

6. **Измерение** расхода и количества жидкостей и газа с помощью стандартных сужающих устройств. Часть 1. Принцип метода измерения и общие требования. Часть 2. Диафрагмы. Технические требования. ГОСТ 8.586—2005. М.: Стандартинформ, 2007.
7. **Estrada H.** Effects of Velocity Profile Changes Measured In-Plant on Feedwater Flow Measurement Systems. Engineering Rep. ER-262. Caldon Corp., USA, 2002. 125 p.
8. **Jung J., Seong P.** Estimation of the flow profile correction factor of a transit-time ultrasonic flow meter for the feedwater flow measurement in a nuclear power plant. — IEEE Transact. Nucl. Sci., 2005, v. 52, № 3, p. 714—718.
9. **Planinc V., Sumlaj Al., Rostohar R., Kadivnik D.** Feedwater flow measurement with Venturi and comparison to the other parameters in NPP Krsko. — In: Proc. of the Intern. Conf. «Nuclear Energy for New Europe». Slovenia, 2008, p. 1018.1—1018.10.
10. **The Role of Instrumentation and Control Systems in Power Uprating Projects for Nuclear Power Plants.** Techn. Rep. NP-T-1.3. Vienna: IAEA, 2008. 89 p.
11. **Корнеев И.В.** Возможности применения ультразвуковых расходомеров в атомной промышленности. — В сб.: 7-я Межд. научно-техн. конф. «Обеспечение безопасности АЭС с ВВЭР». Подольск, ОКБ «Гидропресс», 2011, с. 1—3.
12. **Power Uprate in Nuclear Power Plants: Guidelines and Experience.** Techn. Rep. NP-T-3.9. Vienna: IAEA, 2011. 119 p.
13. **Гуревич В.М.** Оптимизация характеристик времяпролетных ультразвуковых расходомеров. — В сб.: Конф. «175 лет ВНИИМ им. Д.И. Менделеева и Национальной системе обеспечения единства измерений». СПб, ВНИИМ, 2017, с. 338—350.
14. **Александров А.А., Ларкин Д.К.** Экспериментальное определение скорости ультразвука в воде в широком диапазоне температур и давлений. — Теплоэнергетика, 1976, № 2, с. 75—78.
15. **Сааков Э.С., Дерий В.П., Шестаков Н.Б., Арутюнян А.Х.** Возможное использование результатов прямых измерений расходов теплоносителя в петлях ГЦК, расходов питательной воды ПГ и определения расходных характеристик циркуляционных насосов с помощью ультразвуковых расходомеров (УЗР). — В сб.: 8-я Межд. научно-техн. конф. «Обеспечение безопасности АЭС с ВВЭР». Подольск, ОКБ «Гидропресс», 2013, с. 155—160.
16. **LEFM CheckPlus-C.** Ultrasonic Flowmeter Transmitter and Meter Body User Manual. Caldon Ultrasonics. Manual IB0919, Rev. 5. Cameron Intern. Corp., USA, 2014. 56 p.
17. **Ещенко С.Н., Ефремов А.Ю., Пиядов О.Г.** Расходомер питательной воды для АЭС. — В сб.: XVI Межд. научно-практич. конф. «Энергоресурсосбережение. Диагностика-2014». Дмитровград, 2014, с. 134—145.

Поступила в Редакцию 21.07.21

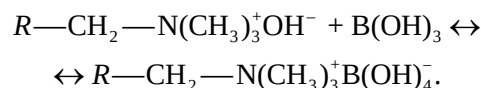
УДК 66.081.6+621.039.7

НИЗКОНАПОРНЫЕ НАНОФИЛЬТРАЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ СОКРАЩЕНИЯ ПОСТУПЛЕНИЯ БОРНОЙ КИСЛОТЫ В ТРАПНЫЕ ВОДЫ АЭС С ВВЭР

