

Интенсификация процесса отмывки фильтрующих материалов с использованием ультразвука

© С. А. Родионов*^а, С. А. Фельдшеров^а

^а Радиевый институт им. В. Г. Хлопина, 194021, Санкт-Петербург, 2-й Мурунский пр., д. 28;

*e-mail: srodionov@khlopin.ru

Получена 22.11.2018, после доработки 10.01.2019, принята к публикации 10.01.2019

УДК 621.039.73

Проведены эксперименты по отмывке фильтрующих материалов от оксидов урана и РЗЭ (Се) с применением ультразвуковой ванны типа «Град» модели 180-35 с мощностью генератора 300 Вт и частотой 35 кГц. В качестве образцов фильтрующих материалов использовали металлотканевый фильтр МТФ и высокоэффективный стекловолоконный фильтр – фильтр ячейковый складчатый (ФЯС-Э 13 Н 0 05.1 П), два типа металлотканевых фильтра с другим размером сетки, стеклоткань Т-13 по ГОСТ 19170–2001 (19170–93) и фильтр тонкой очистки воздуха (ФТОВ Н13 270×640×500–11) из стеклоткани на основе микротонкого стекловолокна. Исследовано влияние длительности обработки, мощности ультразвукового генератора, кислотности рабочего раствора и температуры рабочей среды на эффективность отмывки образцов фильтрующих материалов. Показано, что использование ультразвука для интенсификации отмывки образцов фильтрующих материалов от порошков-имитаторов на основе UO_2 и SeO_2 дает положительный эффект. Для повышения эффективности отмывки стекловолоконных фильтрующих материалов требуется увеличение мощности УЗ генератора.

Ключевые слова: фильтрующие материалы, отмывка, ультразвуковая обработка.

DOI: 10.1134/S0033831119060133

Основным вариантом технологии переработки смешанного нитридного уран-плутониевого топлива (СНУП) реактора БРЕСТ является комбинированная (пиро+гидро) технология [1]. Основной вид перерабатываемого на модуле переработки топлива – U–Pu–Np–Am нитрид в варианте гомогенного дожигания Am. Система газоочистки (ГО) включает улавливание аэрозолей на регенерируемых металлотканевых фильтрах (МТФ), высокоэффективных стекловолоконных фильтрах и др. Отмывке от делящихся материалов (ДМ) подлежат фильтры систем газоочистки практически всех операций технологического цикла, включая разборку облученных теплоделяющих сборок (ОТВС), фрагментацию U–Am твэлов, окислацию твэлов, пирохимические операции, растворение, термическую денитрацию, фракционирование, переплавку металлических РАО и др.

В процессе эксплуатации фильтры МТФ и фильтры ячейковые складчатые (ФЯС) будут накапливать твердые аэрозоли, содержащие смесь оксидов ДМ и продуктов деления (ПД) [2]. В этой смеси имеется значительное количество оксидов (в том числе оксид плутония), трудно растворимых в растворах кислот, поэтому прямая промывка фильтров МТФ и ФЯС кислотными растворами будет малоэффективна. Такие фильтры предлагается регенерировать, интенсифицируя процесс отмывки ультразвуком [3–6].

В результате ультразвуковой обработки фильтров накопленные аэрозоли переходят в воду или кислотный раствор, частично растворяясь (в случае кислотного раствора) и образуя тяжелый осадок. «Прили-

пание» осадка к дну установки можно предотвратить путем интенсивного турбулентного перемешивания.

Отмывку планируется проводить растворами HNO_3 (фильтры могут отмываться и водой). В результате отмывки образуются азотнокислые водные растворы (не более 10% HNO_3), содержащие осадок или взвесь труднорастворимых оксидов. Отмывке подлежат фильтры, радионуклидный состав которых практически идентичен составу ОЯТ. Ориентировочное содержание ДМ в растворах не более 0.02%. Эти растворы планируется возвращать на операцию растворения пылевой фракции от регенерации МТФ или другой процесс, подходящий для извлечения и использования ДМ.

Фильтры МТФ-50 после достижения степени насыщения аэрозолями регенерируют путем встряхивания динамическим ударом с помощью специального узла в составе фильтра [2]. После регенерации МТФ пылевая фракция собирается в приемнике, предусмотренном в конструкции фильтра, и направляется на операцию растворения гидрометаллургического передела. Может оказаться, что при выводе фильтра из эксплуатации такой регенерации вполне хватит для очистки фильтра от ДМ. Тогда на установку ультразвуковой отмывки фильтров будут поступать только фильтры ФЯС-50.

