 \cdot 10^{-2} \cdot T_{\text{кип}} \quad (1)$$

Для титана и алюминия $\eta = 53$ % и 41.6 % соответственно. Для легкоплавких металлов степень ионизации плазмы около 20 %, для тугоплавких $\sim 80 - 100$ %. Чем меньше ионов в эрозионной плазме, тем выше концентрация капельной фазы и нейтральных частиц. Этот результат использовали для формирования многослойных мембран на крупнопористых подложках.

На Рисунке 4 представлена гистограмма «средний размер частиц – частота событий» для эрозионной Ti – плазмы. Наличие пика в области размера частиц $\sim 3,6$ мкм, вероятно, связано с эффектом ионного травления пористой подложки в начальный момент времени формирования наноструктурной мембраны.

Экспериментальное определение скорости расхода массы катода проводили по формуле:

$$\frac{dm}{dt} = \mu I, \quad (2)$$

где $\frac{dm}{dt}$ – скорость уменьшения массы катода, г/с;

μ – коэффициент съема массы с поверхности катода, г/А·с;

I – ток электродуги, А.

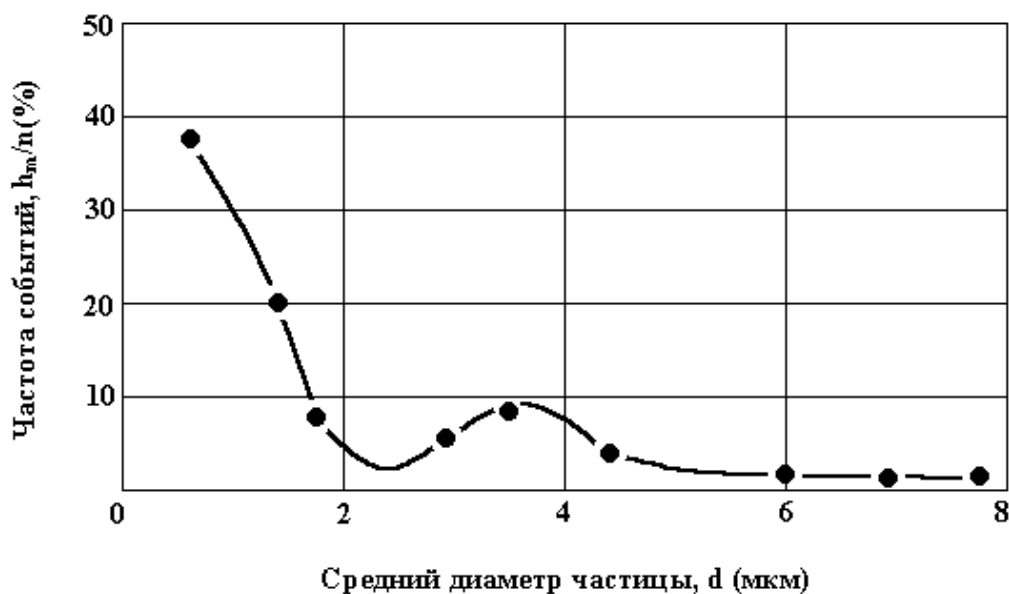


Рисунок 4 – Спектр распределения размеров частиц эрозионной Ti - плазмы

Переходя от расхода массы катода к толщине испаренного слоя с внешней поверхности цилиндрического катода за время 1 мин. получим:

$$l(t) = A \cdot I \cdot \frac{\mu}{\rho}, \quad (3)$$

где $A = \frac{t}{\pi \cdot r^2} = -$ коэффициент, с/см²;

ρ – плотность материала катода, г/см³

В Таблице 1 приведены значения толщин испаренного слоя $l(t)$ с цилиндрического катода за время 1 мин, рассчитанные по формуле (3).

Таблица 1 – Значения испаренного слоя $l(t)$ с электропроводных цилиндрических катодов за время 1 мин.

Катод	ρ , г/см ³	$\mu \cdot 10^{-4}$, г/А·с	I, А	$l(t)$, мкм
Al	2,70	1,2	300	4,70
Ni	8,90	1,0	300	1,16
Ti	4,51	0,52	100	0,56
Cr	7,19	0,40	100	2,0
Mo	10,2	0,70	200	0,24

Результаты Таблицы 1 использованы для оценки времени формирования

наноструктурных мембран на пористых подложках. Равномерность толщины формируемой мембраны была обеспечена разработанным планетарным устройством.

Технология формирования мембран на органических подложках отличается от технологии получения их на неорганических пористых подложках из-за слишком большой разницы между ними физико-химических, теплофизических свойств.

При осаждении частиц плазмы на пористую полимерную подложку протекают конкурирующие процессы деструкции и синтеза (*плазмоллиз* полимера). Преобладание синтеза ведет к плазменной полимеризации и образованию на поверхности наноструктурной мембраны.

В случае преобладания процессов деструкции происходит разрушение поверхностного слоя полимера (ионно-плазменное травление), изменение его структуры и состава. Мембрана в этих условиях не образуется. Меняя параметры эрозионной плазмы можно достигать условий, когда на поверхности образуется прочно сцепленная с полимером мембрана с наноразмерной структурой. На Рисунке 5 показана область давлений в рабочей камере, в которой образуется наноструктурная мембрана на пористой полимерной подложке.

Качественное сцепление мембраны с подложкой весьма важно, т. к. оно определяет устойчивость данной композиции к интенсивным методам регенерации фильтрующей мембраны от очищаемых нерастворенных примесей, в том числе радиоактивным. С использованием калиброванного пуансона, который приклеивался к мембране эпоксидной смолой, определено нижнее значение адгезии для пары «Al, Ti) N мембрана – пористая полиэтиленовая подложка». Разрыв происходит в произвольном месте и никогда – строго по поверхности сцепления мембраны с пористой подложкой.

В случае, когда подложкой служит неорганический пористый материал (Рисунок 6), наноструктурная мембрана образуется при всех давлениях газа в рабочей камере.

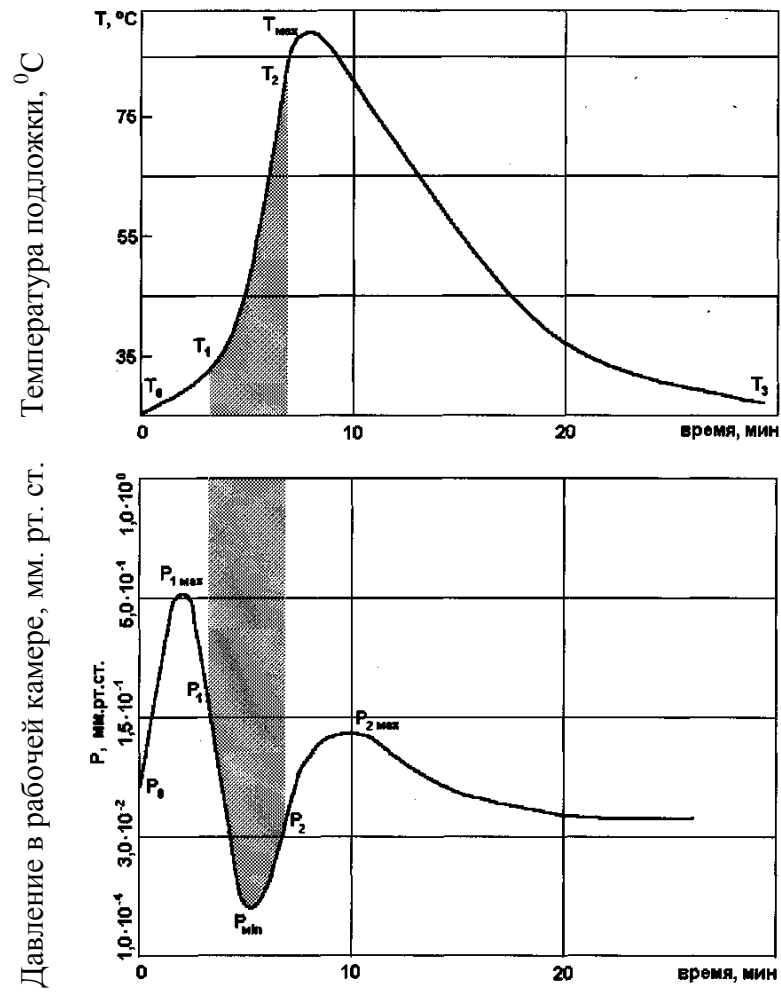


Рисунок 5 – Цикл напыления наноструктурной мембраны на полимерную пористую подложку

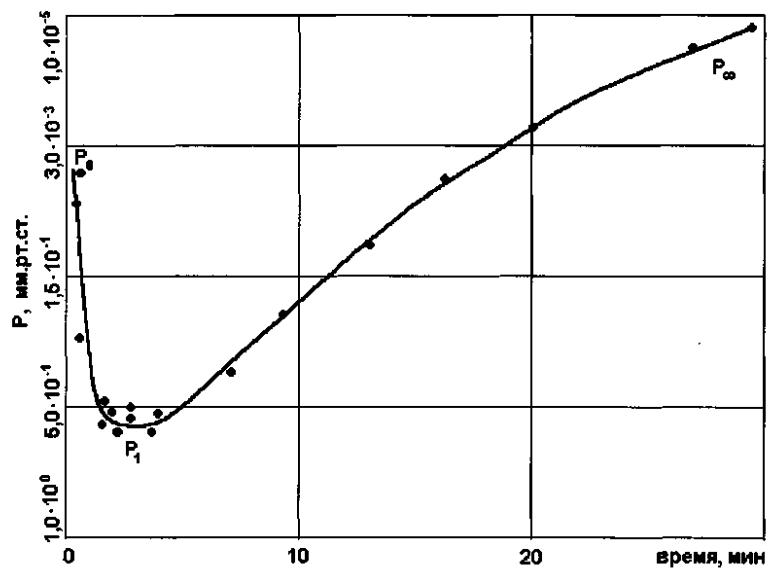


Рисунок 6 – Изменение давления в рабочей камере в процессе формирования наноструктурной мембраны неорганической подложке

Заметим, поверхность раздела между мембраной и подложкой не является строго двумерной, т.к. напыление мембраны проводим на пористый материал. В процессе формирования мембраны происходит заполнение частицами плазмы трехмерной геометрии поверхности пористого материала, и поверхность раздела «мембрана – пористая подложка» соответственно будет трехмерной. В этом случае сила сцепления мембраны с пористой подложкой преимущественно определяется пределом прочности самой подложки.

В Таблице 2 приведены механические и физико-химические свойства фильтрующей TiN – мембраны.

Таблица 2 – Основные характеристики наноструктурной TiN – мембраны

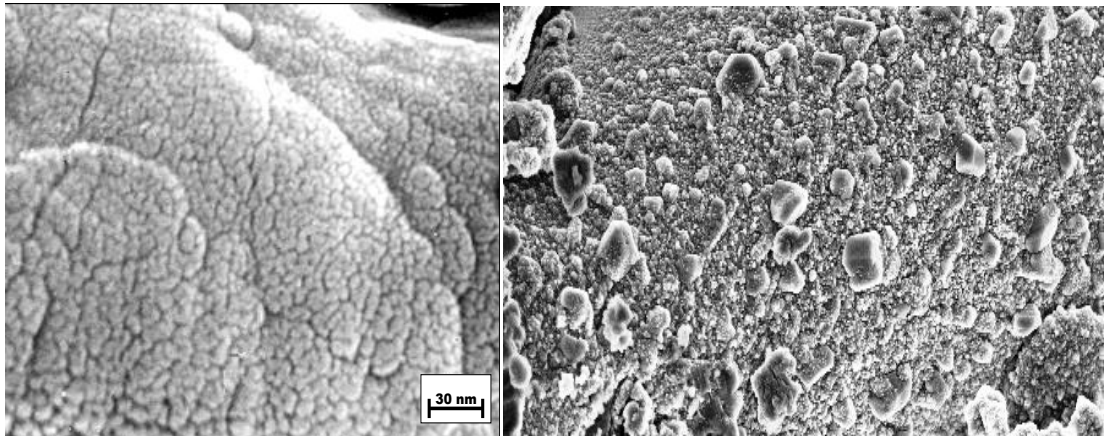
Толщина, мкм	Микротвердость, Kгс / мм ²	Диаметр пор, мкм	Адгезия кг/мм ²	Прочность на разрыв, кг/мм ²	Химическая инертность	Термическая стабильность, °С
5 – 17	2200 – 3000	0,1 – 0,3	12 – 14	25 – 32	HNO ₃ , щелочи	800 – 900

В процессе осаждения частиц эрозионной плазмы, как правило, на пористой подложке образуются структуры мембран двух типов: традиционная поликристаллическая и нанокристаллическая. Если мембрана получена в сильно неравновесных условиях, например, осаждением металла из плазменного состояния на подложку в виде тонкого покрытия толщиной (5–17) мкм, то в ней преобладает наноразмерная структура.

В ходе исследования поверхности мембраны на сканирующей приставке ASID-4D электронного микроскопа JEM-100CX при увеличении 50000^x (Рисунок 7) обнаружено, что морфологическими элементами структуры мембраны являются кристаллиты и границы кристаллитов наномасштаба.

На рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 с использованием кобальтового излучения и монохроматора отраженного пучка установлено наличие макронапряжений в мембране и дисперсности структуры, т. е. структура рентгеноаморфна с величиной зерна 5–17 нм. С уменьшением плотности плазменных потоков и увеличения времени напыления структура мембраны

становится близкой к равновесной традиционной поликристаллической без макронапряжений I-го рода (Рисунок 7).



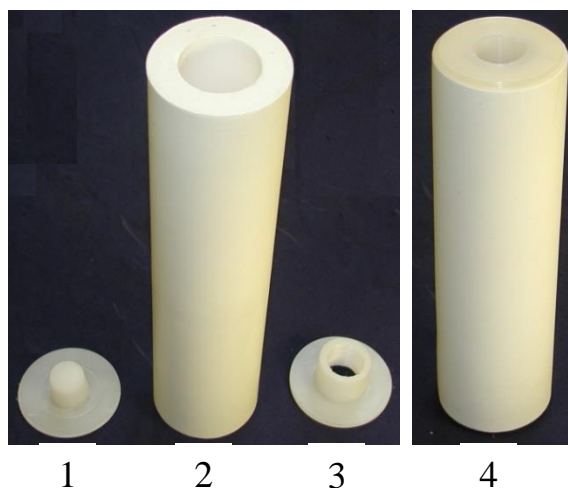
Наноразмерная

Поликристаллическая

Рисунок 7 – Структура поверхности мембраны

На Рисунке 11 приведена наиболее типичная по форма пористой подложки из спеченного сверхвысокомолекулярного полиэтилена низкого давления.

В Таблице 3 приведены варианты наноструктурных мембран, полученные электродуговым методом на вакуумных установках типа «Булат». Для очистки ЖРО АЭС, воды I контура АЭС, очистки спецпрачечных и трапных вод были разработаны и изготовлены различные типы наноструктурных мембран (Таблица 3).



1 – адаптер сплошной, 2 – пористая цилиндрическая подложка, 3 – адаптер резьбовой, 4 – фильтроэлемент в сборе

Рисунок 11 – Состав фильтроэлемента без мембраны

Таблица 3 – Основные типы наноструктурных мембран

Наноструктурные мембраны					
<i>Однослойные однокомпонентные</i>					
Ti Ni	Zr Sn	Al Bi	TiN BiO ₂	TiO ₂ SnN	AlN и другие
<i>Однослойные многокомпонентные</i>					
Ti, Zr Zr, Al Al, Ni		NiN, AlN TiO ₂ , BiO ₂ BiN, NiN		TiO ₂ , SnO ₂ , Al ₂ O ₃ NiN, AlN, SnN и другие	
<i>Многослойные</i>					
Ti + Al		TiN, AlN + Ni		Cu, Ti + Zr	
Cu + TiO ₂ , Al ₂ O ₃ TiN + Zr, Al + Cu, Ti BiN, NiN + TiO ₂			Ti + Zr + NiN, AlN Ti + NiN + TiO ₂ и другие		

На Рисунке 8 приведен ряд наноструктурных мембран, синтезированных на поверхности пористых полиэтиленовых, металлических и керамических подложках.



1 4 4 2 4 3

1 – Ti - мембрана на полимерной подложке, 2 – AlN – мембрана на керамической подложке, 3 – TiN – мембрана на подложке из нержавеющей стали, 4 – исходные подложки

Рисунок 8 – Плазмохимическая мембрана на пористой подложке

В процессе очистки воды от нерастворенных примесей, в том числе радиоактивных, происходит постепенное забивание пор мембраны, при этом уменьшение скорости фильтрации может происходить с различным замедлением в зависимости от качества очищаемой воды. На поверхности мембраны

образуется динамический слой – осадок.

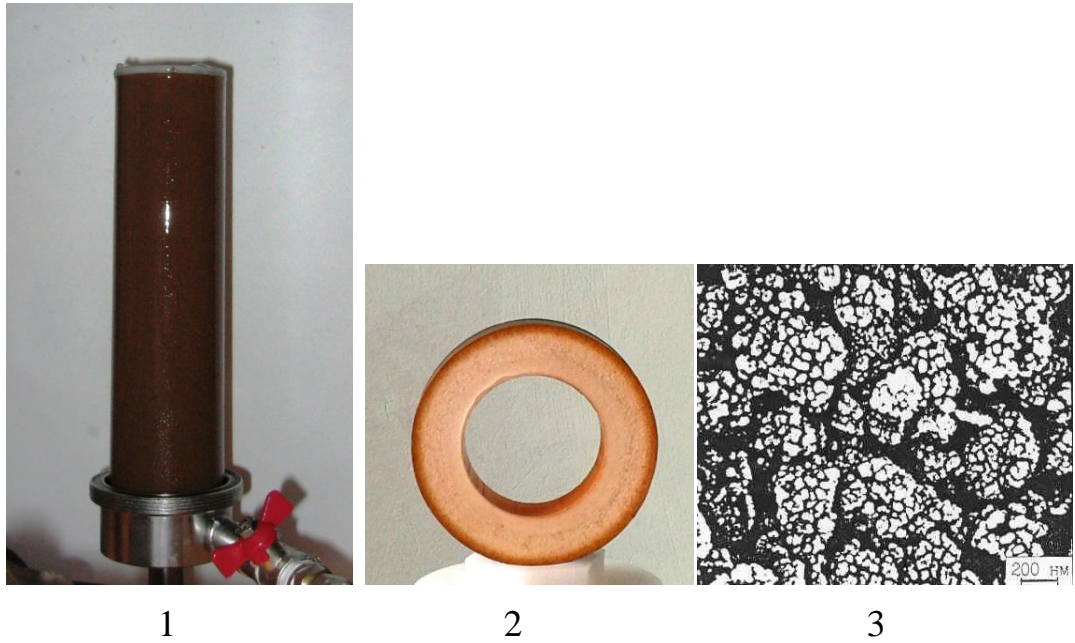
С целью оптимизации технологии нанесения наноструктурной мембраны проводились исследования получаемых наноструктурных мембран при очистке водопроводной воды АО «ГНЦ РФ – ФЭИ» от механических примесей, как модельных примесей радиоактивных продуктов коррозии трубопроводов АЭС. На Рисунке 9 представлен характерный общий вид фильтроэлемента, сечение по нормали фильтроэлемента и структура осадка с наноструктурной мембраны в процессе очистки.

Исследование морфологии и микрохимический элементный состав осадка проводили на сканирующей приставке ASID-4D электронного микроскопа JEM-100CX, оборудованного рентгеновским микроанализатором "КЕВЕКС".

Около 80 % объема осадка составляли хлопьевидные частицы различной дисперсии и формы (Рисунок 9.3). Размер частиц этой фракции изменяется в довольно широком интервале значений – от 5 мкм до 10 нм. Частицы имели низкую прочность; они разрушались под действием пучка электронов в колонне микроскопа в результате локального перегрева.

Морфология структуры при увеличении $50000\times$ осадка представляет развитую разрыхленную губчатую поверхность и состоит из частиц, неплотно сцепленных между собой конгломератов, образованных, в свою очередь, еще более мелкодисперсными частицами в виде гранул размером 10–40 нм.

Спектр характеристического рентгеновского излучения (спектрограмма), снятый с участков поверхностей и отдельных частиц различных фракций, содержал линии элементов Fe, Ca, Si, Al, K, P и S (Рисунок 10). Анализ интенсивности пиков показывает, что основным элементом осадка является железо, относительная доля которого составляет около 85 % массы. Кальций и кремний содержатся в осадке примерно в одинаковом количестве - до 10 % массы. Относительное содержание других выявленных элементов Al, K, P, S - не превышает 1 – 2 %. Анализ дифрактограмм проводили по стандартной методике с использованием картотеки JCPDS. В результате обнаружены кристаллические фазы: кальцит – CaCO_3 , α – кварц, SiO_2 , и гепатит – $\alpha\text{-FeO(OH)}$.



1 – общий вид фильтроэлемента с осадком, 2 – сечение по нормали цилиндра, 3 – электронная структура осадка

Рисунок 9 – Фильтроэлемент после ресурсных испытаний в воде и структура осадка на поверхности мембраны

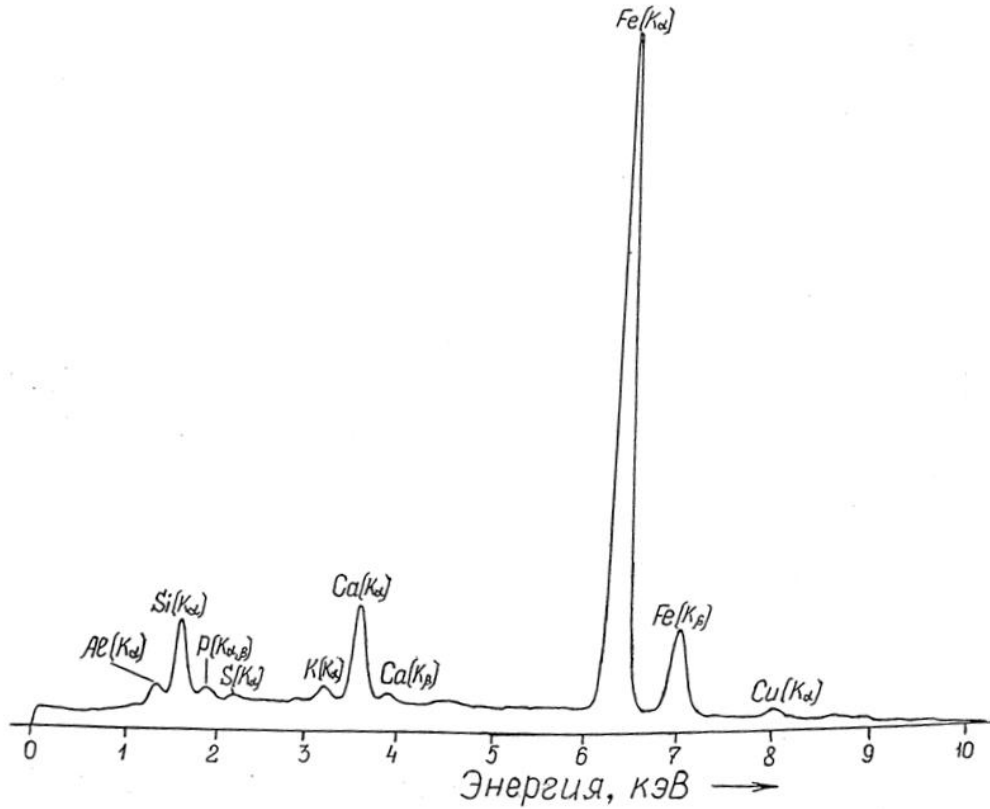


Рисунок 10 – Спектр характеристического рентгеновского излучения, снятый с поверхности осадка

2.2 ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ФИЛЬТРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ С НАНОСТРУКТУРНЫМИ МЕМБРАНАМИ ПО ОЧИСТКЕ ЖИДКИХ СРЕД ОТ НЕРАСТВОРЕННЫХ ПРИМЕСЕЙ, В ТОМ ЧИСЛЕ РАДИОАКТИВНЫХ

Определение фильтрационных характеристик фильтрующего элемента с наноструктурной мембраной от нерастворенных примесей проводили на разработанной и изготовленной установке. Была разработана программа проведения испытаний фильтрующих элементов с наноструктурными мембранами.

Программа содержит следующие основные разделы: промывка фильтрующего элемента, фильтрация чистой воды (для определения начальной скорости фильтрации) и модельного раствора ЖРО (для определения параметров фильтрации), регенерация фильтрующего элемента обратным гидроимпульсным ударом.

Основные определяемые параметры мембранной фильтрации жидких сред следующие:

- *эффективность удерживания частиц* (%) определяется по формуле

$$\varphi = (1 - c_2/c_1) \cdot 100, \quad (4)$$

где: c_1 - концентрация искусственного загрязнителя в пробе до фильтра; c_2 - концентрация искусственного загрязнителя в пробе после фильтра;

- *коэффициент удерживания частиц* определяется по формуле

$$\beta = K_1/K_2, \quad (5)$$

где: K_1 - количество частиц искусственного загрязнителя данной размерной группы в пробе до фильтра; K_2 - количество частиц искусственного загрязнителя данной размерной группы в пробе после фильтра;

- *номинальная тонкость фильтрации* определяется при эффективности равной 95%;

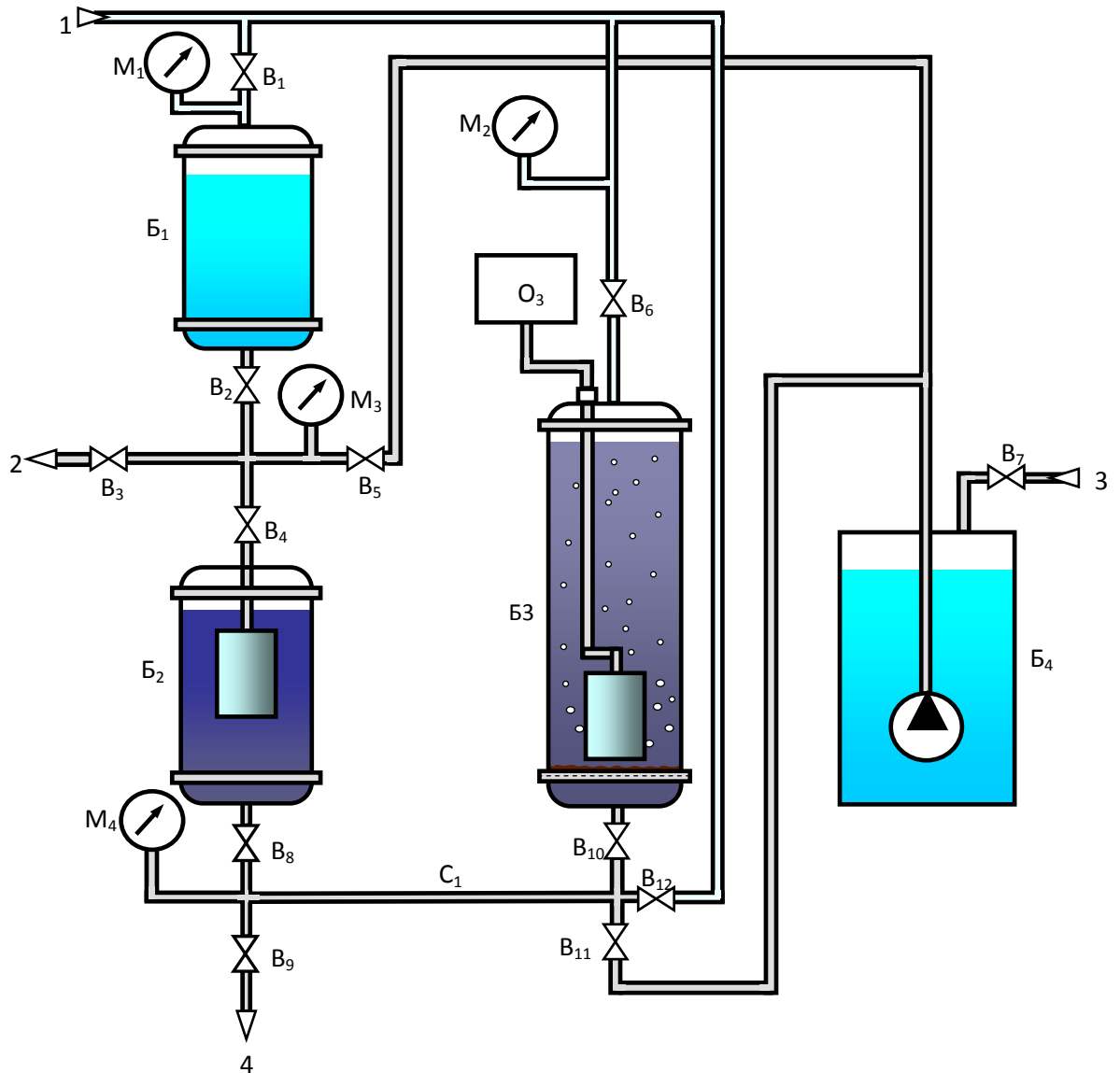
- *производительность фильтрующего элемента* (или среднечасовой расход воды через фильтроэлемент) определяется по формуле

$$Q = 3600 \cdot \Delta Q / \Delta \tau, \quad (6)$$

где: Q - количество воды (л), прошедшее через фильтрующий элемент за время Δt (с).

С целью определения основных характеристик фильтрующего элемента с наноструктурной мембраной для очистки жидких сред от нерастворенных радиоактивных примесей автором диссертации были разработаны опытные установки. Установка позволяет определить как исходные параметры (начальная производительность, эквивалентный диаметр пор, минимальное давление фильтрации и пр.) необходимые для конструирования оборудования по очистке жидких сред от нерастворенных радиоактивных примесей, так и параметры фильтрации (эффективность очистки, время до регенерации, параметры регенерации и др.) на модельных средах максимально приближенным к реальным жидкостям, содержащим радиоактивные примеси.

Схема установки определения начальных параметров приведена на Рисунке 12. Установка определения начальных параметров изготовлена из прочных прозрачных корпусов, что позволяет наблюдать за процессами фильтрации, сорбции и коагуляции примесей очищаемой жидкости. Подачу жидкости в установке можно осуществлять как сжатым воздухом, так и насосом. Коагуляцию можно проводить с использованием специальных коагулянтов и озона [68]. Сжатый воздух позволяет проводить обезвоживание осадков на поверхности мембраны, и достигать высоких показателей концентрирования осадков. Воздухом можно проводить барботаж модельных жидких радиоактивных отходов с сорбентом [69].



