
ОБРАБОТКА ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ МЕТОДОМ ПЕРВАПОРАЦИИ

Н.В. Крысинская, А.В. Варезкин

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

Рассмотрена возможность использования мембранного метода первапорации в процессе обработки жидких радиоактивных отходов. В качестве мембраны использовано асимметричное полое волокно из полисульфона. На модельных растворах показано, что метод первапорации позволяет существенно увеличить степень очистки по радионуклидам по сравнению с традиционными мембранными методами при расширении возможного диапазона концентрации солей в перерабатываемом растворе.

Ключевые слова: первапорация, жидкие радиоактивные отходы, мембрана.

Pervaporation's potential in the process of treatment of liquid radioactive wastes is under consideration. Asymmetric polysulfone hollow fibers are used as membranes. It is shown that pervaporation method significantly improves factor of purification as well as salt concentration range of model solution to be treated as compared to regular membrane methods.

Keywords: pervaporation, liquid radioactive wastes, membrane.

Введение

В Российской Федерации накоплено приблизительно 600 млн. тонн жидких радиоактивных отходов (РАО) с общей активностью порядка $3,6 \cdot 10^{19}$ Бк. Более 98% этого объема относятся к жидким РАО низкого и среднего уровня активности, которые, как правило, представляют собой водно-солевые растворы с концентрацией в диапазоне 0,01-40 г/л и различным содержанием радионуклидов, находящимися в нелетучей форме [1].

В общем случае обработка жидких РАО заключается в удалении из них максимально возможного количества воды, и получению радиоактивного концентрата в минимальном объеме, который в дальнейшем подготавливается для захоронения. Вода должна быть очищена до предельно допустимых концентраций по всем присутствующим изотопам.

Для решения этой задачи применяются, как минимум, три группы методов: термические, сорбционные и мембранные, причем в последней группе чаще всего упоминаются обратный осмос и электродиализ.

Использование в схеме переработки жидких РАО мембранных методов существенно удешевляет процесс и позволяет минимизировать количество вторичных отходов [2-4]. В то же время, применительно к решаемой задаче, используемые мембранные методы имеют существенные ограничения – прежде всего, это относительно невысокая степень очистки, не позволяющая в одну стадию получить кондиционную воду, и ограничение по солесодержанию в перерабатываемом растворе. Так, для обратного осмоса максимальная степень очистки по радионуклидам обычно не превышает 100, а верхний предел концентраций перерабатываемого раствора – 10 г/л [1,4,5]. Кроме того, считается, что

ограничения связаны также со стойкостью материала мембраны к агрессивным средам и ионизирующим излучениям. Так, распространенные мембраны из ацетата целлюлозы гарантировано не изменяют своих свойств только в узком диапазоне рН от 4 до 6 при максимальной температуре до 50С, причем деструкция материала мембраны наблюдается уже при значении поглощенной дозы в 2 Мрад [6-7].

Таким образом, обычно использование мембранных методов ограничивается стадией минимального предварительного концентрирования отходов низкого уровня активности, а доминирующими методами переработки остаются выпаривание и дистилляция [1].

Современное состояние мембранной технологии и производства полимеров позволяют в значительной мере преодолеть указанные ограничения и расширить применение мембранных методов в процессах переработки жидких РАО. Этому могут способствовать использование мембранных технологий, отличных от баромембранных, а также использование современных полимерных материалов для изготовления мембран.

Одним из таких относительно новых мембранных методов является первапорация (испарение через мембрану). Ожидаемые преимущества использования первапорации в технологии переработки жидких РАО связаны с тем, что в рамках этого процесса появляется возможность объединения положительных сторон дистилляции и мембранных методов. Так как в процессе первапорации вещество проникает через мембрану в виде пара, то степень очистки по нелетучим радионуклидам увеличивается на несколько порядков по сравнению с другими мембранными методами. В то же время, для процесса первапорации не существует проблемы осмотического давления, что позволяет существенно (в десятки раз) поднять верхнюю границу засоленности перерабатываемого раствора. По сравнению с термическими методами первапорация требует меньших энергетических затрат и позволяет использовать низкопотенциальное тепло [8].

В настоящей работе исследуются возможности метода первапорации применительно к задаче концентрирования и очистки жидких РАО.

Мембраны

В процессе первапорации используются композитные или асимметричные мембраны с тонким плотным селективным слоем и пористой подложкой. Геометрия мембраны, которая обеспечивает максимальную рабочую поверхность в единице объема мембранного модуля – полое волокно (удельная поверхность 20 – 30 тыс. м²/м³) [6,9]. Именно эта конфигурация мембран была выбрана для создания экспериментальной установки.

