

ISSN 2413-5526

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«СЕВАСТОПОЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УСТАНОВКИ И ТЕХНОЛОГИИ

Научный журнал

Т. 1 № 1

**Севастополь
2015**

**Э 651 Энергетические установки и технологии: науч. журнал. – Севастополь:
ФГАОУ ВО СевГУ, 2015. – Т. 1. - № 1. – 92 с.: ил.**

В научный журнал «Энергетические установки и технологии» включены статьи, посвященные актуальным вопросам современной энергетики. Журнал состоит из разделов: «Тепловые и ядерные энергетические установки», «Электротехнические комплексы и системы», «Экологическая безопасность», «Химические технологии атомных станций».

Предназначен для научных работников, инженеров и специалистов, работающих на предприятиях и в организациях энергетики, аспирантов и студентов технических вузов. Журнал выходит 4 раза в год.

Редакционная коллегия:

Кирияченко В.А. (главный редактор), к.т.н., профессор;
Омельчук Ю.А. (заместитель главного редактора), к.х.н., доцент;
Федорова С.А. (ответственный секретарь), к.пед.н., доцент;
Сафонов В.А., д.т.н., профессор; *Пухлий В.А.*, д.т.н., профессор;
Пучков В.Н., д.т.н., профессор; *Акимов А.М.*, д.т.н., профессор;
Федоровский К.Ю., д.т.н., профессор; *Олейников А.М.*, д.т.н., профессор;
Бржезинский В.А., д.т.н., профессор; *Тимощенко А.И.*, д.т.н., профессор;
Карницкий А.Б., д.т.н., профессор; *Мирошниченко С.Т.*, к.т.н., доцент;
Свириденко И.И., к.т.н., доцент; *Матузаев К.Б.*, к.т.н., доцент;
Скидан А.А., к.т.н., доцент; *Углов А.В.*, к.т.н., доцент;
Шайтор Н.М., к.т.н., доцент; *Ерофеев В.А.*, к.т.н., доцент;
Ожиганова М.И., к.т.н., доцент

Учредитель и издатель:

ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет».
ул. Университетская, 33. Севастополь, 299053, Российская Федерация

Рекомендован к печати Ученым советом ФГАОУ ВО «Севастопольский
государственный университет»

СОДЕРЖАНИЕ

Тепловые и ядерные энергетические установки	5
<i>Быковский Ю.М., Нурзай В.А.</i> Механический источник вибрации инфранизких частот с открытой для света поверхностью	5
<i>Зацаринная Т.Г., Скидан А.А., Чуклин А.А., Аникевич К.П., Мельник А.Н.</i> Модернизация электрогидравлического следящего привода системы регулирования паровой турбины К-1000-60/1500	11
<i>Качур С.А.</i> Модуляция сингулярности ядерного реактора вблизи мгновенной критичности	18
<i>Свириденко И.И., Клевцов С.В.</i> Повышение безопасности ВВЭР-1000 автономной термосифонной СПОТ Р в условиях аварийного теплоотвода	27
Электротехнические комплексы и системы	33
<i>Майорова Ю.А., Пронина А.К., Путилин К.П.</i> Моделирование электроэнергетических систем и построение их физических моделей	33
<i>Шайтор Н.М., Куликова Н.А.</i> Температурная зависимость магнитных свойств аморфных металлических материалов для сердечников силовых трансформаторов	39
Экологическая безопасность	46
<i>Ерофеев В.А., Сулавко Д.Ю. Культенко Э.А.</i> Использование сорбционных материалов на основе плодовой косточки для очистки сточных вод	46
<i>Кучерик Г.В., Омельчук Ю.А., Заблоцкая Е.В.</i> Разработка экологически безопасных методов утилизации сульфат- и хлорсодержащих регенерационных растворов	51
<i>Чайка Т.В., Гавриш В.М., Дербасова Н.М.</i> Активированный уголь БАУ-А как иммобилизатор для ассоциации <i>A. ferrooxidans</i> , <i>A. thiooxidans</i>	61
<i>Чекмарева Т.М.</i> Оценка экологической пригодности воды экосистемы северного региона Крыма	66
Химические технологии атомных станций	71
<i>Андреева Е.В., Костов М.А., Наземцева Г.И., Чупрынин С.А.</i> Анализ и обобщение опыта методов переработки отработавших ионообменных смол	71
<i>Браславский Ю.В., Замыслова Т.Н., Мороз Н.А., Седнев В.А., Петров С.С.</i> Влияние низких температур на механические свойства ионообменных смол	78
<i>Ерофеев В.А., Сулавко Д.Ю. Культенко Э.А.</i> Некоторые закономерности растворимости технических лигнинов в водных растворах моноэтаноламина	86

CONTENTS

Heating and Nuclear Power Plants	5
<i>Bykovsky Ju.M., Nyrzay V.A.</i> Mechanical source vibration of infra-low frequency having open surface for light	5
<i>Zatsarinnaya T.G., Skidan A.A., Chuklin A.A., Anikevich K.P., Melnik A.N.</i> Modernization of hydroelectric follower actuator of steam-turbine K-1000-60/1500 control system	11
<i>Kachur S.A.</i> Singularity modulation of nuclear reactor nearby prompt criticality	18
<i>Sviridenko I.I., Klevcov S.V.</i> WWER-1000 Safety Improvement Using Autonomous Thermosyphon Type PRHRS R for Emergence Heat Removal	27
Electrotechnical Facilities and Systems	33
<i>Mayorova J.A., Pronina A.K., Putilin K.P.</i> Laboratory-scale physical simulation plant of processes in electrical systems	33
<i>Shaytor N.M., Kulikova N.A.</i> The temperature dependence of magnetic properties of amorphous metallic materials for cores power transformers	39
Environmental Safety	46
<i>Erofeev V.A., Sulavko D.Y., Kulenko E.A.</i> Use of sorption materials on basis of pits for sewage cleaning	46
<i>Kucherik G.V., Omelchuk Yu.A., Zablotskaya E.V.</i> Development of ecologically safe methods of sulphate containing and chlorinated regenerants utilization	51
<i>Chayka T.V., Gavrish V.M., Derbasova N.M.</i> Activated carbon BAU-A use as an immobilizer for the association A. ferrooxidans, A.thiooxidans	61
<i>Chekmareva T.M.</i> Environmental water suitability assessment of the Crimean northern region ecosystem	66
Applied Chemistry for Nuclear Power Plants	71
<i>Andreeva E.V., Kostov M.A., Nazemtseva G.I., Chuprynin S.A.</i> The analysis and generalization experience of methods for wasted ion-exchanging resins processing	71
<i>Braslavskiy Yu.V., Zamyslova T.N., Moroz N.A., Sednev V.A., Petrov S.S.</i> Low temperature influence on mechanical properties of ion-exchanging resins	78
<i>Erofeev V.A., Sulavko D.Y., Kulenko E.A.</i> Some regularities of technical lignins solubility in aqueous solutions of monoethanolamine	86