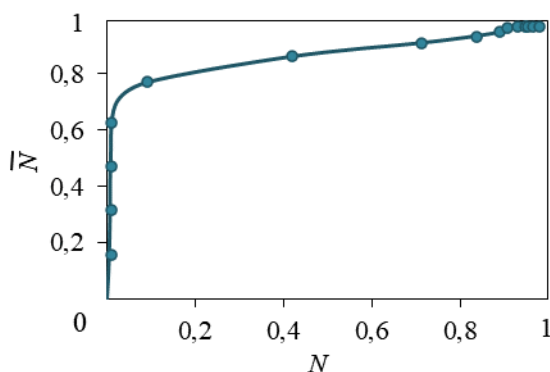
Винницкий В.А., Солонович Г.И., Чугунов А.С. (Санкт-Петербургский гос. технологический ин-т (технический ун-т), г. Санкт-Петербург)
e-mail: ivinnicciy@gmail.com

Одним из требований, предъявляемых к современным проектам АЭС, является достижение минимального, близкого к теоретически возможному объема образующихся радиоактивных отходов. Соли в трапных водах и соответственно подлежащих кондиционированию кубовых остатках выпарных аппаратов формируются в том числе за счет поступления отработанных регенерационных растворов систем спецводоочистки. Поэтому для сокращения поступления нерадиоактивных солей признано целесообразным однократное использование ионитов в системах с длительным (~1 год) временем работы, концентрирующих такие летучие компоненты, как аммиак и борная кислота. Предполагается, что такой подход должен значительно сократить поступление на установку очистки

конденсата аммиака и борной кислоты, уменьшая тем самым среднегодовое число ее регенераций и соответственно поступление солей в трапные воды. При этом упускается из виду существенный момент — борная кислота сорбируется гидроксильными формами высокоосновных анионитов преимущественно по механизму присоединения [1]



Этот процесс равновесный, и концентрация борной кислоты в фазе ионита, как видно на рис. 1, пропорциональна ее концентрации в растворе. Поэтому взрывление и гидropерегрузка ионитов в бак отработанных сорбентов, проводимые деминерализованной водой, приво-

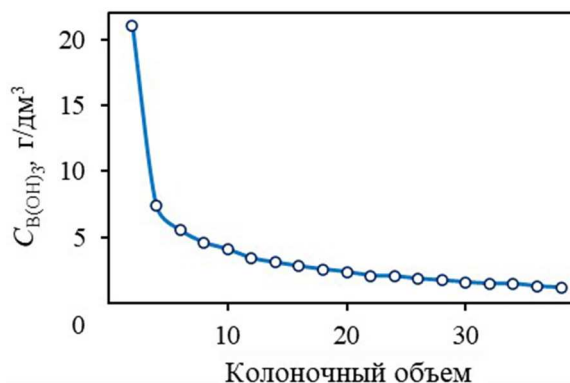


Р и с. 1. Изотерма сорбции борной кислоты гидроксильной формой высокоосновного анионита АВ-17-8 ($\bar{N}$, N — эквивалентная доля борной кислоты в ионите и растворе соответственно)

дят к десорбции борной кислоты. По оценкам, в транспортные воды может поступать ~ 35 кг $B(OH)_3/m^3$ ионита (рис. 2). Отметим, что это борная кислота, выделившаяся в транспортную воду в результате гидролиза боратной формы высокоосновного анионита, а не находившаяся в межгранульном пространстве анионита. Таким образом, поступающий в трапные воды декантат из емкостей хранения отработанных сорбентов будет содержать борную кислоту, что противоречит требованию отдельного сбора всех боросодержащих вод.

Поступление борной кислоты в трапные воды может быть предотвращено двумя методами — предварительным удалением сорбцией борселективными сорбентами или отводом борированной воды, освобожденной от солей, в том числе аммонийных, сильных кислот в бак сбора дренажей первого контура.

Известно, что обратноосмотические мембраны в кислых и нейтральных средах почти



Р и с. 2. Изменение концентрации борной кислоты в воде гидроперезгрузки боратной формы анионита АВ-17×8 после насыщения его гидроксильной формы борной кислотой концентрацией 40 г/дм³

инертны к молекулам недиссоциированной борной кислоты, но при этом проявляют высокую задерживающую способность ($R \sim 99\text{—}99,5\%$) полностью диссоциированных солей [2, 3]. Низкую задерживающую способность по отношению к борной кислоте при почти приемлемой задерживающей способности электролитов показывают и нанофильтрационные мембраны, основным преимуществом которых для использования на АЭС является низкое рабочее давление, позволяющее использовать насосы общего назначения [4, 5].