В качестве материала для создания мембран использовался полисульфон. Этот полимер обладает высокой радиационной стойкостью - не изменяет своих свойств (сопротивления к максимальной нагрузке и гибкость) при дозе облучения, по крайней мере, до 70-100 Мрад [10-12]. Это означает, что расчетный срок службы мембран из полисульфона при переработке растворов среднего уровня активности (до 10¹⁰ Бк/л) составляет несколько лет. Материал химически устойчив в широком диапазоне рН при температурах до 80С и имеет высокую (достаточную для выполнения функции мембранного материала) механическую прочность [12].

В качестве метода изготовления мембраны использован вариант мокрого формования – метод “двойной коагуляционной ванны” [13]. Этот метод позволяет в процессе изготовления мембраны изменять ее структуру и свойства в широких пределах для решения конкретных разделительных задач. Для реализации метода изготовлена лабораторная установка, принципиальная схема которой представлена на Рис. 1. Типичная структура изготовленных мембран, включающая пористую и плотную части, представлена на фотографиях (Рис. 2, 3).

При фактическом внешнем диаметре полученных полых волокон 0,8-0,9 мм расчетная плотность упаковки мембран в мембранном модуле составляет 2200 м²/м³ [9].

С целью получения различной проницаемости формование мембран было проведено в различных режимах. Проницаемости изготовленных для данного эксперимента мембран – 60 - 330 г/м²час. Максимальная проницаемость по воде, которая не приводит к падению селективности, находится в диапазоне – 800 - 1000 г/м²час.

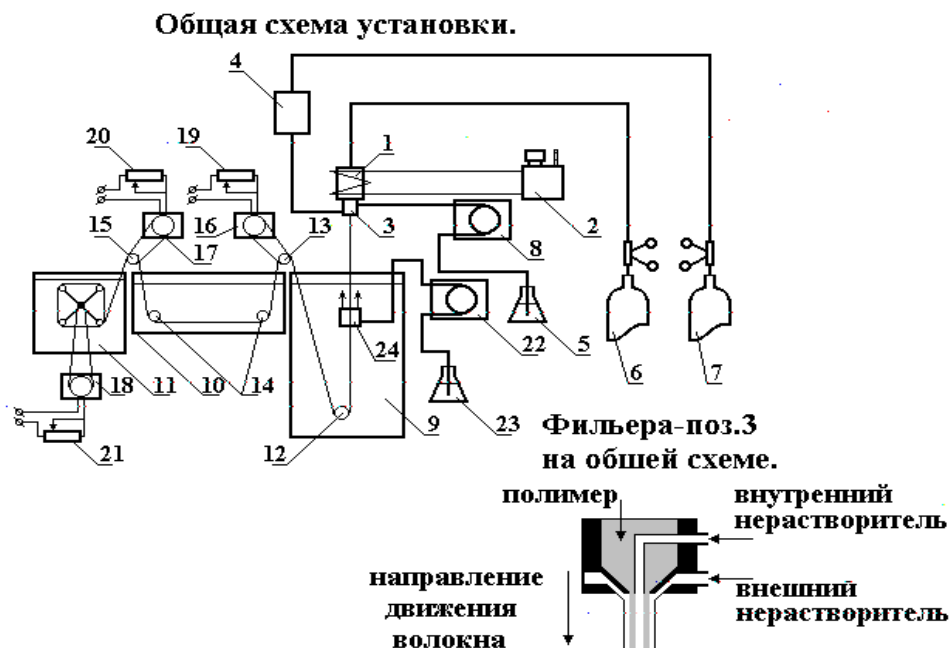


Рис. 1. Принципиальная схема формовочной установки

- 1 – стальная емкость для полимерного раствора;
- 2 – термостат;
- 3 – фильтра;
- 4 – емкость для «внутреннего» нерастворителя;
- 5 – колба с «внешним» нерастворителем;
- 6-7 – баллон с азотом;
- 8, 22 – жидкостной насос;
- 9 – ванна для фиксации структуры мембраны (вода);
- 10 – промывочная ванна;
- 11 – вращающийся валик;
- 12 - 15 – ролики;
- 16 - 18 – электродвигатели с изменяющейся частотой вращения;
- 19-21 – системы управления частотой вращения двигателей;
- 23 – колба с водой;
- 24 – устройство для быстрого отделения «внешнего» нерастворителя от мембраны.