ТЕПЛОВЫЕ И ЯДЕРНЫЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УСТАНОВКИ

УДК 62-752:519.87

Механический источник вибрации инфранизких частот с открытой для света поверхностью

Ю.М. Быковский¹, В.А. Нурзай²

ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет», Университетская-33,
г. Севастополь, 299053, Россия. ¹y.bykovsky@mail.ru, ²Mengsk777@yandex.ru

Статья поступила 29.09.2015 г.; после доработки 02.10.2015 г.

Аннотация

В статье затрагиваются концептуальные вопросы создания экспериментальной базы для исследования оптической системы вибрационного контроля. В этом плане рассчитана математическая модель механического вибратора поворотного типа с возможностью задания закона угловой вибрации. Рассмотрена возможность дополнительной модуляции отраженного света при помощи задания рельефа отражающей поверхности. Представлены алгоритмы модуляции светового сигнала в зависимости от закона движения отражающей поверхности.

Ключевые слова: источник вибрации, угловая вибрация, механический вибратор.

Mechanical Source Vibration of Infra-low Frequency Having Open Surface for Light

Ju.M. Bykovsky¹, V.A. Nyrzay²

Sevastopol state university, 33 Universitetskaya st., Sevastopol, 299053, Russia,
¹y.bykovsky@mail.ru, ²Mengsk777@yandex.ru

Received 29.09.2015 y.; received in final form 02.10.2015 y.

Abstract

Purpose. Demonstration of a mathematical model of developed reference mechanical vibration source, with an open for the light surface which recreate infra-low frequency vibrations on the known laws of operation.

Design/methodology/approach. Examined various methods for setting vibration and selected the mechanical vibrator model of rotary-type using cam mechanism. Was selected angular type of vibration as the most versatile. Considered a mathematical model of the vibrator and basic dependence are received for her. On their basis shows the principle of calculating the control signals for the stepper motor as the drive of vibrator.

Findings. Are found vibration control laws, to create vibrations with the specified parameters. Is shown the principle of controlling the drive of vibrator for setting fluctuations.

Originality/value. Developed vibrator serves as a reference to create the optical vibration control system.

Keywords: vibration source, angular vibration, mechanical vibrator.

Введение

Работа большей части энергетического оборудования предприятия, в частности, такого как АЭС, сопровождается генерацией колебаний в

широком спектре частот. Причины их возникновения, как правило, обусловлены физикой протекающих процессов. Это могут быть пульсации массы и расхода паровых и жидкостных трубопроводов, нарушения осевого баланса масс вра-

шающихся механизмов, например, турбин, генераторов, насосов. Являясь неизбежным сопутствующим фактором, вибрация может стать причиной аварийных последствий. Это в свою очередь порождает проблемы надежности и безопасности эксплуатации оборудования. Данная проблема решается путем мониторинга вибрационного состояния объектов подверженных вибрации. Одним из новейших способов определения вибрационной картины является оптический мониторинг. Значительная часть энергетического оборудования АЭС имеет большие массогабаритные показатели. Как известно [1], частоты вибраций таких массивных тел являются низкими. Следовательно, такие колебания являются предельно важными для изучения. Вибрационные процессы могут быть воссозданы, для целей их исследования, с помощью различных источников колебаний.

Эталонные системы для воссоздания вибрации существуют и используются для изучения реальных процессов [2]. Однако в рамках локального исследования оптической системы целесообразным является разработка собственного источника вибрации воссоздающего различные типы колебаний с известной точностью параметров.

Все виды вибрации можно разделить на низкочастотные, средних и высоких частот, и каждому из них соответствуют собственные устройства для воссоздания колебаний. Для средних частот можно использовать, например, электродинамические громкоговорители, как было описано ранее [3]. Колебания на ультранизких частотах можно воссоздать при помощи механических устройств, например кулачкового типа [4]. Подобное устройство было рассмотрено и создана его математическая модель.

Постановка цели научной работы

Целью научной работы является разработка математической модели механического источника вибрации с открытой для света поверхностью воссоздающего инфранизкочастотные колебания по известным законам управления, который будет служить эталоном при создании оптической системы измерения вибрации. Решены следующие подзадачи: построены математические модели идеального и реального поворотных источников вибрации, составлен алгоритм подачи сигналов на управляющий механизм.

Выбор принципиальной модели вибратора

На рис. 1 представлены два вида различных механических источников вибрации.

Рис. 1, а изображает поверхность, моделирующую плоскопараллельное перемещение. Второй представлена модель поверхности, вибрирующей относительно неподвижной точки опоры (рис. 1, б). Последняя моделирует различные консольные объекты: вертикально стоящие насосы, закрепленные в основании, колонны, стены помещений в местах их примыкания к перекрытиям, где они неподвижно закреплены.

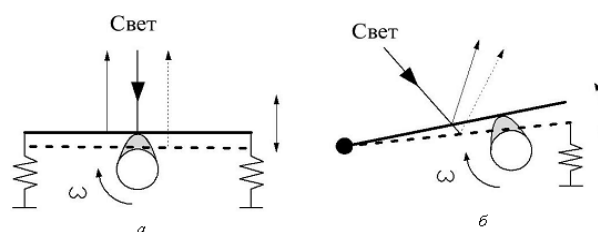


Рис. 1. Типы механических источников вибраций
а – устройство для воссоздания плоскопараллельной вибрации; б – устройство, имитирующее угловую вибрацию объекта

И в общем случае является более универсальным вибратором, так как очевидно, что в технике идеальное плоскопараллельное перемещение встречается крайне редко.