Выпускаемый фильтр ФЯС (ФЯС-Э 13 Н 0 05.1 П) с производительностью $150 \text{ м}^3/\text{с}$ представляет собой прямоугольный блок размером 305×305 мм и высотой 80 мм [7]. Воздух в фильтр поступает по всей

площади квадрата 305×305 мм и проходит через слои сложенного стекловолокна толщиной 80 мм. Очевидно, что такой блок должен устанавливаться как съемный картридж в несъемную ячейку системы ГО. После достижения насыщения аэрозолями такой картридж вынимают и помещают в герметичный чехол, после чего в чехле транспортируют в камеру отмывки фильтров. В камере фильтры ФЯС извлекают из чехлов и загружают в корзину установки ультразвуковой отмывки, в которой затем подвергают обработке.

Для определения возможности отмывки аэрозольных фильтров от ДМ и ПД необходима экспериментальная проверка процесса отмывки фильтрующих материалов МТФ и ФЯС от оксидов ДМ и ПД в ультразвуковом поле, что и явилось основной задачей настоящей работы.

Экспериментальная часть

В качестве основного оборудования для проведения исследований по отработке процесса жидкостной дезактивации фильтров систем газоочистки с ультразвуковой интенсификацией процесса использовали УЗ ванну типа «Град» модели 180-35 (характеристики см. ниже), внешний вид которой приведен на рис. 1, размещенную в вытяжном шкафу с перчаточными проемами типа Ш 1 НЖ 1980.

Характеристики УЗ ванны «Град» 180-35

Объем рабочей емкости, л	18.0
Размер рабочей емкости, мм	$330 \times 290 \times 200$
Размер ванны, мм	$400 \times 300 \times 300$
Мощность генератора, Вт	300
Регулировка мощности генератора, %	От 30 до 100
Частота генератора, кГц	35
Амплитудная модуляция, Гц	1000
Мощность нагревателя, Вт	600
Регулировка нагрева	От 20 до 80
Режим автоматической подстройки частоты	Есть
Режим непрерывной работы	Есть
Кран для слива рабочей жидкости	Есть
Регулировка времени, мин	От 0 до 99
Потребляемая мощность, Вт	900
Масса ванны, кг	8.0

УЗ излучатель жестко закреплен на внешней стороне емкости, благодаря чему сама емкость становится резонансным передатчиком, а жидкость, находящаяся в ней, имеет одинаковую интенсивность колебаний. Ультразвуковая дезактивация основана на воздействии упругих колебаний в жидкой среде на дезактивируемую поверхность, в результате чего с нее удаляется верхний слой вместе с радионуклидами. Дезактивация осуществляется как за счет звукового давления на поверхность, так и в результате



Рис. 1. Ультразвуковая ванна «Град» модели 180-35 (а), вытяжной шкаф с перчаточными проемами Ш1 НЖ 1980 (б), установка в сборе (в).

эффекта кавитации в жидкости. Кавитация заключается в образовании в сплошной жидкой среде разрывов и пузырьков, заполненных парами жидкости. Пузырьки сжимаются и захлопываются, образуя гидравлические удары, сила которых зависит от силы УЗ, типа жидкости, её температуры и других факторов. Благодаря эффекту кавитации происходит постоянное перемешивание раствора, что предотвращает повторное загрязнение поверхности. Эффективность дезактивации зависит от параметров УЗ поля, тщательного подбора состава дезактивирующего раствора, материала поверхности и вида ее загрязнения. Сила микроразрыва, возникающего при разнице давлений на границе жидкость–очищаемое изделие, составляет около 600 атм [8].

Для проверки возможности регенерации фильтров с использованием ультразвука были исследованы два основных типа аэрозольных фильтров, применяемых на ОДЭК, – МТФ и ФЯС, и четыре других типа фильтрующих материалов. Образцы фильтрующих материалов и их микрофотографии приведены на рис. 2 и 3.

В качестве образцов фильтров систем газоочистки использовали следующие материалы: металлотканевый фильтр МТФ-1 – сетка никелевая тканая (ГОСТ 6613–86) нормальной точности N 0125 из никеля мар-