1 – подача воздуха, 2 – слив фильтрата, 3 – подача фильтрата, 4 – слив при регенерации, O_3 – источник озона, M_1 – M_4 – манометры, B_1 – B_{12} – вентили, B_1 – бак для сбора фильтрата, B_2 – бак с фильтроэлементом, B_3 – бак модельных ЖРО, B_4 – бак чистой или фильтрованной воды, C_1 – сетка

Рисунок 12 – Принципиальная схема установки проведения испытаний очистки фильтрующими элементами с наноструктурными мембранами модельных ЖРО.

Наличие удлиненной трубки внутри фильтрующего элемента позволяет:

- удалять до 80–90 % фильтрата из внутреннего объема фильтрующего элемента;
- проводить регенерацию фильтрующего элемента газо-водяным

фильтратом.

Баки B_1 , B_2 и B_3 выполнены из прозрачных корпусов, что позволяет следить визуально за процессами. Используется сетка в баке B_3 , что позволяет создавать дополнительную динамическую мембрану. Озонатор позволяет не использовать коагулянты для осаждения сорбента.

Перед началом фильтрации необходимо промыть фильтрующий элемент с наноструктурной мембраной, т.к. в его порах могут содержаться включения, забивающие поры. Промывку осуществляли при помощи дистиллята. Порядок операций следующий: открыть уплотняющую крышку B_1 и залить 3000 мл дистиллята, закрыть крышку, закрепить в исходном положении все газо-водяные вентили установки, открыть вентиль V_8 и V_9 , с помощью крана V_1 установить на манометре M_1 давление газа $P = 3$ атм., открыть вентили V_2 и V_4 и продавить дистиллят из B_1 на слив, последующую продувку воздухом проводить в течение 5–10 с, закрыть кран V_4 и сбросить давление газа в магистрали, открыв кран V_3 .

После закрытия всех кранов, использованных при промывке фильтрующего элемента с наноструктурной мембраной, опытная установка приведена в исходное состояние.

Фильтрацию модельного раствора жидких радиоактивных отходов проводили при давлении газа в магистрали $P = 2-4,5$ атм. Режим фильтрации: открыть вентиль V_6 и установить давление газа 2–4,5 атм., открыть вентили V_2 , V_4 и V_8 , открыть уплотняющую крышку B_1 , открыть вентиль V_{10} и продавить модельный раствор с сорбентом из B_3 через фильтроэлемент в B_1 , поддерживая давление газа в линии клапаном на крышке B_3 .

После фильтрации из B_3 удалить остатки модельного раствора. Порядок операции следующий: закрыть вентиль V_8 и установить давление газа 2–4,5 атм., открыть вентиль V_9 и дождаться слива остатков раствора, при открытых вентилях V_9 и V_{10} продуть магистраль в конце слива раствора воздухом в течение 5–10 с при давлении $P = 3$ атм.

После закрытия всех кранов необходимо провести дистиллятом регенерацию фильтрующего элемента с наноструктурной мембраной.

Регенерация фильтрующего элемента с наноструктурной мембраной предназначена для восстановления скорости фильтрации модельного раствора и для сброса осадков с поверхности фильтрующей мембраны.

Порядок подготовки проведения регенерации фильтрующего элемента с наноструктурной мембраной следующий: открыть уплотняющую крышку B_1 , залить в него дистиллята в количестве $V = 1500$ мл и закрыть уплотняющую крышку, краны B_4 , B_8 и B_9 поставить в положение «Открыто», плавным открытием вентиля B_1 установить по манометрам M_1 и M_3 давление газа $P = 4,5$ атм. Установка после проведения этих операций подготовлена к регенерации фильтрующего элемента с наноструктурной мембраной.

Последовательность операций регенерации фильтрующего элемента с наноструктурной мембраной следующая: резко, полностью вентиль B_4 поставить в положение «Открыто», держать в положении «Открыто» до момента установления на манометре M_1 нового стационарного значения давления $P = \text{const}$ (при этом после стока дистиллята происходит воздушная продувка мембранного фильтроэлемента), закрыть кран B_4 , кран B_3 полностью открыть, чтобы на манометре M_1 зафиксировать давление $P = 0$, закрыть вентиля B_3 и B_4 .

Первый цикл регенерации фильтрующего элемента с наноструктурной мембраной закончен. Минимальное число регенераций фильтрующего элемента с наноструктурной мембраной не менее 2. Критерием окончания регенерации является минимальное значение стационарного давления, которое фиксируется на манометре M_1 .

Параметры установки проведения испытаний:

- объем B_1 и B_2 – 10 л;
- объем B_3 - 20 л;
- номинальное давление в линии: 2–4 атм.;
- максимальное давление в линии – 5 атм.;
- используемые фильтроэлементы - стандартные и укороченные (таблица 6, № 1 и № 5, соответственно);
- исходная вода - фильтрат, получаемый при помощи

однокартриджного фильтра;

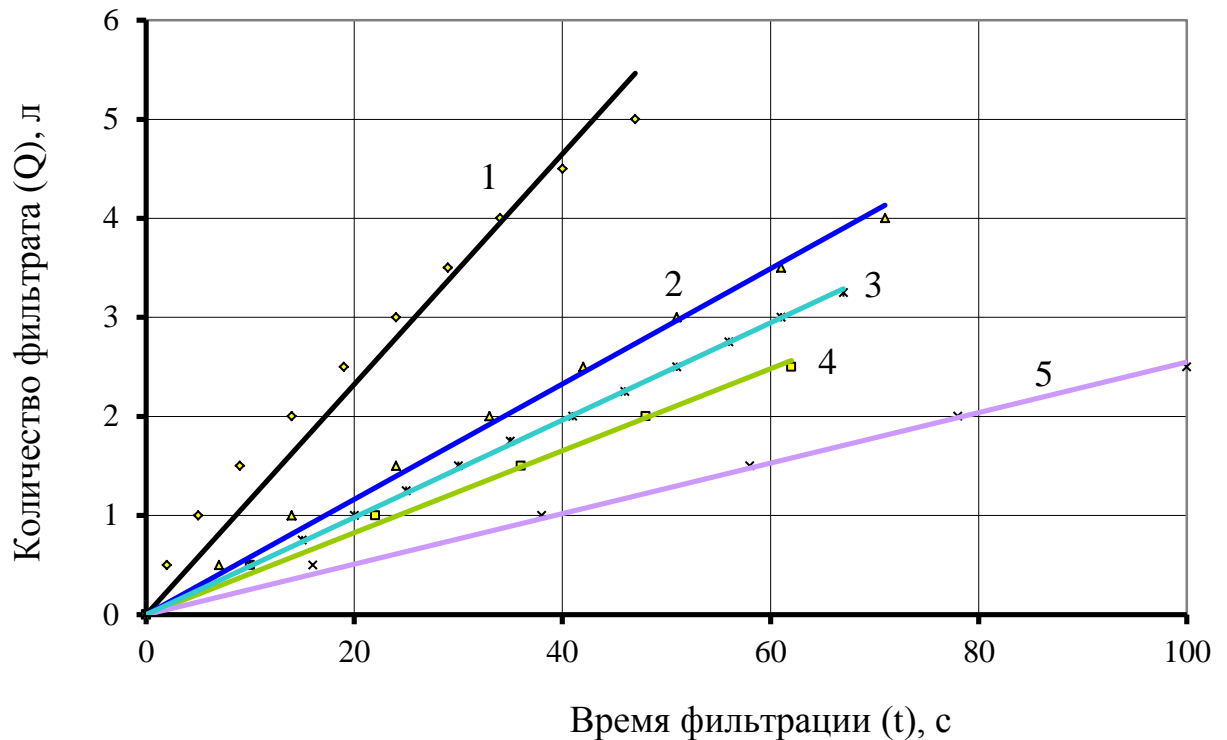
– газ - воздух из воздушной линии (максимальное давление 7 атм.)

Определение начальной скорости фильтрации

Исходная вода – фильтрат, полученный с помощью фильтрующего элемента с наноструктурной мембраной. Результаты экспериментов приведены в Таблице 4 и на Рисунке 13.

Таблица 4 – Экспериментальные данные по определению скорости фильтрации.

Количество пропущенной воды Q, л	Время фильтрации t, с				
	ФЭ без мембраны	Ti	Al+Ti	Ti+ (TiN,AlN)	Al+Ti+ (Ti,Al)
0	0	0	0	0	0
0,5	2	10	7	10	16
1	5	22	14	20	38
1,5	9	36	24	30	58
2	14	48	33	41	78
2,5	19	62	42	51	100
3	24	-	51	61	120
3,5	29	-	61	-	142
4	34	-	71	-	164
4,5	40	-	-	-	185
5	47	-	-	-	-



1 – без мембраны, $Q = 11,6 \cdot 10^{-2} \cdot t$; 2 – Al + Ti- мембрана, $Q = 5,8 \cdot 10^{-2} \cdot t$; 3 – Ti + (TiN AlN) - мембрана, $Q = 4,9 \cdot 10^{-2} \cdot t$; 4 – Ti - мембрана, $Q = 4,1 \cdot 10^{-2} \cdot t$; 5 – Al + Ti + (Ti, Al) -мембрана, $Q = 2,6 \cdot 10^{-2} \cdot t$

Рисунок 13 – Зависимость от времени количества пропущенного фильтрата фильтроэлементом с различным типом мембраны

Как следует из линейной зависимости $Q(t)$ скорость $dQ(t)/dt = q(t)$ пропускания фильтрата фильтроэлементом с различным типом мембраны находится в интервале $(5,8-2,6) \cdot 10^{-2}$ л/с. Минимальную скорость пропускания фильтрата наблюдали для фильтроэлемента с Al + Ti + (Ti, Al) – мембраной. Средняя скорость пропускания фильтрата для всех типов мембранных фильтроэлементов составляет ~ 14 м³/ч через 1 м² поверхности фильтрующего элемента.

Определение размера сквозных пор фильтрующей мембраны

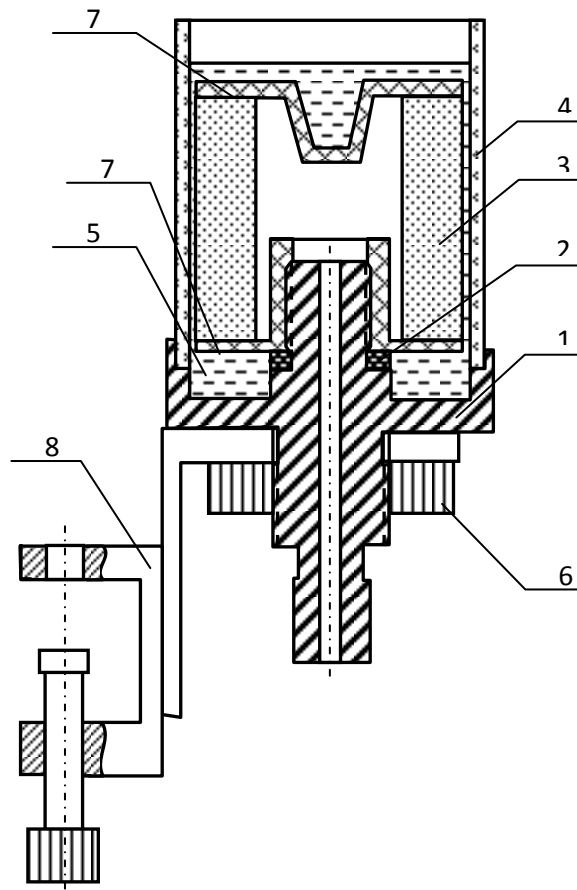
Средний эквивалентный диаметр сквозных пор фильтрующей мембраны измеряли методом определения точки пузырька (ГОСТ Р 50516-93). Метод определения точки пузырька основан на капиллярном эффекте, в соответствии с

которым высота подъема столба жидкости обратно пропорциональна диаметру капилляра. Жидкость в капилляре (сквозной поры) удерживается силами поверхностного натяжения (γ , Н/м). Сжатым газом выдавливают столб жидкости из капилляра. Измеряя величину давления, при котором будет вытеснен столб жидкости из пор до появления пузырьков газа на границе раздела, вычисляем их размер по формуле:

$$D = 4\gamma(\cos\theta) / (981 \cdot 10^3 \cdot P), \quad (7)$$

где: γ – сила поверхностного натяжения для жидкости (мН/м); P – давление вытесняемой жидкости до появления пузырька воздуха (атм.); θ – краевой угол смачивания капилляра пористой мембраны.

На Рисунке 14 показана схема ячейки для измерения среднего размера сквозных пор в мембране цилиндрических фильтроэлементов.



1 – корпус, 2 – прокладка, 3 – фильтроэлемент, 4 – стеклянный цилиндр, 5 – вода или спирт, 6 – гайка, 7 – адаптер, – крепление

Рисунок 14 – Схема ячейки для испытания цилиндрических фильтроэлементов по методу определения точки пузырька

На Рисунке 15 представлены ячейки испытания цилиндрических (а) и плоских (б) образцов по методу определения точки пузырька.

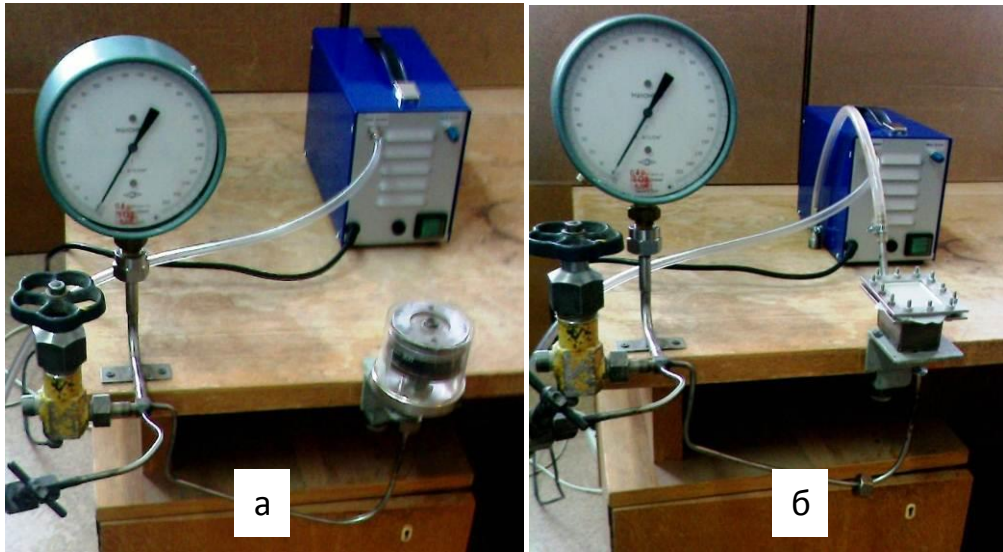


Рисунок 15 – Ячейки испытания цилиндрических (а) и плоских (б) образцов по методу пузырька

Предварительно образец с мембраной пропитывают водой ($\gamma = 72$ мН/м) или спиртом ($\gamma = 22$ мН/м). Пропитанный образец устанавливают в специальной ячейке, герметизируют кольцевыми уплотнительными прокладками. В ячейку над закрепленным образцом заливают жидкость (слой 2–3 мм), которым пропитывали пористый материал. В объем ячейки под образец подают сжатый газ. Во время испытания постепенно повышают давление газа, которое регистрируется манометром, до появления пузырьков в жидкости над мембраной; в первую очередь – из пор наибольших размеров. Если в мембране поры одинакового размера, то при определенном давлении происходят одновременно вытеснение жидкости из всех пор и образование пузырьков над всей поверхностью мембраны. В реальных пористых материалах наблюдаем нормальное статистическое распределение размеров пор от максимальных до минимальных. В момент появления отдельных пузырьков газа в жидкости над поверхностью мембраны, называемой «точкой пузырька», фиксируем минимальную величину давления

газа, при котором вытесняется жидкость из максимальных по размеру пор. Визуально через прозрачный корпус фиксируем величину давления, при котором пузырьки воздуха появляются в жидкости по всей поверхности испытываемой мембраны, отмечаемый как режим «кипения».

Расчет среднего диаметра сквозных пор D (мкм) в мембране проводили по формуле:

для воды $\gamma = 72$ мН/м, $\theta = 0$:

$$D = 4 \cdot 72 / (P \cdot 981 \cdot 10^3) = 2,94 \cdot 10^{-4} / P = 0,294 / P \text{ (мкм)}. \quad (8)$$

для спирта $\gamma = 22$ мН/м, $\theta = 0$:

$$D = 4 \cdot 22 / P \cdot 981 \cdot 10^3 = 8,98 \cdot 10^{-5} / P = 8,98 \cdot 10^{-2} / P \text{ (мкм)}. \quad (9)$$

Результаты расчета приведены в Таблице 5.

Таблица 5 – Расчетные значения диаметров пор

№	Вода		Спирт	
	Давление в точке пузырька, атм.	Диаметр пор, мкм	Давление в точке пузырька, атм.	Диаметр пор, мкм
1	2,5	0,12	0,01	8,98
2	5,0	0,06	0,04	2,25
3	7,5	0,04	0,06	1,50
4	10	0,03	0,08	1,12
5	12,5	0,02	0,10	0,90
6	15	0,02	0,14	0,64
7	17,5	0,02	0,18	0,50
8	20	0,01	0,22	0,41
9	22,5	0,01	0,30	0,30
10	25	0,01	0,40	0,22
11	27,5	0,01	0,50	0,178
12	30	0,01	0,60	0,15

Методом точки пузырька в ячейке испытали серию фильтроэлементов с мембранами. Для T_1 – мембраны средний размер пор равен $0,15 \pm 0,03$ мкм, единичных пор – 0,25 мкм при давлении образования пузырьков $\sim 0,45$ атм.

Режим «кипения» возникает при давлении ~ 0,60 атм.

Сорбционно-мембранная очистка модельных ЖРО АЭС

Исследования сорбционно-мембранных процессов очистки модельных ЖРО АЭС проводили на опытной установке (Рисунок 16).



Рисунок 16 – Опытная установка для исследования сорбционно-мембранных процессов очистки модельных ЖРО АЭС

Процесс фильтрации модельных ЖРО (мЖРО) определяется параметрами: составом и количеством солей; рН; типом сорбента и коагулянта; температурой; давлением фильтрации и регенерации.

Выбор химического и радионуклидного состава модельных растворов основывался на анализе литературных источников по составу реальных отходов АЭС, который показал, что:

- начальные усредненные жидкие радиоактивные отходы АЭС, как правило, имеют солесодержание от 1 до 2 г/л, а в некоторых случаях оно может

повышаться до 5 г/л;

- рН усредненных вод РАО АЭС регулируется от 8 до ~ 12;
- химический состав жидких отходов АЭС обусловлен, в основном, содержанием солей натрия – нитратов, боратов, оксалатов, присутствуют хлориды, карбонаты, а также соли жесткости;
- усредненные отходы содержат заметные количества поверхностно-активных веществ (ПАВ), дезактивирующих веществ, мылов, минеральных масел и фосфатов;
- суммарная активность начальных усредненных ЖРО АЭС может изменяться в интервале от 10^5 до 10^7 Бк/л и обусловлена она содержанием, в основном, радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr , а также ^{60}Co и ^{54}Mn .

Исходя из выше сказанного, 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. Общая концентрация цезия и стронция в растворе соответствовала расчетной активности: ^{137}Cs – $6,5 \cdot 10^6$ Бк/л, ^{90}Sr – $2,6 \cdot 10^6$ Бк/л, которая создавалась введением заданных количеств нитратов нерадиоактивного цезия (2 мкг/л) и стронция (0,53 мкг/л) [70].

В качестве сорбента был использован трепел Зикеевского месторождения Калужской обл. При выполнении работы было отмечено, что часть сорбента при выдержке в мЖРО и перемешивании образует устойчивую мелкодисперсную взвесь. Для разрушения такой устойчивой суспензии 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 ведение таких коагулянтов повышает общее солесодержание раствора и изменяет его рН.

При проведении испытаний было задано, что давление фильтрации и давление регенерации равны между собой и составляют 1,9–2,0 атм., температура мЖРО не больше 20–25°C, поверхность мембраны равна 116 см².

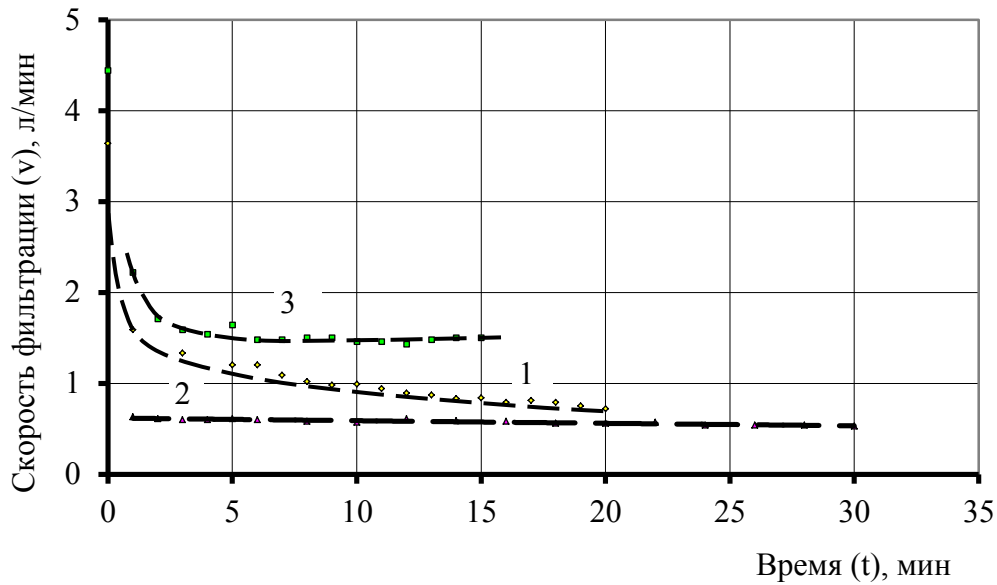
Была исследована зависимость от времени скорости фильтрации мЖРО.

Типичные скорости фильтрации фильтрующего элемента с наноструктурной мембраной приведены в Таблице 6 и на Рисунке 17.

Таблица 6 – Мембранная фильтрация осветленного мЖРО

№	1 ступень		2 ступень		3 ступень*	
	Скорость фильтрации $v(t)$, л/мин	Время t , мин	Скорость фильтрации $v(t)$, л/мин	Время t , мин	Скорость фильтрации $v(t)$, л/мин	Время t , мин
1	3,64	0	0,63	1	4,44	0
2	1,59	1	0,61	2	2,22	1
3	1,33	3	0,6	3	1,71	2
4	1,2	5	0,6	4	1,59	3
5	1,2	6	0,61	5	1,54	4
6	1,09	7	0,6	6	1,64	5
7	1,02	8	0,58	8	1,48	6
8	0,98	9	0,57	10	1,48	7
9	0,99	10	0,61	12	1,5	8
10	0,94	11	0,59	14	1,5	9
11	0,89	12	0,58	16	1,46	10
12	0,87	13	0,56	18	1,46	11
13	0,83	14	0,56	20	1,43	12
14	0,84	15	0,57	22	1,48	13
15	0,79	16	0,54	24	1,5	14
16	0,81	17	0,54	26	1,5	15
17	0,79	18	0,54	28	-	-
18	0,75	19	0,53	30	-	-
19	0,72	20	-	-	-	-

* – фильтрация после регенерации мембранного фильтроэлемента



- первая ступень фильтрации, $v_1(t) = 1,95 \cdot t^{-0,12}$, $R^2 = 0,74$;
- вторая ступень фильтрации, $v_2(t) = 1,77 \cdot t^{-0,28}$, $R^2 = 0,94$;
- третья ступень фильтрации после регенерации фильтроэлемента, $v_3(t) = 0,64 \cdot t^{-0,04}$, $R^2 = 0,74$;
- объем пропущенного раствора $V=22$ л.; $pH = 4 - 4,5$, время сорбции $\tau_c = 3$ ч;
- время отстоя взвеси сорбента (трепел) $\tau_{отс} = 72$ ч;
- концентрация взвеси сорбента (трепел) $C_{тр} = 1-5$ % масс;
- давление фильтрации $P_{ф} = 1,9 - 2,0$ атм.;
- давление регенерации $P_{рег} = 1,9 - 2,0$ атм.;
- поверхность мембраны $S_M = 116$ см².

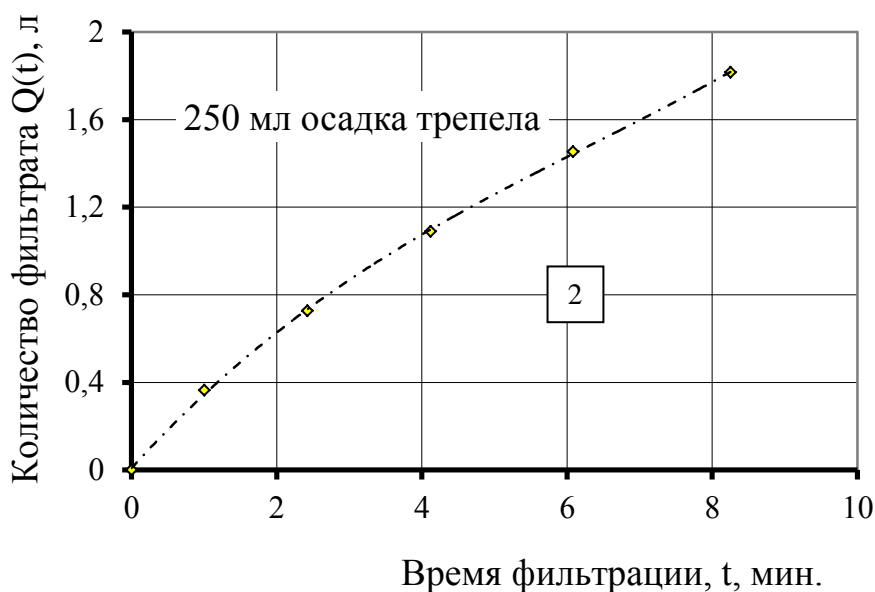
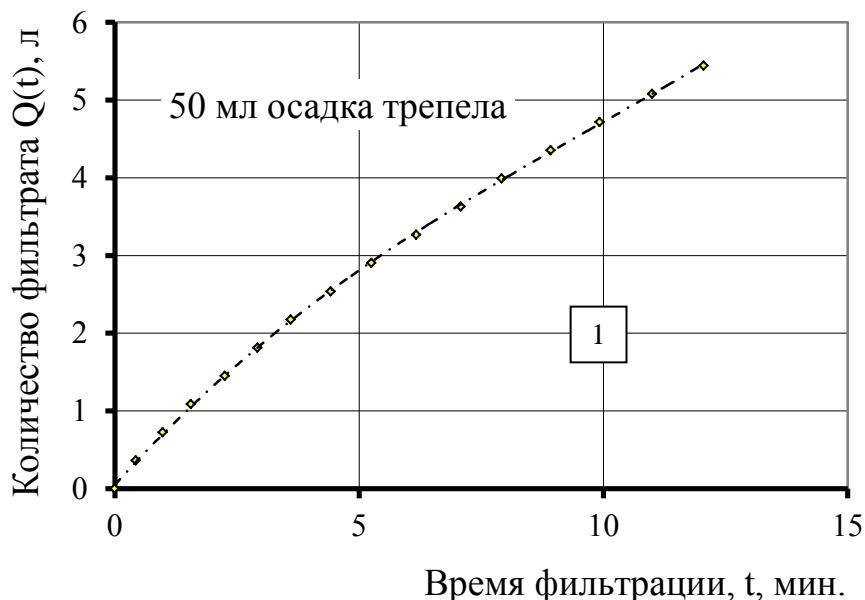
Рисунок 17 – Зависимость от времени скорости фильтрации осветленного мЖРО

В Таблице 7 представлены результаты исследований мембранной фильтрации осветленного мЖРО с различными добавками водного осадка сорбента трепела.

Таблица 7 – Мембранная фильтрация осветленного мЖРО с различными добавками водного осадка сорбента трепела

№	50 мл осадка трепела		100 мл осадка трепела		150 мл осадка трепела		200 мл осадка трепела		250 мл осадка трепела	
	Количество фильтрата Q, л	Время t, мин	Количество фильтрата Q, л	Время t, мин	Количество фильтрата Q, л	Время t, мин	Количество фильтрата Q, л	Время t, мин	Количество фильтрата Q, л	Время t, мин
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0,363	0,43	0,363	0,75	0,363	0,67	0,363	0,42	0,363	1
3	0,726	0,98	0,726	1,67	0,726	1,67	0,726	1,25	0,726	2,42
4	1,089	1,56	1,089	2,73	1,089	2,83	1,089	2,42	1,089	4,12
5	1,452	2,25	1,452	3,92	1,452	4,25	1,452	3,92	1,452	6,08
6	1,815	2,92	1,815	5,15	1,815	5,77	1,815	5,83	1,815	8,25
7	2,178	3,6	2,178	6,52	2,178	7,5	2,178	7,72	регенерация	
8	2,541	4,42	2,541	8,17	2,541	9,38	2,541	10	0	0
9	2,904	5,25	2,904	9,67	2,904	11,18	регенерация		0,363	1,05
10	3,267	6,17	3,267	11,42	3,267	13,23	0	0	0,726	2,75
11	3,63	7,08	3,63	13,2	регенерация		0,363	1	1,089	4,7
12	3,993	7,92	3,993	15,17	0	0	0,726	2,53	-	-
13	4,356	8,92	4,356	17,2	0,363	0,55	1,089	4,83	-	-
14	4,719	9,92	4,719	19,33	0,726	1,5	1,452	5,92	-	-
15	5,082	11	5,082	21,63	1,089	2,45	1,815	8	-	-
16	5,445	12,05	5,445	24	1,452	3,76	2,178	10,25	-	-
17	-	-	5,808	26,27	1,815	5	-	-	-	-
18	-	-	6,171	28,77	-	-	-	-	-	-
19	-	-	6,534	31,27	-	-	-	-	-	-
20	-	-	6,897	37,17	-	-	-	-	-	-
21	-	-	7,26	36,53	-	-	-	-	-	-

В качестве иллюстрации приведены графики зависимости от времени количества пропущенного осветленного мЖРО через мембрану с 50 мл и 250 мл осадка трепела соответственно (Рисунок 18).



$$1 - Q(t) = 0,87 \cdot t^{0,73}, \quad 2 - Q(t) = 0,43 \cdot t^{0,68}$$

Рисунок 18 – Зависимость от времени количества пропущенного осветленного мЖРО через мембрану.