В связи с этим для исследования был выбран источник вибрации, представленный на рис. 1, б.

Разработка математической модели механического вибратора

Более подробно рассмотрим его устройство, показанное на рис. 2.

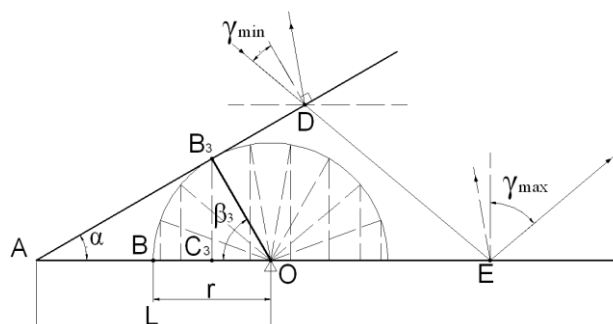


Рис. 2. Принципиальная модель механического поворотного источника вибрации

В нем поверхностью, которая отражает свет, является плоскость AD . В частности, свет попадает на нее в точку D . Пластина закреплена на шарнирной опоре в точке A и приводится в движение, вращающимся по часовой стрелке, эксцентриком, соприкасающимся с ней в точке B . Крайнее нижнее положение светоотражающей пластины – AE . Свои расчеты начнем с анализа идеального эксцентрика. Он представляет собой отрезок прямой OB , закрепленной на шарнирной опоре O , не имеющей радиуса. Зададимся геометрическими размерами системы: расстояние AO между центрами вращения светоотражающей пластины и эксцентрика примем равным L , радиус эксцентрика – r , угол AOB , поворота эксцентрика – β , угол OAB , поворота пластины – α . Зададимся теперь каким либо законом изменения угла β , следовательно, когда эксцентрик и пластина войдут в соприкосновение, последняя, в свою очередь начнет перемещаться по своему закону. Положение пластины AB в пространстве определяется одним параметром – углом ее поворота α . Следовательно, чтобы определить положение пластины в любой момент времени, необходимо вывести зависимость ее положения от угла поворота эксцентрика $\alpha = f(\beta)$ при заданных геометрических параметрах.

Пусть в начальный момент времени эксцентрик располагается горизонтально и его конец находится в точке B . Далее при его движении по часовой стрелке, конец, соприкасаясь со светоотражающей пластиной, описывает в пространстве полуокружность. Зададимся на ней несколькими точками B_i и для каждой точки построим ее проекцию на оси AO , опустив перпендикуляры в соответствующие точки C_i . В образованных прямоугольных треугольниках с прямым углом B_iC_iO известен угол поворота β_i и длина гипотенузы, равная радиусу эксцентрика r . Из соотношений в прямоугольном треугольнике получаем:

$$B_iC_i = r \cdot \sin \beta_i.$$

Теперь в прямоугольных треугольниках AC_iB_i известны два катета: B_iC_i и

$$AC_i = L - r + BC_i.$$

Выразим угол α как отношение катетов в прямоугольных треугольниках AC_iB_i :

$$\operatorname{tg} \alpha_i = \frac{r \cdot \sin \beta_i}{L - r + BC_i}. \quad (1)$$

Следовательно,

$$BC_i = BO - OC_i = r - r \cdot \cos \beta_i = r(1 - \cos \beta_i)$$

Подставляя найденное значение BC_i в выражение (1), получим:

$$\operatorname{tg} \alpha_i = \frac{r \cdot \sin \beta_i}{L - r + r(1 - \cos \beta_i)},$$

откуда:

$$\alpha_i = \arctg \frac{r \cdot \sin \beta_i}{L - r \cdot \cos \beta_i}. \quad (2)$$

Формуле (2) соответствует график зависимости угла наклона светоотражающей поверхности α от угла поворота эксцентрика β . Зададимся определенными значениями параметров: $L = 0,1\text{м}$, $r = 0,05\text{м}$, $\beta_i = (0 \dots 180)^\circ$, график приобретет следующий вид, изображенный на рис. 3.

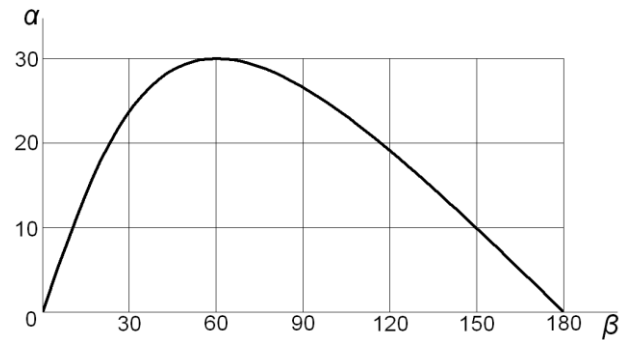


Рис. 3. График закона изменения угла поворота отражающей поверхности, от поворота эксцентрика при его равномерном вращении

Полагая в дальнейшем применение подобного вибрирующего объекта в качестве модулятора светового потока для системы измерения вибраций, определим девиацию отраженного светового луча, в зависимости от изменения угла α поворота светоотражающей пластины. Как уже было сказано, световой луч падает на светоотражающую пластину в точку D . Когда пластина находится в крайнем нижнем положении, точка D приходит в точку E . Определим зависимость угла отражения света по отношению к нормали, проведенной к плоскости отражения, от угла поворота последней. На рис. 4 показаны дополнительные точки, введенные для обозначения углов.

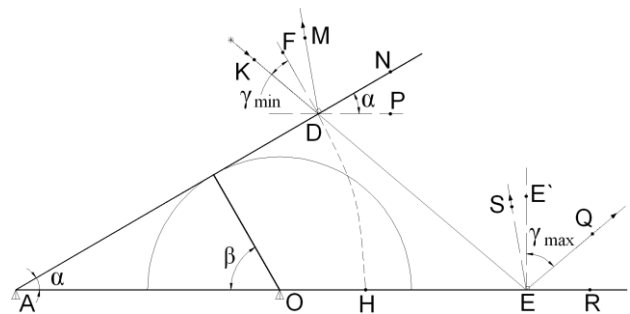


Рис. 4. Ход световых лучей при перемещении отражающей поверхности

На рис. 4 в верхнем положении отражающей поверхности падающий луч – KD , а отраженный – DM , в нижнем положении падающий луч – KE , а отраженный – EQ .