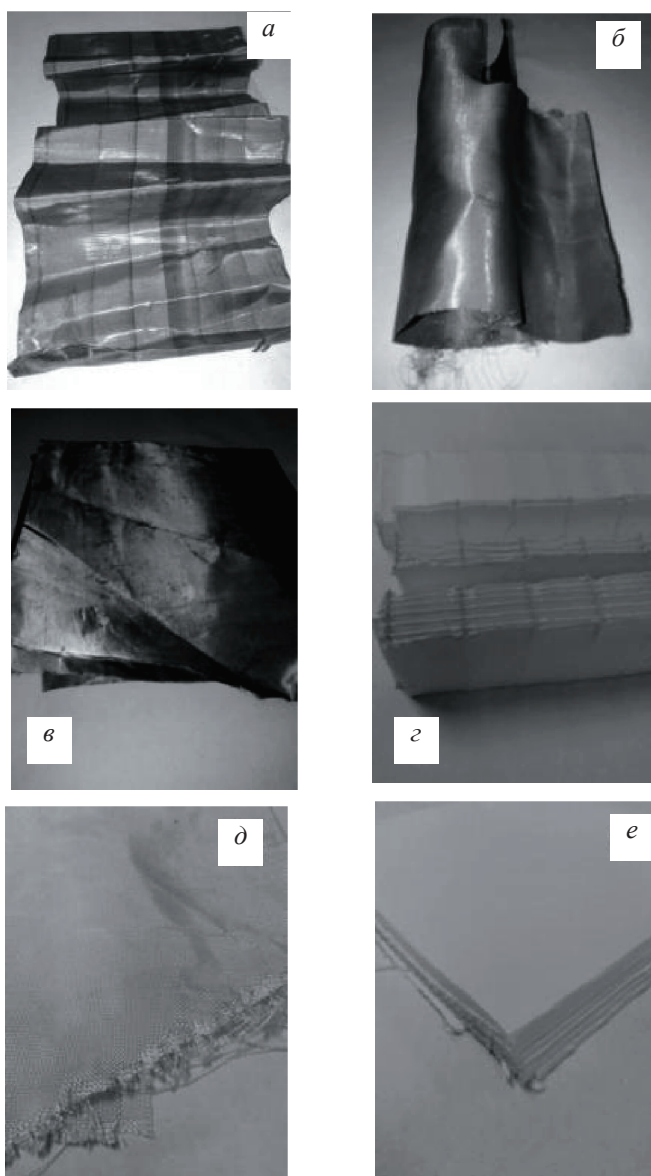


Рис. 2. Образцы фильтрующих материалов: *a* – МТФ-1, *б* – МТФ-2, *в* – МТФ-3, *з* – ФЯС, *д* – СТ, *е* – ФТОВ.

ки НП-2 (ГОСТ 492) (рис. 2, *a*); высокоэффективный стекловолнистый фильтр – фильтр ячейковый складчатый (ФЯС-Э 13 Н 0 05.1 П) (рис. 2, *з*); два типа металлотканевых фильтра с другим размером сетки: МТФ-2 – сетка фильтровая тканая нержавеющая N 685 (ТУ 14-4-697-76) 0.064/0.032 (рис. 2, *б*) и МТФ-3 – сетка тканая нержавеющая (ГОСТ 3187-76) С120 × 0.25/0.16 (рис. 2, *в*); стеклоткань (СТ) Т-13 [ГОСТ 19170-2001 (19170-93)] (рис. 2, *д*); фильтр тонкой очистки воздуха (ФТОВ Н13 270 × 640 × 500-11, МРРS 0.2 мкм) из стеклосетки на основе микро-тонкого стекловолна (рис. 2, *е*).

В качестве модельных материалов для исследования ультразвуковой дезактивации фильтрующих материалов были выбраны порошковые мелкодисперсные диоксид урана и диоксид церия, как наиболее близкие к оксидам ТУЭ материалы по физико-