Ряд измеренных величин количества фильтрата $Q(t)$ представлен 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 8.

Таблица 8 – Показатели зависимости $Q(t) = \alpha \cdot t^\beta$

Объем осадка трепел V , мл	α , л	β	Объем фильтрата Q_{\max} , 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*

* – проведена регенерация мембранного фильтроэлемента

После регенерации мембранных фильтроэлементов начальные количества осветленных мЖРО равны исходным значениям, т.е. $Q(t) = 0,363$ л, измеренное за первую минуту. Эффективность первой регенерации фильтроэлементов составляет 100 %.

Средняя производительность фильтрующего элемента с наноструктурной мембраной диаметром 70 мм и высотой 250 мм составляет ~180 л/ч.

Значения коэффициентов α и показателей степени β соответственно сопоставимы между собой. Очистку осветленных мЖРО проводили фильтроэлементами только с наноструктурной Ti – мембраной. По моему мнению, полученные результаты можно объяснить стабильностью фильтрационных свойств Ti – мембраной при добавках от 50 до 250 мл в объем мЖРО. Использование других наноструктурных мембран приведет к другим скоростям очистки осветленных мЖРО.

Скорость фильтрации и количество пропущенного осветленного мЖРО через мембрану можно увеличить за счет следующего;

- увеличения перепада давления фильтрации на мембране до значений 3,5–4,5 атм.
- ограничение связано с прочностными характеристиками подложки из пористого полиэтилена;
- другие пористые подложки (металлические, композиционные, керамические) не имеют указанного ограничения.

2.3 ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ ФИЛЬТРУЮЩИХ МЕМБРАН НА ПОДЛОЖКЕ ИЗ ПОРИСТОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ СРЕД ОТ РАДИОАКТИВНЫХ ПРИМЕСЕЙ

Для процессов низкотемпературной очистки водных сред от радиоактивных примесей целесообразно использование пористых подложек из сверхвысокомолекулярного полиэтилена низкого давления. Это обуславливается низкой удельной стоимостью 1 м² пористой подложки, возможностью регулирования геометрических параметров подложки, практически полным отсутствием наведенной активности при фильтрации радиоактивных сред, стойкостью в широком диапазоне рН и пр.

Однако процесс плазмохимического нанесения наноструктурной мембраны по способу катодно-ионной бомбардировки пористой органической подложки осложнён слишком большой разницей теплофизических свойств между мембраной и подложкой (Таблица 9).

Таблица 9 – Теплофизические свойства наноструктурной мембраны и пористого полиэтилена

Элемент Свойство	ρ , г/см ³	λ , Вт/(м·град)	A , 1/град	$T_{\text{кип}}$, °С	Структура
Титан	4,54	15,5	$9,9 \cdot 10^{-6}$	1668	кубическая
Нитрид титана	5,44	17,4	$7,1 \cdot 10^{-6}$	3205	кубическая
Полиэтилен	0,92	0,105	–	120 - 130	волокнистая

Если подложкой является органический материал все перечисленные типы взаимодействия плазменного потока с поверхностью надо сдвигать в область низких энергий пропорционально T_1/T_2 температуры плавления органической подложки и металла, соответственно. Величина T_1/T_2 изменяется в интервале [10^{-4} – 10^{-2}].

Начиная с 95 до 120 °С, пористый полиэтилен размягчается, теряет первоначальную форму. Ионы, частицы, кластеры – составляющие плазменного

потока имеют скорость до $\sim 10\,000$ м/с в точке контакта с подложкой и являются «горячими» по отношению к пористому полиэтилену практически во всем диапазоне энергий для всех частиц эрозионной плазмы. При этом помимо элементарного акта плавления происходит кратерное испарение подложки, начинается быстрый рост температуры формируемого покрытия за счет низкого значения коэффициента теплопроводности λ для полиэтилена по сравнению с коэффициентом теплопроводности наноструктурной мембраны. Например, отношение $\lambda_{Ti} / \lambda_{полиэт} = 1,5 \cdot 10^5$. Через некоторое время осаждаемый плазменный поток нагревает фильтроэлемент до критической температуры, так что дальнейшее формирование наноструктурной мембраны на нем становится невозможным. Технология получения наноструктурной мембраны была модифицирована и переведена в периодический режим «напыление - пауза - напыление».

Особенности нанесения мембран на полиэтиленовую подложку следующие:

- ограниченность времени напыления;
- необходимость контроля давления в рабочей камере;
- проводить синтез наноструктурной мембраны в импульсном режиме «кратковременное напыление – длительная пауза охлаждения».

Чистое время напыления наноструктурной мембраны внутри каждого цикла составляет не более 4 – 8 минут (заштрихованная область на графике). За 7 – 8 циклов суммарная толщина наноструктурной мембраны достигает 5 – 12 мкм. Изменение давления в рабочей камере за один технологический цикл находится в интервале $5 \cdot 10^{-2}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ мм. рт. ст., температуры на поверхности картриджа – 20 – 87 °С. В Таблице 10 приведены основные параметры одного цикла нанесения наноструктурной мембраны на пористую подложку из полиэтилена.

Таблица 10 – Параметры технологии нанесения многослойных наноструктурных фильтрующих мембран на пористую подложку из СВМПЭ НД.

№	Параметр технологии	Значение параметра
1	Начальное давление газа, P_0 мм. рт. ст.	$5,4 \cdot 10^{-2}$
2	Время нанесения мембраны за один цикл, мин	4
3	Начальная температура подложки, T_0 , °С	25
4	Температура подложки в момент начала нанесения мембраны, T_1 , °С	28
5	Температура подложки в момент окончания нанесения мембраны, T_2 , °С	85
6	Максимальная температура подложки, T_{\max} , °С	92
7	Число циклов нанесения мембраны	6
8	Общее время нанесения мембраны $t_{\text{нап}}$, мин	24
9	Общее время шести циклов «напыление-пауза» $t_{\text{общ}}$, мин	126

Опытные образцы трубчатых пористых подложек получали в коаксиальной форме с наружным и внутренним диаметрами 70 мм и 40 мм, соответственно. Спекание трубчатых пористых подложек проводили при температуре 160–210 °С и поддерживали с точностью ± 1 °С.

Для получения опытных фильтроэлементов использовали порошок СВМПЭ НД марки 20108-001 с показателем текучести расплава (ПТР) равным 0,14 г/10 мин., были определены оптимальные температурные и временные параметры. Качественные элементы получены в процессе спекания при температуре 155–160 °С и длительности 55–60 мин.

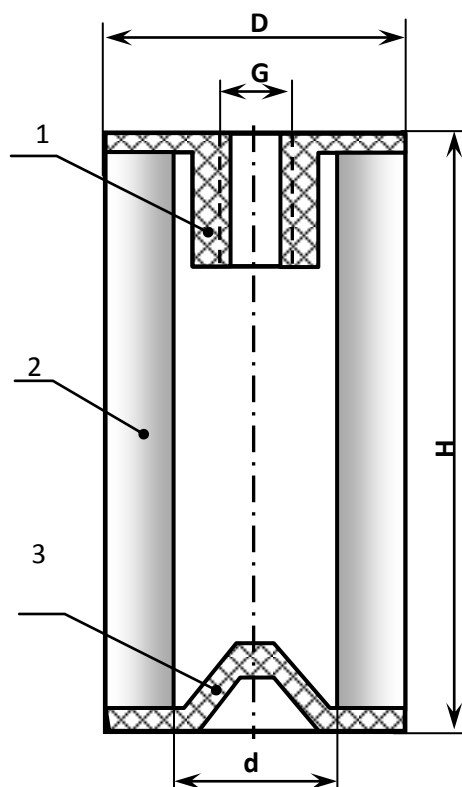
При использовании сверхвысокомолекулярного ПЭНД марки ГУР 4120 фирмы «Хостален ГУР» с ПТР равным 0,08–0,1 г/10 мин. Оптимальные параметры по температуре и длительности спекания при изготовлении пористых элементов соответственно равнялись 175–180 °С и 60–65 мин.

Особенности конструкции фильтроэлементов приведены на Рисунке 19 и в

Таблице 11. Основные технические характеристики фильтроэлементов без наноструктурных мембран показаны в Таблице 12. Устройство и внешний вид пористой подложки из спеченного сверхвысокомолекулярного полиэтилена показаны на Рисунке 19.

Таблица 11 – Геометрические параметры фильтрующего элемента из пористого полиэтилена

№	D, мм	d, мм	H, мм	G, дюйм
1	70	40	330	$\frac{3}{4}$
2	60	40	300	$\frac{3}{4}$
3	40	20	300	$\frac{1}{2}$
4	20	15	150	$\frac{1}{2}$
5	70	40	55	$\frac{3}{4}$



(1 – фильтрующего элемента адаптер резьбовой; 2 – пористая подложка; 3 – адаптер сплошной)

Рисунок 19 – Фильтрующий элемент из пористого полиэтилена

Таблица 12 – Технические характеристики пористого полиэтиленового

№	Техническая характеристика	Значение
1	Номинальная толщина фильтрации, мкм	1 – 3
2	Объемная пористость, %	55
3	Производительность по воде, м ³ / (см ² · ч) (при ΔP= 0,049 Па)	0,012
4	Допустимый перепад давления, МПа	0,2 – 0,5
5	Номинальный перепад давления при фильтрации, МПа	0,2 – 0,6
6	Эффективность очистки, %	98 – 99

Подложки из пористого полиэтилена, полученной методом спекания порошка СВМПЭ НД, имеют равномерно распределенную структуру частиц (Рисунок 20.1). Это объясняется тем, что фракция с наименьшим размером частиц (менее 50 мкм) заполняет объем пустот (пор) между частицами большего размера (80–200 мкм). При этом количества частиц с наименьшим размером (28 % масс.) достаточно для заполнения всего объема пустот. Средний размер пор в рассматриваемой подложке, определенный методом (ГОСТ 050503-93) точки пузырька для плоского материала, равнялся ~ 5 мкм.

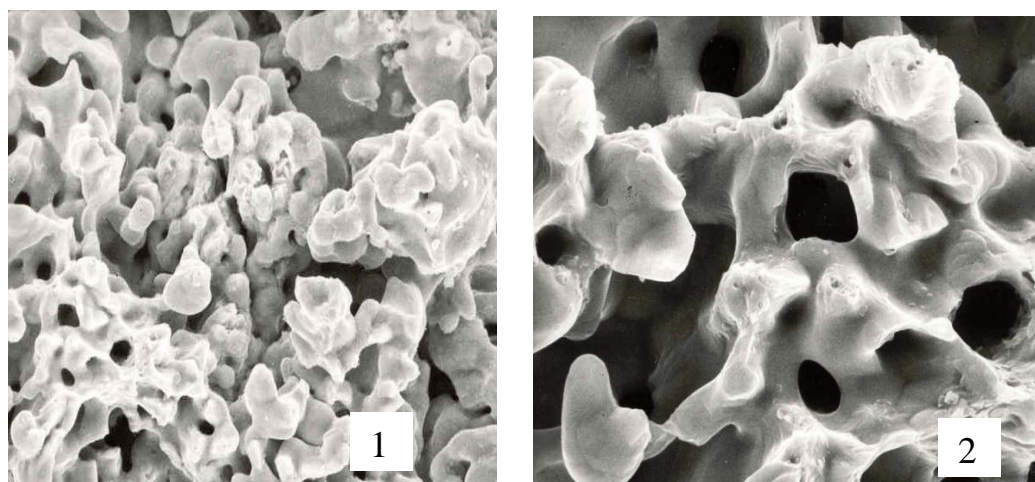
1 – увеличение 450[×],2 – увеличение 1200[×]

Рисунок 20 – Микрофотография структуры поверхности пористого полиэтилена

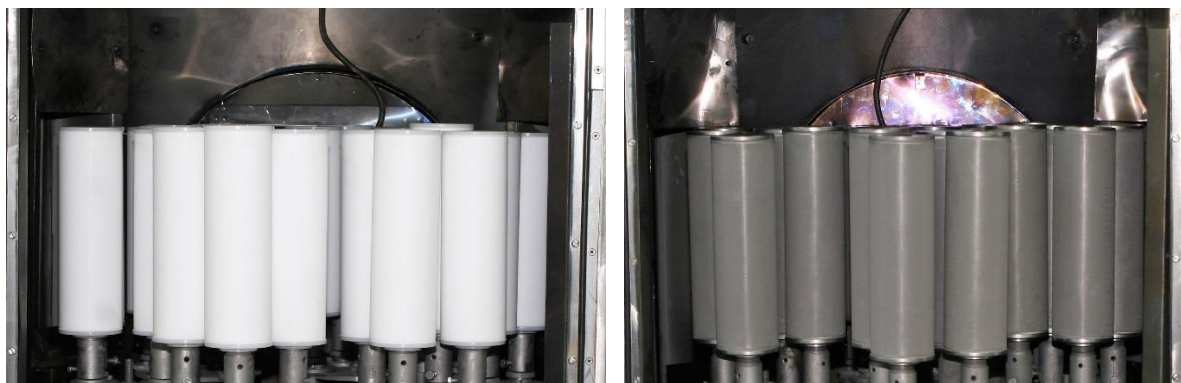
Более низкую величину среднего размера пор 2–3 мкм можно получить на изделии при использовании порошка СВМПЭ фирмы «Hostalen GUR» марки

GUR 4120. Это вероятно связано с тем, что высокая плотность упаковки частиц правильной глобулярной формы обусловлена наличием в них относительно небольшого количества 4–6 % масс. частиц диаметром более 200 мкм. Исходя из этого, марку порошка СВМПЭ ГУР 4120 предпочтительнее использовать в качестве пористой подложки для наноструктурной мембраны.

Пористые полиэтиленовые фильтрующие элементы без наноструктурных мембран используются для очистки от взвесей различных сред методом объемного фильтрования. Однако, самостоятельное использование таких фильтроэлементов в технологии очистки жидких радиоактивных отходов АЭС, радиоактивной воды и т.д. неприменимо, т. к. технический показатель «номинальная тонкость фильтрации 1–3 мкм» недостаточна для эффективного извлечения радионуклидов из загрязненной жидкой среды.

Нанесение наноструктурной мембраны толщиной 5–10 мкм на пористую полиэтиленовую подложку по режиму «напыление – пауза» потребовало шесть циклов и общего времени 126 мин (Таблица 10), из него только 24 мин приходит на формирование фильтрующей мембраны. В этом случае эта технология не может быть использована в серийном производстве мембранных фильтроэлементов.

Формирование плазмохимической мембраны на пористой полиэтиленовой подложке за один цикл было осуществлено за счет создания плотной упаковки фильтроэлементов в рабочей камере, которые были установлены на планетарном устройстве, обеспечивающем равномерное нанесение частиц плазмы на поверхностях вращающихся трубчатых фильтроэлементов (Рисунок 21).



Исходные фильтроэлементы

Фильтроэлементы с Ti-мембраной

Рисунок 21 – Нанесение плазменных Ti – мембран на исходные полиэтиленовые фильтроэлементы

Оптимальные параметры нанесения наноструктурных фильтрующих мембран на поверхность фильтроэлементов из пористого полиэтилена приведены в Таблице 13.

Таблица 13 – Параметры цикла плазменного напыления наноструктурной фильтрующей мембраны на поверхность пористого полиэтилена

№	Параметр технологии,	Значение параметра
1	Давление газа в момент начала нанесения мембраны, P_1 , мм. рт. ст.	$2,8 \cdot 10^{-1}$
2	Давление газа в момент окончания нанесения мембраны, P_2 , мм. рт. ст.	$3,0 \cdot 10^{-2}$
3	Время нанесения мембраны, $\Delta t = t_2 - t_1$, мин	20
4	Начальная температура подложки, T_0 , °C	25
5	Температура подложки в момент окончания нанесения мембраны, T_2 , °C	85
6	Скорость откачки газа, dP/dt , мкм. рт. ст./с	1,1

Технология апробирована на изготовлении мембранных фильтроэлементов в количестве нескольких десятков тысяч.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 2

1. На вакуумно-дуговой установке типа «Булат» определен оптимум значений параметров формирования наноструктурных мембран на пористых подложках (полимерных, металлических, керамических) для очистки жидких сред от нерастворенных радиоактивных примесей.

2. Экспериментально определены скорости расхода массы электропроводных катодов (Al, Ni, Ti, Cr, Mo, и др.) в процессе синтеза фильтрующих мембран на пористых подложках. Результаты использовали для создания многослойных мембран на крупнопористых подложках и для оценки времени формирования наноструктурных мембран на любых пористых подложках.

3. Исследованы фазово-структурные особенности нерастворенных осадков, образующихся на мембране в процессе очистки загрязненной жидкости. Осадки имеют наноразмерную структуру; при определенных условиях очистка воды от взвесей происходит в режиме нанофильтрации.

4. Разработана и изготовлена установка определения начальных параметров мембранных фильтроэлементов для проектирования фильтров и систем очистки жидких сред от радиоактивных примесей. Определена начальная среднестатистическая производительность по воде мембранных фильтрующих элементов диаметром 70 мм и высотой 250 мм и составляет 180 л/ч.

5. Разработаны и изготовлены ячейки определения среднего диаметра сквозных пор цилиндрических и плоских мембранных образцов по методу определения точки пузырька. Для Ti – мембраны измеренный средний размер пор равен $0,15 \pm 0,03$ мкм и находится в удовлетворительном совпадении с расчетной величиной, равной $\sim 0,19$ мкм.

6. Исследована эффективность очистки эффективности осветленных модельных жидких радиоактивных отходов от нерастворимых примесей. Все типы созданных мембранных фильтроэлементов очищают мЖРО с эффективностью 99,8 – 99,9 %.

7. Разработана и изготовлена опытная установка сорбционно-мембранной очистки мЖРО АЭС.

8. На опытной установке проведены исследования зависимости от времени количества, пропущенного осветленного мЖРО с различными добавками водного осадка сорбента трепела через мембрану. Полученные результаты показали высокую стабильность фильтрационных свойств T_i – мембраны при очистке мЖРО с добавками водного осадка сорбента трепел от 50 до 250 мл.

3 РАЗРАБОТКА МЕМБРАННЫХ ФИЛЬТРОВ ОЧИСТКИ ЖИДКИХ СРЕД ОТ НЕРАСТВОРЕННЫХ РАДИОАКТИВНЫХ ПРИМЕСЕЙ

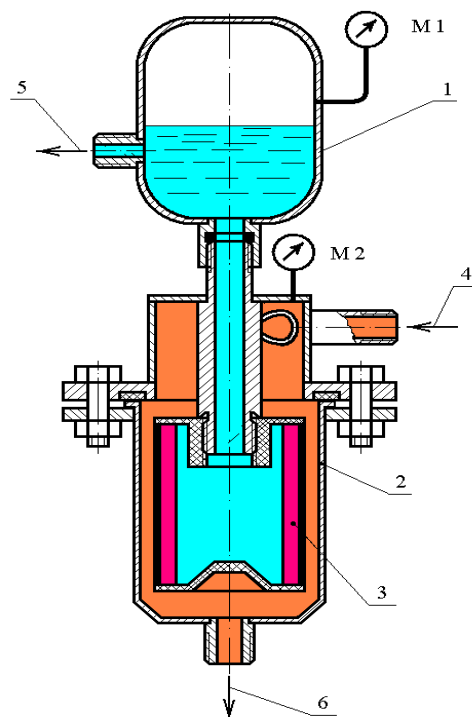
Для расчета оптимальной конструкции разрабатываемых фильтров тонкой очистки жидких сред одними из наиболее важных аспектов являются определение скорости фильтрации через единицу поверхности фильтрующего элемента с наноструктурной мембраной и параметры его регенерации.

Исследование режимов мембранной фильтрации мЖРО, которые полностью имитируют состав реальных среднесолевых ЖРО, позволил с большой степенью достоверности оценить скорость фильтрации и ресурс фильтра.

Наиболее оптимальными решениями для очистки радиоактивных вод, по моему мнению, является создание фильтров тонкой очистки с производительностью: 0,1, 1,0 и 5,0 м³/ч. Используя комбинации наборов фильтров по производительности (гибриды), можно обеспечить любые условия фильтрации жидких сред.

3.1 КОНСТРУКЦИЯ ФИЛЬТРА ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬЮ 0,1 м³/ч

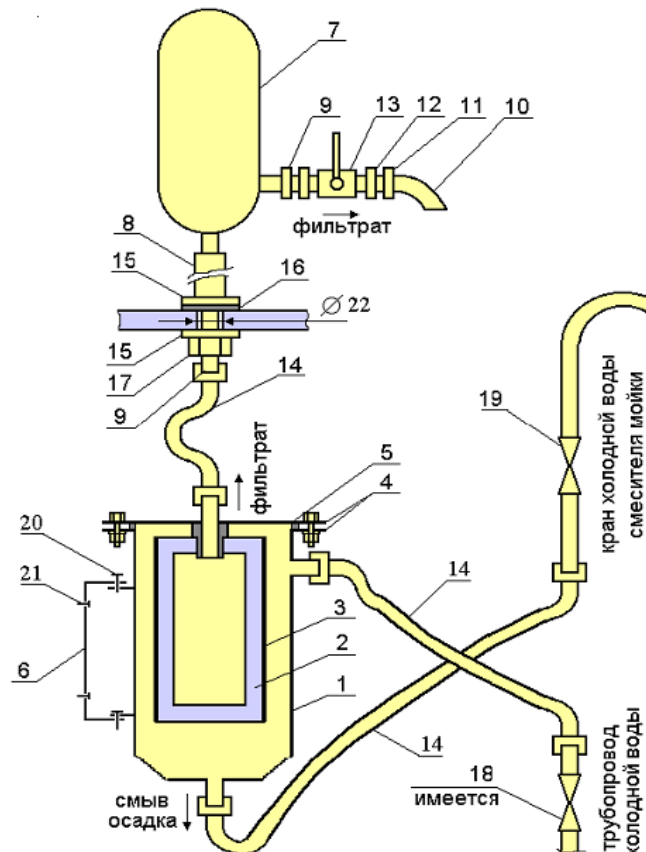
На первом этапе разработки самоочищающихся мембранных фильтров автором диссертации в качестве прототипа было предложено использовать конструкцию фильтра с использованием одного фильтрующего элемента с наноструктурной мембраной (патент на полезную модель № 9405 от 16.03.1999). Схема фильтра представлена на Рисунке 22. В состав мембранного фильтра входит: корпус фильтра, фильтроэлемент с наноструктурной мембраной, гидроаккумулятор, манометры M_1 и M_2 .



1 – гидроаккумулятор, 2 – корпус фильтра, 3 – мембранный фильтроэлемент, 4 – вход очищаемой воды, 5 – выход фильтрата, 6 – линия сброса осадка

Рисунок 22 – Принципиальная схема мембранного фильтра с одним фильтроэлементом.

На основе данного фильтра автором диссертации была предложена усовершенствованная конструкция фильтра с одним фильтрующим элементов обладающая более высокой удельной производительностью и меньшими массогабаритными характеристиками (Рисунок 23).



1 - корпус фильтра; 2 - фильтроэлемент; 3 - мембрана; 4 - фланцы; 5 - резиновая прокладка 84×74×2,5 мм; 6 - скоба; 7 - гидроаккумулятор воды; 8 - стойка с резиновой прокладкой; 9 - накидная гайка с прокладкой 18,5×13×2 мм; 10 - патрубок; 11 - накидная гайка с прокладкой 18,5×13×2 мм; 12 - футорка с прокладкой 18,5×13×2 мм; 13 - шаровой кран; 14 - гибкий соединительный шланг (подводка); 15 - шайба 40×22×4 мм; 16 - фторопластовое кольцо; 17 - прижимная гайка; 18 - вентиль линии холодной воды (имеется); 19 - кран холодной воды смесителя; 20 - винт М5; 21 - шуруп 4×25 мм (дюбель).

Рисунок 23 – Элементный состав самоочищающегося фильтра.

Воду насосом подавали по входному патрубку фильтра в нижнюю камеру (2) фильтра. Входной патрубок (4) расположен со смещением по отношению к оси корпуса фильтра, что обеспечивает движение фильтруемого раствора по касательной к поверхности фильтрующей мембраны. Далее, очищаемая вода через поры наноструктурной мембраны поступает во внутренний объем фильтроэлемента (3). При этом взвеси задерживаются на поверхности наноструктурной мембраны, а очищенная вода поступает в гидроаккумулятор (1) и через выходной патрубок (5) гидроаккумулятора сливается в приемник фильтрата. Линия сброса осадка (6) с поверхности наноструктурной мембраны в

режиме фильтрации закрыта.

Для того чтобы очистить поверхность наноструктурной мембраны от накопившихся на ней механических примесей, необходимо провести регенерацию фильтроэлемента. Регенерацию проводили обратным гидроимпульсным ударом фильтрата без разборки конструкции фильтра. Для этого линию выхода фильтрата (5) перекрывали, фильтрат насосом подавали в гидроаккумулятор до тех пор, пока давление в нем (контролировали по манометру M_1) не станет равным напору насоса (контролировали по манометру M_2). После этого резко и полностью открывали линию сброса осадка, что приводило к резкому падению давления в объеме корпуса фильтра и выдавливанию воздухом фильтрата из гидроаккумулятора. Фильтрат, в противоток режиму фильтрации, разрушал слой отложений и сбрасывал их с поверхности фильтроэлемента. Далее отложения линии сброса направляли в накопительную емкость. При необходимости операцию регенерации можно многократно повторять. Данный фильтр был использован при определении фильтрационных параметров, укороченных фильтроэлементов с многослойными наноструктурными фильтрующими мембранами.

В Таблице 14 представлены технические характеристики разработанного мембранного фильтра.

Таблица 14 – Технические характеристики мембранного фильтра

№	Техническая характеристика	Значение
<i>Фильтрующий элемент</i>		
1	Площадь фильтрующей поверхности фильтроэлемента, см ²	116
2	Материал подложки фильтроэлемента	полиэтилен
3	Размер пор подложки, мкм	2 – 5
4	Материал мембраны	Ti, Zr, AlN и др.
5	Объемная пористость фильтроэлемента, %	35 – 45
6	Объем корпуса фильтра, см ³	573
7	Объем гидроаккумулятора, см ³	175
8	Размер пор мембраны, мкм	0,1 – 0,3
<i>Мембранный фильтр</i>		
9	Давление фильтрации, МПа	0,2 – 0,3
10	Номинальная (средняя) производительность (при давлении на входе 0,2 МПа), м ³ /ч	не менее 0,1
11	Материал корпуса фильтра и гидроаккумулятора	Ст. 12X18H10T
12	Эффективность очистки от нерастворимых примесей размером частиц более 0,2 мкм, %	99,5
13	Ресурс фильтра МСФ – 0,1 (до замены мембранного фильтрующего элемента МФЭ – 0,1 на новый), м ³	до 25
14	Рабочее давление на входе, МПа	0,1 – 0,5
15	Максимально допустимое давление, МПа	0,6
16	Присоединительные размеры	G1/2”
17	Масса фильтра МСФ – 0,1, кг	5,0 ± 0,2
18	Срок эксплуатации, лет	10
19	Габаритные размеры, мм: высота × ширина × диаметр	1235 × 115 × 90
20	Срок эксплуатации, лет	10

3.2 КОНСТРУКЦИЯ ФИЛЬТРА ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬЮ 1,0 м³/ч

Чтобы достичь максимальной площади фильтрации в единице объема фильтров, фильтроэлементы необходимо устанавливать в виде гексагональной плотной упаковки. Объем занимаемый ими определим из соотношения

$$V = \frac{2\pi}{3} [(2n + 1) \cdot r + (n + 1) \cdot d]^3, \quad (10)$$

где: n – число фильтров в n – ом слое гексагональной упаковки;

r – внешний радиус фильтроэлемента, м;

d – расстояние между фильтрующими элементами в гексагональной плотной упаковке в направлении совмещенных диаметров фильтроэлементов, м.

Использование не гексагональной упаковки цилиндрических фильтроэлементов приведет к увеличению металлоемкости мембранного фильтра. Если в сборке 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.

Для скорости фильтрации 1,0 м³/ч потребуется использовать конструкцию фильтра с 6 фильтроэлементами. В проектируемых автором диссертации фильтрах с наноструктурными мембранами предусмотрено размещение 7 фильтроэлементов с максимальной скоростью фильтрации равной ~ 1,3 м³/ч.

Для мембранного фильтра, объем, занимаемый 7 фильтроэлементами, составит 2420 см³ при радиусе фильтроэлементов Ø 35 мм и расстоянии между фильтрами по линии смежных диаметров 5 мм, масса ~ 30–35 кг с учетом того, что объем гидроаккумулятора составляет 30–40 % от объема, занимаемого 7 фильтроэлементами (Рисунок 24). Расчетная площадь сечения цилиндрического корпуса фильтра составляет Ø236 мм.

Общий вид фильтра представлен на Рисунке 24, элементный состав – на Рисунке 25.

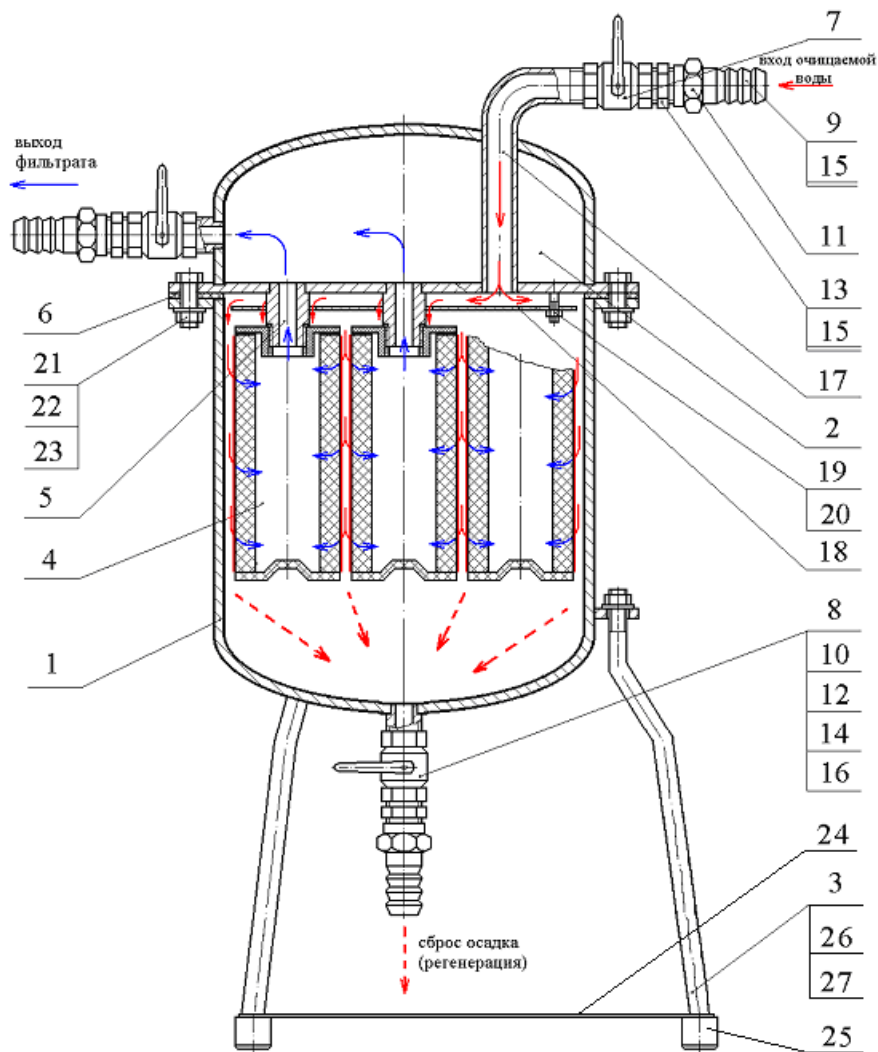


Рисунок 24 – Общий вид фильтра с 7-ю мембранными фильтроэлементами

В Таблице 15 представлены технические характеристики разработанного мембранного фильтра.