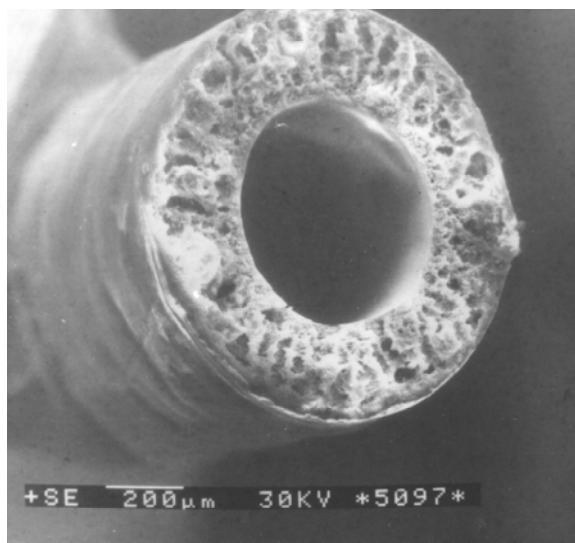


Рис. 2. Поперечный срез асимметричной мембраны в виде полого волокна: общий вид.

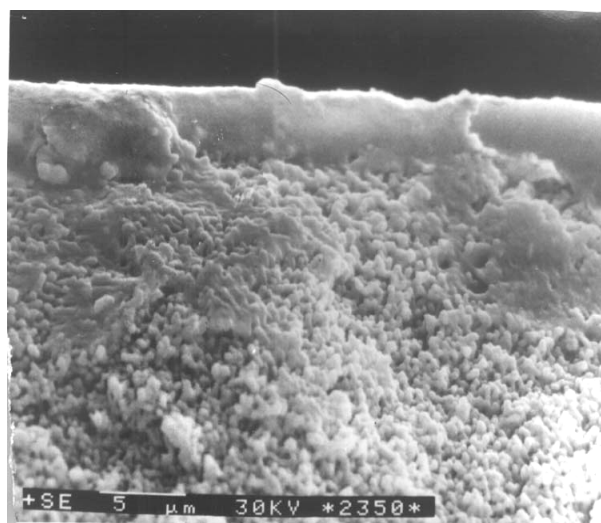


Рис. 3. Плотный селективный слой мембраны.

Степень очистки

В соответствии с принятым в мембранной технологии подходом минимальная степень очистки по солям достигается для ионов минимального размера. В качестве первого приближения с данной мембраной были проведены эксперименты на модельной смеси вода – нитрат натрия. При работе в области высоких концентраций нитрата натрия (до 475 г/л), для анализа использовалось кондуктометрическое определение (предел обнаружения – 2 мг/л), причем обнаружить ионы в пермеате не удалось ни при одной из рабочих концентраций. Таким образом, минимальная степень очистки по ионам натрия составила не менее 10^5 .

С целью исследования поведения мембран из полисульфона в условиях разделения среднеактивных растворов был проведен специальный эксперимент. Первапорационный модуль с асимметричными мембранами из полисульфона в течение трех месяцев работал в условиях разделения модельного раствора NaCl, содержащего ^{36}Cl , с активностью порядка 10^7 Бк/л. Активность воды на выходе из мембраны не превышала величины фона. Проницаемость мембраны и степень очистки измерялись в начале и в конце эксперимента. Результаты эксперимента представлены в табл. 1.

В ходе эксперимента снижения степени очистки не произошло, что свидетельствует о сохранении структуры селективного слоя после длительного облучения модуля.

Область концентраций перерабатываемого раствора

На Рис. 4 показана типичная зависимость проницаемости мембраны от концентрации соли в растворе. Снижение проницаемости по мере концентрирования раствора обусловлено двумя факторами: изменением движущей силы (разницы парциальных давлений воды над и под

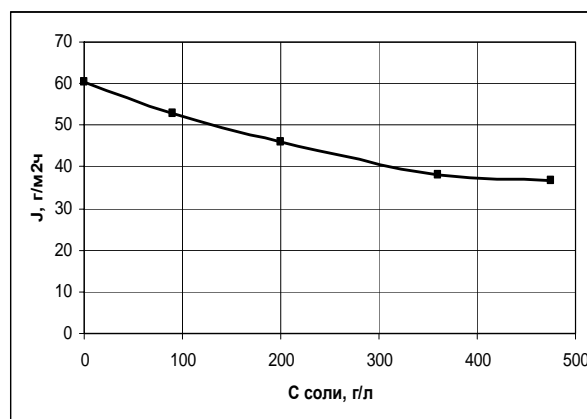


Рис. 4. Зависимость проницаемости мембраны от концентрации соли в перерабатываемом растворе. $T=323$ К.