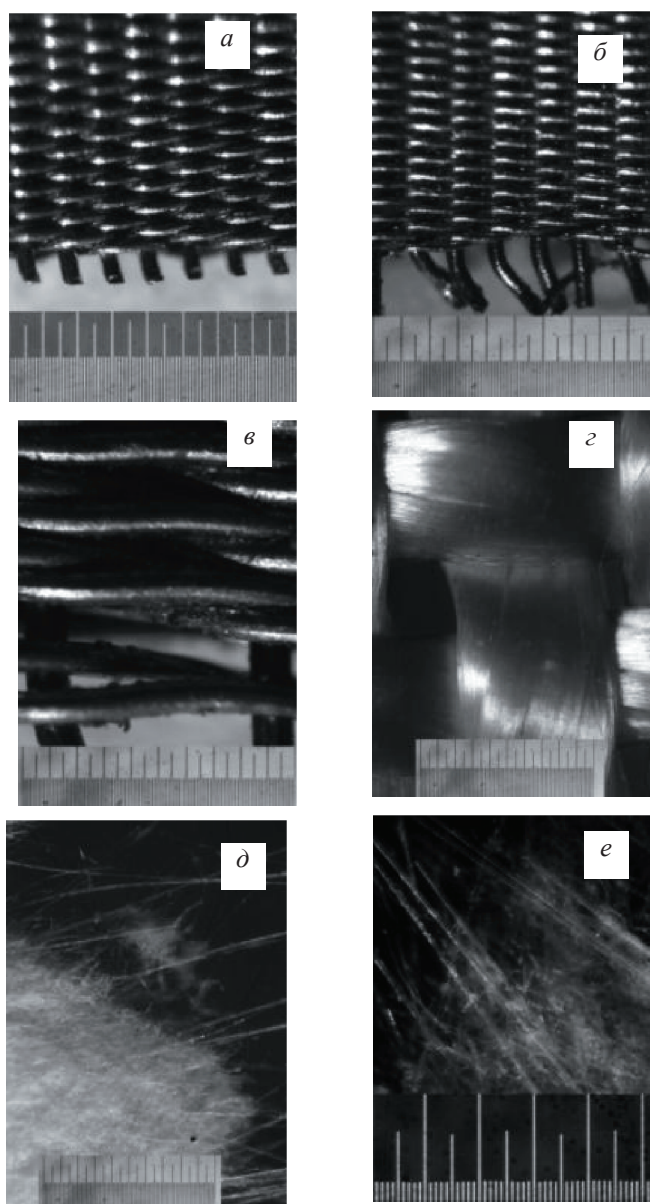


Рис. 3. Микрофотографии образцов фильтрующих материалов. *a* – МТФ-1, шаг линейки 10 мкм; *б* – МТФ-2, шаг линейки 10 мкм; *в* – МТФ-3, шаг линейки 5 мкм; *з* – СТ, шаг линейки 10 мкм; *д* – ФТОВ, шаг линейки 10 мкм; *е* – ФЯС, шаг линейки 10 мкм.

химическим свойствам, структуре и адгезионным характеристикам.

Для обеспечения контролируемых и воспроизводимых условий обработки использовали плоские образцы фильтрующих материалов стандартного размера. Рабочие образцы представляли собой прямоугольники размером 50 × 50 мм. Фильтрующая поверхность образцов имела площадь 25 см².

Образцы фильтров МТФ предварительно обезжиривали ацетоном, образцы других фильтрующих материалов использовали без предварительной подготовки.

Для наиболее точного воспроизведения характе-

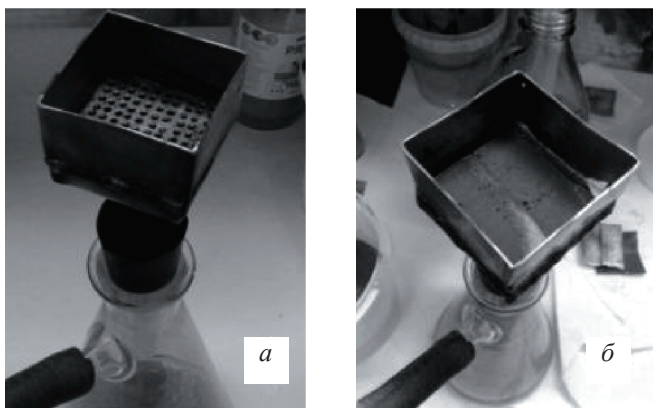


Рис. 4. а – устройство для нанесения порошков-имитаторов на фильтрующие материалы, б – фильтр с порошком-имитатором.

ристик закрепления частиц в фильтрующем материале (адгезия частиц, их распределение по объему фильтрующего материала и т.д.) порошок-имитатор наносили на фильтрующий материал в виде сухого мелкодисперсного порошка и в виде суспензии порошка-имитатора в воде. Внешний вид устройства для нанесения порошков-имитаторов показан на рис. 4.

Для нанесения порошка-имитатора (UO_2 или CeO_2) на образец фильтрующего материала использовали колбу Бунзена, подключенную к общекорпусной системе «чистого» вакуума, и специально изготовленную из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т «воронку Бюхнера» прямоугольной формы с ситом размером 50×50 мм и 100 отверстиями диаметром 2 мм. В воронку помещали исследуемый образец фильтрующего материала, на который наносили порошок-имитатор в виде водной суспензии или сухого порошка.

Для генерации ультразвука использовали УЗ ванну «Град» 180-35 с частотой 35 кГц. Выходная мощность ультразвукового генератора (УЗГ) устанавливали ступенчато: 100, 140, 180, 220, 260 и 300 Вт.

В качестве рабочей жидкости в ванне использовали дистиллированную воду. Объем емкости для УЗД образцов фильтрующих материалов составлял 100 см^3 .