Известные в современной литературе данные относятся к мембранному разделению компонентов из растворов индивидуальных веществ, в то время как в реальных условиях перенос осуществляется из многокомпонентных растворов. Поэтому целью исследования, результаты которого приведены в настоящей работе, является изучение мембранного разделения веществ из растворов, имитирующих по макрохимическому составу образующиеся на разных стадиях обращения с жидкими радиоактивными средами боросодержащие воды.

Экспериментальная часть. Мембранное разделение растворов борной кислоты при наличии хлоридов щелочных металлов и аммония осуществлялось с применением экспериментальной установки с питательной емкостью объемом 5 дм³, мембранного насоса-дозатора марки DLXMA/AD8-10 (Франция), ресивера объемом 0,5 дм³ и нанофильтрационной мембраны Vontron VNF2—1812 (КНР). Рабочий раствор из питательной емкости насосом подавался через ресивер на вход нанофильтрационной мембраны. В переходном режиме, в течение которого стабилизируются потоки воды и солей, потоки пермеата и концентрата возвращаются в питательную емкость. В установившемся режиме осуществляется сбор проб пермеата и концентрата в заранее подготовленные емкости. Для ограничения диапазона рабочего давления перед входом в ресивер установлен предохранительный клапан с ограничением давления 0,3 МПа. Давление на линии концентрата контролировали по показаниям манометров до и после мембраны. Контроль над установлением стационарного режима на линии пермеата и концентрата проводился с помощью кондуктометра Sanxin SX823 (КНР). Эксперименты проводили при 298 К.

Стабильный режим массопереноса устанавливался после 60-й минуты фильтрации, включая начальную 20-минутную продувку нанофильтрационного аппарата рабочим раствором с последующим выводом пермеата и концентрата в слив и затем 40-минутную принудительную циркуляцию раствора в рабочем контуре с возвратом пермеата и концентрата в питательную емкость. В стационарном режиме контролировали потоки и их макрохимический состав. Точный расход концентрата и пермеата определялся по времени заполнения заранее откалиброванных емкостей.

Мембранной очистке подвергались индивидуальные и смешанные растворы борной кислоты, хлоридов щелочных металлов и аммония. Диапазон концентрации борной кислоты составлял 1—35 г/дм³, хлоридов щелочных металлов и аммония 2—50 ммоль/дм³. Концентрацию борной кислоты определяли алкаиметрически с фенолфталеином и добавкой маннита по ГОСТу 18704—78, хлорид-ионов — меркуриметрически с индикатором дифенилкарбазон по ГОСТу 4245—72, аммония — колориметрически с реактивом Несслера по ГОСТу 4192—82.

Степень удержания мембраной по *i*-му электролиту определялась как

$$R = (1 - C_p / C_f) 100\%,$$

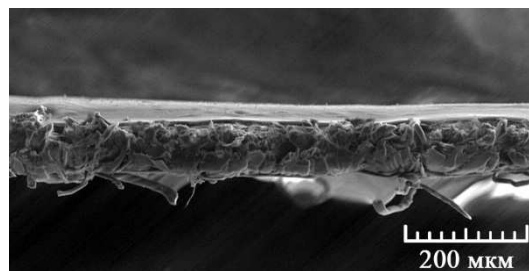
где C_p , C_f — концентрация электролита в пермеате и объеме исходного раствора соответственно, моль/дм³.

Проницаемость мембраны *A* определяли как объем прошедшего фильтрата в единицу времени через единицу поверхности.

Серийно выпускаемая нанофильтрационная мембрана Vontron VNF2 (КНР) выбрана как наиболее подходящая для энергосберегающего разделения из таблицы, в соответствии с которой высокой степенью удержания в растворе I-I электролитов обладают мембраны NF90 и VNF2. Кроме того, они характеризуются высокой проницаемостью и химической стойкостью. Ранее было показано, что мембраны являются аналогами [10]. Найденная с помощью растрового электронного микроскопа толщина составляет 100 мкм (рис. 3). Заявленная производителем площадь рабочей поверхности мембраны VNF2-1812 равна 0,41 м².