Рассматривая соотношения в прямоугольных треугольниках и пользуясь правилами геометрии получаем:

$$\begin{aligned} SEQ &= SER - QER = MDP - QER = \\ &= 2 \cdot \alpha + DEA - DEA = 2 \cdot \alpha \end{aligned} \quad (3)$$

Из (3) видно, что угол между отраженными световыми лучами в крайнем нижнем положении и текущим положением светоотражающей пластины AD равен удвоенному углу α поворота пластины. Так как мы брали произвольное положение угла α , то это равенство остается справедливым для любого его значения.

Следующим шагом исследования простейшего поворотного механического источника вибрации является определение закона перемещения точки D падения светового луча на светоотражающую поверхность (рис. 5).

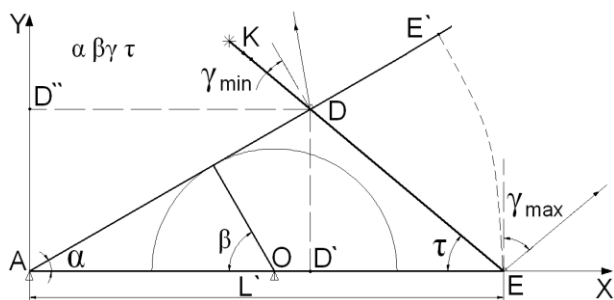


Рис. 5. К определению закона перемещения точки падения светового луча

Зададимся длиной отрезка $AE=L$ – расстояние от точки крепления светоотражающей поверхности до точки падения светового луча на нее в крайнем нижнем положении пластины. А также углом падения τ светового луча в нижнем положении пластины KEA . Введем декартову систему координат с началом отсчета в точке A , ось OX совпадает с нижним положением пластины AE . Тогда точка D в произвольный момент времени будет иметь определенное положение в пространстве, выражаемое двумя координатами $(X;Y)$. Из прямоугольных треугольников образованных отрезком AD и перпендикулярами, проведенными из точки D на оси координат, получим:

$$\begin{cases} X = AD \cdot \cos \alpha \\ Y = AD \cdot \sin \alpha \end{cases} \quad (4)$$

Остается найти длину отрезка AD , в зависимости от углов α и τ . Для этого рассмотрим треугольник ADE , учитывая, что сумма углов любого

треугольника равна 180° , [5] применим к нему теорему синусов и соответственно получим:

$$\frac{AD}{\sin \tau} = \frac{DE}{\sin \alpha} = \frac{AE}{\sin[180^\circ - (\alpha + \tau)]}.$$

В этом равенстве известным является $AE=L$, соответственно получаем:

$$AD = \frac{L \cdot \sin \tau}{\sin[180^\circ - (\alpha + \tau)]};$$

$$DE = \frac{L \cdot \sin \alpha}{\sin[180^\circ - (\alpha + \tau)]}.$$

Согласно формулам приведения $\sin(\pi - \alpha) = \sin \alpha$, следовательно:

$$AD = \frac{L \cdot \sin \tau}{\sin(\alpha + \tau)}; \quad DE = \frac{L \cdot \sin \alpha}{\sin(\alpha + \tau)}.$$

Следовательно, подставляя полученное значение AD в (4), получим конечную формулу определения координат точки D (5):

$$\begin{cases} X = \frac{L \cdot \sin \tau \cdot \cos \alpha}{\sin(\alpha + \tau)} \\ Y = \frac{L \cdot \sin \tau \cdot \sin \alpha}{\sin(\alpha + \tau)} \end{cases} \quad (5)$$

Поскольку, используемый для измерений свет, как правило, когерентный и монохроматичный, то он обладает определенной длиной волны, следовательно, можно определить, какое количество волн света поместиться в отрезке DE . При этом важно как текущее их количество, так и общее количество длин волн, между крайними верхним и нижним положениями светоотражающей пластины – n .

$$n = \frac{DE}{\lambda},$$

где: λ – длина волны света.

Получаем формулу (6) определения количества длин волн монохромного света на участке DE :

$$n = \frac{L \cdot \sin \alpha}{\lambda \cdot \sin(\alpha + \tau)}. \quad (6)$$

При использовании лазерного источника оптического излучения, дающего узконаправленный световой поток, контролируемым параметром является длина отрезка DE , светового луча между крайним нижним и текущим промежуточным положением отражающей поверхности. Следовательно, требуется возможность задаваться произвольным законом изменения длины этого отрезка, для воссоздания различных типов колебаний. Необходимо получить закон вида $DE = f(\beta)$, но конструкцией уже предусматривается свой закон изменения:

$$DE(\beta) = \frac{L \cdot \sin \alpha}{\sin(\alpha + \tau)} = \frac{L \cdot \sin[\arctg \frac{r \cdot \sin \beta_i}{L - r \cdot \cos \beta_i}]}{\sin[\arctg \frac{r \cdot \sin \beta_i}{L - r \cdot \cos \beta_i} + \tau]}$$

В соответствии с формулой (2) любые функциональные изменения угла β отразятся на угле α . Но, необходимо учесть, что при движении светоотражающей пластины (рис. 5) от начального нижнего положения AE до верхнего AD , происходит смещение точки встречи светового луча с отражающей поверхностью. И при этом изменяется угол отражения. Поэтому помимо сдвига фазы отраженного света, (что собственно, и является одним из информационных признаков измерительной системы) имеет место девиация угла отражения, что приводит к модуляции луча как по интенсивности, так и по направлению распространения.

Рассмотренная модель механического поворотного источника вибрации является математической абстракцией, так как эксцентрик имеет нулевой радиус крепления. И чтобы перейти от абстракции, к реальному устройству, необходимо учесть ненулевой радиус крепления эксцентрика (рис. 6).