В результате предварительных экспериментов было установлено, что наиболее воспроизводимые и достоверные результаты можно получить только при использовании весового анализа. Для проведения весового анализа производили взвешивание образцов фильтрующих материалов в исходном состоянии, после нанесения UO_2 или CeO_2 и после обработки в ванне.

Перед взвешиванием образцы доводили до постоянной массы в сушильном шкафу 2Ш-0-01 при температуре 70°C в течение 30–50 мин. Для анализа использовали весы ВЛР-200g-М (ГОСТ 24104–88) с погрешностью 0.1 мг.

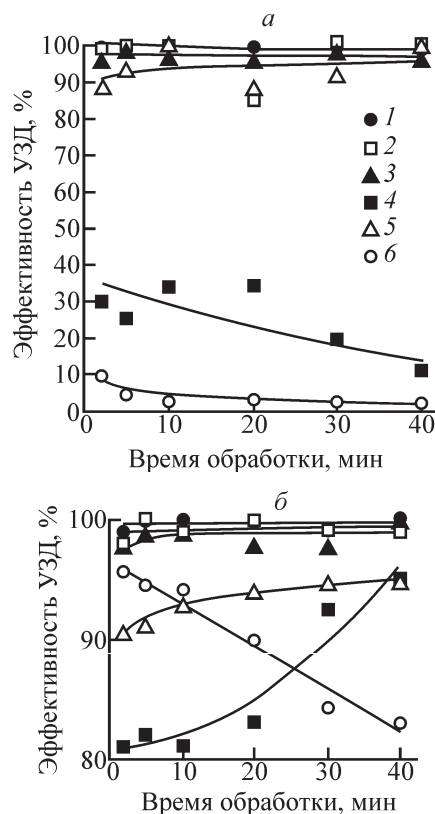


Рис. 5. Влияние времени обработки на эффективность УЗД образцов ФМ. Мощность УЗГ 140 Вт; рабочая жидкость вода, температура раствора $20\text{--}22^\circ\text{C}$. Материал порошка-имитатора UO_2 (а), CeO_2 (б); 1 – МТФ-1, 2 – МТФ-2, 3 – МТФ-3, 4 – ФЯС, 5 – стеклоткань, 6 – ФТОВ; то же на рис. 6–8.

Результаты и обсуждение

В условиях проведения экспериментов частицы UO_2 или CeO_2 формировали на поверхности образцов фильтрующих материалов плотный так называемый «лобовой» слой. Увеличение загрузки образцов ФМ порошками-имитаторами приводило к увеличению толщины слоя. Поверхностный слой частиц был относительно слабо закреплен на фильтрующем материале и частично разрушался и снимался с образца при механическом воздействии, что несколько искажало воспроизводимость результатов исследований.

Влияние времени обработки на эффективность ультразвуковой дезактивации фильтрующих материалов. На первом этапе исследовали влияние времени обработки на эффективность ультразвуковой дезактивации (УЗД) фильтрующих материалов. Результаты экспериментов приведены на рис. 5.

Из рис. 5 видно, что для порошка-имитатора UO_2 (рис. 5, а) время УЗ обработки практически не сказывается на эффективности отмывки образцов металлотканевых фильтрующих материалов (МТФ), которая составляет 96–99.9%. Аналогичная картина наблюдается и для образца фильтрующего материала из стеклоткани (СТ). В то же время эффективность отмывки

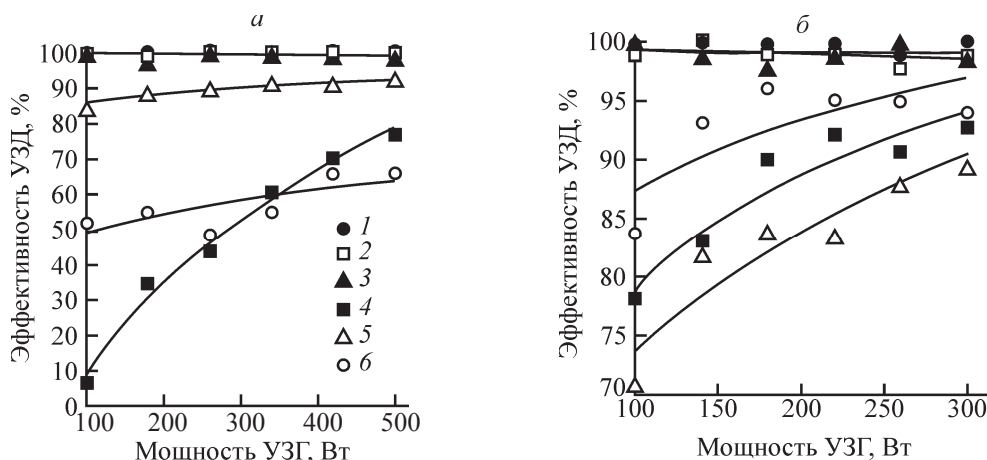


Рис. 6. Влияние мощности УЗ генератора на эффективность УЗД образцов ФМ. Время обработки 20 мин, рабочая жидкость вода, температура раствора 20–22°C.