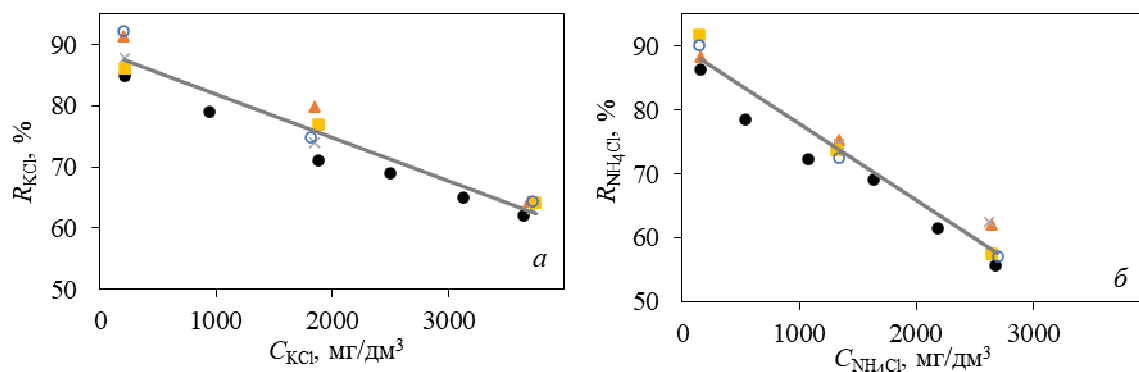
Степень удержания NaCl и Na₂SO₄ некоторыми нанофильтрационными полиамидными мембранами

Мембрана	$R_{\text{NaCl}}, \%$	$R_{\text{Na}_2\text{SO}_4}, \%$	Источник
NF90 (США)	92,4	94,5	[6]
NF97 (Швеция)	>90	>97	[7]
NF99HF (Швеция)	72	>98	[7]
NF270 (США)	47,1	95,9	[6, 8]
VNF1 (КНР)	40—60	>96	[9]
VNF2 (КНР)	80—95	>96	[9]



Р и с. 3. Селективный полиамидный слой на полисульфоне тонкопленочной мембраны VNF2

Результаты и их обсуждение. При одновременном хранении отработанных катионитов и анионитов в течение длительного времени происходит перераспределение сорбированных ионов между сорбентами и водной фазой. Можно утверждать, что концентрация десорбированных электролитов в надслойной воде будет относительно невелика и не превысит 100 мг/дм³. При этом концентрация борной кислоты может исчисляться граммовым количеством. Согласно данным [11] объем вод взрыхления и гидрорегрузки ионитов может достигать 600 м³/год. В проектах АЭС-2006 и ВВЭР-ТОИ в системе регенерации борной кислоты предусмотрено однократное использование фильтрующих загрузок. При ограниченном объеме фильтров дополнительная солевая нагрузка на них в результате поступления солей с декантатами хранилища отработанных сорбентов может привести к значительному сокращению рабочего времени относительно расчетного, в качестве которого принята кампания реактора. Внеплановая перегрузка шихты означает и внеплановое увеличение объема радиоактивных отходов. Это означает, что отводимый в приемники системы регенерации борной кислоты раствор должен содержать минимально достижимую в настоящее время концентрацию электролитов при максимальной концентрации борной кислоты.