Таблица 15 – Технические характеристики мембранного фильтра

№	Техническая характеристика	Значение
<i>Фильтрующий элемент</i>		
1	Площадь фильтрующей поверхности фильтроэлементов, см ²	820
2	Материал подложки фильтроэлемента	полиэтилен
3	Размер пор подложки, мкм	2 – 5
4	Материал мембраны	Ti, Zr, AlN и др.
5	Объемная пористость фильтроэлемента, %	35 – 45
6	Размер пор мембраны, мкм	0,1 – 0,3
<i>Мембранный фильтр</i>		
7	Объем корпуса фильтра, см ³	2600
8	Объем гидроаккумулятора, см ³	750
9	Давление фильтрации, МПа	0,2 – 0,3
10	Номинальная (средняя) производительность (при давлении на входе 0,2 МПа), м ³ /ч	не менее 0,7
11	Материал корпуса фильтра и гидроаккумулятора	Ст. 12X18H10T
12	Эффективность очистки от нерастворимых примесей размером частиц более 0,2 мкм, %	99,5
13	Ресурс фильтра МСФ – 0,1 (до замены мембранного фильтрующего элемента МФЭ – 0,1 на новый), м ³	до 175
14	Рабочее давление на входе, МПа	0,1 – 0,5
15	Максимально допустимое давление, МПа	0,6
16	Присоединительные размеры	G3/4"
17	Масса фильтра МСФ – 0,1, кг	30 – 35
18	Срок эксплуатации, лет	10
19	Габаритные размеры, мм: высота × ширина × диаметр	1150 × 358 × 358
20	Срок эксплуатации, лет	10
21	Количество фильтроэлементов, шт.	7



1 - корпус фильтра; 2 - гидроаккумулятор; 3 - стойка; 4 - фильтроэлемент;
 5 - штуцер; 6 - прокладка; 7 - кран шаровой 3/4 "; 8 - кран шаровой 1"; 9 - ниппель 3/4";
 10 - ниппель 1"; 11 - гайка накидная 3/4"; 12 - гайка накидная 1"; 13 - футорка 3/4";
 14 - футорка 1"; 15 - прокладка 24x18x3; 16 - прокладка 30x24x3; 17 - патрубок;
 18 - распределительная пластина; 19 - шпилька; 20 - гайка М 5; 21 - болт М 10; 22 - гайка М10;
 23 - шайба 10; 24 - пластина; 25 - опора; 26 - гайка М 8; 27 - шайба 8

Рисунок 25 – Элементный состав самоочищающегося фильтра с 7-ю фильтроэлементами.

3.3 КОНСТРУКЦИЯ ФИЛЬТРА ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬЮ 5,0 м³/ч

Для скорости фильтрации 5,0 м³/ч требуется фильтр с фильтроэлементами в количестве не менее 28 шт. Предложенный автором диссертации фильтр тонкой очистки содержит 30 фильтроэлементов, т.е. максимальная скорость фильтрации равна ~ 5,4 м³/ч.

Конструкция мембранного фильтра, содержащая 30 фильтроэлементов с соблюдением условия гексагональной упаковки, при этом один фильтроэлемент в центре заменен перфорированной трубкой, вокруг нее – три слоя фильтроэлементов: первый слой включает шесть фильтроэлементов, а второй – 12, третий – 12 (незаполненная полностью третья координационная сфера).

На Рисунке 26 показан внешний вид гексагональной упаковки 30-ти мембранных фильтроэлементов.



Рисунок 26 – Гексагональная упаковка 30-ти мембранных фильтроэлементов

На Рисунке 27 показан внешний вид образцов мембранных фильтров

производительностью 0,1; 1,0 и 5,0 м³/ч.



1

2

3

1 – производительность ~ 0,1 м³/ч, 2 – производительность ~ 1,0 м³/ч,
3 – производительность ~ 5,0 м³/ч

Рисунок 27 – Образцы самоочищающихся мембранных фильтров

3.4 РЕГЕНЕРАЦИЯ МЕМБРАННОГО ФИЛЬТРА

Технологический цикл мембранной очистки воды от механических примесей представлен как последовательный ряд операций: определение степени загрязненности исходного мЖРО; мембранная фильтрация; сброс осадка с поверхности мембраны и фазово-структурный анализ осадка, образующегося на мембране в процессе очистки воды.

Механизм фильтрования жидкой фазы и регенерации мембраны схематически показан на Рисунке 28. 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.

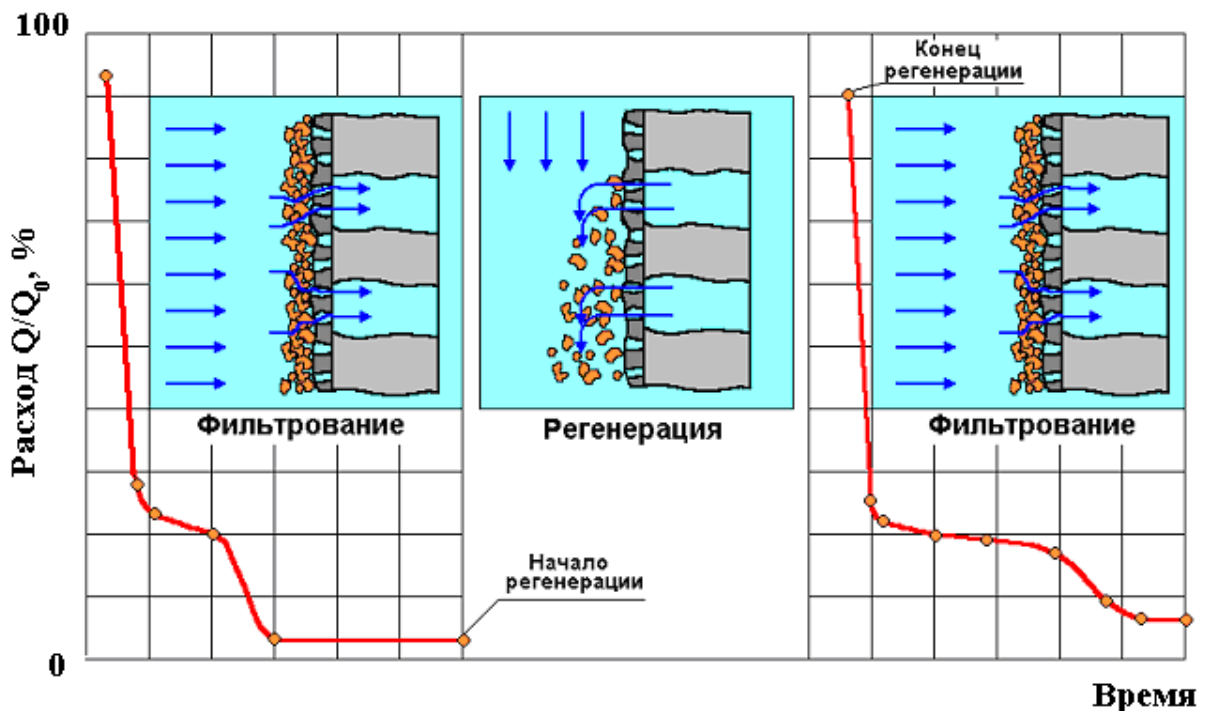


Рисунок 28 – Фильтрование жидкой фазы и регенерация мембраны

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. На рисунке 29 представлен график гидроимпульса. 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 $P_2(t)$. Гидроимпульс обладает ярко выраженной асимметрией (Рисунок 29). Сжатие растянуто во времени, сброс, как правило, занимает меньше времени. Чем больше отмеченная разница между сжатием и сбросом, тем сильнее поры мембраны забиты загрязнениями. 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.

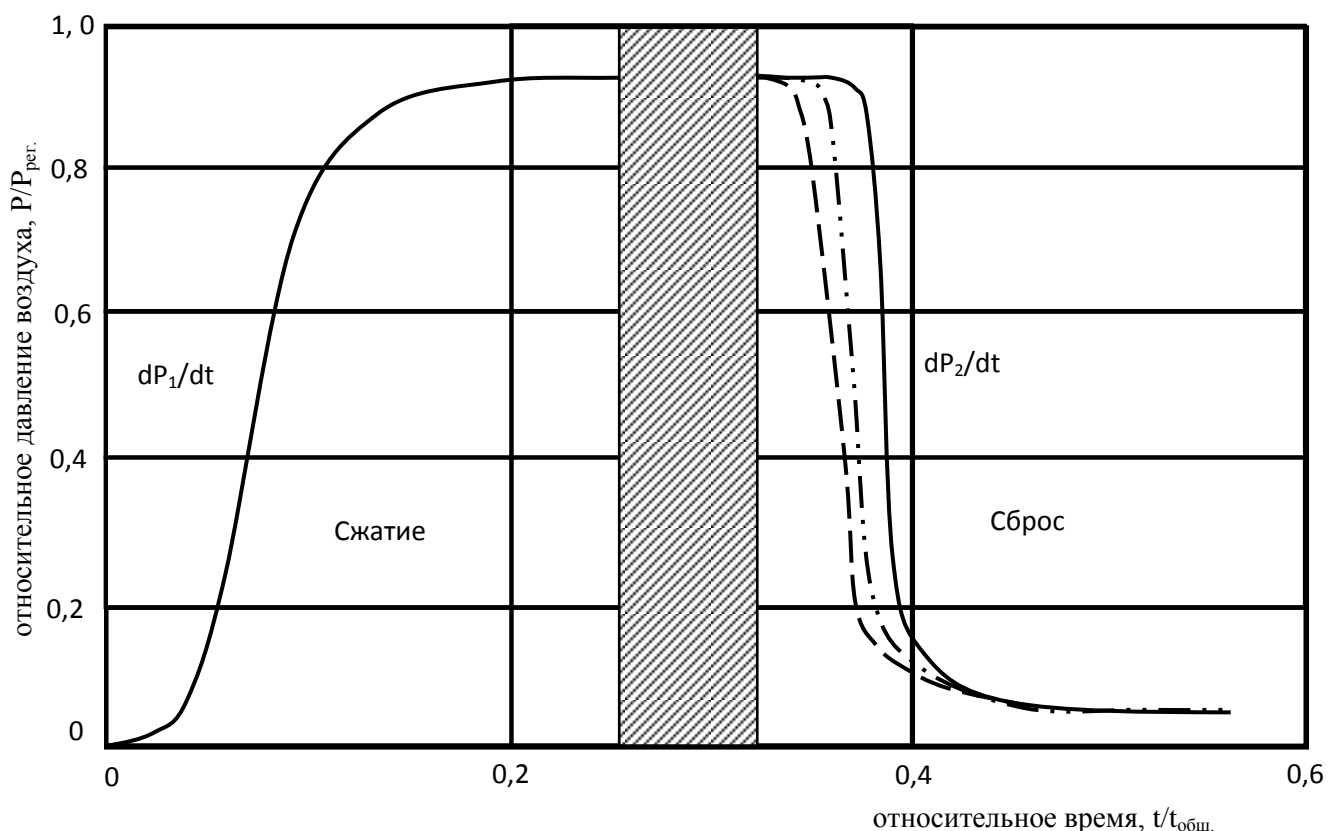


Рисунок 29 – Цикл гидроимпульсной регенерации мембранного фильтра.

Необходимо отметить, что давление фильтрации P_ϕ может не совпадать с абсолютной величиной P_1 - давления воздуха в гидроаккумуляторе, т.е. $P_1 \geq P_\phi$. При условии $P_1 = P_\phi$ оптимум режима регенерации не всегда достигается.

Процесс гидроимпульсной регенерации мембраны можно проводить необходимое число раз. После регенерации производительность фильтрования раствора близка к исходной.

При определенных конструктивных особенностях и условиях регенерации фильтрат сжат воздухом до определенного давления, трансмембранное давление

равно нулю, т.е. $P_1 = P_2$. В момент, когда $P_2 = 0$ (давление на мембране со стороны очищаемого мЖРО), формируется импульс протяженностью до 5 мин и крутой фронт сброса давления (давление на мембрану со стороны фильтрата) до нуля ($dp/dt \sim 0,1-0,3$ атм./с). Время гидроимпульса и его крутизна могут быть любыми в зависимости от характеристик конструкции фильтра и физико-химических свойств осветленного мЖРО.

На Рисунках 30 – 32 в качестве иллюстрации приведены три цикла «сжатие-сброс» гидроимпульсной регенерации опытного образца мембранного фильтра с одним фильтроэлементом для случаев, когда в мЖРО было введено 150, 200 и 250 мл водного осадка трепела с коагулянтом $Al_2(SO_4)_3$, соответственно. После первой регенерации мембраны скорость фильтрования раствора восстановилась до 99–100 % от исходного значения.

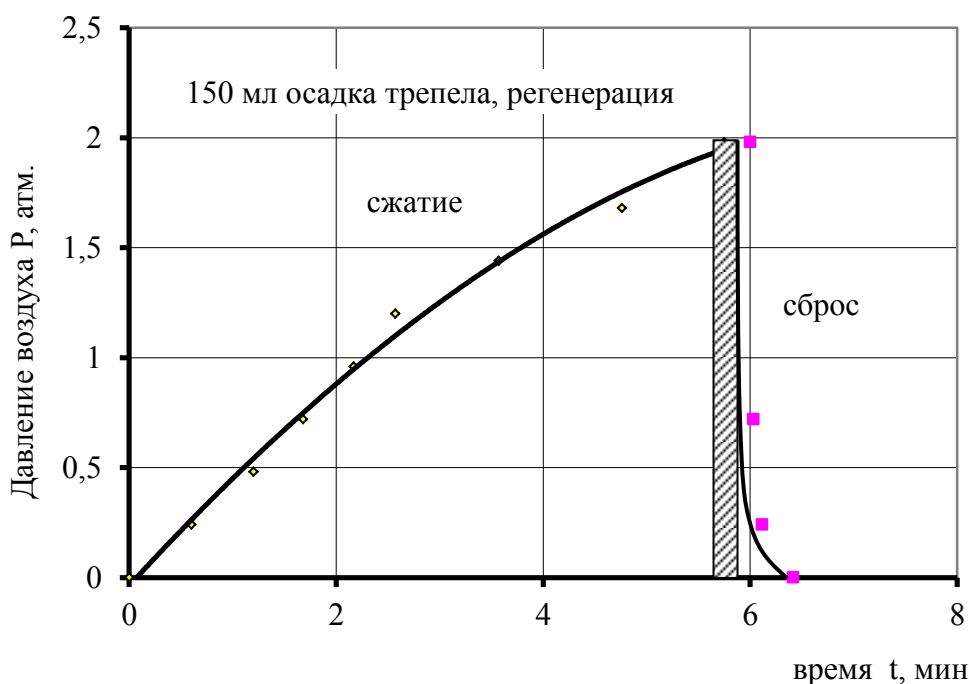


Рисунок 30 – Цикл гидроимпульсной регенерации мембранного фильтра

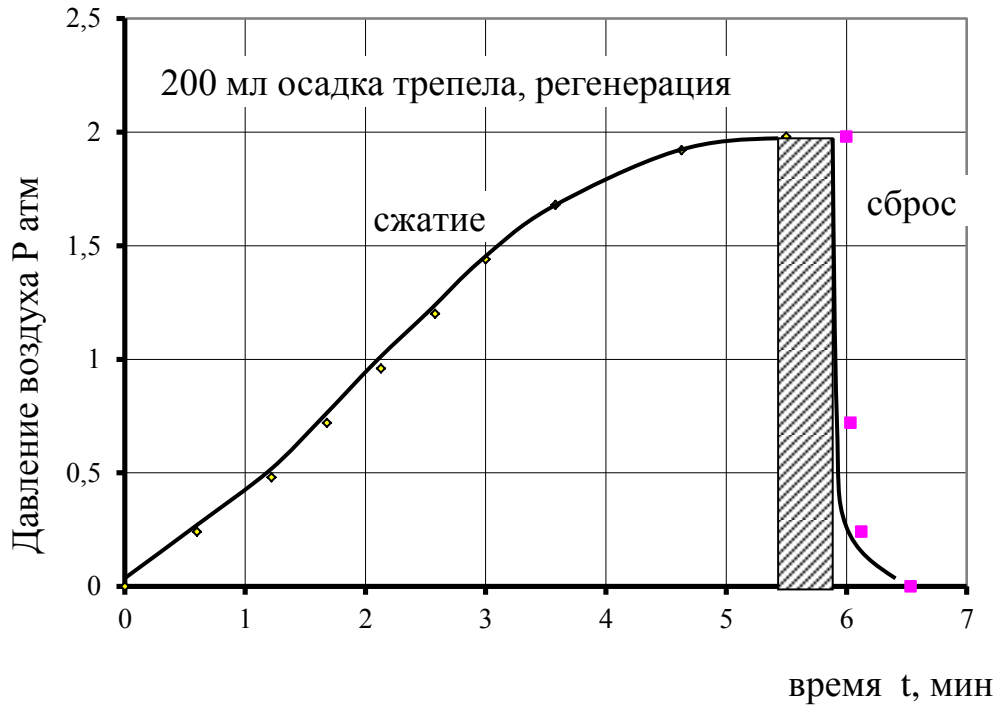


Рисунок 31 – Цикл гидроимпульсной регенерации мембранного фильтра

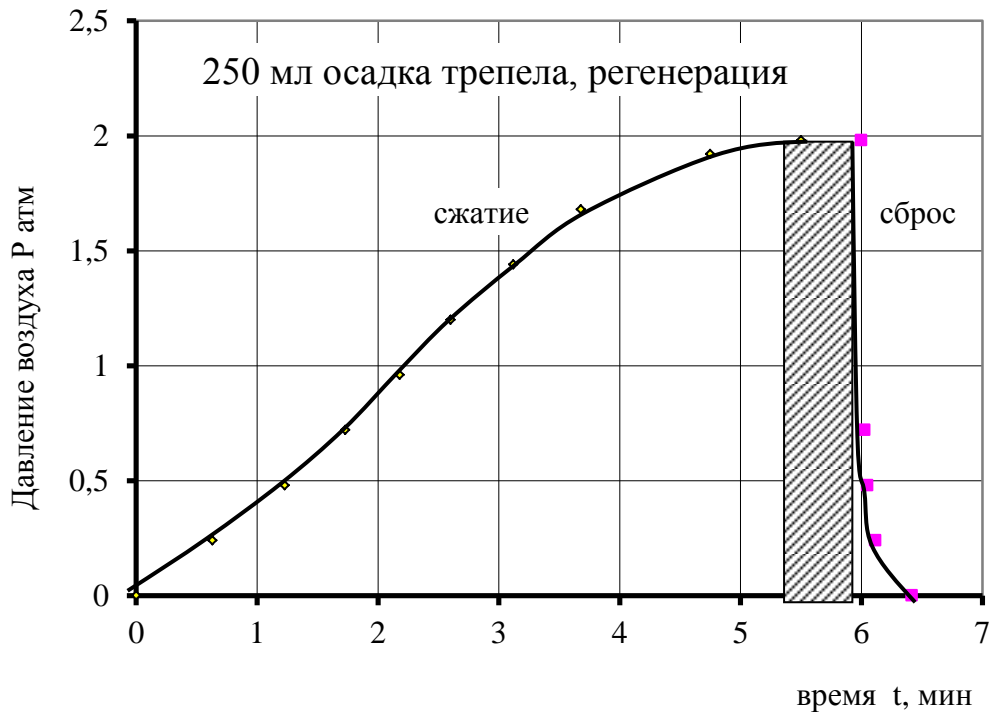
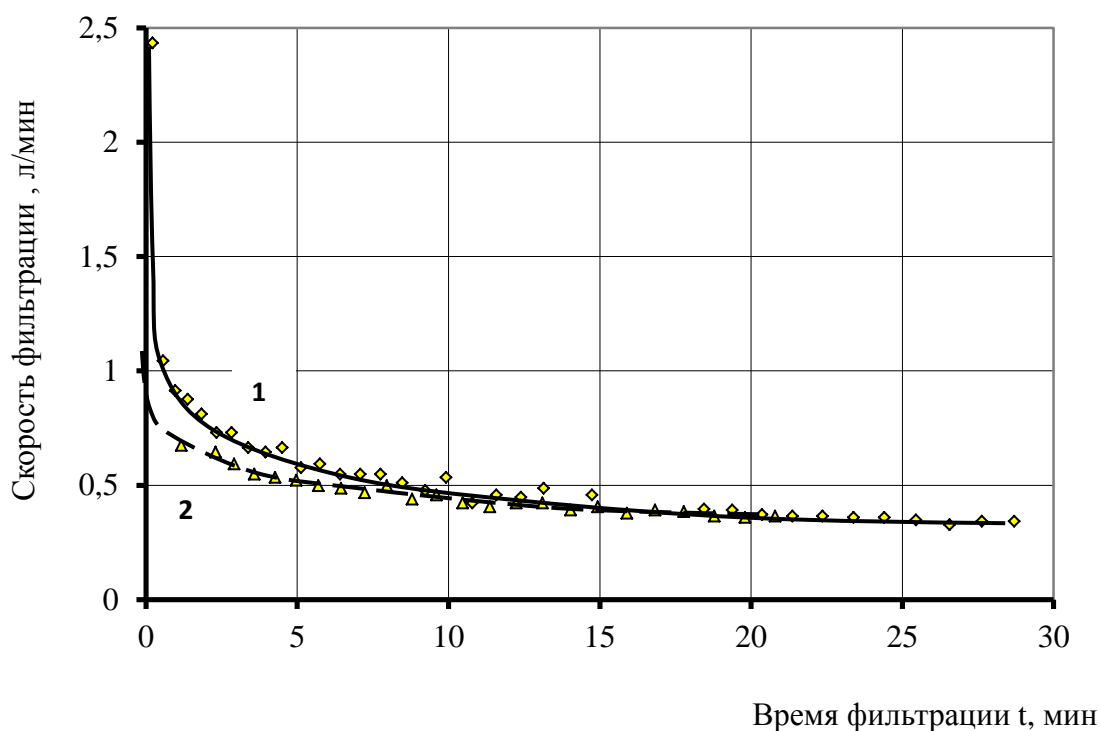


Рисунок 32 – Цикл гидроимпульсной регенерации мембранного фильтра

Были проведены эксперименты с двумя типами мембран. Однослойная мембрана изготовлена из титана, трехслойная – Al+Ti+(AlN, TiN). Выбор

материала внешнего слоя второй мембраны обусловлен тем, что (AlN, TiN) по сравнению с Ti имеет более низкую адгезию к образующимся на поверхности мембраны осадкам в процессе фильтрования осветленного мЖРО. Следовательно, при всех одинаковых параметрах процессов сорбции, коагуляции и фильтрации сброс осадков с поверхности мембраны Al+Ti+(AlN, TiN) будет более полным и потребует в сумме меньше времени по сравнению с Ti мембраной. Чтобы оценить между собой степень 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 33).



сорбент – клиноптилолит, коагулянт $Al_2(NO_3)_3 \cdot 18H_2O$

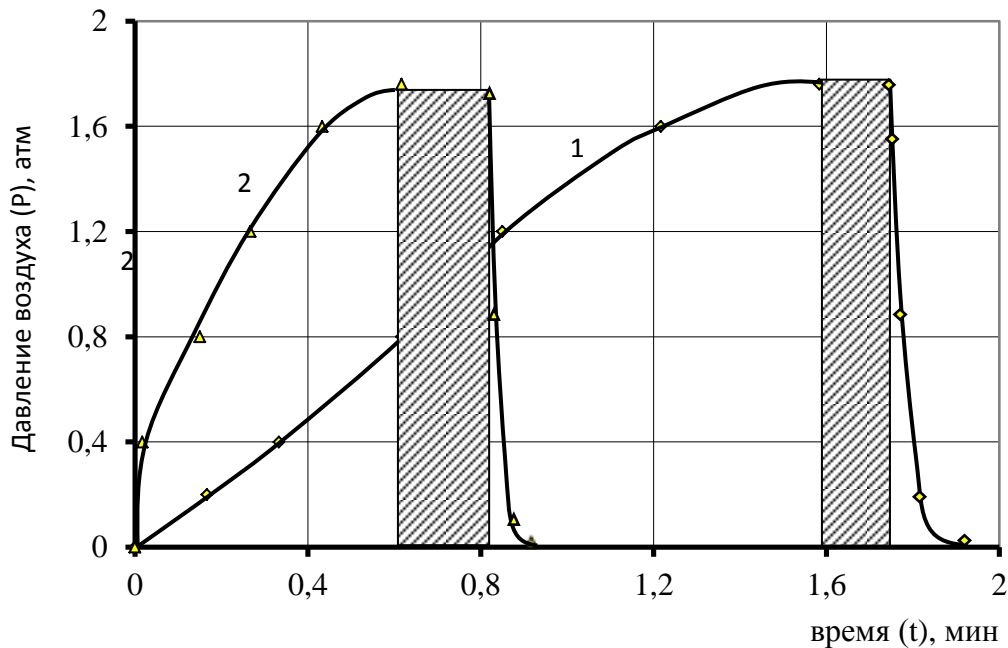
1 – фильтрация мЖРО фильтрующим элементом с однослойной мембраной из Ti;

2 – фильтрация мЖРО фильтрующим элементом с трехслойной мембраной из Al+Ti+(AlN, TiN).

Рисунок 33 – Зависимость скорости фильтрации осветленного мЖРО от времени

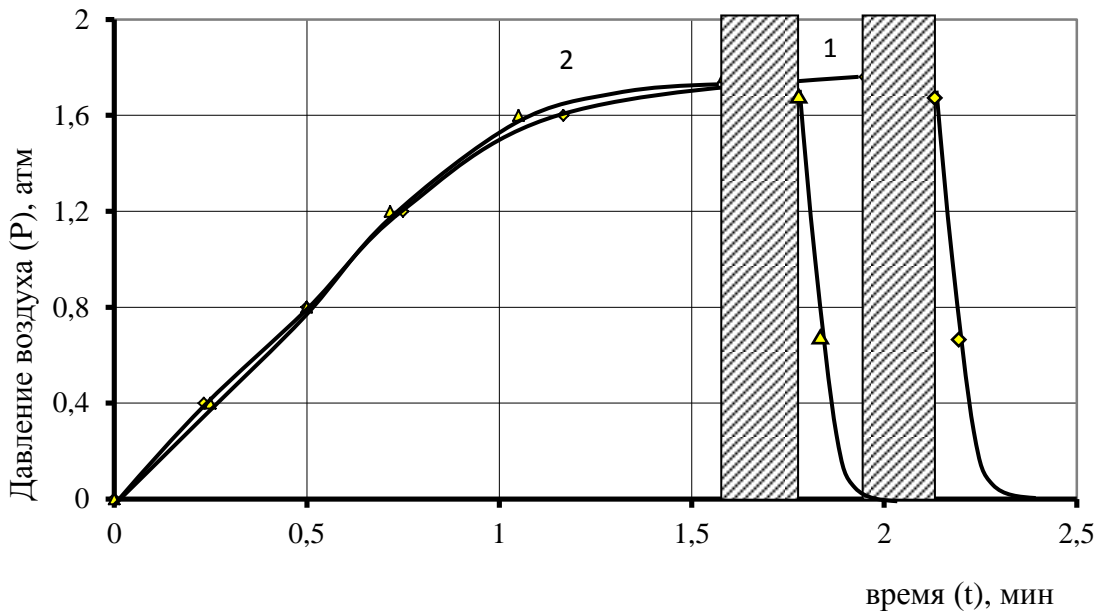
Характеристики гидроимпульсной регенерации двух мембран существенно

отличаются друг от друга (Рисунки 34 и 35). Время сжатия воздуха в гидроаккумуляторе до давления $P_1 = 1,8$ атм. одинаково для каждой мембраны и равно $\sim 1,6 - 1,8$ мин. Равенство времени достижения давления P_1 должно выполняться, т.к. в процессе фильтрования осветленного мЖРО было выполнено условие: процесс фильтрации прекращается, если достигнута минимальная скорость фильтрации v_{\min} , равная $0,18$ л/мин. В этом случае слой осадка на поверхности мембраны одинаков по составу и толщине и имеют сравнимые гидродинамические сопротивления. Компрессия (сжатие) воздуха в гидроаккумуляторе протекает в идентичных условиях для Ti и Al + Ti + (AlN, Ti) мембран, следовательно, времена сжатия должны точно совпадать между собой. Это и наблюдаем в экспериментах, представленных в таблицах 14 и 15. Время активного сброса осадков с поверхности мембран неодинаково, т.е. $dP_2'/dt > dP_2''/dt$, где P_2' и P_2'' давления сброса для Al + Ti + (AlN, Ti) и Ti мембран, соответственно.



1 – первая регенерация, 2 – вторая регенерация.

Рисунок 34 – Двукратная регенерация фильтроэлемента с [Al + Ti + (TiN, AlN)] – мембраной после фильтрации осветленного мЖРО.



1 – первая регенерация, 2 – вторая регенерация.

Рисунок 35 – Двукратная регенерация фильтроэлемента с Ti – мембраной после фильтрации осветленного мЖРО.