образцов из стекlobумаги (ФТОВ) и стекловолкна (ФЯС), снижалась с 10 до 2.5 и с 35 до 11% соответственно.

Для порошка-имитатора CeO_2 (рис. 5, б) время УЗ обработки также не сказывается на эффективности отмывки образцов МТФ, которая составляет 98–99.9%. С увеличением времени обработки эффективность отмывки фильтрующих материалов из стекловолкна (ФЯС) и стеклоткани (СТ) возрастает с 81 до 95 и с 91 до 95% соответственно. Эффективность отмывки фильтрующего материала из стекlobумаги (ФТОВ) при этом падает с 95 до 83%.

Влияние мощности УЗ генератора на эффективность ультразвуковой дезактивации фильтрующих материалов. На рис. 6 показано влияние мощности УЗ генератора ванны на эффективность УЗД образцов ФМ.

С увеличением мощности УЗ генератора со 100 до 300 Вт, т.е. при повышении плотности ультразвукового поля с 4 до 12 Вт/см², эффективность отмывки образцов МТФ от порошка-имитатора UO_2 (рис. 6, а) не изменяется и составляет 99–99.9%. Увеличение мощности ультразвукового поля приводит к незначительному росту эффективности отмывки образцов из стеклоткани и стекlobумаги с 85 до 92 и с 52 до 66% соответственно. Наиболее ярко эффект усиления кавитационных процессов выражен у образца ФЯС, где наблюдается резкий рост эффективности отмывки образца с 6 до 77%.

Зависимости эффективности отмывки образцов ФМ от мощности ультразвукового поля при использовании CeO_2 в качестве порошка-имитатора аналогичны. Как видно из рис. 6, б, эффективность отмывки образцов металлотканевых фильтров не зависит от мощности УЗГ и составляет 98–99.9%. В отличие от порошка-имитатора UO_2 эффективность отмывки образца стеклоткани от CeO_2 возрастает при увеличении мощности ультразвукового поля с 71 до 90%,

что можно объяснить низкой плотностью упаковки волокон стеклоткани (рис. 3, з). Увеличение мощности УЗ генератора приводит также к росту эффективности отмывки образца стекlobумаги ФТОВ с 84 до 96% и стекловолкнистого фильтрующего материала ФЯС с 78 до 93%, что свидетельствует об усилении кавитационных явлений в объеме рабочего раствора.

Влияние кислотности рабочей жидкости на эффективность ультразвуковой дезактивации фильтрующих материалов. На рис. 7 показано влияние концентрации HNO_3 в рабочей жидкости на эффективность ультразвуковой дезактивации образцов фильтрующих материалов.

Эффективность отмывки фильтрующих материалов типа МТФ и стеклоткани (СТ) при использовании порошка-имитатора UO_2 (рис. 7, а) не зависит от концентрации HNO_3 в рабочей жидкости и составляет 99–99.9 и 96–98% соответственно. Увеличение концентрации HNO_3 в рабочем растворе приводит к росту эффективности отмывки образцов ФМ типа ФЯС и ФТОВ с 44 до 69 и с 49 до 67% соответственно. Материал образца МТФ-1 изготовлен из сплава на основе никеля, поэтому дальнейшие исследования в этом разделе с ним не проводились.

Из рис. 7, б видно, что эффективность отмывки фильтрующих материалов МТФ (МТФ-2 и МТФ-3) при использовании порошка-имитатора CeO_2 не зависит от концентрации HNO_3 в рабочей жидкости и также составляет 99–99.9%. Эффективность отмывки образцов фильтрующих материалов типа ФЯС, ФТОВ и СТ составляет 92–94, 93–96 и 96–97% соответственно.

Влияние температуры рабочего раствора на эффективность ультразвуковой дезактивации фильтрующих материалов. На рис. 8 приведены результаты исследования влияния температуры рабочего раствора на эффективность процесса УЗ отмывки образцов фильтрующих материалов.