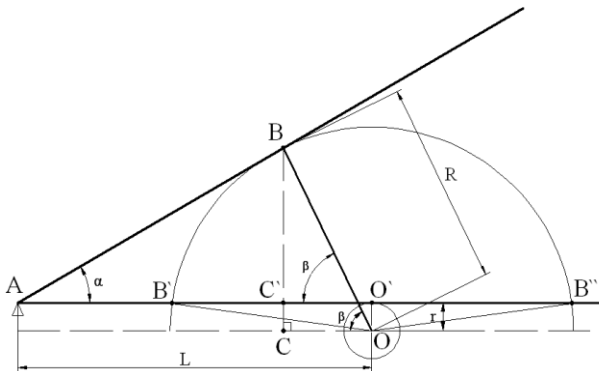


Рис. 6. Механический поворотный источник вибрации с ненулевым радиусом крепления эксцентрика

Теперь получается, что центр вращения эксцентрика O , смещен вниз относительно линии крайнего нижнего положения отражающей поверхности. Точка O' является проекцией точки O на эту линию. Зададимся смещением $OO' = r$, расстояние от центра крепления эксцентрика до его конца остается $OB = R$. Из точки соприкосновения конца эксцентрика опустим перпендикуляр на линию AO' и продолжим его до пересечения с вспомогательной линией OC , которая параллельна AO' . Соответственно получим точки C' и C . Угол $COB = \beta$, а расстояние

от точки крепления светоотражающей пластины до проекции центра вращения эксцентрика $AO' = L$.

Необходимо определить новый закон изменения $\alpha = f(\beta)$. При этом следует учесть, что диапазон рабочих углов эксцентрика уменьшился и равен углу $B'OB'' < 180^\circ$. Данный угол тем меньше, чем больше радиус крепления эксцентрика на роторе. Проводя геометрические вычисления, получим значение для поворотного вибратора с реальным радиусом вращения эксцентрика:

$$DE(\beta) = \arctg \frac{R \cdot \sin \beta - r}{L - R \cdot \cos \beta}$$

Далее все формулы остаются прежними, так как они находятся в зависимости от угла α , но при подстановке, нужно учитывать его новое значение. Следовательно, окончательное уравнение приобретет вид (7):

$$DE(\beta) = \frac{L \cdot \sin[\arctg \frac{R \cdot \sin \beta - r}{L - R \cdot \cos \beta}]}{\sin[\arctg \frac{R \cdot \sin \beta - r}{L - R \cdot \cos \beta} + \tau]} \quad (7)$$

Следующим этапом является создание физической модели разрабатываемого источника вибрации. В качестве привода для натурной модели решено использовать шаговый двигатель (ШД), так как он обладает рядом достоинств. Среди них: малая инерционность, которая позволяет реализовывать различные алгоритмы управления и возможность подачи управляющих сигналов непосредственно от компьютера, что позволяет упростить схемное решение.

Для описания алгоритма управления зададимся исходными величинами в поворотном источнике вибрации, то есть значениями расстояний L , L' , R , r и углом τ (рис. 5). Угол поворота эксцентрика имеет ряд дискретных значений β_i , которые определяются параметрами шагового двигателя. Зная значения размеров модели и значения углов поворота необходимо рассчитать соответствующие им значения DE , и свести результаты в таблицу 1.

Таблица 1. Зависимость длины DE от угла β

β	0	β_1	β_2	β_3	...	β_i	...	180
DE	0	DE_1	DE_2	DE_3	...	DE_i	...	0

Зададимся произвольным законом, по которому необходимо изменять расстояние DE во времени.

Допустим:

$$DE = N \cdot \sin t_i, \quad (8)$$

где: N – амплитуда колебаний, измеряемая в миллиметрах;

$t \in 0, t_1 \dots T$ – набор временных интервалов, определяемый быстродействием ШД;

T – период колебания светоотражающей пластины в секундах.

Затем необходимо определить значения дискретной последовательности расстояний DE в зависимости от T и N , для каждого значения времени определяемого максимальным быстродействием шагового двигателя, где это время $t \in 0, t_1 \dots T$. t_1 – минимальное время шага двигателя с учетом загрузки ротора массой всей системы. Затем значения, полученные из (8) сводятся в таблицу 2.

Таблица 2. Зависимость длины DE от времени t

t	0	t_1	t_2	t_3	...	t_i	...	T
DE	DE_0	DE_1	DE_2	DE_3	...	DE_i	...	DE_N

Теперь, определен ряд значений расстояний DE , которые должны быть непосредственно получены через соответствующие им интервалы времени. Но точные значения DE_i не могут быть получены, что обуславливается дискретностью положений эксцентрика управляемого ШД. Следовательно, для каждого значения DE_i из таблицы 2 необходимо подобрать самое близкое по значению из таблицы 1, а ей соответствует свое значение угла β . Теперь необходимо объединить результаты в таблицу 3.

Таблица 3. Зависимость угла поворота эксцентрика от расстояния DE

DE	DE_0	DE_1	DE_2	DE_3	...	DE_i	...	DE_N
β	0	β_1	β_2	β_3	...	β_i	...	180

После этого необходимо подавать сигналы на ШД, чтобы через минимально возможные промежутки времени, ограниченные быстродействием ШД, эксцентрик занимал те положения, которые соответствуют значениям DE из таблицы 3. Расчет необходимо проводить для одного периода колебаний DE и циклически подавать соответствующие сигналы на ШД.

Заключение

В ходе проведения расчетов была рассмотрена возможность создания механического ис-

точника вибраций с известными свойствами, созданы математические модели идеального и реального источников угловой вибрации. Зная математические зависимости данного устройства, оно может быть воссоздано, в качестве реального прибора, используемого для настройки оптического измерителя параметров вибрации.