Вторая регенерация Al + Ti + (AlN, Ti) мембраны протекает неодинаково в режимах сжатия и сброса. Второй цикл регенерации «сжатие-сброс» для Al + Ti + (AlN, Ti) мембраны в 2,0–2,5 раза короче по времени, чем для первой регенерации и составляет ~ 0,9 мин. Для Ti мембраны «сжатие-сброс» растянут во времени до 2,1–2,5 мин, как для первой, так и для второй регенерации. Контрольная третья регенерация мембран параметры цикла «сжатие-сброс» изменила несущественно. Из этого вытекает следующее:

- регенерация мембран проведена в полном объеме;
- чем меньше адгезия материала мембраны к осадкам мЖРО в сравнимых условиях фильтрования, тем быстрее протекает во времени цикл «сжатие-сброс»;
- для мембран из Ti в процессе фильтрования мЖРО кинетика необратимого забивания пор мембран существенно выше, чем для Al + Ti + (AlN, Ti) мембраны, при одинаковых условиях.

3.5 РАБОТОСПОСОБНОСТЬ МЕМБРАННОГО ФИЛЬТРА ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬЮ 1,0 м³/ч

Для определения функции работоспособности фильтра $Q(t)$ использовали другой подход: геометрически подобное моделирование процесса фильтрации и экстраполяция рассчитанной зависимости в виде $Q(t) = A \cdot t^\alpha + B$ на реальное время эксплуатации фильтра, т.е. определение перехода $Q(t) \rightarrow Q(t+\tau)$, где $Q(t+\tau)$ расчетное значение объема фильтрата, произведенного фильтром к моменту времени $t+\tau$. Величины A , B , α по методу наименьших квадратов рассчитывали из результатов измерений $Q_k - t_k$.

Образец фильтра, производительностью 0,1 м³/ч, имеет поверхность фильтрующей мембраны равной 495 см². Если объем количества очищенной воды отнести к единице поверхности мембраны, например, на 1 см², то для геометрически подобного меньших размеров мембранного фильтроэлемента в фильтрах можно создать одинаковые условия по определению его ресурса, что и для фильтров большей производительности. Разница в том, что количество очищаемой воды, будет определено из соотношения s/S , где: s - поверхность мембраны в макетном наименьшем фильтре; S - поверхность мембраны в рассчитываемом фильтре. Т.е. функция работоспособности $Q(t)$ и экстраполяция ее на интервал времени τ с коэффициентом пересчета S/s реально отражает ресурс работы фильтра любой производительности.

В процессе очистки осветленного мЖРО от взвесей происходит постепенное забивание пор мембраны. При этом, в зависимости от качества очищаемого мЖРО, уменьшение скорости фильтрации может происходить с различным замедлением. Возникает ситуация, когда при очистке воды необходимо периодически сбрасывать осадки с поверхности мембраны, т.е. проводить регенерацию фильтроэлемента, восстанавливая производительность фильтрации практически до исходного значения. Частота сбрасывания осадков (число регенераций) с поверхности мембраны зависит от множества факторов.

Основные факторы следующие:

- химический состав и солесодержание мЖРО;

- значение рН, температура очищаемой мЖРО;
- свойства осадка: толщина, плотность, вязкость, сопротивление потоку, перепад давления по толщине осадка, порозность, сжимаемость, удельная поверхность, фазово-структурный состав, скорость проникания мЖРО;
- свойства мембраны: толщина, плотность, вид материала, сопротивление потоку, перепад давления по толщине мембраны, объемная пористость, средний диаметр пор, фазово-структурный состав, скорость проникания мЖРО, изотропность, анизотропность, смачиваемость, адгезия, коррозионная стойкость, механическая прочность, пластичность, старение;
- способ очистки осадков с поверхности мембраны.

Технологический цикл мембранной очистки мЖРО от механических примесей можно представить как последовательный ряд операций: определение степени загрязненности исходной воды; мембранная фильтрация; сброс осадка с поверхности мембраны.

Определение функции работоспособности в виде $Q(t) = A \cdot t^a + B$ является неполным и справедливо только в диапазоне между регенерациями мембраны фильтров. Расчет минимально необходимого числа регенераций фильтров можно провести из выражения:

$$\eta = \frac{t}{T} = \sum_{i=1}^n \left[\tau_i + \frac{1}{v_i} \int_{t_{i1}}^{t_{i2}} v_i(\xi) d\xi \right], \quad (11)$$

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.

Интервал времени $[t_{i1}, t_{i2}]$ входит в пределы интегрирования таким образом, чтобы $v_i(\xi)$ – текущее значение скорости фильтрации после i -ой регенерации не было меньше заданного. Допустимое снижение скорости фильтрации фильтра не должно превышать $(1 - v_i(\xi)/v_i(0)) / 100 \sim 60\text{--}75\%$.

Зависимость скорости мембранной фильтрации от времени имеет вид $dQ(t)/dt = v(t) = 1,95 \cdot t^{-0,12}$ при условии, что $0 < t < 200$ мин. Число регенераций мембраны в этом интервале времени равно нулю. Интеграл от v дает, что $Q(t) = 2,22 \cdot t^{0,88} = 235,1$ л для $t = 200$ мин. Перепад давления фильтрации $\Delta P = 2,0$ атм. Мембранным фильтроэлементом площадью 116 см^2 очищено от взвесей $0,235 \text{ м}^3$ воды. В пересчете на фильтр с поверхностью фильтрующей мембраны 512 см^2 $Q(t) = 0,235 \times (512/116) = 1,04 \text{ м}^3$. Допустимое снижение скорости фильтрации после 200 мин эксплуатации фильтра не превышало $\sim 60\%$. В этом диапазоне времени $Q(t)$ является функцией работоспособности, которая может быть заложена в показатель работоспособности мембранного фильтра.

Показатели надежности фильтров следующие:

- вероятность безотказной работы (распределение наработки до отказа известно);
- среднее время безотказной работы;
- интенсивность отказов (распределение наработки до отказа известно).

Требования по надежности фильтров определим, как:

- срок службы между средними ремонтами (не менее 2 лет);
- срок службы конструктивных элементов (не менее 15 лет).

Исходя из исходных данных, ориентировочные расчеты надежности фильтра проведем при следующих условиях:

- вероятность отказа как функция времени $P(t \leq t) = F(t)$, $t \geq 0$, где: t случайная величина;
- $F(t)$ вероятность того, что мембранный фильтр выйдет из строя к моменту времени t ;
- интенсивность отказов мембранного фильтра имеет нормальное

распределение:

$$F(\tau) = \int_{-\infty}^{\tau} \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\tau-\mu}{\sigma}\right)^2\right] d\tau, \quad (12)$$

причем $R(t) = 1 - F(t)$ есть вероятность безотказной работы фильтра. Для вычисления $R(t)$ используется функция нормированного нормального распределения (Рисунок 36) [71],

$$P(t \leq t) = P\left(z \leq \frac{t-\mu}{\sigma}\right) = \Phi(z) = \int_{-\infty}^z \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\tau^2/2\right) d\tau, \quad (13)$$

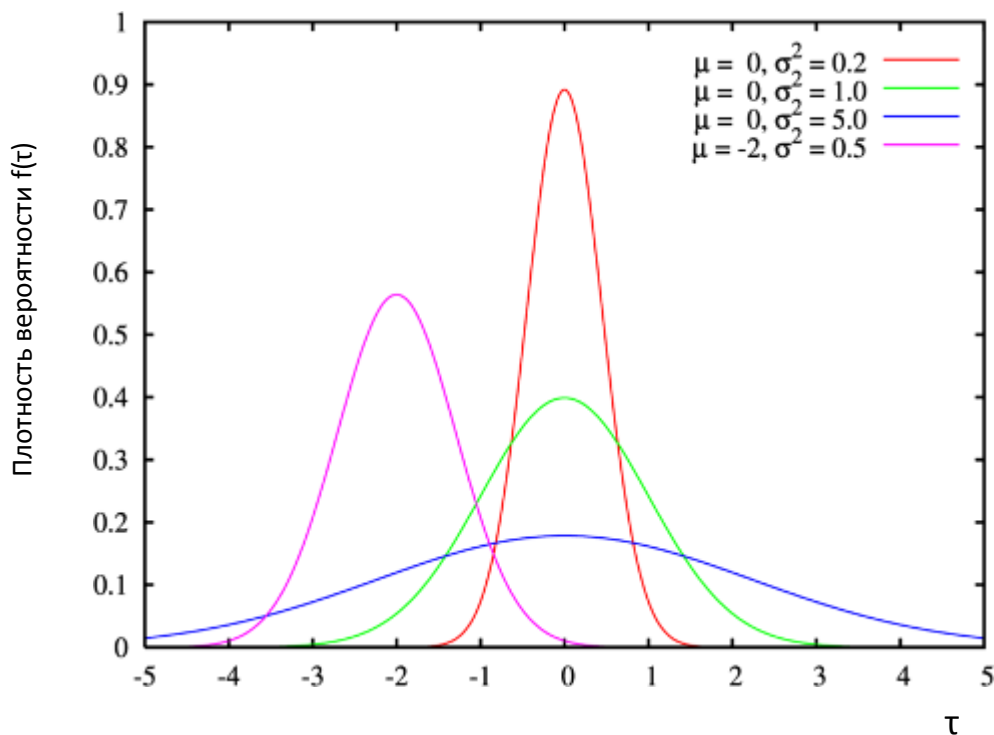


Рисунок 36 – Нормальное распределение непрерывной случайной величины τ для различных значений μ и σ

Модель нормального распределения интенсивности отказов фильтров следует из того, что существует значительное количество взаимосвязанных факторов, влияющих на надежность работы фильтров (Рисунок 37).

На вероятность отказа фильтров влияют факторы условно трех групп:

- качество используемых материалов для изготовления;
- глубина конструкторской проработки;

– условия эксплуатации.

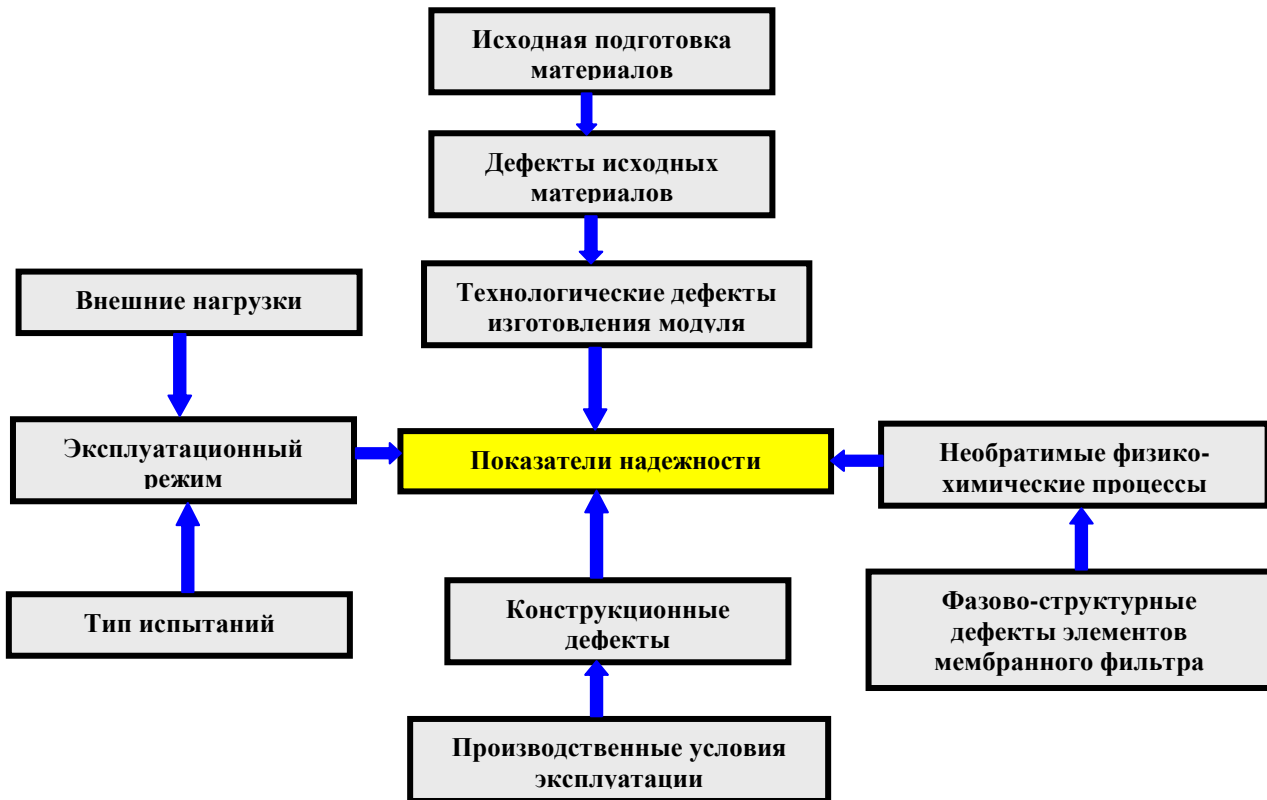


Рисунок 37 – Структурная схема взаимосвязи основных факторов, влияющих на надежность работы мембранных фильтров

В первой группе коррозионная стойкость материалов фильтров, мембраны, вентилей и др. определяет функцию постепенного отказа.

Вторая группа факторов включает минимизацию потерь сопротивления потока мЖРО, оптимальное приборное оснащение, удобство ремонта или замены элементов фильтров и др.

Третья группа факторов относится к режиму эксплуатации «фильтрация - регенерация - фильтрация и т.д.». Структура мембраны, совместимость мембраны с очищаемым мЖРО, уровень и тип загрязненности очищаемого мЖРО, перепад давлений на мембране могут приводить к мгновенному отказу мембранного фильтроэлемента. Следовательно, перед мембранной очисткой определенного типа воды необходимо проводить предварительные испытания фильтра на предмет оптимизации эксплуатационного режима таким образом, чтобы ресурс работы мембранного элемента был максимально возможным.

Чтобы оценить суммарную дисперсию σ в нормальном распределении

вероятности отказа фильтров полагаем: $\sigma_1 = 5\%$, $\sigma_2 = 10\%$, $\sigma_3 = 25\%$. Дисперсии σ_1 , σ_2 , σ_3 относятся соответственно к факторам трех групп. Общая дисперсия:

$$\sigma = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2} = \sqrt{0,075} = 0,27 . \quad (14)$$

Вероятность того, что случайная непрерывная величина z будет в пределах от Z_1 до Z_2 равна:

$$P \{Z_1 \leq z \leq Z_2\} = \int_{Z_1}^{Z_2} \varphi(z) dz = \Phi(Z_2) - \Phi(Z_1) . \quad (15)$$

Чем больше отклонения случайной величины z от математического ожидания $E(z)$, тем меньше вероятность ее события. В частности, как принято на практике, рассмотрим 3σ -интервал от математического ожидания $E(z)$, т.е.

$$P \{E(z) - 3\sigma \leq z \leq E(z) + 3\sigma\} = \Phi\left(\frac{E(z) + 3\sigma - E(z)}{\sigma}\right) - \Phi\left(\frac{E(z) - 3\sigma - E(z)}{\sigma}\right) = \Phi(3) - \Phi(-3) = 2\Phi(3) - 1 = 0,9973 . \quad (16)$$

Т.е. вероятность того, что нормально распределенная случайная величина z отклоняется от своего математического ожидания $E(z)$ не более чем на 3σ , составит 0,9973. Это означает, что вероятность отклонений больше чем 3σ не превзойдет 0,0027. Для фильтров события, имеющие вероятность, не превосходящую 0,003, практически не наступают. Более широкий интервал, чем 3σ , на практике не рассматривается и считается предельным, т.е. является зоной практического рассеивания случайной величины. В качестве случайной величины выбираем время постепенного текущего (восстанавливаемого до заданного уровня) отказа работы фильтра. В 3σ -интервале значение $z = \frac{t - \mu}{\sigma} = 3$. Для $\mu = 3\sigma$ и $\sigma = 0,27$, $t = 6\sigma = 1,62$. В абсолютном значении срок службы фильтров между средними ремонтами не менее 2 лет (~ 2000 рабочих часов) и, следовательно, $t = 6\sigma = 1,62$ зона практического рассеивания случайной величины z составляет 3240 часов. Чем точнее определена дисперсия случайной величины z , тем уже зона ее практического рассеивания.

Вероятность безотказной работы $R(t) = 1 - F(t)$, т.е. что фильтры будут

выполнять требуемую функцию в заданный момент времени t определим, задавая интервал значений изменения случайной величины Z , в котором $\Phi(z_1) = 0$ при $z_1 = 0$. Прогнозируемое время безотказной работы с вероятностью $P(z = \frac{t - \mu}{\sigma}) = 0,8$ определим из $z = \frac{t - \mu}{\sigma} = 0,85$, полагая $\mu = 2\sigma = 2 \cdot 400$ ч., т.е. $t = 400(0,85 + 2) = 1140$ ч. Это означает, что распределенная случайная величина t (функция работоспособности фильтров) отклоняется от своего математического ожидания $E(z) = \mu = 2\sigma$ с вероятностью $P(z) = 0,8$ за время эксплуатации фильтров равное 1140 ч.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3

1. Разработана и успешно эксплуатируется конструкция самоочищающегося фильтра с одним фильтрующим мембранным фильтроэлементом. Фильтр входит как неотъемлемый модуль в системах комплексной очистки жидких сред, включая переработку ЖРО, водный теплоноситель АЭС, радиоактивные природные вод и др.

2. Исследованы максимально полно технико-технологические характеристики фильтра для задач очистки жидких сред от нерастворенных радиоактивных примесей.

3. Разработана конструкция, фильтра производительностью $\sim 1,0 \text{ м}^3/\text{ч}$ с 7-ю фильтрующими мембранными фильтроэлементами. В конструкции использован принцип плотной гексагональной упаковки цилиндрических фильтроэлементов с наноструктурными мембранами. Металлоемкость фильтра – минимально возможная, производительность – максимально допустимая.

4. Разработан опытный образец конструкции фильтра производительностью $\sim 5,0 \text{ м}^3/\text{ч}$ с 30-ю фильтрующими мембранными фильтроэлементами. Упаковка цилиндрических мембранных фильтроэлементов – плотная гексагональная.

5. 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.

6. Определена функция работоспособности в аналитическом виде для расчета минимально необходимого числа регенераций мембранного фильтра.

7. Исследован показатель интенсивности отказа мембранного фильтра; предполагается, что вероятностная функция отказа имеет нормальное распределение, время безотказной работы мембранного фильтра - 1140 ч.

4 ПРИМЕНЕНИЕ ФИЛЬТРОВ ТОНКОЙ ОЧИСТКИ И ФИЛЬТРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ С НАНОСТРУКТУРНЫМИ МЕМБРАНАМИ

4.1 ОЧИСТКА СРЕДНЕСОЛЕВЫХ СРЕДНЕАКТИВНЫХ РЕАЛЬНЫХ ЖРО ГНЦ РФ-ФЭИ

Для исследования технологии сорбционно-мембранной очистки среднеактивных и среднесолевых ЖРО были использованы реальные растворы следующего состава:

- низкосолевые среднеактивные растворы (солесодержание 0,005 и 1–2 г/л; активность ^{137}Cs и ^{90}Sr $(6,5\text{--}6,8)\cdot 10^6$ Бк/л), соответствующие водам бассейнов выдержки ТВЭЛов, обмывочным и промывочным водам АЭС;
- среднесолевые среднеактивные растворы (солесодержание от 2 до 25 г/л), соответствующие дезактивационным водам АЭС.

Процесс сорбции радионуклидов цезия и стронция изучали на специально разработанной опытной установке (Рисунок 38) в статических условиях путем введения заданного количества сорбента в объем ЖРО.



Рисунок 38 – Опытная демонстрационная установка по переработке реальных ЖРО.

Радиоактивность ^{90}Sr в ЖРО определяли β спектрометрическим методом. Использовали сцинтилляционный – спектрометр типа «Бета-10» (паспорт ДЦКИ.412.131.002 ПС), изготовленный в НПЦ «Аспект», г. Дубна.

Метод основан на измерении спектра β – излучения радионуклидов ^{90}Sr , расчета активности по площадям энергетического распределения β – излучения и сравнением активностей с эталонным источником. В качестве эталонного источника использован стандарт ^{90}Sr диаметром 70 мм, высотой 7 мм и активностью 360 Бк, который аттестован и имеет свидетельство № 420/6176-1 ГП «ВНИИФТРИ» Госстандарта России.

Содержание радионуклида ^{137}Cs в ЖРО определяли методом полупроводниковой γ – спектрометрии. Метод основан на измерении спектра

γ – излучения ^{137}Cs по пикам полного поглощения энергии γ – излучения и расчета объемной активности по площади фотопика с учетом выхода γ – квантов на один акт распада, абсолютной эффективности спектрометра для данной энергии γ – квантов, определяемой с помощью образцовых стандартных источников (ОСГИ), геометрических характеристик пробы и расположения ее относительно детектора излучения.

Полупроводниковый спектрометр γ – излучения состоит из следующих блоков:

- диффузно-дрейфового коаксиального Ge (Li) детектора излучений типа ДГДК-63, помещенного в вакуумированный криостат типа СДС-20-2, охлаждаемый жидким азотом;
- многоканального анализатора импульсов типа АИ-1024-95-М для измерения амплитудных измерений импульсов;
- блока управления анализатором и обработки спектрометрической информации на ПК;
- комплекс программ обработки γ – спектров.

Перед началом проведения работ проведена энергетическая калибровка спектрометра и изучена зависимость между энергией γ - квантов и номером канала анализатора.

Для калибровки спектрометра и определения абсолютной эффективности использован комплект образцовых стандартных γ -источников (ОСГИ).

Абсолютную эффективность спектрометра $\mathcal{E}_{\phi i}$ для фотонов в диапазоне значений энергий от 59 до 1836 кэВ при постоянных условиях расположения источника относительно детектора излучений определяли в соответствии с ОСТ 95-10234-86 (приложение 6 «Метод определения абсолютной эффективности») и вычисляли по формуле:

$$\mathcal{E}_{\phi i} = n_{\phi i} \cdot 100 / A_0 \cdot P_{\phi i}, \quad (17)$$

где $n_{\phi i}$ – измеренное среднее значение скорости счета импульсов в пике амплитудного распределения импульсов, с^{-1} ;

A_0 – активность радионуклида в стандартном источнике, Бк;

$P_{\phi i}$ – выход фотонов i -той энергии ($E_{\phi i}$) на распад ядра радионуклида, %.

Соответственно, значение величины активности (Бк /проба) по измеренной скорости счета и известной абсолютной эффективности вычисляли по формуле:

$$A = n_i \cdot 100 / P_i \cdot \mathcal{E}_{\phi i}. \quad (18)$$

Для измерения объемных источников (ЖРО) выбраны постоянные объемы 50 и 100 мл, помещены в конические колбы на 250 мл.

Для перехода от измерений эффективности точечных источников ОСГИ к объемным определяли объемную активность аликвот растворов 0,1 мл радионуклидов в диапазоне значений энергий γ – излучения фотонов, указанных выше. Для этого на подложки (мишени) из стали IX18Н10Т диаметром 32 мм и толщиной 0,02 мм наносили аликвоты ЖРО радионуклидов таким образом, чтобы размер пятна источника после нанесения аликвоты на подложку и выпаривания ее под инфракрасной лампой размер пятна был равен размеру источника ОСГИ (диаметр 4 мм ТУ-17-03-82).

Затем аликвоты с уже известной активностью вводили в растворы по составу близкие к реальным условиям опыта, и после этого определяли эффективность спектрометра при регистрации объемных источников.

Методически процесс анализа состоит из следующих основных этапов:

– отбор пробы ЖРО для измерений объемом 50 или 100 мл;

- измерение скорости счета в фотопике полупроводниковым спектрометром;
- обработка спектрометрической информации (расчет площадей фотопиков);
- расчет величины активности радионуклидов в пробе по приведенной выше формуле.

Чувствительность определения радионуклида цезия-137 с использованием детектора объемом 63 см³ составляет 5 Бк/100 мл.

Сорбент выдерживали в ЖРО при постоянном перемешивании в течение установленного времени. Контроль процесса сорбции – по изменению радиоактивности ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr в ЖРО после сорбции и отделения сорбента от ЖРО фильтрованием через бумажные плотные фильтры (диаметр пор 1–2,5 мкм). Оценку показателей эффективности сорбции производили расчетным способом на основании данных радиометрических измерений проб ЖРО перед введением сорбента и после сорбции и отделения сорбента. Критериями эффективности сорбционного извлечения радионуклидов служили следующие параметры: $K_{оч.} = A_{исх.}/A_{кон.}$ – коэффициент очистки ($A_{исх.}$ – начальная объемная активность ЖРО, Бк/л; $A_{кон.}$ – конечная объемная активность ЖРО после сорбции и отделения сорбента, Бк/л;); $S = [(A_{исх.} - A_{кон.})/A_{кон.}] \cdot 100$ – степень сорбции, %; $K_p = (A_{исх.} - A_{кон.}) \cdot 1000 / (m_{сорб.} \cdot A_{кон.})$ – коэффициент концентрирования (распределения), мл/г ($m_{сорб.}$ – масса сорбента в растворе, г/л); $\Gamma = (A_{исх.} - A_{кон.}) \cdot 10^3 / m_{сорб.}$ – удельная активность сорбента при заданных условиях, Бк/кг.

При проведении исследований процессов сорбции радионуклидов при участии автора диссертации установлено (Таблица 16), что расходы сорбентов могут быть снижены в 2–4 раза в зависимости от сочетаний сорбентов и радиохимического состава ЖРО. При этом эффективность сорбционного извлечения радионуклидов возрастает в 2–10 раз при совместном использовании сорбции и мембранной фильтрации на фильтрующих элементах с наноструктурными мембранами. В частности, установлено, что при использовании термообработанного трепела (оптимальная температура 300–

400 °С) расход сорбента может быть снижен в 2 раза (с 20 г/л до 10 г/л) при увеличении эффективности извлечения радионуклидов цезия не менее, чем в 2–8 раз.

Оптимизация разработанного способа извлечения радионуклида ^{60}Co с помощью трепела или клиноптилолита, модифицированных гидроксидом железа (III), по методу возникающих реагентов обеспечивает очистку ЖРО на 2–3 порядка при существенно сниженном расходе реагентов (в 4 раза). Снижение расхода сорбентов обеспечивает более существенное сокращение объемов конечных твердых РАО, получаемых при кондиционировании ЖРО (с 20–30 раз до 60–80 раз). Использование отдельных модифицированных сорбентов и их сочетаний обеспечивает очистку ЖРО по ^{137}Cs до $10^2 - 10^3$ Бк/л, по ^{90}Sr до 10^3 Бк/л в зависимости от уровня начальной активности радионуклидов.

Таблица 16 – Результаты исследования по оптимизации расхода сорбентов и реагентов для извлечения радионуклидов ^{137}Cs , ^{90}Sr и $^{60,57}\text{Co}$ из реальных ЖРО* модифицированными сорбентами

Сорбент	Расход сорбентов, г/л	Размер частиц сорбента, мм	Коэффициент очистки			
			^{137}Cs	^{90}Sr	^{60}Co	^{57}Co
Трепел-400**	15	< 0,3	891	216	–	–
КЛН-MnO ₂	7	0,2 – 0,4				
Трепел-300	5	< 0,3	2,8	24,3	$1,09 \cdot 10^3$	27,7
Fe(NO) ₃ · 9H ₂ O***	15					
Трепел-300	5					
Fe(NO) ₃ · 9H ₂ O***	10					
Трепел-300	5					
Fe(NO) ₃ · 9H ₂ O***	7	5,5	20,4	$1,09 \cdot 10^3$	30,0	
Трепел-300	5	< 0,3	7,1	23,8	$1,09 \cdot 10^3$	33,0
Fe(NO) ₃ · 9H ₂ O***	5					

* Вид ЖРО: $^{137}\text{Cs} \sim 10^5$ Бк/л; $^{90}\text{Sr} \sim 10^4$ Бк/л; $^{60}\text{Co} \sim 10^3$ Бк/л; $^{57}\text{Co} \sim 10^5$ Бк/л.
 ** Фильтрование ЖРО через мембранный фильтр.
 *** Фильтрование ЖРО через бумажный фильтр.

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 17 (содержание трепела 20 г/л, однократное введение сорбента).

Таблица 17 – 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. активность 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	$1,7 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^7$

На основе проведенных экспериментов также показано, что проведение процесса отделения сорбента с помощью коагуляции и мембранного фильтрования существенно повышает эффективность извлечения радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr .

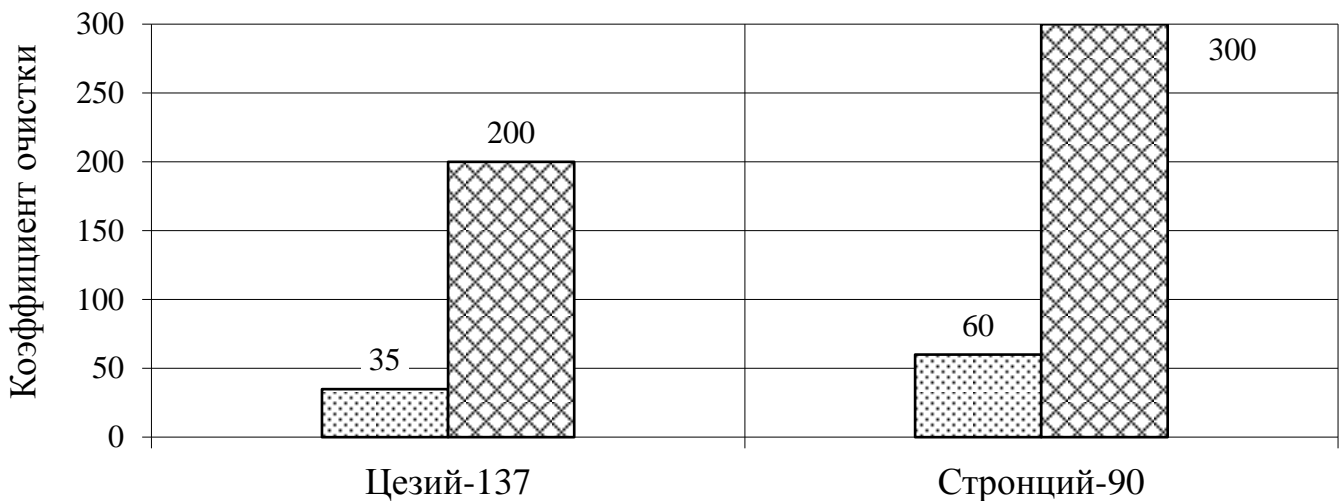
Для окончательной очистки растворов ЖРО до норм радиационной безопасности потребуется финишная очистка в режиме динамической (колоночной) сорбции.