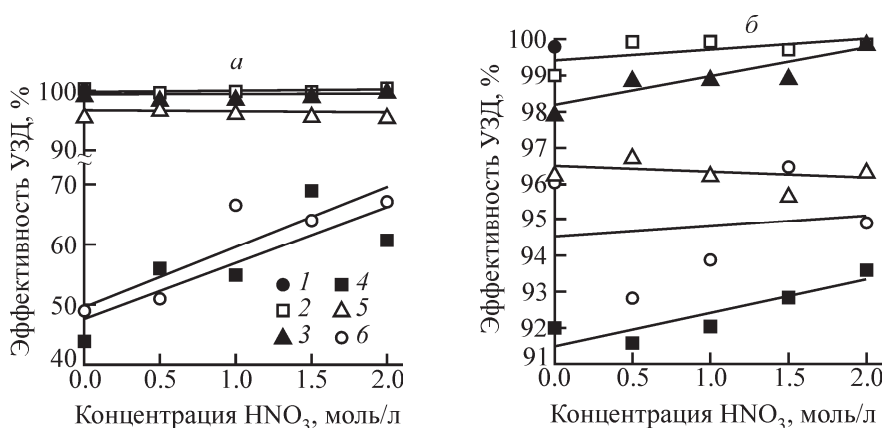


Рис. 7. Влияние концентрации HNO_3 в рабочей жидкости на эффективность УЗД образцов ФМ. Время обработки 20 мин, мощность УЗГ 180 Вт.

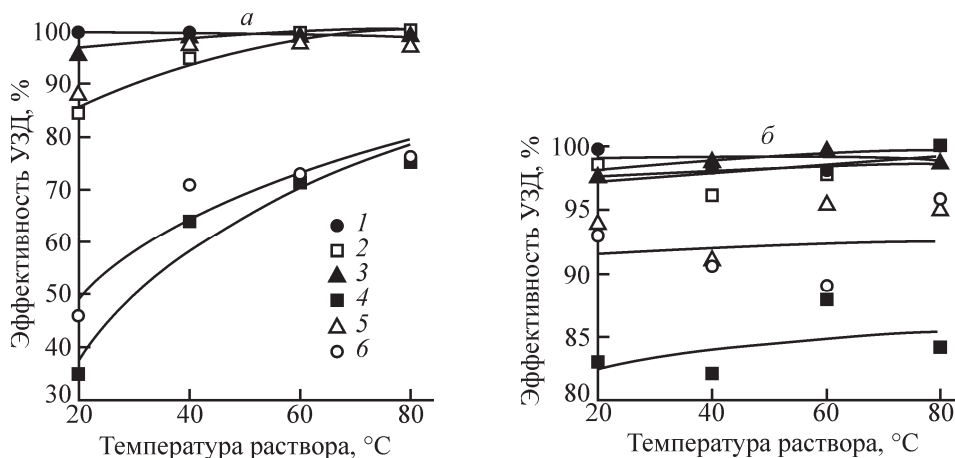


Рис. 8. Влияние температуры рабочей жидкости на эффективность УЗД образцов ФМ. Время обработки 20 мин, рабочая жидкость вода, мощность УЗГ 140 Вт.

Результаты опытов по УЗ отмывке образцов ФМ

Варьируемый параметр	Материал порошка-имитатора	Эффективность УЗ отмывки, %, для типа фильтрующего материала					
		МТФ-1	МТФ-2	МТФ-3	ФЯС	СТ	ФТОВ
Время УЗ обработки от 2 до 40 мин	UO_2	96–99.9	96–99.9	96–99.9	35 → 11	96–99.9	10 → 2,5
	CeO_2	98–99.9	98–99.9	98–99.9	81 → 95	91–95	95 → 83
Мощность УЗ генератора от 100 до 300 Вт	UO_2	99–99.9	99–99.9	99–99.9	6 → 77	85 → 92	52 → 66
	CeO_2	98–99.9	98–99.9	98–99.9	78 → 93	71 → 90	84 → 96
Концентрация HNO_3 в рабочем растворе от 0.5 до 2 моль/л	UO_2	–	99–99.9	99–99.9	44 → 69	96–98	49 → 67
	CeO_2	–	99–99.9	99–99.9	92–94	96–97	93–96
Температура рабочего раствора от 20 до 80°C	UO_2	99	85 → 99.9	99	35 → 75	90 → 98	46 → 76
	CeO_2	98–99.9	96–99.9	98–99.9	83–88	91–95	90–96

Увеличение температуры рабочего раствора для порошка-имитатора UO_2 (рис. 8, а) приводит к незначительному росту эффективности отмывки образцов ФМ типа МТФ-2 (с 85 до 99.9%) и СТ (с 90 до 98%). Для МТФ-1 и МТФ-3 эффективность отмывки составила около 99%. Следует отметить значительное увеличение эффекта кавитации для стекловолнистых фильтров ФЯС и ФТОВ, для которых эффективность отмывки от порошка-имитатора UO_2 возросла с 35 до 75 и с 46 до 76% соответственно.