Список литературы

1. ГОСТ 25364-97. Агрегаты паротурбинные стационарные. Нормы вибрации опор валопроводов и общие требования к проведению измерений. М.: Изд-во стандартов, 1998. - 8 с.
2. Фирма ZETLab [Электронный ресурс] / Каталог продукции / Электродинамические вибростенды Режим доступа: <http://www.zetms.ru/catalog/Vibrostand/>
3. Быковский Ю.М. Разработка физических моделей эталонных источников вибрации для экспериментального исследования колебаний оптическими методами / Ю.М. Быковский, В.А. Нурзай // Сб. науч. раб. Академии Военно-Морских Сил Украины имени П.С. Нахимова. – Севастополь: Изд-во АВМС им. П.С. Нахимова, Вып. 4 (12). - 2012год. – С. 70 - 79.
4. Инженеру-изобретателю [Электронный ресурс] / Механизмы / Кулачковые механизмы Режим доступа: <http://www.engindoc.com/механизмы/кулачковые-механизмы.html>
5. Теорема синусов [Электронный ресурс] / материал из Википедии. Режим доступа: http://ru.wikipedia.org/wiki/Теорема_синусов

References

1. GOST 25364-97 *Agregaty paroturbinnye stacionarnyye. Normy vibracii opor valoprovodov i obshhie trebovaniya k provedeniju izmerenij*. [State Standard 25364-97. Stationary steam generating units. Rate of vibration of shafts and supports the general requirements for measurement]. Moscow, Standartinform Publ., 1998. 8 p. (In Russ.)
2. Firm ZETLab [Online resource] / *Katalog produkcii / Jeletrodinamicheskie vibrostendy* [Catalog of products / electrodynamic shakers] Available at: [http://www.zetms.ru/catalog/Vibrostand.](http://www.zetms.ru/catalog/Vibrostand/)
3. Bykovsky Ju.M., Nurzay V.A. Physical modeling of standard sources of vibration for the experimental study of oscillations by optical methods. *AVMS im. P.S. Nahimova*. Sevastopol, 2012. Iss. 4 (12). pp. 70-79.
4. *Inzheneru-izobretatelju* [Online resource] / *Mehanizmy / Kulachkovye mehanizmy* [Mechanisms / Cam mechanisms] Available at: <http://www.engindoc.com/механизмы/кулачковые-механизмы.html>
5. *Teorema sinusov* [Online resource] / *Material iz Vikipedii* [Sine theorem / Wikipedia] Available at: http://ru.wikipedia.org/wiki/Теорема_синусов

УДК 621.165

Модернизация электрогидравлического следящего привода системы регулирования паровой турбины К-1000-60/1500

Т.Г. Зацаринная¹, А.А. Скидан², А.А. Чуклин³, К.П. Аникевич⁴, А.Н. Мельник⁵
^{1,2,3,4}ФГАОВ ВО «Севастопольский государственный университет», ул. Университетская, 33, г. Севастополь, 299053, Россия, ¹biochip@mail.ru, ²skidan_7@mail.ru, ³chuclin53@mail.ru, ⁴anicost@mzil.ru,
⁵ЧВВМУ им. П.С. Нахимова, ул. Дыбенко, 1, г. Севастополь, 299028, Россия, ⁵sknm33@yandex.ru

Статья поступила 26.10.2015 г.; после доработки 28.10.2015 г.

Аннотация

Приведена краткая характеристика программно-технического комплекса автоматизированной системы регулирования турбинного отделения, рассмотрены вопросы модернизации электрогидравлического следящего привода системы регулирования паровой турбины К-1000-60/1500. Приведена общая система уравнений математической модели контура управления электрогидравлического следящего привода с учётом нелинейностей. Представлена усовершенствованная структурная схема системы регулирования турбины с электронным регулятором скорости, обладающая повышенной надёжностью, маневренностью и точностью поддержания параметров.

Ключевые слова: энергоблок, программно-технический комплекс, турбоустановка, регулятор, следящий привод, математическая модель, надёжность, маневренность, алгоритм управления.

Modernization of Hydroelectric Follower Actuator of Steam-turbine K-1000-60/1500 Control System

T.G. Zatsarinnaya¹, A.A. Skidan², A.A. Chuklin³, K.P. Anikevich⁴, A.N. Melnik⁵
^{1,2,3,4}Sevastopol State University, 33 Universitetskaya str., Sevastopol, 299053, Russia,
¹biochip@mail.ru, ²skidan_7@mail.ru, ³chuclin53@mail.ru, ⁴anicost@mzil.ru,
⁵Black Sea Naval College named after P.S. Nahimov, 1 Debenko st., Sevastopol, 299028, ⁵sknm33@yandex.ru

Received 26.10.2015y.; received in final form 28.10.2015 y.

Abstract

A brief description of the program-technical device of computer-based automation system for turbine engine-room is given. The modernization questions of hydroelectric follower drive for control system of steam turbine under the type C-1000-60/1500 are presented. The equations set simulator including nonlinearity for control loop by hydroelectric follower drive is stated. The improved structure scheme of control system turbine containing electronic speed controller which is more reliable, maneuver and precise is given.

Keywords: power unit, program-technical device, turbo-installation, controller, follower drive, equations set, reliability, maneuverability, control algorithm.

Введение

В современном мире атомная энергетика является одной из базовых отраслей, обеспечивающей стабильное развитие экономики, основанное на долгосрочном планировании производства электроэнергии с пониженной зависимостью от ресурсной составляющей.

Электроэнергетика России занимает существенное место в национальной экономике. Доля выработки электроэнергии атомными станциями России составляет около 16 % от всего производимого электричества. В соответствии с Энергетической стратегией России до 2030 г. и Генеральной схемой размещения объектов электроэнергетики России до 2020 г. с учетом перспек-

тивы до 2030 г. доля атомной генерации в энергобалансе страны должна возрасти до 21...22 % к 2020 г. Следствием данной стратегии является перенос вектора развития энергетического производства с угле- и нефтегазодобывающих отраслей и транспорта топлива на современные наукоемкие инновационные технологии, широко применяемые в атомной энергетике и направленные на сокращение участия человека в технологическом процессе.

Современное общество стоит перед необходимостью перехода к более высокому технологическому уровню энергетических систем при наличии жестких требований к их безопасности [1]. Автоматизированные системы управления технологическим процессом (АСУ ТП) играют ключевую роль в обеспечении надежной и безопасной работы АЭС. Базовой системой современной АСУ ТП являются программно-технические средства (ПТС) компьютерного управления энергоблоком, в архитектуре которых учтены такие свойства как тестируемость, диагностируемость, ремонтпригодность, надежность, простота обслуживания и эксплуатации, безопасность.

Программно-технический комплекс автоматизированной системы регулирования турбины К-1000-60/1500-2, реализованный на базе технических средств ТСА М2002, можно отнести к вышеупомянутому ПТС.