Отделение тонкодисперсных примесей от ЖРО наиболее эффективно и с высокой производительностью было обеспечено с помощью фильтрующего элемента с наноструктурной мембраной. Частицы сорбента, содержащие

радионуклиды, удерживаются на поверхности фильтрующей мембраны из инертного материала толщиной 7–12 мкм и средним диаметром сквозных пор 0,1–0,3 мкм. Мембранный фильтр регенерируется импульсным гидроударом обратного тока фильтрата за 2–3 секунды и может использоваться многократно.

Использование мембранного фильтра с наноструктурной мембраной позволяет повысить глубину извлечения ^{137}Cs и ^{90}Sr из ЖРО в 1,5–6 раз за одну ступень сорбции без использования дополнительных реагентов.

На Рисунке 38 приведена диаграмма изменения коэффициента очистки трепелом реальных ЖРО. Максимальный эффект очистки ЖРО от ^{137}Cs и ^{90}Sr наблюдается, когда после статической сорбции проводится коагуляция, седиментация и очистка осветленного ЖРО от взвеси мембранным фильтрованием. Коэффициент очистки $K_{\text{оч.}} = 200$ и 300 для ^{137}Cs и ^{90}Sr , соответственно.



▤ — мембранный фильтр,

▦ — сочетание коагуляции с мембранным фильтром

Рисунок 38 – Диаграмма изменения коэффициента очистки $K_{\text{оч.}}$ радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr трепелом в зависимости от условий фильтрования ЖРО

Сорбционно-мембранную технологию очистки от радионуклидов и кондиционирования ЖРО можно представить как последовательный ряд операций: установление радионуклидного и химического (сухой остаток,

химическое потребление кислорода, рН) состава ЖРО → корректировка водородного показателя рН ЖРО → загрузка и перемешивание сорбента → загрузка и перемешивание коагулянта → отстаивание взвеси «сорбент-коагулянт» → мембранная фильтрация осветленного ЖРО → сброс осадка с поверхности мембраны → сброс взвеси из накопителя → загрузка и перемешивание компонентов вяжущей системы → выдержка цементного теста в нормальных влажностных условиях → транспортирование компаунда в хранилище твердых РАО.

В Таблице 18 показан типичный пример продолжительности процессов сорбционно-мембранной технологии очистки ЖРО. Концентрация солей в ЖРО в сумме не превышала 15 – 20 г/л, активность по ^{137}Cs – не более 10^5 – 10^6 Бк/л.

Таблица 18 – Процессы сорбционно-мембранной технологии очистки ЖРО

Операция	Коррек- тир. рН	Сорб- ция	Коагу- ляция сорбен- та	Седи- мен- тация	Шлю- зо- вание	Фильт- рация	Регене- рация
Время, %	4,7	56,25	3,12	15,62	3,75	14,06	2,5
<p>Сорбент: трепел, клиноптилолит, размер частиц 50 – 80 мкм; коагулянт: Са (ОН)₂; мембранный фильтр: Ti – мембрана или [Al + Ti + (AlN, TiN)] – мембрана, поверхность мембраны S=3500 см², подложка из пористого полиэтилена, средний размер пор мембраны – 0,15 - 0,30 мкм.</p>							

Реализация сорбционно-мембранной технологии для обезвреживания реальных ЖРО на демонстрационной установке (Рисунок 38) обеспечила очистку более 5 м³ реальных среднеактивных среднесолевых ЖРО от радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr до нормативных требований (НРБ-99) и возможность перевода их в категорию нерадиоактивных относительно цезия и стронция (Таблица 19).

Иммобилизация отработанных сорбентов трепела и клиноптилолита

совместно с реагентом-коагулянтом в цементный камень обеспечила сокращение объема отходов при переводе их из жидкого в твердое состояние в 20 – 30 раз. Полученные цементные камни характеризуются высокой водостойчивостью (скорость выщелачивания ^{137}Cs в дистиллированную воду составляет $\sim 10^{-5}$ г/(см²·сут.), что на два порядка ниже нормативных требований НП-019-2000) [69].

Таблица 19 – 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 м ³ , сорбент – трепел, коагулянт – Са (ОН) ₂ .				
** Химическое потребление кислорода.				

Использование для отделения сорбента фильтрующих элементов с наноструктурными мембранами позволило существенно повысить эксплуатационные характеристики технологии сорбционно-мембранной очистки среднесолевых среднеактивных ЖРО. Расход модифицированных сорбентов снижается в 2–4 раза в зависимости от сочетаний сорбентов и радиохимического состава ЖРО. При этом эффективность сорбционного извлечения радионуклидов цезия и стронция возрастает в 2–10 раз и более [68].

Исследования на созданной опытной демонстрационной установке подтверждают, что сорбционно-мембранная технология переработки жидких

радиоактивных отходов обеспечивает их очистку от радионуклидов ^{137}Cs , ^{90}Sr до норм радиационной безопасности (НРБ-99). Суммарный коэффициент очистки составляет по цезию – до 10^5 ; по стронцию – более 10^4 [69].

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.

4.2 ОЧИСТКА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАСЕЛ

В ГНЦ РФ - ФЭИ совместно с РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, филиалом АО «Концерн «Росэнергоатом» - Смоленской АЭС и ООО «ОЦНТ» выполнены работы по созданию и испытанию комплексной системы очистки энергетических масел. Комплексная система состоит из трех последовательно соединенных модулей: электрофизический, сорбционный и мембранный.

Разработанный при непосредственном участии автора диссертации модуль мембранной очистки состоит из двух параллельно соединенных блоков (Рисунок 39). Фильтрационная очистка энергетических масел осуществляется с помощью одного блока, второй – резервный.



Рисунок 39 – Внешний вид модуля мембранной очистки

Испытания модулей комплексной системы очистки проводили на созданном экспериментальном стенде (Рисунок 40). В состав стенда входят следующие элементы: емкости для загрязненного и чистого масла; система подогрева масла; компрессор; насос; термопары; манометры; расходомеры;

трубопроводы и вентиля.



Рисунок 40 – Экспериментальный стенд испытаний модулей (СИМ) очистки энергетических масел.

Испытываемые модули подключали к стенду по отдельности и в комплексе.

Технические характеристики стенда СИМ представлены в Таблице 20.

Таблица 20 - Технические характеристики экспериментального стенда СИМ

№	Параметр	Показатель
1	Расход, м ³ /ч, не более	2,5
2	Температура, °С, не более	70
3	Давление масла, МПа	0,6
4	Давление воздуха, МПа	0,7

Исследование гидродинамических характеристик мембранного модуля проводили при различных значениях входного давления и температурах очищаемого масла. Результаты гидродинамических характеристик представлены в Таблице 21 и на Рисунках 41 и 42.

Таблица 21 – Зависимость производительности очистки от перепада давления на фильтроэлементе и температуры трансформаторного масла марки ГК

№	ΔP , МПа	Производительность ($m^3/ч$) очистки масла при различных значениях температуры ($^{\circ}C$)				
		25	35	40	50	60
1	0,2	0,28	0,31	0,38	0,43	0,55
2	0,3	0,41	0,45	0,55	0,63	0,81
3	0,4	0,52	0,59	0,71	0,8	1,06
4	0,5	0,65	0,71	0,78	0,99	1,3
5	0,6	0,76	0,84	1,07	1,18	1,56
6	0,7	0,89	1,0	1,24	1,38	1,8

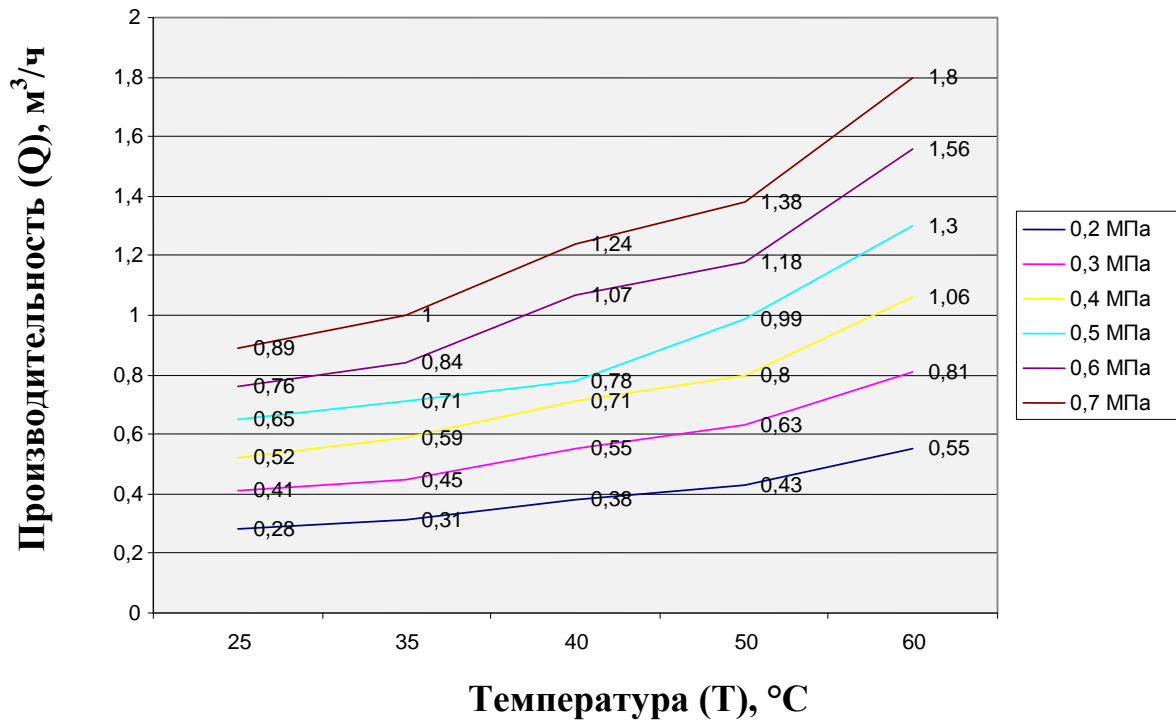


Рисунок 41 – Температурная зависимость производительности очистки трансформаторного масла марки ГК.

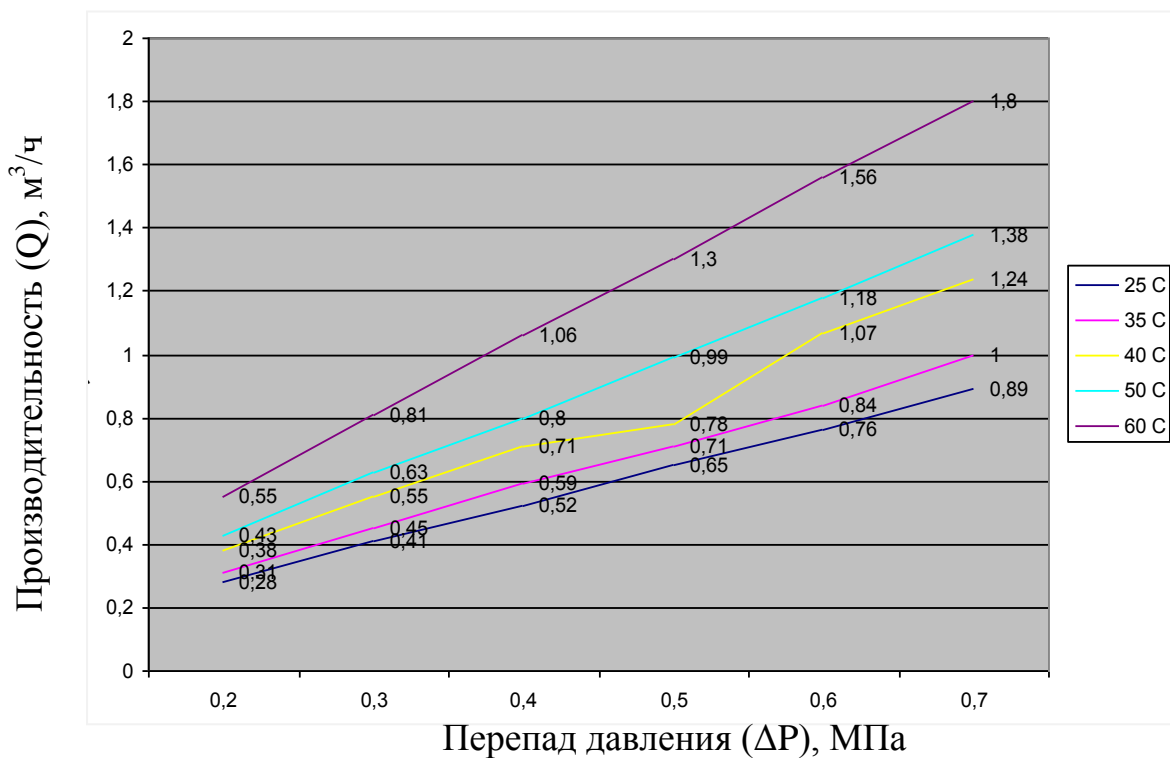


Рисунок 42 – Зависимость производительности очистки трансформаторного масла марки ГК от перепада давления на фильтроэлементе.

Зависимость производительности очистки от температуры носит экспоненциальный характер, что объясняется зависимостью вязкости масла от температуры.

Испытания по определению класса промышленной чистоты проб трансформаторного масла в процессе его очистки выполняли по ГОСТ 17216-2001. Гранулометрический состав частиц загрязнения в пробах трансформаторного масла определяли на приборе АЗЖ-975 и мембранной системе. Результаты испытаний представлены в Таблице 22.

Таблица 22 – Мембранная очистка трансформаторного масла.

№	Проба масла	Количество твердых частиц в 100 см ³ масла, определенное с помощью АЗЖ-975, шт.					Класс промышленной чистоты по ГОСТ 17216	
		5-10 мкм	10-25 мкм	25-50 мкм	50-100 мкм	>100 мкм		
1	Исходное масло из бака грязного масла*	897	278	5	0	0	6	6
2	Первый цикл очистки	205	97	5	0	0	4	4
3	Второй цикл очистки	197	94	4	0	0	4	4

* – после модуля сорбционной очистки

По результатам исследований каждого модуля оформлены Протоколы и Акты приемочных испытаний, конструкторской документации на модули присвоена литера О₁ и произведен монтаж системы для опытной эксплуатации на Смоленской АЭС (Приложение 1). Анализ полученных результатов показывает, что измеренные технические характеристики модулей электрофизической, сорбционной и мембранной очистки соответствуют заявленным требованиям ТЗ.

Результаты испытаний подтвердили возможность использования модуля мембранной очистки для высокоэффективной очистки масел и топлива от нерастворимых примесей с 8 по 4 класс чистоты по ГОСТ 17216 при

температуре очищаемой среды от плюс 5° С до плюс 70° С. Модуль может быть использован как самостоятельное изделие, так и в составе установки комплексной системы очистки масел и топлива (АРТН.061146.301) на финишной стадии.

В модуле используются мембранные фильтроэлементы МФЭ-0.1 (АРТН.067117.301 ТУ), которые обеспечивают эффективную очистки масел и топлива. Материалом фильтроэлемента является спеченный пористый сверхвысокомолекулярный полиэтилен низкого давления, на поверхность которого нанесена наноструктурная мембрана.

Конструкция модуля позволяет производить многократную регенерацию фильтроэлементов с сохранением эффективности очистки и восстановлением производительности до 90–99 % от исходного значения фильтрующего элемента без разборки конструкции и применения химических реагентов. При эксплуатации модуля мембранной очистки не требуется специальной подготовки обслуживающего персонала.

По результатам исследований сформулированы следующие выводы.

1. Мембранный модуль очистки как за один цикл, так и в режиме рецикла обеспечивает улучшение промышленной чистоты энергетического масла как минимум на два класса (в случае использования модуля сорбционной очистки – с 6 до 4 класса).

2. Максимальная эффективность очистки комплексной системой трансформаторных масел достигается при температуре 50 ± 5 °С.

3. Подтверждена необходимость использования в комплексной системе очистки трансформаторного масла модуля мембранной очистки, гарантирующего финишную очистку рабочей среды до 4 класса промышленной чистоты.

4.3 ОЧИСТКА ВОДНЫХ СРЕД ГНЦ РФ – ФЭИ

При непосредственном участии автора диссертации, была разработана и испытана унифицированная комплексная система (УКС) глубокой очистки природных вод, включающая модули предварительной очистки (МПО), окисления (МО), сорбционной (МСО) и мембранной (ММО) очистки.

Принципиальная гидравлическая схема УКС приведена на Рисунке 43.

МПО обеспечивает удаление из воды механических загрязнений и примесей размером более 60 мкм с эффективностью не менее 99%. При работе модуля за счет струйно-пленочного разделения фаз «жидкое» - «твердое» обеспечивается непрерывная самоочистка фильтрующей поверхности с отделением и сбором осадка в специально спроектированном накопителе (отстойнике). При заполнении отстойника его очистка производится без разборки конструкции модуля. За счет такой конструкции ресурс работы МПО увеличен более чем в 2 раза, по сравнению с фильтрами грубой очистки, применяемыми на рынке.

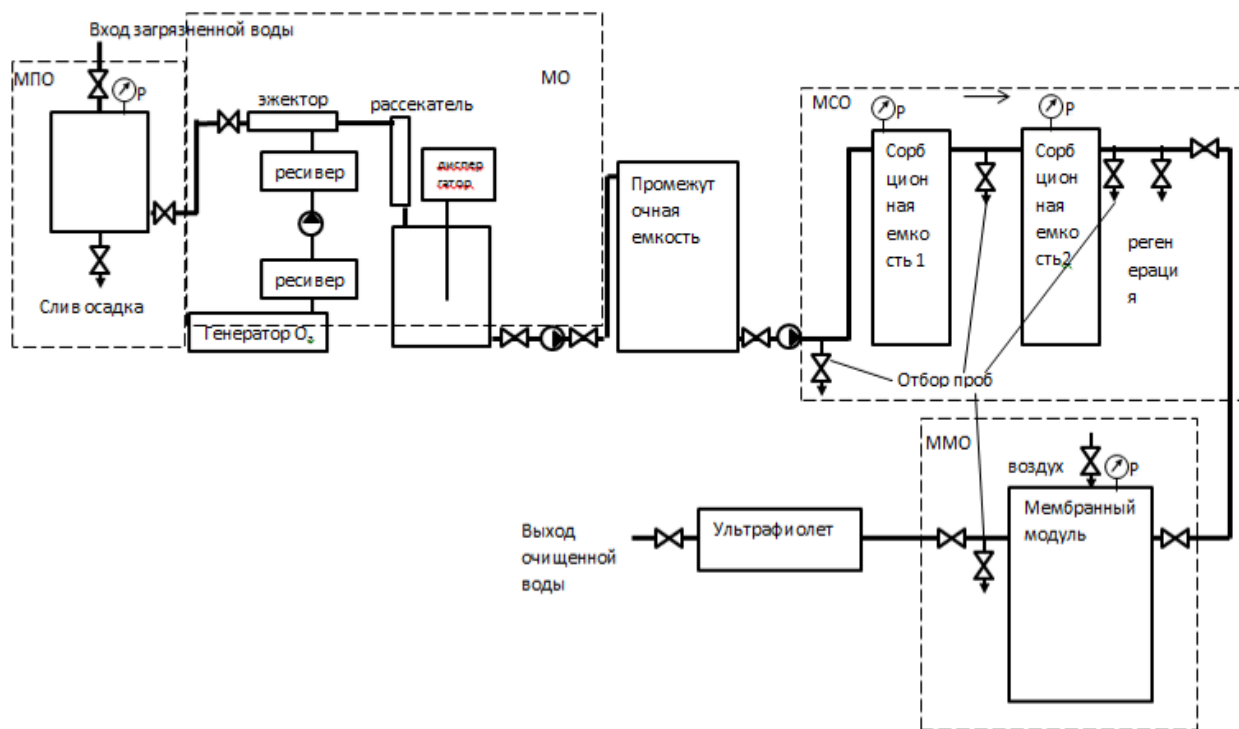


Рисунок 43 – Принципиальная гидравлическая схема УКС

МО кислородом обеспечивает полное окисление железа и марганца с переводом их в нерастворенное состояние и удалением на специальном фильтрующем слое. Принцип действия модуля основан на сочетании использования кислородного насоса, который выделяет кислород из воздуха, и диспергатора, позволяющего получать пузырьки размером ~ 100 мкм в воде. За счет использования чистого кислорода и развитой поверхности окисления обеспечивается максимальная эффективность окисления растворенного железа Fe^{2+} и Mn^{2+} с быстрым переводом их во взвешенную форму Fe^{3+} и Mn^{3+} при малых габаритах модуля окисления.

Принцип действия МСО состоит из двух последовательных операций. На первой стадии происходит очистка воды от жесткости и растворенных тяжелых металлов, а на второй - очистка воды от фторидов. Использование в блоках модуля различных природных сорбентов также обеспечивает возможность очистки от радиоактивных примесей (^{137}Cs , ^{90}Sr).

ММО очистки является центральным звеном в построении системы очистки, основанной на новых технических решениях и технологиях. Он предназначен для удаления из воды мелкодисперсных взвешенных частиц размером более 0,2 мкм. Показана возможность многократного накопления и сброса осадка с поверхности мембранных фильтроэлементов без разборки конструкции фильтра. Очищаемые взвеси собираются на поверхности мембраны и благодаря их низкой адгезии к мембране легко удаляются с ее поверхности обратным гидроимпульсным ударом очищенной воды.

ММО обеспечивает идеальные условия работы для модуля ультрафиолетовой очистки финишной стерилизации воды, т. к. прозрачность мембранного фильтрата соответствует прозрачности двойного дистиллята.

Испытания, разработанного под руководством автора диссертации, модуля мембранной очистки проводили на рабочем участке стенда УКС АО «ГНЦ РФ – ФЭИ» по Программе-методике приемочных испытаний АРТН.061146.306 ПМ2, с целью:

– подтверждения соответствия технических характеристик опытных образцов;

– подтверждения правильности выбранных технических и конструктивных решений.

ММО природной воды прошли испытания в объеме Программы-методики приемочных испытаний АРТН.061146.306 ПМ. Результаты испытаний подтверждают соответствие характеристик опытных образцов требованиям Технического задания Государственного контракта (Приложение 2).

Полученные в рамках выполнения Государственного контракта результаты позволили разработать и создать системы подготовки водных растворов для условий производства радиофармпрепаратов и изотопов. Схема использования воды при производстве радиофармпрепаратов и изотопов представлена на Рисунке 44.

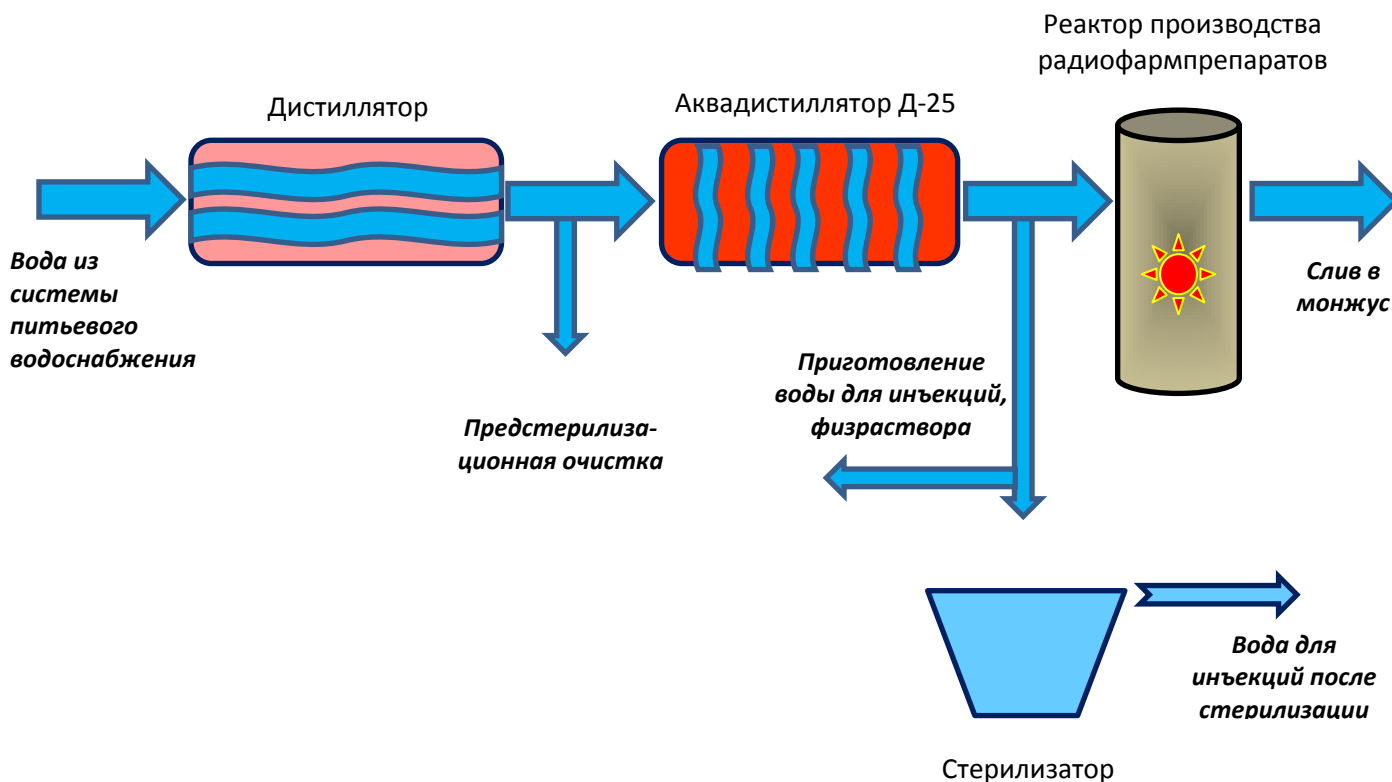


Рисунок 44 – Схема использования воды на производстве радиофармпрепаратов и изотопов (1 – 5 – точки отбора проб воды)

В Таблице 23 представлены анализы воды, используемой при производстве радиофармпрепаратов и изотопов. Как видно из таблицы, в условиях производства радиофармпрепаратов и изотопов необходимо

производить очистку воды по следующим показателям:

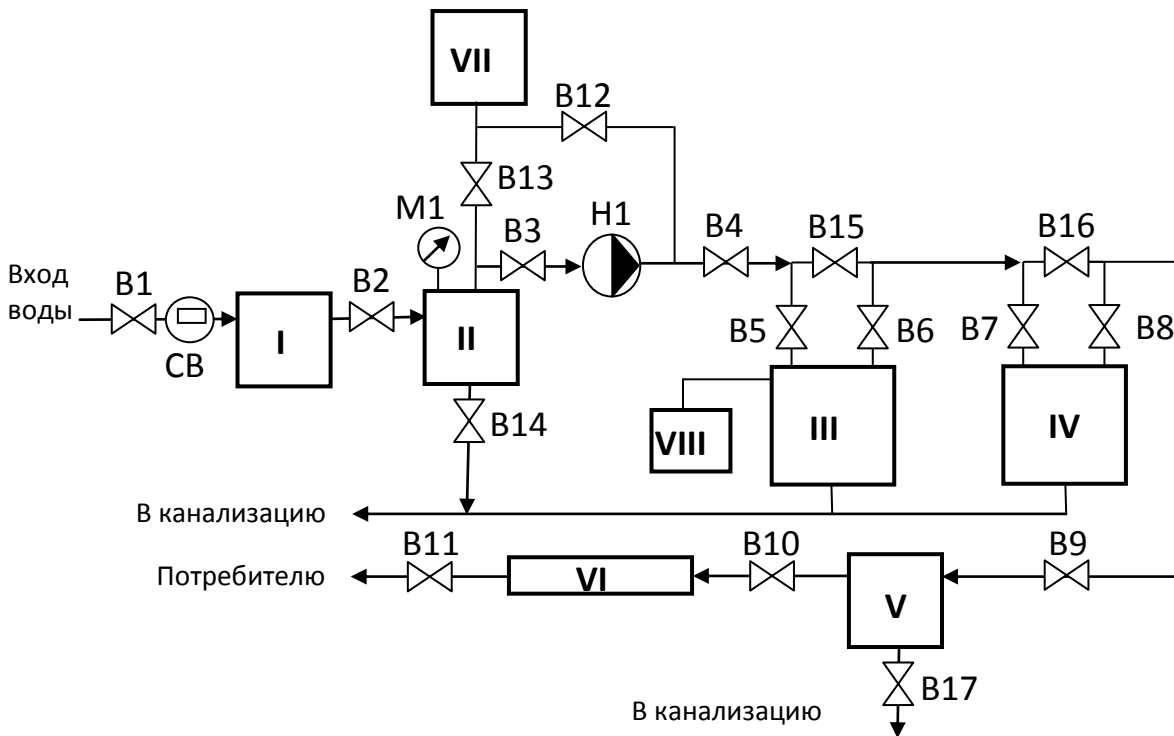
– для обеспечения сотрудников производства чистой питьевой водой, а также предварительной мойки и стерилизации химической посуды: мутность, цветность, общая жесткость, железо общее;

– на участках производства: мутность, цветность, общая жесткость, магний, железо общее, перманганатная окисляемость и содержание короткоживущих изотопов.