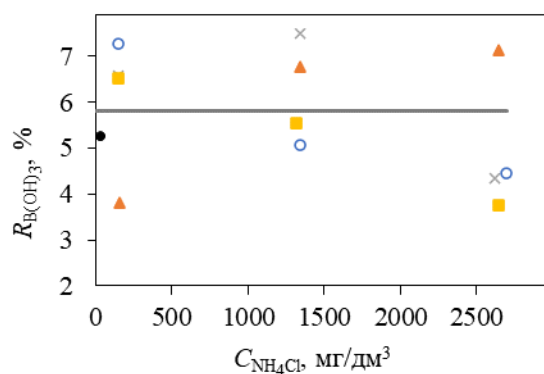


Р и с. 4. Влияние концентрации борной кислоты 2 ($\blacktriangle$), 10 ($\times$), 20 ($\blacksquare$), 35 г/дм³ ($\circ$) на удержание KCl (а) и NH₄Cl (б) нанофильтрационной мембраной при давлении 0,3 МПа

На рис. 4 в качестве примера показано влияние концентрации борной кислоты и солей аммония, калия на их удержание в растворе, подлежащем возврату в емкости хранения отработанных сорбентов. Видно, что концентрация борной кислоты в питательном растворе не оказывает существенного влияния на трансмембранный перенос солей KCl и NH₄Cl, в то время как повышение их концентрации снижает солезадерживающие свойства мембраны. В принципе, усилению солезадерживающих свойств способствует увеличение рабочего давления.

При наиболее благоприятном непрерывном режиме работы баромембранных аппаратов для переработки поступившего годового объема вод взрыхления и гидроперегрузки достаточно обеспечить производительность этой локальной системы 0,1 м³/ч. Поэтому целесообразность использования этого свойства баромембранных процессов следует рассматривать уже в рамках опытно-конструкторских работ при сравнении вариантов организации системы — одноступенчатые, работающие при относительно высоком давлении 0,5—1 МПа, или низконапорные двухступенчатые, работающие при низком давлении 0,3—0,4 МПа. Применение двухступенчатых систем обеспечивает большую стабильность параметров отводимого в систему регенерации борной кислоты раствора, но увеличивает количество устанавливаемого оборудования и занимаемый строительный объем.

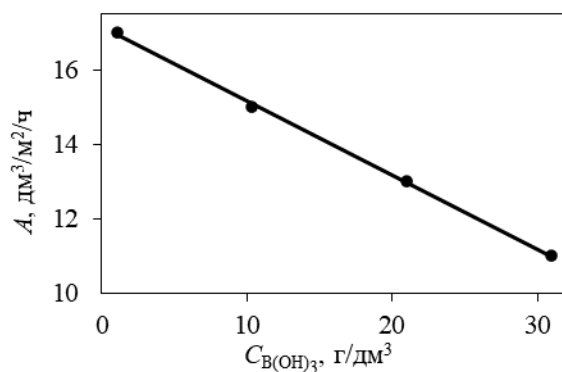
Использование двухступенчатых схем вызывает закономерный вопрос о влиянии концентрации формирующих макрохимический состав компонентов на трансмембранный перенос борной кислоты. Как следует из рис. 5, концентрация собственно борной кислоты не влияет на ее удержание мембраной — оно остается на по-



Р и с. 5. Влияние хлорида аммония на удержание борной кислоты концентрацией 2 ($\blacktriangle$), 10 ($\times$), 20 ($\blacksquare$), 35 г/дм³ ($\circ$) нанофильтрационной мембраной: $\bullet$ — индивидуальный раствор борной кислоты

стоянно низком уровне как для индивидуального раствора борной кислоты, так и для смешанных растворов с разной концентрацией борной кислоты и хлорида аммония. Остальные соли LiCl, NaCl, KCl, CsCl также значимо не влияют на степень удержания борной кислоты. Как показали исследования, этот же эффект сохраняется и для систем LiCl—NH₄Cl—H₃BO₃ и KCl—NH₄Cl—H₃BO₃.

Низкая степень удержания борной кислоты нанофильтрационной мембраной обусловлена составом обрабатываемой среды, в первую очередь, показателем pH. Борная кислота, являясь слабой кислотой с показателем константы кислотности pK_a 9,24, в кислых и нейтральных средах находится преимущественно в недиссоциированном состоянии. При pH выше 9 преобладают заряженные формы $[B(OH)_4]^-$ и др., в том числе полиядерные в зависимости от концентрации и температуры. Следуя модели Шпиглера—Кедем—Качальского, скорость диффузионного переноса борной кислоты почти в 10 раз превышает скорость переноса тетрагидроксо-



Р и с. 6. Зависимость проницаемости мембраны Vontrop VNF2 (КНР) от концентрации в питательном потоке борной кислоты

борат-ионов $[B(OH)_4]^-$. Тетрагидроксоборат-ион, имея большой гидратированный радиус и заряд, не в состоянии конкурировать с молекулярной борной кислотой $B(OH)_3$ в условиях трансмембранного переноса сквозь заряженную поверхность с нанометровым размером пор.