Краткая характеристика программно-технического комплекса автоматизированной системы регулирования турбинного отделения

Программно-технический комплекс автоматизированной системы регулирования турбинного отделения (ПТК АСР ТО) является двухуровневой распределенной системой, рассчитанной на длительное функционирование в режиме реального времени и предназначен для выполнения следующих функций:

- управляющих (автоматическое регулирование технологических параметров; реализация технологических блокировок; дистанционное управления регулирующей и запорной арматурой);
- информационных (индикация состояния АСР и исполнительных механизмов (ИМ) на блочном щите управления (БЩУ); сбор и первичная обработка информации о состоянии объектов автоматизации; формирование расчетных величин для других систем; подготовка и передача в блочную информаци-

онно-вычислительную систему (ИВС) информации о состоянии автоматизированной системы регулирования турбинного отделения (АСР ТО), датчиков и (ИМ); сбор, обработка данных и диагностика состояния и функционирования технических и программных средств ПТК АСР ТО; сообщения оператору об отказах, неисправностях и изменении режимов АСР);

- вспомогательных (контроль достоверности и регистрации отказов входной информации; контроль реализации команд управления; обеспечение сервиса обслуживающему персоналу; отладка технологических алгоритмов и программного обеспечения; коррекция настроечных параметров систем управления).

Комплекс ПТК АСР ТО обеспечивает взаимодействие с высшими, по отношению к турбоустановке, системами (энергосистемой, системой управления и защиты реактора, противоаварийной автоматикой и пр.). Структурная схема автоматизированной системы регулирования турбинного отделения, в состав которой входит ПТК АСР ТО, представлена на рис. 1 [2]

Архитектурно ПТК АСР ТО построен по магистрально-модульному принципу с использованием локальных вычислительных сетей (ЛВС), двух управляющих и одной информационной. Шкафы управления (ШУ), в совокупности образующие нижний уровень (НУ), включены только в две управляющие сети типа Fast Ethernet. Все АРМы, сервер и шлюзы объединяет в себе верхний уровень (ВУ) и все эти устройства подключены одновременно ко всем трем сетям. Информационная сеть используется как дополнительная резервная связь между компьютерами ВУ и позволяет организовать их собственный обмен данными, не загружая управляющие сети и не создавая помех для работы ШУ. Связь ВУ и НУ с информационно-вычислительной системой (ИВС) осуществляется через шлюзы.

В функциональном плане ВУ выполняет информационные и вспомогательные функции, а НУ системы осуществляет ввод/вывод информации, решает задачи управления, контроля и диагностики.

Функции электрогидравлического регулирования турбоагрегата, такие как разворот, синхронизация, нагружение и разгружение турбины, поддержание на заданном уровне параметров турбины посредством управления ее паровпускными органами в пусковых и эксплуатационных режимах отрабатываются электрогидравлической системой регулирования (ЭГСР).

ЭГСР включает в себя электрическую (электронную) часть системы регулирования (ЭЧСР) и гидравлическую (гидромеханическую) часть системы регулирования (ГЧСР): ЭЧСР является управляющей, а ГЧСР – исполнительными частями т.н. электрогидравлического следящего привода

(ЭГСП), который реализует управление турбиной в режиме «ЭГСП». ГЧСП может работать как самостоятельная система регулирования (ГСП), реализуя управление турбиной в режимах «ГСП» (основном и дополнительном)» [3].

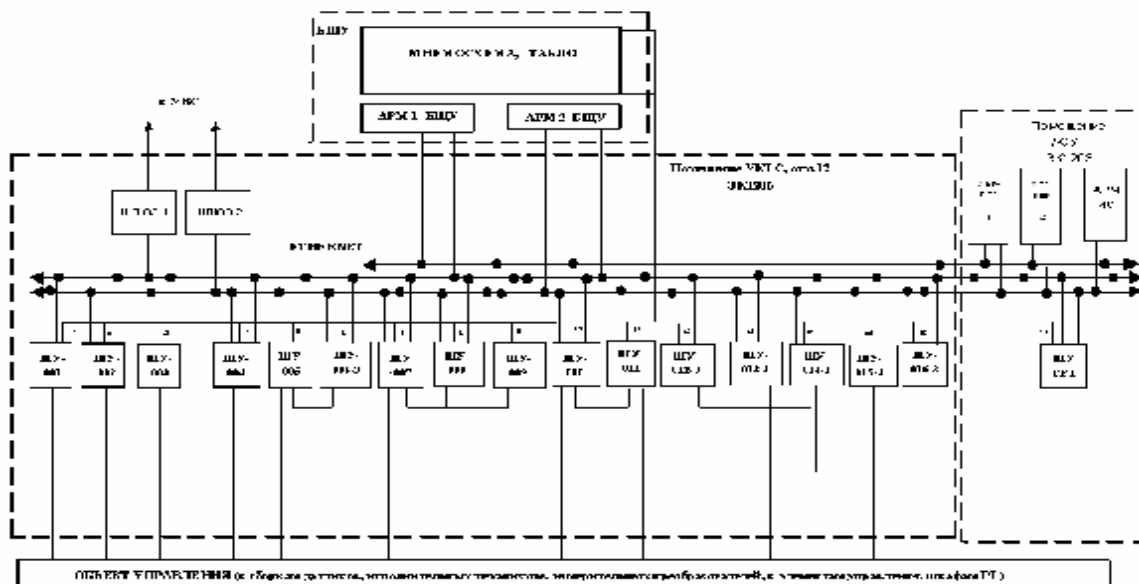


Рис. 1. Структурная схема автоматизированной системы регулирования турбинного отделения

Постановка цели и задач научного исследования

В современных условиях к системе регулирования паровых турбин предъявляются всё более высокие требования по обеспечению манёвренности турбоустановок, точности поддержания тех или иных рабочих параметров. В связи с чем, является актуальным поиск новых путей совершенствования САР турбоустановок. Учитывая опыт отечественных и зарубежных разработчиков подобных систем, покажем, что модернизация САР турбины типа К-1000-60/1500 ведется в направлении уменьшения объема и функций гидравлической части, за счет улучшения качественного состава электроники и алгоритмов управления.

Результаты исследования

Структурная схема САР частоты вращения турбины представлена на рис. 2 и включает сумматор, регулятор частоты (РЧ), электрогидравлический следящий привод (ЭГСП), паровой тракт (ПТ), ротор турбины (РТ) и отрицательную обратную связь (ООС).