Таблица 23 - Показатели химического состава вод, используемых при производстве изотопов и радиофармпрепаратов в ГНЦ РФ - ФЭИ

Показатель	Вода питьевая зд. ХЛК		Вода, дистиллированная из централизованного дистиллятора зд. ХЛК		Вода, очищенная из аквадистиллятора Д-25 (НПКИ и РФП)		Вода для инъекций	
	Фактический показатель	Норматив	Фактический показатель	Норматив	Фактический показатель	Норматив	Фактический показатель	Норматив
рН	7,35	6,5-8,5	4,6-4,7	5,4-6,6	5,03-5,16	5-7	6,0	5-7
Вкус, баллы	0	2	-	-	н/о	-	н/о	-
Мутность, мг/л	4	1,5	-	-	н/о	-	н/о	-
Цветность, градусы	30	20	-	-	н/о	-	н/о	-
Сухой остаток, мг/л	606,2	<1000	н/о	5	н/о	10	н/о	10
Жесткость общ, мг-экв/л	8,35	7	-	-	н/о			
Кальций мг/л	60,0	280		0,8	0,17	< 110		< 110
Магний (расчет) мг/л	29,9	22,7	-	-	-	-	-	-
Окисляемость перманганатная мг/л	0,23	5	н/о	0,08	0,2	0,08	0,2	0,08
Железо общее, мг/л	1,83	0,3	н/о	0,05	0,25	-	0,25	-
Марганец, мг/л	0,049	0,1	-	-			< 0,05	
Алюминий	н/о		н/о	0,05	0,5		< 0,5	
Ртуть, мг/л	<0,0002	<0,0005	-	-				
Свинец, мг/л	<0,03	<0,002	-	-				
Цинк, мг/л	0,014	<5,0	-	-				
Бор, мг/л	0,818	<5,0	-	-				
Хлориды, мг/л	28,8	350	н/о	0,02	<11	<11		<11
Сульфаты, мг/л	125,7	500	н/о	0,5				
Фториды мг/л	1,81	0,7-1,5	-	-				

Монтаж прототипа установки выполнен в здании Здравпункта ГНЦ РФ - ФЭИ. Для введения в эксплуатацию была разработана схема установки (рисунки 45 и 46), планировка размещения оборудования, определены узлы отбора воды и места слива, смонтирована электрическая схема для подключения установки.



I – фильтр предварительной очистки (струйно-пленочный); II – мембранный фильтр, производительностью 3,5 м³/ч; III – обезжелезиватель, типа ATOLL RF11215, с реагентным баком (VIII); IV – умягчитель, типа ATOLL Excellence L17; V – мембранный фильтр, производительностью 0,7 м³/ч; VI – обеззараживатель, типа UV-6 GPM; VII – гидроаккумулятор; VIII – бак с реагентом; H1 – насос; B1-B17 – шаровые краны; CB – счетчик для воды; M1 – манометр; соединительная трубопроводная арматура.

Рисунок 45 – Монтажная схема установки доочистки питьевой воды



Рисунок 46 – Фотография установки доочистки питьевой воды.

Назначение ступеней очистки

Фильтр предварительной очистки (струйно-пленочный, поз. I Рисунка 47) предназначен для удаления механических частиц размером более 40 мкм, включая крупные частицы ржавчины. Для визуализации качества входящей воды корпус фильтра выполнен из прозрачного материала (из поликарбоната).

Мембранный фильтр (поз. II Рисунка 47) производительностью 3,5 м³/ч предназначен для удаления из воды механических примесей и ржавчины размером более 0,2 мкм, с целью продления срока эксплуатации элементов УКС, установленных за ним. Фильтр представляет собой корпус из нержавеющей стали с размещенными внутри фильтрующими элементами с наноструктурной мембраной.

Обезжелезиватель (поз. III Рисунка 47) предназначен для окисления растворенного железа. В УКС используется покупное изделие типа ATOLL RFI-

1215.

Умягчитель (поз. IV Рисунка 47) предназначен для удаления из воды избыточной Ca – Mg жесткости. В рассматриваемой установке используется покупное изделие ATOLL Excellence L17.

Мембранный фильтр (поз. V Рисунка 47) производительностью 0,7 м³/ч, предназначен для предотвращения попадания в питьевую воду частиц, образующихся в процессе эксплуатации и истирания реагентов обезжелезивателя и умягчителя.

Обеззараживатель (поз. VI Рисунка 47) предназначен для финишного обеззараживания воды непосредственно перед потреблением. В УКС используется покупное изделие типа UV-6 GPM.

Гидроаккумулятор (поз. VII Рисунка 47) предназначен для проведения регенерации (очистки) фильтрующих элементов с наноструктурными мембранами фильтра производительностью 3,5 м³/ч. В рассматриваемой установке используется покупное изделие.

Насос (поз.Н1 Рисунка 47) предназначен для поддержания давления на заданном уровне в УКС после мембранного фильтра производительностью 3,5 м³/ч, а также для создания давления в гидроаккумуляторе перед проведением регенерации. В рассматриваемой установке используется покупное изделие.

Счетчик воды (поз. СВ Рисунка 47) предназначен для учета потребления воды.

Манометр (поз. М1 Рисунка 47) предназначен для контроля входного давления воды в УКС.

Шаровые краны (поз. 1 – 17 Рисунка 47) предназначены для управления режимами работы УКС.

После проведения монтажных и пуско-наладочных работ были проведены исследования воды, получаемой после очистки на установке. Анализы воды отбирались в течение 1 недели с периодичностью 1 раз в день. По показаниям анализов воды проводился анализ работы установки в различных режимах эксплуатации, давалось заключение об эффективности работы установки. В

Таблице 24 приведены значения показателей очистки при проведении испытаний.

Таблица 24 - Результаты исследований воды после очистки на Установке

Показатель	Ед. измерения	До очистки	После очистки	ПДК, не более
Жесткость общая	мг-экв./л	7,8	2,1 – 2,8	7,0
Железо общее	мг/л	1,23	0,02 – 1,10	0,3
Мутность	мг/л	2,5	0,1 – 0,2	1,5
рН		6	6	6 – 9
Цветность	град	25	3 - 5	20

Как показывают проведенные автором диссертации результаты испытаний, установленный образец установки эффективно очищает воду до требуемых норм. Рекомендовано провести аттестацию установки применительно к производству радиофармпрепаратов и изотопов и получить необходимую разрешительную документацию для ее применения на участках производства.

4.4 ДРУГИЕ ВАРИАНТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ И ВНЕДРЕНИЯ МЕМБРАННЫХ ФИЛЬТРОВ

Высокотемпературная очистка жидких и парогазовых сред.

С целью повышения КПД энергетических установок в настоящее время все больше внимания уделяется вопросам повышения температуры воды и пара, а также снижению потерь тепла при очистке циркуляционной воды в контурах. В процессе эксплуатации энергоустановок с замкнутой циркуляцией очистку воды контура осуществляют на системах водоочистки, которые в основном используют органические фильтрующие засыпки, намывные фильтры и сетки [72]. Использование органических засыпок требует снижения температуры циркуляционной воды, и как следствие, это влечет за собой включение в системы очистки дополнительных узлов и агрегатов (теплообменники, насосы, трубопроводная арматура и пр.), потери тепла на охлаждение и затраты энергии на подогрев возвращаемой чистой воды. За счет этого снижается общий КПД энергетических установок, а также повышаются эксплуатационные затраты.

Намывные фильтры и сетки возможно использовать при повышенных температурах, однако их тонкости очистки, как правило, не хватает для глубокого и полного извлечения продуктов коррозии, а также их применение требует дополнительных эксплуатационных затрат. Например, существенными недостатками намывных фильтров являются сложная конструкция и необходимость предварительного намыва и периодического удаления фильтрующего слоя, а также более низкая надежность, связанная со "сползанием" фильтрующего слоя с патронов даже при кратковременном прекращении подачи воды.

Решение вышеуказанных проблем лежит в области использования высокотемпературных мембранных технологий. Обострение экологических проблем и рост цен на энергосистемы сделали возможным применение новых мембранных технологий в водоподготовке для энергетических объектов, водоснабжения, очистки промышленных и жидких радиоактивных отходов. Для этой цели необходимо использовать высокотемпературные пористые подложки

(например, нержавеющую пористую сталь или пористый титан). Технологические решения по нанесению наноструктурных мембран позволят создавать пористые элементы различной геометрии, пористости и размера пор, что является необходимым при создании высокотемпературных фильтрующих элементов с наноструктурными мембранами.

Внедрение предлагаемых к разработке систем высокотемпературной очистки жидких и парогазовых сред позволит повысить КПД энергетических установок за счет снижения потерь тепла при очистке циркуляционной воды в контурах.

Краткие технические требования к выполнению работ:

- тонкость очистки – не менее 0,3 мкм;
- температура очистки – до 500 °С;
- давление очистки – до 150 атм.;
- производительность макетного образца системы очистки жидких и парогазовых сред – не менее 100 л/ч;
- разрабатываемые системы должны обеспечить возможность проведения регенераций (восстановление работоспособности);
- количество регенераций – не менее 100 шт.

Обеззараживание воды плавательных бассейнов.

В настоящее время для обеззараживания воды в плавательных бассейнах в основном применяются следующие методы:

– *хлорирование.* Наиболее распространенный метод. Обладает высокой эффективностью, простотой использования и дешевизной реагентов, но хлор и его соединения оказывают крайне негативное влияние на организм человека. Одним из основных факторов широкого использования метода хлорирования является его последствие. При содержании 0,3–0,5 мг/л остаточного хлора не происходит вторичного роста микроорганизмов в воде;

– *обеззараживание воды ультрафиолетовыми лучами.* При УФ-облучении не образуются токсичные продукты, следовательно, не существует верхнего порога дозы. Метод не требует сложного оборудования. Фактором,

снижающим эффективность работы установок УФ-обеззараживания при длительной эксплуатации, является загрязнение кварцевых чехлов ламп отложениями органического и минерального состава. Основным недостатком метода является полное отсутствие последствия;

– *озонирование*. При высокой степени обеззараживания воды озонирование обеспечивает ее наилучшие органолептические показатели и отсутствие высокотоксичных и канцерогенных продуктов в очищенной воде. Однако озон неустойчив, поэтому его остаточные количества быстро разлагаются в воде. Метод озонирования воды является технически сложным и дорогостоящим. Кроме того озон токсичен. Предельно допустимое содержание 0,1 г/м³;

– *обеззараживание воды серебром*. Для бактерицидного действия серебра требуются достаточно большие концентрации, а в допустимых количествах (около 50 мкг/л) оно способно оказывать лишь бактериостатическое действие. Также серебро, как и другие тяжелые металлы, способно накапливаться в организме и вызывать заболевания (аргироз – отравление серебром). Кроме того некоторые виды бактерий практически не чувствительны к серебру;

– *ультразвуковая обработка воды*. Бактерицидное действие ультразвука разной частоты весьма значительно и зависит от интенсивности звуковых колебаний. В настоящее время этот способ еще не нашел достаточного применения в системах очистки воды, хотя в медицине он широко используется в ультразвуковых мойках.

В настоящее время согласно ГОСТ Р 53491.1-2009 «Бассейны. Подготовка воды» в качестве основного средства обеззараживания воды бассейнов следует использовать хлорсодержащие реагенты, это связано с тем, что остальные методы не обладают бактерицидным последствием. Согласно СанПиН 2.1.2.1188 - 03 содержание остаточного хлора при дезинфекции хлорированием должно составлять от 0,3 до 0,5 мг/л.

При использовании в качестве дополнительного метода обеззараживания

озонирования или УФ-обеззараживания (согласно СанПиН 2.1.2.1188 - 03) концентрация остаточного хлора в воде должна составлять 0,1–0,3 мг/л, т.е. в 2-5 раз снижается концентрация хлора в бассейне и как следствие расходуется хлорсодержащих реагентов. Применение УФ-обеззараживания является более предпочтительным, т.к. является полностью безреагентным и не оказывает отрицательного воздействия на состав и «органолептику» воды, при этом нет необходимости в дополнительной корректировке показателей качества воды бассейнов.

Следует отметить, что свободный хлор, реагируя с соединениями азота, находящимися в выделяемых купальщиками жидкостях (пот, слюна, моча, аминокислоты и жиры, в количестве 0,5–1 л/чел.), переходит в другую форму – хлорамины (связанный хлор). Хлорамины в десятки раз менее эффективны по обеззараживанию, чем свободный хлор. При этом хлорамины значительно интенсивнее испаряются с поверхности воды, чем свободный хлор, и являются основным источником запаха, аллергических реакций, раздражения глаз, кожи и верхних дыхательных путей. Образование и накопление хлораминов в бассейнах, очищаемых и дезинфицируемых хлорированием, происходит постоянно, пока в воде находятся купальщики. Загрязненная хлорорганическими веществами вода провоцирует большое количество болезней человека, среди которых пневмония, гастрит, болезни печени, мочевого пузыря, прямой кишки, онкологические заболевания. Употребление загрязненной хлорорганикой воды опасно не только при питье: эти вещества способны проникать сквозь неповрежденную кожу при плавании. Удаление хлораминов - важнейшая задача и в настоящее время, согласно ГОСТ Р 53491.1-2009 «Бассейны. Подготовка воды», она решается следующими основными способами:

– «Шоковое хлорирование». Добавление активного хлора дозой, как минимум в 10 раз превышающей концентрацию хлораминов. При этом содержание хлора в воде повышается до 10 мг/л и выше и поддерживается в течение нескольких часов. Чтобы окислить хлорамины, отношение хлора к аммиаку должно быть не менее 7 к 1. Если требуемого соотношения не

достигается, то образуется дополнительное количество хлораминов. Кроме того, бассейн должен быть закрыт для посещения, пока уровень хлора не упадет в нем до 3 мг/л и ниже;

– «Бесхлорный шок». Добавление в воду сильного окислителя без содержания хлора. Наиболее часто используемым реагентом для этой цели является моноперсульфат калия. Для эффективного удаления хлораминов требуется от 150 г моноперсульфата на каждые 10 м³ воды или более в зависимости от количества растворенных загрязнений;

– разбавление или полная замена воды в бассейне.

УФ-излучение вызывает реакцию фотоокисления, в результате которой хлорамины разлагаются до простых составляющих – вплоть до таких, как углекислый газ и вода. Вместе с хлораминами и тригалогенметанами исчезает и неприятный «хлорный» запах, аллергические проявления и другие неприятные ощущения, связанные с применением хлора.

Фильтрация воды бассейна обеспечивается системой водоподготовки, которая включает многоуровневую систему фильтрации. Схемы фильтрации воды различных бассейнов практически не содержат различий.

Грубая очистка воды в бассейне от нерастворимых загрязнителей подразумевает удаление из воды крупного мусора. Самым первым этапом механической очистки воды в бассейне является прохождение водой сквозь мелкоячеистую фильтрующую сетку, которая и задерживает самый крупный мусор.

Следующим этапом грубой механической очистки воды в бассейне является механическая фильтрация воды через многослойный насыпной фильтр. В подобных фильтрах для очистки воды для бассейна зачастую используются различные фильтрующие зернистые материалы, обладающие разными размерами гранул. В многослойных фильтрах для очистки воды в бассейнах различные фильтрующие материалы располагаются послойно, причем сначала вода проходит через слой самой крупной загрузки. Для улучшения эффекта грубой очистки воды в бассейне сегодня очень часто используются коагулянты –

химические реагенты.

Для тонкой очистки воды бассейнов от растворенных примесей и органических соединений сегодня в системах водоочистки в основном применяются сорбционные фильтры. Основой работы сорбционных фильтров для очистки воды для бассейна является адсорбция мелких частиц загрязнителей фильтрующим материалом. Для очистки воды в бассейне сегодня чаще всего используется древесный уголь в качестве материала загрузки сорбционных фильтров.

Благодаря использованию разработок, полученных в рамках Государственного контракта с Минобрнауки, система, предлагаемая ГНЦ РФ – ФЭИ, будет иметь кардинальные преимущества перед аналогами, в том числе и перед зарубежными. Предполагаемые сравнительные характеристики существующих на рынке установок очистки и обеззараживания воды бассейнов и установки, разработанной в ГНЦ РФ-ФЭИ, приведены в Таблице 25.

Таблица 25 – Сравнительная таблица установок очистки и обеззараживания воды бассейнов

Параметр	Хлорирование	Озонирование	УФ обеззараживание	Разработка ГНЦ РФ - ФЭИ*
Концентрация свободного остаточного хлора, мг/л	0,3 – 0,5	0,1 – 0,3	0,1 – 0,3	0,1 – 0,3 (за счет дополнительного обеззараживания на мембране возможно снижение до 0,05)
Мутность, мг/л	0,2 – 0,5	0,2 – 0,5	0,2 – 0,5	не более 0,2
Железо общее, мг/л	не более 0,3	не более 0,3	не более 0,3	не более 0,1
Побочные продукты, отрицательно влияющие на купальщиков	образование диоксинов, тригалометанов, хлораминов и т.п.	озон, предельная концентрация не более 0,1 г/м ³	отсутствуют (разложение хлораминов и органики)	отсутствуют (разложение хлораминов и органики)
Наличие контактного резервуара	не требуется	требуется	не требуется	не требуется
Ионы металлов Fe, Mn, Al, Pb, Hg и т.п.	сохраняются	удаление до 100%	сохраняются	удаление до 100%
Ресурс работы ламп	–	–	1,5 года	продление ресурса до 3-х лет
Промывка камеры обеззараживания	–	–	1 раз в 3 месяца	не чаще 1 раза в год
«Шоковое хлорирование» или другие методы удаления хлорорганики	1 и более раз в месяц	не требуются	не требуются	не требуются
Реагенты на коагуляцию, г/м ³	0,1 – 1,0	0,1 – 1,0	0,1 – 1,0	не требуются
Относительная производительность (при сохранении массогабаритных характеристик установок очистки), %	100	100	100	увеличение до 2-х раз и более
Отложения на дне и стенках бассейна	присутствуют	присутствуют	присутствуют	отсутствие за счет глубокой очистки
Расход воды на промывку (регенерацию) системы очистки, % от очищенной воды	не менее 5	не менее 5	не менее 5	не более 1
Время промывки (регенерации), мин	не менее 30	не менее 30	не менее 30	не более 15
Периодичность промывки (регенерации)	не реже 1 раза в неделю	не реже 1 раза в неделю	не реже 1 раза в неделю	не чаще 1 раза в месяц

Основные эффекты от внедрения установок для очистки воды бассейнов, разрабатываемых в ГНЦ РФ – ФЭИ в сочетании с УФ - обеззараживанием, следующие:

- сокращение количества свободного хлора в бассейне и расходования хлорсодержащих реагентов в 2-5 раз, возможно снижение этих показателей в еще большее количество раз (за счет того, что фильтрующие элементы с наноструктурными мембранами задерживают бактерии);
- существенное снижение концентрации хлорорганических соединений в ванне бассейна и, как следствие, отсутствие негативного воздействия на организм человека;
- исключение необходимости периодического (1 и более раз в месяц) «шокового хлорирования» (или других методов удаления хлораминов), следовательно, и сокращение затрат на реагенты и эксплуатацию бассейнов;
- замена насыпных фильтров и фильтров тонкой очистки на фильтры с наноструктурными мембранами позволит производить более глубокую очистку от механических примесей и сократить затраты, связанные с периодической обратной промывкой и заменой зернистых материалов;
- фильтры с наноструктурными мембранами обеспечат максимальную эффективность работы, продление межремонтного и общего ресурса ламп УФ – обеззараживания (за счет высокой прозрачности воды и отсутствия отложений на кварцевом стекле в процессе всей эксплуатации);
- за счет использования тонкой очистки на наноструктурных фильтрующих элементах, обеспечивающих полное удаление ржавчины, бассейн будет заполняться идеальной прозрачной и обеззараженной водой;
- за счет тонкой глубокой очистки будут исключены отложения ржавчины на дне и стенках бассейна, что обеспечит эстетическую привлекательность бассейна;
- существенное увеличение циркуляционного расхода и коэффициентов очистки воды бассейнов (в том числе и по бактериям) при тех же массогабаритных характеристиках аналогичных установок очистки, за счет

низкого сопротивления фильтрующих элементов с наноструктурными мембранами и применения новых технических решений по самоочистке фильтрующих поверхностей фильтров грубой и тонкой очистки.

Проверка эффекта от внедрения установки, разработанной в ГНЦ РФ – ФЭИ, будет проведена автором диссертации в бассейне профилактория ГНЦ РФ – ФЭИ.

Разработка и изготовление опытно-промышленного образца системы очистки воды бассейнов выдержки отработавших ТВС от нерастворимых продуктов коррозии и механических примесей

По существующим нормам водно-химического режима (ВХР) для большинства АЭС прозрачность воды в бассейне выдержки (БВ) должна составлять не менее 95 % [39]. На сегодняшний день наиболее характерным отклонением от норм ВХР является снижение прозрачности воды в БВ ядерного топлива до 70–86 % [39], обусловленное накоплением илистых отложений на дне и стенках БВ, что затрудняет перегрузку ядерного топлива.

Также в последние годы наблюдается рост удельной активности воды в БВ (до $2,5 \cdot 10^{-3}$ Ки/л при норме 10^{-5}), обусловленный потерей целостности части труб чехлов отработавших тепловыделяющих сборок (ОТВС) и коррозии топливной композиции с выносом растворимых радионуклидов [39].

Указанные нарушения, прежде всего, связаны с недостаточной эффективностью проектных средств очистки воды бассейна выдержки, использующих органические ионообменные смолы, а также с невозможностью удалять илистые отложения на дне и стенках БВ.

Высокая удельная активность воды, низкая прозрачность и значительные объемы бассейнов создают потенциальную радиационную опасность обслуживающему персоналу, населению и окружающей среде.

В настоящее время для очистки воды БВ используется следующая схема [45]. Вода отбирается на очистку и подается на сетчатые фильтры грубой очистки. Тонкость очистки таких фильтров составляет не более 100 мкм. После

этого вода подается на очистку ионообменными смолами или дорогостоящими сорбентами. После чего возвращается в БВ. Основными недостатками таких систем является использование грубых фильтров предварительной очистки, которые пропускают основную массу нерастворенных примесей (как органического происхождения, так и неорганического). Это влечет за собой отравление (невозможность регенерации) ионообменных смол или используемых сорбентов, следовательно, дорогостоящие узлы, предназначенные для удаления растворенных примесей, не вырабатывают свой срок эксплуатации. Следовательно, необходимо вместо сетчатых фильтров установить фильтры тонкой очистки. Но тут возникает проблема: с одной стороны, сохраняется срок эксплуатации ионообменных смол, с другой стороны, существенно увеличивается сопротивление на прокачку, при этом существующие фильтрующие элементы с такой тонкостью очистки быстро выходят из строя и не могут быть эффективно отрегенерированы. Как следствие из этого, необходима будет их частая замена, а это работа в условиях радиоактивности.

Предлагается решение данной проблемы за счет разработки нового фильтрующего элемента с наноструктурной мембраной, который разрешит данное противоречие. Кроме того такие фильтрующие элементы позволят применить недорогие природные сорбенты для удаления растворенных радиоактивных примесей. Тем самым удастся еще больше снизить нагрузку на дорогостоящие узлы системы очистки БВ (ионообменные смолы, сорбенты).

Для этого необходимо разработать: фильтрующий элемент с наноструктурной мембраной применительно к очистке воды БВ; систему очистки от органических примесей; мембранную (сорбционно-мембранную) систему очистки воды БВ от радиоактивных примесей.

Внедрение предлагаемой технологии позволит сократить затраты на эксплуатацию существующих систем очистки ~ на 30–40%, за счет внедрения нового типа фильтрующего материала, продления срока эксплуатации ИОС и сокращения трудозатрат на замену комплектующих и материалов.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4

1. На разработанной автором диссертации установке исследованы режимы очистки реальных жидких радиоактивных от радионуклидов (удельная активность ^{137}Cs – $8,5 \cdot 10^5$ Бк/л и удельная активность ^{90}Sr – $3,7 \cdot 10^5$ Бк/л) низко солевых ЖРО (солесодержание 0,005 и 1–2 г/л, рН – 7), соответствующих водам бассейнов выдержки ТВЭЛов, обмывочным и промывочным водам АЭС и средне солевым (солесодержание от 2 до 25 г/л) первичным ЖРО ГНЦ РФ-ФЭИ, дезактивационным водам АЭС.

2. Разработанная сорбционно-мембранная технология переработки ЖРО ГНЦ РФ-ФЭИ обеспечивает их очистку от радионуклидов до норм радиационной безопасности ($^{137}\text{Cs} < 1$, $^{90}\text{Sr} < 5$ Бк/л). Суммарный коэффициент очистки составляет по цезию – до 10^5 ; по стронцию – более 10^4 . При отработке режимов сорбционно-мембранной технологии обезврежено более 5 м^3 реальных среднеактивных среднесолевых ЖРО ГНЦ РФ-ФЭИ.

3. Оптимизированные режимы фильтрования наноструктурными мембранами гарантировали финишную очистку трансформаторных масел до 4 класса промышленной чистоты.

4. 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.

5. Разработана и введена в эксплуатацию многоступенчатая система, основанная на авторских разработках диссертанта, подготовки питьевой воды. Независимая экспертиза установила, что получаемая питьевая вода по всем показателям соответствует нормам, установленным СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества».

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.

7. Разработанные фильтрующие элементы используются для очистки жидких сред на АЭС филиалом «Текстильщики» АО «Красная звезда» (Приложение 5 и 6).

8. В стадии готовности участия в конкурсных проектах находятся законченные исследования по направлениям:

- высокотемпературная очистка жидких и парогазовых сред;
- обеззараживание воды плавательных бассейнов;
- разработка и изготовление опытно-промышленного образца системы очистки воды бассейнов выдержки отработавших ТВС от нерастворимых продуктов коррозии и механических примесей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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. (Приложение 5 и 6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Operational & Long-Term Shutdown Reactors: [сайт]. URL: <https://www.iaea.org/PRIS/WorldStatistics/OperationalReactorsByCountry.aspx>.
2. Mycle Schneider, Antony Froggatt, Yurika Ayukawa, Shaun Burnie, Raffaele Piria, Steve Thomas, Julie Hazemann / The World Nuclear Industry Status Report, 2014.
3. Госкорпорации «Росатом». Итоги деятельности Государственной корпорации по атомной энергии «Росатом» за 2016 год. Публичный отчет: [сайт]. URL: www.rosatom.ru.
4. Тевлин С.А. Атомные электрические станции с реакторами ВВЭР-1000: учеб. пособие. М.: Издательство МЭИ, 2008. 358 с.
5. Технология переработки радиоактивных отходов // ФГУП МосНПО «Радон»: [сайт]. [2010]. URL: <https://yandex.ru/images/search>.
6. Тяпков В.Ф., Шарафутдинов Р.Б. Состояние, основные проблемы и направления совершенствования водно-химического режима АЭС // Водоподготовка. 2006. №11.
7. Международное агентство по атомной энергии. Безопасность атомных электростанций: ввод в эксплуатацию и эксплуатация, Серия норм безопасности МАГАТЭ, No. SSR-2/2, МАГАТЭ, Вена.
8. Технический справочник по обработки воды / в 2 т., пер. с фр. М.: СПб: Новый журнал, 1696 с.
9. Шикломанов И.А. (ред.) Водные ресурсы России и их использование. М.: СПб: Государственный гидрологический институт, 2008. 600 с.
10. Кульский Л.А., Страхов Э.Б., Волошинова А.М. и др. Очистка вод атомных электростанций. М.: Наукова Думка; Киев, 1979. 209 с.
11. Никифоров А.С., Куличенко В.В., Жихарев М.И. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов. М.: Энергоатомиздат, 1985. 183 с.
12. Стратегия обращения с РАО ОАО «Концерн Росэнергоатом»: [сайт]. URL: www.rosenergoatom.ru.
13. Переработка РАО // Предприятие госкорпорации «Росатом» ФГУП «Радон»:

[сайт]. URL: http://www.radon.ru/line_activity/rao/processing_rao/.

14. Водоподготовка / Справочник под ред. С.Е. Беликова. М.: Аква-Терм, 2007.
15. Российское атомное сообщество. Опыт и перспективы развития технологий обращения с РАО на ФГУП Мос НПО «Радон»: [сайт]. URL: <http://www.atomic-energy.ru/technology>.
16. Очистка радиоактивно-загрязненных вод, лабораторий и исследовательских ядерных реакторов / А.А. Хоникевич. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Атомиздат, 1974. 312 с.
17. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений / А.Г. Трусов; под ред. чл.-кор. АН СССР В.М. Вдовенко. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Атомиздат, 1974. 360 с.
18. Технологические и организационные аспекты обращения с радиоактивными отходами: серия учебных курсов МАГАТЭ. М.: Вена: МАГАТЭ, 2005.
19. Шилина А.С., Милинчук В.К. Исследование сорбционных свойств термостойкого алюмосиликатного сорбента // Ядерная энергетика. Известия ВУЗов. 2009. №3.
20. Мулдер М. Введение в мембранную технологию: учеб. пособие. М.: Мир, 1999. 513 с.
21. Рошкетаяев Б.М. Водно-химический режим с реакторами ВВЭР – 1000 и РБМК – 1000: учеб. пособие. М.: НИЯУ МИФИ, 2010. 132 с.
22. Долина Л.Ф., Гунько Е.Ю., Машихина П.Б. Защита вод от радиоактивного загрязнения. М.: «ЛИРА», 2016. 477 с.
23. Овчинников Ф.Я., Голубев Л.И., Добрынин В.Д., Клочков В.И., Семёнов В.В., Цыбенко В.М. Эксплуатационные режимы водо-водяных энергетических ядерных реакторов. М.: Атомиздат, 1977. 280 с.
24. Кульский Л.А., Страхов Э.Б., Волошинова А.М. и др. Очистка вод атомных электростанций. М.: Наукова Думка; Киев, 1979. 207 с.
25. IV научно-техническая конференция СЭВ (Москва, 20-23 декабря 1976 г.): материалы / Песков Г.И. и др. (НРБ) Исследование природного кальциевого клиноптилолита с целью его применения для очистки вод, содержащих изотопы

цезия, стронция и кобальта.

26. Тарасевич Ю.И. Природные цеолиты в процессах очистки воды // Химия и технология воды. Т. 10. 1988. № 3. С. 210.

27. Международный конгресс «Вода: экология и технология» (6-9 сентября 1994 г.): материалы в 4-х т./ М.: [б. и.], 1994.

28. Первая Российская конференция по радиохимии (Дубна 17-19 мая 1994 г., Москва, 1994 г.): тезисы докладов / Издательство [Б.и.], 1994 .

29. Рефераты докладов в сборнике “Радиоэкологические проблемы в ядерной энергетике и при конверсии производства”. М.: Обнинск, 1993.

30. Корнилович Б.Ю., Пшинко Г.Н., Косоруков А.А. и др. Очистка вод от цезия-137 и стронция-90 с использованием природных и активированных слоистых и слоисто-ленточных силикатов // Химия и технология воды. Т.13. 1991. №11. 1025 с.

31. Главный испытательный центр питьевой воды: [сайт]. URL: <http://www.dwater.ru/him.php?hid=23&act=22>.

32. СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества».

33. Щербаков В.И., Аль-Амри З.С.А., Михайлин А.В. Очистка питьевой воды от стронция фильтрационным методом с применением клиноптилолита // Вестник МГСУ. Т. 12. 2017. Вып. 4 (103). С. 457–463.