Увеличение температуры рабочего раствора с 20 до 80°C при использовании порошка-имитатора

CeO_2 (рис. 8, б) не привело к ожидаемому усилению кавитационного эффекта и, как следствие, росту эффективности отмывки исследуемых образцов фильтрующих материалов. Эффективность УЗД образцов МТФ-1, МТФ-2, МТФ-3, ФЯС, СТ и ФТОВ составила 98–99.9, 96–99.9, 98–99.9, 83–88, 91–95 и 90–96% соответственно.

Результаты экспериментов по УЗ отмывке образцов ФМ приведены в таблице. Из приведенных данных можно сделать выводы относительно влияния исследованных режимов обработки на эффективность отмывки образцов ФМ от порошков-ими-

таторов. Для базового и двух других металлотканевых фильтрующих материалов (МТФ-1–МТФ-3) отмечена высокая гидрофильность волокон плетения, вследствие чего была достигнута практически полная отмывка образцов ФМ от порошков-имитаторов во всех исследованных режимах обработки независимо от их типа. Фильтрующий материал на основе стеклоткани (СТ) показал достаточно высокие технологические показатели с точки зрения его ультразвуковой отмывки от порошков-имитаторов и может быть использован в вентиляционных системах на менее ответственных переделах процесса регенерации ОЯТ. Показано, что фильтрующие материалы типа ФТОВ из стеклобумаги на основе микротонкого стекловолокна целесообразно использовать в технологии производства РЗЭ для очистки вытяжного вентиляционного воздуха и технологических сдувок.

В заключение следует также отметить, что в проведенных исследованиях было невозможно воспроизвести реальные условия накопления аэрозолей на промышленных фильтрах. В экспериментах использовали плоские образцы, в то время как в промышленных фильтрах фильтрующий материал формуется в виде гофров, вследствие чего режим течения жидкости через фильтрующий материал промышленного фильтра будет существенно отличаться.

Для наиболее полной отмывки образца базового высокоэффективного стекловолокнистого фильтра ФЯС от порошков-имитаторов предлагается несколько увеличить температуру рабочей жидкости (до 60–80°C) и повысить плотность ультразвукового поля (до 15–25 Вт/см²).

В целом, как показали эксперименты, использование ультразвука для интенсификации процесса отмывки образцов ФМ от порошков-имитаторов UO₂ и CeO₂ дает положительный эффект.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Прорыв».

Список литературы

- [1] Шадрин А. Ю., Двоеглазов К. Н., Волк В. И. и др. // Радиохимия. 2016. Т. 58, N 3. С. 234–241.
- [2] Ключников А. А., Пазухин Э. М., Шигера Ю. М. и др. Радиоактивные отходы АЭС и методы обращения с ними. Киев: Ин-т проблем безопасности АЭС НАН Украины, 2005. 487 с.
- [3] Лебедев Н. М. Дезактивация твердых радиоактивных отходов с помощью ультразвукового оборудования. НИКИ-ЭТ им. Н. А. Доллежаля, Международный центр экологической безопасности ООО «Александра-Плюс», 2011, 2012. www.alexplus.ru/файл/дезактивация.pdf.
- [4] Лебедев Н., Красильников Д., Васильев А. и др. Опыт разработки и применения ультразвуковых технологий в ядерной энергетике. www.alexplus.ru.
- [5] Савкин А. Е., Карлина О. К., Васильев А. П. и др. // Безопасность окружающей среды. 2007. N 3. С. 38–41. http://www.alexplus.ru/Испытания_УЗ_установки_для_дезактивации_МРАО.html.
- [6] Vasilyev A. P., Lebedev N. M., Savkin A. E. et al. Experimental tests of ultrasonic decontamination of metal radioactive waste / Proc. Int. Conf. «Waste Management'09». Phoenix, Arizona (USA), March 1–5, 2009. CD-ROM.
- [7] Высокоэффективные ячейковые складчатые ЕРА и НЕРА фильтры типа ФяС класса Е11-Н14. Каталог ООО «НПП «ФОЛТЕР». 2016. www.folter.ru.
- [8] Радиоактивные вещества. Раздел 1. http://chemanalytica.com/book/novyuy_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/11_radioaktivnye_veshchestva_vrednye...