мембраной, которая при увеличении концентрации соли в рабочем растворе неизбежно снижается) и усиливающимся влиянием концентрационной поляризации.

В данном случае во всем исследуемом диапазоне концентраций (0 – 475 г/л) проницаемость снижается не более, чем на 35%. Это означает, что процесс концентрирования солевых растворов методом испарения через мембрану может проводиться в достаточно широком диапазоне концентраций.

Анализ полученных результатов показал, что при высокой концентрации соли (200-475 г/л) наблюдалось значительное влияние эффекта концентрационной поляризации. Фактическая концентрация соли у поверхности мембраны превосходила среднюю концентрацию в растворе на 5-20%. Этот эффект усиливался по мере увеличения собственной проницаемости мембраны (то есть проницаемости по чистой воде), что ограничивало сверху проницаемость мембраны, которая может быть использована в процессе переработки жидких РАО методом испарения через мембрану. По предварительным данным эта величина не должна превышать 1,0

Таблица 1. Изменение характеристик первапорационной мембраны из полисульфона при разделении модельного радиоактивного раствора

Измерение	Время экспозиции, час.	Активность исходного раствора, Бк/л	Проницаемость мембраны, г/м ² ч	Минимальная степень очистки
1	3	10^7	310	10^4
2	2160	10^7	370	10^4

кг*м²/час. При более высокой проницаемости мембраны контроль за концентрацией соли вблизи поверхности мембраны затрудняется: концентрация может превысить величину растворимости при данной температуре с последующим выпадением соли на поверхность мембраны, что приведет к резкому ухудшению производительности по очищенной воде. Вынужденное ограничение проницаемости может быть компенсировано высокой плотностью упаковки мембран в виде полых волокон в мембранном модуле.

Заключение

Как показывают проведенные эксперименты, метод первапорации позволяет существенно расширить диапазон концентраций перерабатываемых солевых растворов и достичь высоких степеней очистки выходящего потока от нелетучих солей.

Изготовленная из полисульфона экспериментальная мембрана обладает характеристиками, позволяющими использовать ее для переработки РАО – достаточной химической и радиационной стойкостью, способностью сохранять свою структуру неизменной в течение долгого времени, высокой селективностью по воде для рассматриваемых систем.

Литература

1. *Никифоров А.С., Куличенко В.В., Жихарев М.И.* Обезвреживание жидких радиоактивных отходов. – М: Энергоатомиздат, 1985, 183 с.
2. *Sen Gupta S.K., Rimpelainen S.* // *Ultrapure Water*. 1997. V.14(1), p.32-39.
3. *Chmeliewski A.G., Harasimowicz M., Tyminsky B., Zakrzewskatrzandel G.* // *Sep.Sci.Techol.* 2001. V.36 (5-6), p.1117-1127.
4. *Козлов П.В., Слюнчев О.М.* III Научно-техническая конференция «Научно-инновационное сотрудничество». М.: МИФИ. 2004, с.55-56.
5. *Technical reports ser., №370, Advances in technologies for the treatment of low and intermediate level radioactive liquid wastes.* Vienna: IAEA, 1994
6. *Дытнерский Ю.И.* Мембранные процессы разделения жидких смесей. -М.: Химия. 1975. 232 с
7. *Демкин В.И., Ефимов К.М., Свितцов А.А.* Мембранные процессы переработки жидких радиоактивных отходов. – Барьер безопасности, 2004, №3-4, с.49-55.
8. *Мулдер М.* Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999, 513 с.
9. *Кестинг Р.Е.* Синтетические полимерные мембраны. - Москва: Химия, 1991, 336с.
10. *Бюллер, К-У.* Тепло- и термостойкие полимеры. М.: Химия, 1984, 1056 с.
11. *Brown J.R., O'Donnel J.H.* // *J. Appl.Polym.Sci.*, 1975, V.19, P. 405.
12. *Милицкова Е А, Адрианова Н В* Ароматические полисульфоны. М.: Науч-исслед. Инст-т техн-эконом. 1977. 78 с.
13. *Варежкин А.В., Артемов С.В., Лысов А.А.,* Патент № 2140812 от 04.11.97.