34. Журба М.Г., Ганбаров Э.С., Говорова Ж.М. и др. Тенденции развития безреагентных водоочистных технологий // Водоочистка. 2010. № 1. С. 40–44.

35. Best Water Technology (BWT). Очистка воды от стронция – традиционные метод: [сайт]. URL: <http://www.bwt.ru/useful-info/1295/>

36. Брок Т. Мембранная фильтрация. М.: Мир, 1987. 462 с.

37. Membrane technology and applications, second edition Richard W. Baker. // Membrane technology and research, Inc. Menlo Park. California, 2000.

38. Духин С.С., Сидорова М.П., Ярошук А.Э. Электрохимия мембран и обратный осмос. Л.: Химия, 1991. 192 с.

39. Хитров Ю.А. Особенности водно-химического режима бассейнов выдержки

отработавшего топлива АЭС / Доклад на техническом комитете МАГАТЭ № 3428/СГ-1.

40. Обращение с радиоактивными отходами и отработавшим ядерным топливом // Аналитический обзор Роспатента ФИПС. М.: Роспатент, 2002. 62 с.

41. Седов В. М. Нечаев А.Ф. и др. Химическая технология теплоносителей ядерных энергетических установок. М.: Энергоатомиздат, 1985.

42. Очистка теплоносителя на АЭС: [сайт].
URL: http://reactors.narod.ru/rbmk/20_clear.htm.

43. Сваровский А.Я. Обращение с отработавшим ядерным топливом АЭС в России: учебное пособие. М.: Изд. СТИ НИЯУ МИФИ; Северск, 2010. 114 с.

44. Осадчий А.И. Ядерная безопасность при хранении топлива в бассейнах выдержки на АЭС с ВВЭР-1000 – физические основы и конструктивные решения // Атомная энергия. Т. 110. 2011. С. 3 – 6.

45. Правила безопасности при хранении и транспортировании ядерного топлива на объектах использования атомной энергии (утв. постановлением Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 30 декабря 2005 г. № 23).

46. Волков В.В., Мчедлишвили Б.В., Ролдугин В.И., Иванчев С.С., Ярославцев А.Б. //Мембраны и нанотехнологии. Российские нанотехнологии Т. 3. 2008 г. №11. С. 67 – 97.

47. Мембранные технологии в водоподготовке и очистке сточных вод (Москва, 3 – 6 июня 2008 г.). / Дзюбенко В.Г., Дубяга В.П. Наноструктурированные материалы для контроля и очистки жидких сред: ЗАО НТЦ «Владипор», 2008.

48. М.Т. Брык и др. Ультрафильтрация. М.: Наукова Думка; Киев, 1989. 288 с.

49. А.Г. Первов Современные высокоэффективные технологии очистки питьевой и технической воды с применением мембран: обратный осмос, нанофильтрация, ультрафильтрация: [сайт]. URL: <http://fictionbook.ru/author>.

50. А.А. Свитцов Мембранные технологии в России: [сайт]. URL: <http://tcj.ru/wp-content/uploads>.

51. Плазменные процессы в металлургии и технологии неорганических

- соединений: Сборник трудов к 70 – летию академика Рыкалина Н.Н. М.: Наука, 1973. 405 с.
52. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. 416 с.
53. Дж. Поут Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции. М.: Мир, 1982. 116 с.
54. Аксенов И.И., Андреев А.А. и др. Покрытия, полученные конденсацией плазменных потоков в вакууме (способ конденсации с ионной бомбардировкой) // УФЖ.1979. Т. 24. № 4. С. 515 – 525.
55. Нанотехнологии. Харьковская нанотехнологическая ассамблея – 2008 (26 – 30 мая, 2008, Харьков, Украина): Сб. докладов / т. 1, 2 под общей редакцией И.М. Неклюдова, В.М. Шулаева, 2008.
56. В.В. Григоров, П.Н. Мартынов, Р.Ш. Асхадуллин, Г.В. Григорьев и др. Наноструктурные фильтрующие элементы для тонкой очистки жидкостей: [сайт]. URL: <http://tnu.podelise.ru>.
57. Rother B, Winde B, Weibmantel C. Grundlagen und Anwendungen der Plasmabogenbeschichtung // Neue Hutte, 1987. V 32. № 4. – P. 121-126.
58. Установки вакуумно-дугового напыления: [сайт]. URL: <http://vacuum-coaters.ru>.
59. Нанотехнологии в ближайшее десятилетие. Прогноз управления исследований. /Под ред. М.К. Роко, Р.С. Ульямса и П. Аливисатоса. Пер. с англ. М.: Мир, 2002. 292 с.
60. Андриевский Р.А. Основы наноструктурного материаловедения. Возможности и проблемы. М.: БИНОМ, 2012. 252 с.
61. NanoNewsNet.ru. Способ очистки воды с помощью нанотехнологий: [сайт]. URL: <http://www.nanonewsnet.ru>.
62. Хванг С-Т., Каммермейер К. Мембранные процессы разделения. Пер. с англ., М., 1981. 464 с.
63. Громов С.Л. и др. Использование современных интегрированных мембранных технологий для улучшения качества питательной воды на

предприятиях энергетики // Водочистка. 2007 г. №8.

64. 5-й Международный конгресс «Вода: экология и технология», ЭКВАТЭК-2002 (Москва, Гостиный Двор, 4-7 июня 2002 г.): сборник материалов конгресса. М., 2002.

65. 4-й Международный конгресс «Вода: экология и технология», ЭКВАТЭК-2000 (Москва, 30 мая-2 июня 2000 г.): сборник материалов конгресса. М., 2000.

66. Платэ Н.А. Мембранные технологии – авангардное направление развития науки и техники XXI века // Мембраны, серия «Критические технологии». 1999 г. № 1.

67. И.И. Аксенов, А.А. Андреев, В.Г. Брень и др. Покрытия, полученные конденсацией плазменных потоков в вакууме (Способ конденсации с ионной бомбардировкой). // УФЖ. 1979. Т. 24. № 4. С. 515-525.

68. 3-я международная научно-техническая конференция «Безопасность, эффективность и экономика атомной энергетики» (Москва, 18-19 апреля, 2002 г., ВНИИАЭС): тезисы докладов. М.: Концерн «Энергоатом», 2002.

69. Международный форум «Чистая вода» (Москва, 24-25 ноября 2009 г.): материалы/ Под общей ред. Т.А. Красновой. Кемерово: Кемеровский технологический институт пищевой промышленности, 2009. 504 с.

70. 3-я научно-техническая конференция «Обеспечение безопасности АЭС с ВВЭР» (Подольск, 26-30 мая 2003 г.) / Н.Г. Богданович, Г.В. Григорьев, П.Н. Мартынов, И.В. Ягодкин, В.А. Гулевский, С.С. Скворцов, Л.Б. Ващенко, В.В. Григоров. Исследование режимов сорбционно-мембранной очистки жидких радиоактивных отходов. М.: ФГУП ОКБ "Гидропресс", 2003.

71. Большев Л.Н., Смирнов Н.В. Таблицы математической статистики. М.: Наука, 1965. 464 с.

72. Журба М.Г. Водочистные фильтры с плавающей загрузкой / Научное издание. М., 2011. 536 с.

Приложение №1

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель главного инженера Филиала

ОАО «Концерн Энергоатом»

Смоленская атомная станция»



Захаренков В.Н.

09 2010 г.

АКТ №1

на выполнение
НИОКР

По теме: «Проведение испытаний макетных и опытных образцов комплексных системы очистки энергетического масла на действующей АЭС»

**Монтаж в маслосистему турбоагрегата действующего блока АЭС
промышленного образца комплексной системы очистки
энергетического масла для проведения испытаний**

2010 г.

В соответствии с пунктом 4 Календарного плана работ по договору от 02.02.09 №2/3995 по теме: «Проведение испытаний макетных и опытных образцов комплексной системы очистки энергетического масла на действующей АЭС», заключённым между ФГУП «ГНЦ РФ-ФЭИ» и Филиалом ОАО «Концерн Энергоатом» «Смоленская атомная станция» во втором полугодии 2010 г. были выполнены следующие работы:

- выполнены монтажные работы изготовленного опытного образца комплексной системы очистки в систему маслоснабжения Смоленской АЭС. Комплексная система установлена на байпасной линии маслобака №8 центрального маслохозяйства (ЦМХ) СмАЭС;

- проведены эксплуатационные испытания комплексной системы очистки трансформаторного масла, результаты которых удовлетворяют требованиям потребителя.

Конструктивно комплексная система состоит из 3-х последовательно соединенных модулей очистки - модуля электрофизической очистки, модуля сорбционной очистки и модуля мембранной очистки. В зависимости от типа очищаемой среды в комплексной системе очистки могут использоваться модули в различном сочетании. Так, для очистки трансформаторных масел рекомендуется применять последовательно включенные модули: электрофизический, сорбционный и мембранный.

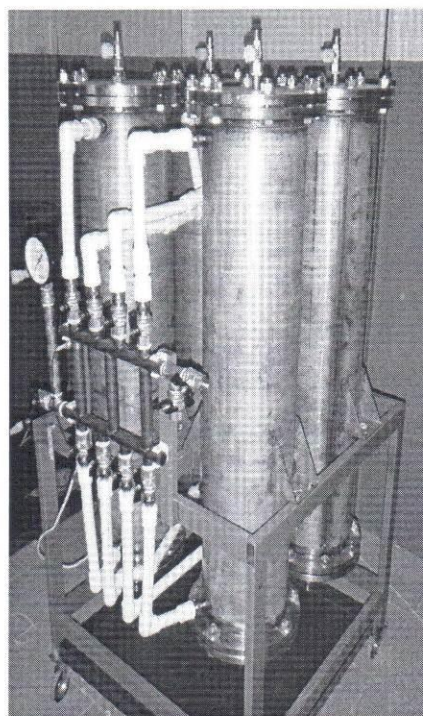
В состав комплексной системы входят следующие основные элементы:

- модуль электрофизической очистки (черт. П04.00.00.000);
- модуль сорбционной очистки (черт. АРТН.061119.301), только для трансформаторного масла,
- модуль мембранной очистки (черт. АРТН.061112.301);
- рама;
- емкость для масла объемом 0,5 м³;
- насос;
- трубопроводная арматура.

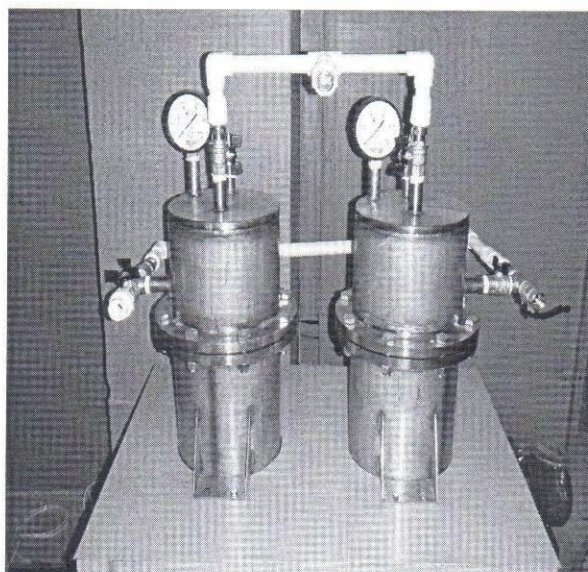
На рисунках 1 и 2 представлены общий вид 3-х модулей и всей комплексной системы очистки масел.



1



2



3

Рисунок 1 Общий вид 3-х модулей комплексной системы очистки
1 – модуль электрофизической очистки; 2 – модуль сорбционной очистки; 3 – модуль мембранной очистки.

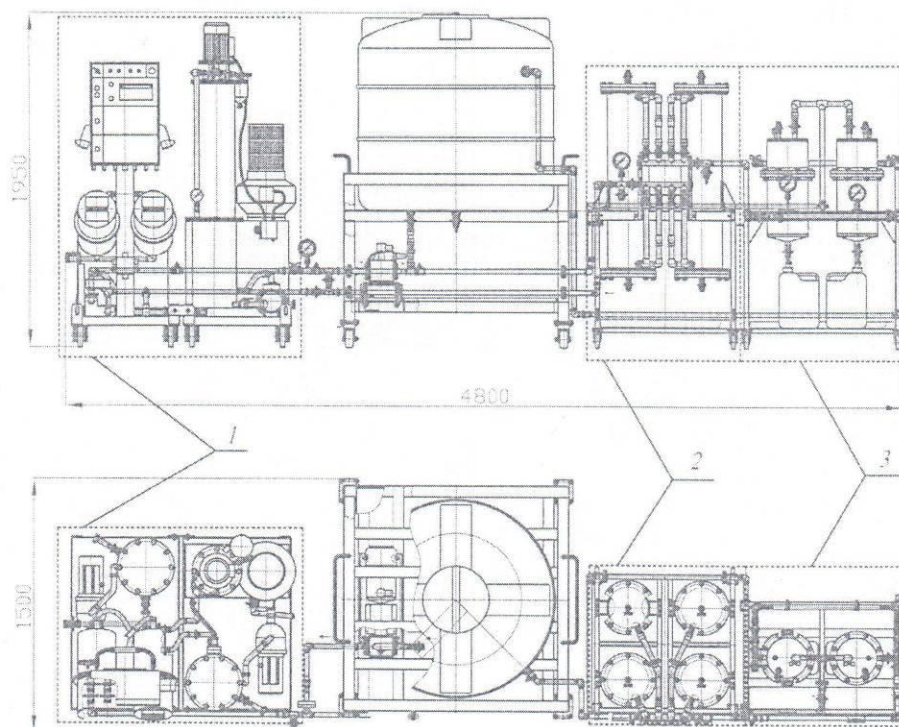


Рисунок 2 Общий вид комплексной системы очистки
1 – модуль электрофизической очистки; 2 – модуль сорбционной очистки; 3 – модуль мембранной очистки.

Характеристики опытного образца комплексной системы очистки представлены в Таблице 1.

Таблица 1 - Основные характеристики опытного образца модуля

Наименование	Величина
Номинальный расход рабочей среды (при давлении на входе 0,4 МПа), м ³ /ч	1,0
Рабочая среда	Энергетические, трансформаторные, транспортные масла и топлива
Класс чистоты рабочей среды: - на входе, не хуже - на выходе, не хуже	17 6
Напряжение питания, три фазы, промышленное напряжение, В	380
Максимальная температура рабочей среды, °С, не более	50
Максимально допустимое давление, МПа, не более	0,7
Рабочее давление, МПа	0,4 - 0,6
Массогабаритные характеристики: -габаритные размеры, мм, не более -масса, кг, не более	4900x1500x2000 2000

Работы по монтажу опытного образца комплексной системы очистки для проведения испытаний и опытной эксплуатации в соответствии с этапом №4 договора выполнены в полном объеме.

/ Начальник турбинного цеха Смоленской АЭС



А.А. Подолов



ФГУП «ГНЦ РФ-ФЭИ»

ГОСУДАРСТВЕННАЯ КОРПОРАЦИЯ ПО АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ «РОСАТОМ»
 Федеральное государственное унитарное предприятие
 ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ –
ФИЗИКО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
 имени А.И. Лейпуинского
ИНСТИТУТ ИННОВАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

07.05.2013 № 224/35-86/261



УТВЕРЖДАЮ

Заместитель генерального
директора – директор ИИТП.Н. Мартынов
2013 г.**АКТ****приемочных испытаний**

опытного образца унифицированной комплексной системы
 АРТН.061146.303, АРТН.061146.315, АРТН.061146.316;
 опытного образца модуля предварительной очистки АРТН.061146.302,
 АРТН.061146.307, АРТН.061146.318;
 опытного образца модуля окисления АРТН.061146.305, АРТН.061146.309,
 АРТН.061146.310;
 опытного образца модуля сорбционной очистки АРТН.061146.304,
 АРТН.061146.311, АРТН.061146.312;
 опытного образца модуля мембранной очистки АРТН.061146.306,
 АРТН.061146.313, АРТН.061146.314

«__» _____ 2013 г.

г. Обнинск

Комиссия по проведению приемочных испытаний в составе:

председатель	начальник отдела № 15	Асхадуллин Радомир Шамильевич
членов комиссии	заместитель начальника отдела 15	Абрамычев Олег Юрьевич
	начальник лаборатории №123	Ягодкин Иван Васильевич
	заместитель начальника лаборатории № 123	Скворцов Сергей Семёнович
	ведущий научный сотрудник лаборатории № 123	Мельников Валерий Петрович
	научный сотрудник лаборатории № 123	Григоров Виталий Владимирович

назначенная указанием по Институту инновационных технологий от 29.04.2013 г. № 224/35-80/256, провела приемочные испытания опытных образцов продукции (далее – объект испытаний):

- опытного образца унифицированной комплексной системы АРТН.061146.303, АРТН.061146.315, АРТН.061146.316;
- опытного образца модуля предварительной очистки АРТН.061146.302, АРТН.061146.307, АРТН.061146.318;
- опытного образца модуля окисления АРТН.061146.305, АРТН.061146.309, АРТН.061146.310;
- опытного образца модуля сорбционной очистки АРТН.061146.304, АРТН.061146.311, АРТН.061146.312;
- опытного образца модуля мембранной очистки АРТН.061146.306, АРТН.061146.313, АРТН.061146.314.

Место проведения испытаний – ФГУП «ГНЦ РФ-ФЭИ», зд.140.

1. Комиссией установлено

1.1. Программа приемочных испытаний выполнена полностью.

1.2. Состав и комплектность объекта испытаний соответствует технической документации.

1.3. Объект испытаний и его техническая документация выдержали приемочные испытания по Программам и методикам:

- АРТН.061146.303 ПМ02 (на УКС),
- АРТН.061146.302 ПМ02 (на МПО),
- АРТН.061146.305 ПМ02 (на МО),
- АРТН.061146.304 ПМ02 (на МСО),
- АРТН.061146.306 ПМ02 (на ММО).

2 Выводы

2.1 Объект испытаний соответствует всем требованиям, заданным техническим заданием государственного контракта с Министерством образования и науки Российской Федерации от от 25.04.2011 г. № 16.525.11.5002, шифр «2011-2.5-525-004» по теме «Разработка модульной комплексной системы глубокой очистки и обеззараживания природных вод на основе нового класса наноструктурных мембранных фильтрующих материалов и модифицированных природных сорбентов».

2.2 Техническая документация на объекты испытаний в техническом и патентно-правовом аспекте пригодна для постановки на производство и последующей реализации продукции.

3. Замечания и рекомендации

3.1. Присвоить рабочей конструкторской документации:

- АРТН.061146.303, АРТН.061146.315, АРТН.061146.316 на УКС;
- АРТН.061146.302, АРТН.061146.307, АРТН.061146.318 на МПО;
- АРТН.061146.305, АРТН.061146.309, АРТН.061146.310 на МО;
- АРТН.061146.304, АРТН.061146.311, АРТН.061146.312 на МСО;
- АРТН.061146.306, АРТН.061146.313, АРТН.061146.314 на ММО

литеру «О1».

3.2. Согласовать технические условия на:

- унифицированную комплексную систему (АРТН.061146.303, АРТН.061146.315, АРТН.061146.316);
- модуль предварительной очистки (АРТН.061146.302, АРТН.061146.307, АРТН.061146.318);
- модуль окисления (АРТН.061146.305, АРТН.061146.309, АРТН.061146.310);
- модуль сорбционной очистки (АРТН.061146.304, АРТН.061146.311, АРТН.061146.312);
- модуль мембранной очистки (АРТН.061146.306, АРТН.061146.313, АРТН.061146.314).

3.3. Продолжить работы по освоению вышеназванных изделий в серийном производстве и расширить области их применения.

Приложения:

1. Акт предварительных испытаний унифицированной комплексной системы.
2. Акт предварительных испытаний модуля предварительной очистки.
3. Акт предварительных испытаний модуля окисления.
4. Акт предварительных испытаний модуля сорбционной очистки.
5. Акт предварительных испытаний модуля мембранной очистки.
6. Отчет о патентных исследованиях.
7. Технические задания на модули очистки и УКС.
8. Проекты ТУ на модули очистки и УКС.
9. РКД на модули очистки и УКС.
10. Комплекты протоколов испытаний по пунктам ПМ1.
11. Ведомости соответствия результатов испытаний требованиям ТЗ.
12. Акт готовности предприятия к проведению приёмочных испытаний

Председатель комиссии

Члены комиссии

Р.Ш. Асхадуллин


О.Ю. Абрамычев

И.В. Ягодкин

С.С. Скворцов

В.П. Мельников

УТВЕРЖДАЮ

Зам. Начальника химического цеха
Нововоронежской АЭС Данилов А.П.

« 31 » 03 2016 г.

АКТ № 29703-20/5Т/2016
приемочных испытаний от 29.03.2016 г.Фильтра мембранного I ступени очистки 10KPF27AT001 297.03.2.16.01 297.03.00.000-1
наименование оборудования код KKS заводской номер обозначение

изготовленного филиалом «Текстильщики» АО «Красная Звезда».

Комиссия, назначенная в соответствии с

приказом директора филиала «Текстильщики» АО «Красная Звезда»

наименование документа о назначении комиссии

№ 211Т.1-03/09 от 28.03.2016 г.

в составе

председателя комиссии

Наименование организации	Должность	Фамилия И.О.
Филиал АО «Концерн Росэнергоатом» «Нововоронежская АЭС»	Начальник смены химического цеха	Дронов Д.М.

и членов:

Наименование организации	Должность	Фамилия И.О.
Филиал «Текстильщики» АО «Красная Звезда»	Начальник КТО	Шутов С.В.
	Начальник ОТК	Петроченков С.С.
	Начальник отдела №5	Дмитриев В.В.
АО «ВПО «ЗАЭС»	Главный специалист	Новиков А.П.
АО «НИАЭП»	Эксперт ОПТМО	Чиркова Н.А.

29.03.2016 г. провела приемочные испытания

Фильтра мембранного I ступени очистки 10KPF27AT001 297.03.2.16.01 297.03.00.000-1
наименование оборудования код KKS заводской номер обозначениеИспытания проводились в филиале «Текстильщики» АО «Красная Звезда» по программе и методике приемочных испытаний 297.03.00.000-1 ПМ, разработанной филиалом «Текстильщики» АО «Красная Звезда». В соответствии с 297.03.00.000-1 ПМ испытания проводились с использованием модельного раствора (1 м³ водопроводной воды + 250 г матрицы мелкодисперсного неорганического сорбента СФНМ, изготовленного по ТУ 2161-002-51255813-2007).

1. Цель испытаний:

- проверка и подтверждение соответствия Фильтра мембранного I ступени очистки требованиям 001-09 ТЗ (проверка эффективности фильтрации сорбента);
- проверка и подтверждение требованиям комплекта конструкторской документации 297.03.00.000-1;
- получение объективной и достоверной информации о фактических значениях показателей качества продукции и соответствия ее нормативно-технической документации.

2. Результаты испытаний:

Протокол приемочных испытаний за № 29703-11/5Т/2016 от 29.03.2016 г.

АКТ № 29703-20/5Т/2016 приемочных испытаний от 29 марта 2016 г.

Фильтр мембранный I ступени очистки 10KPF27AT001 297.03.00.000-1 зав. № 297.03.2.16.02


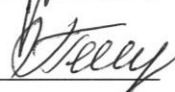

стр. 1 из 2

3. Выводы комиссии

Фильтр мембранный I ступени очистки 10KPF27AT001 297.03.2.16.01 297.03.00.000-1
 наименование оборудования код KKS заводской номер обозначение



- соответствует требованиям 001-09 ТЗ и комплекту конструкторской документации;
- технические и конструктивные решения подтверждены испытаниями согласно 297.03.00.000-1 ПМ;
- Фильтр мембранный I ступени очистки 297.03.00.000-1 зав. № 297.03.2.16.01 код KKS 10KPF27AT001 может быть использован на Нововоронежской АЭС.

Филиал «Текстильщики»
 АО «Красная Звезда»

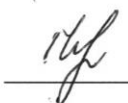

 Шутов С.В.

 Петrochenков С.С.

 Дмитриев В.В.

Филиал АО «Концерн Росэнергоатом»
 «Нововоронежская АЭС»

АО «ВПО «ЗАЭС»


 Дронов Д.М.

 Новиков А.П.

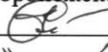
АО «НИАЭП»


 Чиркова Н.А.

		Формат	Зона	Поз	Обозначение	Наименование	Кол.	Примечание
Перв. примен.						Документация		
		*)			297.03.00.000-1 СБ	Сборочный чертеж		*)A2x3,A1
		A1			297.03.00.000-1 МЧ	Монтажный чертеж		
Справ. N								
		A4			297.03.00.000-1 ПМ	Программа и методика приемочных испытаний		
		A3			297.03.00.000-1 ТБ-1	Таблица контроля качества основных материалов		
		A3			297.03.00.000-1 ТБ-2	Таблица контроля качества сварных соединений		
Подп. и дата								
		A4			297.03.00.000-1 РР	Расчет на прочность		
		A4			297.03.00.000-1 РЭ	Руководство по эксплуатации		
		A4			297.03.00.000-1 ПС	Паспорт		
Инв. N дубл.								
		A4			297.03.00.000-1 ЗИ	Ведомость ЗИП		
Взаим. инв. N								
Подп. и дата		12.02.16						
Инв. N подл.		252541				Для АЭС		
				NW20.W.304.&.OUKC04.KPF27.054.SZ.0015				
				297.03.01.000-1				
				(Код KKS - 10KPF27AT001, 10KPF27AT002, 20KPF27AT001, 20KPF27AT002)				
Изм.	Лист	N докум.	Подп.	Дата	Фильтр мембранный I степени очистки	Лит.	Лист	Листов
Разраб.	Полинко			2.12.15		И	1	6
Пров.	Орлов			2.12.15				
Нач. отг.	Ледовский			3.12.15				
Н. контр.	Кованова			3.12.15				
Утв.	Сенявин			4.12.15				
						АО "Красная Звезда"		
						Копировал		
						Формат А4		

				Формат	Зона	Поз	Обозначение	Наименование	Кол.	Примечание	
								<u>Прочие изделия</u>			
						73		Мембранный фильтроэлемент типа МФЭ-0.1 АРТН.067117.301 ТУ	48	АО "ГНЦ РФ-ФЗИ"	
								<u>Материалы</u>			
						78		Проволока 1-Т-12Х18Н10Т ГОСТ 18143-72	0,3	м	
								<u>Комплекты</u>			
				Взаим инв. N	Инв. N дубл.	Подп. и дата	A4	297.03.00.000-1 ВЭ	Ведомость эксплуатационных документов		
				Взаим инв. N	Инв. N дубл.	Подп. и дата	A4	297.03.01.000-1	1	На партию	
				Инв. N подл.		Подп. и дата					Лист
				252541		ОБ 12.02.16	297.03.01.000-1				5
				Изм.	Лист	N докум.	Подп.	Дата	(Код KKS - 10KPF27AT001, 10KPF27AT002, 20KPF27AT001, 20KPF27AT002)		

УТВЕРЖДАЮ

Зам. начальника цеха по обращению с
радиоактивными отходами
Нововоронежской АЭС Приступа С.А.
« 24 » 12 2015г.**АКТ № 29708-30/5Т/2015**
приемочных испытаний от 24.12.2015 г.

<u>Фильтра-сгустителя</u>	<u>10KPN20AT001</u>	<u>297.08.2.15.01</u>	<u>297.08.00.000</u>
<small>наименование оборудования</small>	<small>код KKS</small>	<small>заводской номер</small>	<small>обозначение</small>

изготовленного филиалом «Текстильщики» АО "Красная Звезда".

Комиссия, назначенная в соответствии
с приказом директора филиала «Текстильщики» ОАО "Красная Звезда".
наименование документа о назначении комиссии

№ 211Т.1-03/38 от 23.12.2015 г.

в составе
председателя комиссии

Наименование организации	Должность	Фамилия И.О.
Филиал ОАО «Концерн Росэнергоатом» «Нововоронежская АЭС»	Зам. начальника цеха по обращению с радиоактивными отходами	Приступа С.А.

и членов:

Наименование организации	Должность	Фамилия И.О.
Филиал «Текстильщики» АО «Красная Звезда»	Начальник КТО	Шутов С.В.
	Начальник отдела качества	Гришаева Т.А.
Филиал ОАО «Концерн Росэнергоатом» «Нововоронежская АЭС»	Ведущий инженер по эксплуатации установок ЖРО цеха по обращению с радиоактивными отходами	Платонов А.В.
АО «ВПО «ЗАЭС»	Главный специалист	Новиков А.П.

24.12.2015 г. провела приемочные испытания

<u>Фильтра-сгустителя</u>	<u>10KPN20AT001</u>	<u>297.08.2.15.01</u>	<u>297.08.00.000</u>
<small>наименование оборудования</small>	<small>код KKS</small>	<small>заводской номер</small>	<small>обозначение</small>

Испытания проводились в филиале «Текстильщики» АО "Красная Звезда" по программе
и методике приемочных испытаний 297.08.00.000 ПМ, разработанной филиалом
«Текстильщики» АО "Красная Звезда".

1. Цель испытаний:

- проверка и подтверждение соответствия Фильтра-сгустителя требованиям 299 ТЗ;
- проверка и подтверждение требованиям комплекта конструкторской документации 297.08.00.000;
- получение объективной и достоверной информации о фактических значениях показателей качества продукции и соответствия ее нормативно-технической документации для принятия решения о возможности поставки оборудования заказчику.

2. Результаты испытаний:

АКТ № 29708-30/5Т/2015 приемочных испытаний от 24 декабря 2015 г.
Фильтр-сгуститель 10KPN20AT001 297.08.00.000 зав. № 297.08.2.15.01

Протокол приемочных испытаний за № 29708-20/5Т/2015 от 24.12.2015 г.

3. Выводы комиссии

наименование оборудования	код KKS	заводской номер	обозначение
Фильтр-сгуститель	10KPN20AT001	297.08.2.15.01	297.08.00.000

- соответствует требованиям 299 ТЗ и комплекту конструкторской документации;
- технические и конструктивные решения подтверждены испытаниями согласно 297.08.00.000 ПМ;
- Фильтр-сгуститель 297.08.00.000 зав. № 297.08.2.15.01 код KKS 10KPN20AT001 может быть использован на Нововоронежской АЭС.

Филиал «Текстильщики»

АО «Красная Звезда»





Шутов С.В.

Гришаева Т.А.

Филиал ОАО «Концерн Росэнергоатом»
«Нововоронежская АЭС»





Платонов А.В.

АО «ВПО «ЗАЭС»

Новиков А.П.