Высокая скорость диффузионного переноса борной кислоты обуславливает высокую проницаемость нанофильтрационной мембраны 17 дм³/(м²·ч) для растворов борной кислоты концентрацией 1 г/дм³. При повышении концентрации до 31 г/дм³ проницаемость мембраны, как следует из рис. 6, линейно снижается до 11 дм³/(м²·ч). При наличии солей сильных электролитов, особенно солей лития, проницаемость может снижаться до 5 дм³/(м²·ч).

Таким образом, для обеспечения производительности рассматриваемой локальной системы при давлении 0,3 МПа потребуется рулонный нанофильтрационный элемент площадью 15—30 м². Отметим, что промышленно выпускаемый рулонный элемент с рабочей площадью 37 м² имеет габариты 0,101×0,02 м.

Заключение. Таким образом, поступление борной кислоты в трапные воды может быть предотвращено нанофильтрационным разделением отработанных вод взрыхления и гидрорегрузки на поток борной кислоты для ее возврата в систему регенерации и на поток солей для заполнения обменной емкости отработанных сорбентов.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для молодых российских уче-

ных — кандидатов наук МК-3825.2021.4 и по государственному заданию Министерства науки и высшего образования РФ, проект № 0785.00.X6019.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Винницкий В.А., Нечаев А.Ф., Чугунов А.С. Динамика сорбции борной кислоты различными формами высокоосновного анионита АВ-17-8 и минимизация ее потерь в технологическом цикле АЭС. — Изв. СПбГТИ(ТУ), 2013, № 20(46), с. 81—84.
2. Kezia K., Lee J., Hill A. e.a. Convective transport of boron through a brackish water reverse osmosis membrane. — J. Membrane Sci., 2013, v. 445, p. 160—169.
3. Dydo P. Transport model for boric acid, monoborate and borate complexes across thin-film composite reverse osmosis membrane. — Desalination, 2013, v. 311, p. 69—79.
4. Han L., Tian J., Liu C. e.a. Influence of pH and NaCl concentration on boron rejection during nanofiltration. — Sep. Pur. Techn., 2021, v. 261, 118248.
5. Labban O., Liu C., Chong T.H. e.a. Fundamentals of low-pressure nanofiltration: Membrane characterization, modeling, and understanding the multi-ionic interactions in water softening. — J. Membrane Sci., 2017, v. 521, p. 18—32.
6. Chu C.-H., Wang C., Xiao H.-F. e.a. Separation of ions with equivalent and similar molecular weights by nanofiltration: sodium chloride and sodium acetate as an example. — Sep. Pur. Techn., 2020, v. 250, 117199.
7. Meschke K., Hansen N., Hofmann R. e.a. Influence of process parameters on separation performance of strategic elements by polymeric nanofiltration membranes. — Ibid., 2020, v. 235, 116186.
8. Bruggen B., Kim J. Nanofiltration of aqueous solutions: recent developments and progresses. — In: Advanced Materials for Membrane Preparation. Netherlands: Bentham Sci. Publisher, 2012, p. 228—247.
9. Membrane Product Catalog. Euro-Clear Kft. Water Treatment Equipment Manufacturer and Wholesale Distributor. 2020. 148 p.
10. Vinnitskiy V.A., Chugunov A.S., Ershov M.V. Influence of retentate flow on membrane separation of binary solutions of sodium, magnesium and calcium chlorides. — ChemChemTech [Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya], 2021, v. 64(10), p. 46—55.
11. Чугунов А.С., Винницкий В.А. Локальные системы для реализации концепции организации раздельного сбора и переработки жидких радиоактивных сред АЭС с ВВЭР. — Радиоактивные отходы, 2021, № 4(17), с. 44—56.

Поступила в Редакцию 24.11.21