Рис. 2. Структурная схема регулирования частоты вращения турбины

На вход САР подается задающее воздействие Φ_0 для частоты вращения ротора Φ . Сумматор с помощью ООС формирует ошибку $e = \Phi_0 - \Phi$. На основании этой ошибки РЧ по заданному закону управления формирует управляющее воздействие u , которое подается в ЭГСП.

Электрогидравлический следящий привод усиливает управляющий сигнал и преобразует его в перемещение сервомотора μ , который в свою очередь переставляет регулирующие клапаны в заданном направлении (открывая или закрывая), тем самым увеличивая или уменьшая подачу пара и изменяя частоту вращения ротора турбины.

Таким образом, в случае отличия заданных значений частоты вращения ротора от текущих в ЭГСП осуществляется передача электрических сигналов управления на исполнительные гидравлические устройства посредством электрогидравлического преобразователя (ЭГП) и меха-

низма токовой разгрузки (МТР). Далее схема обработки сигналов управления происходит в

ГЧСР, принципиальная схема которой представлена на рис. 3.

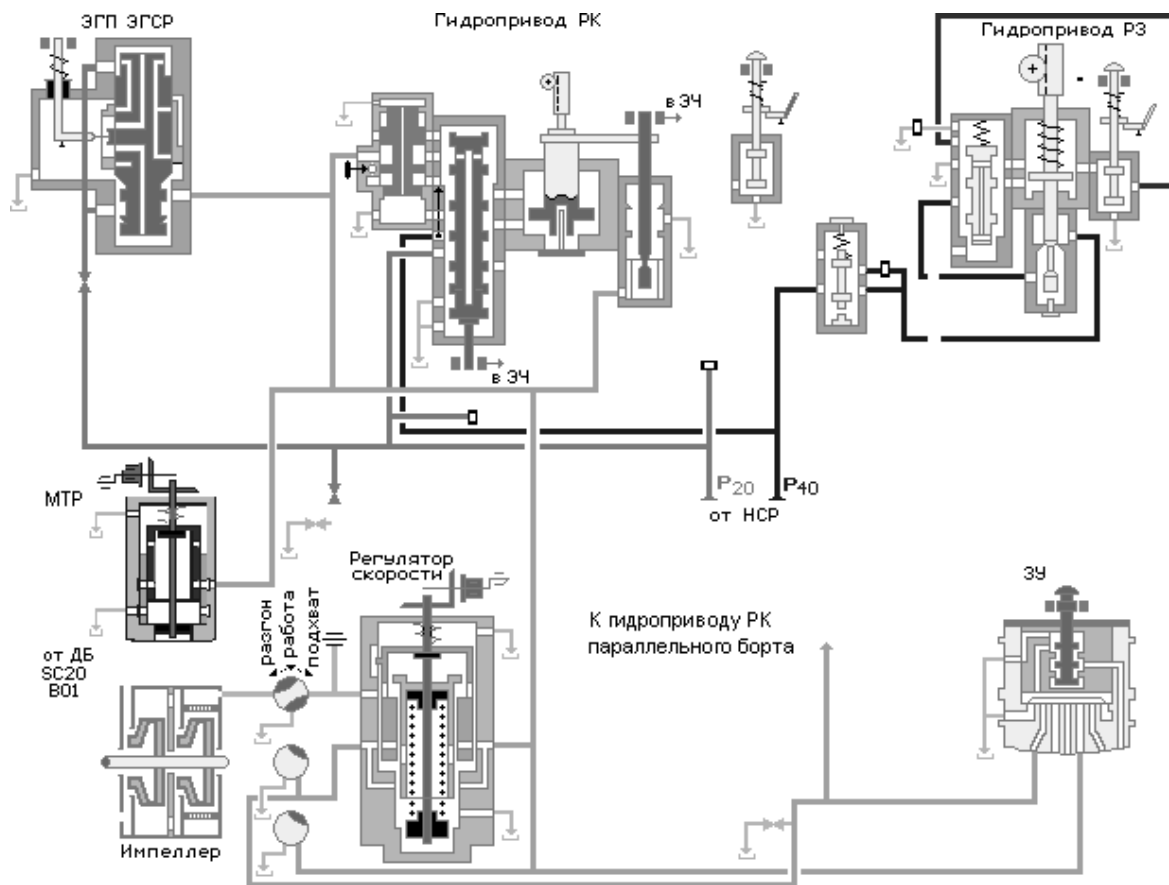


Рис. 3. Принципиальная схема гидравлической части САР турбины

Проведенные исследования ЭГСП, представленные в работе [4], определили три основные группы нелинейностей, существенно влияющих на работу САР турбины:

- наличие различных ограничений по ходу подвижных элементов ЭГСП, по величинам рабочих параметров - давления рабочей жидкости, управляющего тока;
- наличие нелинейных зависимостей расходов рабочей жидкости и гидродинамических усилий, воздействующих на управляющие кромки золотников, от степени открытия проходных сечений, действующих перепадов давлений;
- усилия трения, возникающие в подвижных парах ЭГСП.

Предложенная авторами математическая модель контура управления электрогидравлического следящего привода системы регулирования паровой турбины позволила учесть наличие участков останова сервомотора (СМ) под действием сил сухого трения подвижных пар, а также

изменение динамических свойств СМ.

Общая система уравнений математической модели контура управления с учётом нелинейностей имеет следующий вид:

- управляющее устройство

$$\bar{U} = -K_y \left[\exp \left(-T_3 \frac{d\bar{i}_{\partial\partial}}{dt} \right) \right] \bar{i}_{\partial\partial};$$

- датчик обратной связи по положению сервомотора

$$T_{\partial\partial} \frac{d\bar{i}_{\partial\partial}}{dt} + \bar{i}_{\partial\partial} = \bar{x}_{\text{см}};$$

- электрогидравлический преобразователь

$$\bar{U} = \begin{cases} \frac{kx_0}{U_0} \bar{x}_y + \frac{L_{i0}}{U_0} \frac{d\bar{i}}{dt} + \bar{i} & \text{при } |\bar{U}| < 1, \\ 1 & \text{при } |\bar{U}| \geq 1 \end{cases}$$

Данные наработки могут быть учтены в алгоритмах и функциональном программном обеспечении ШУ СРТ.

$$\bar{x}_3 = \begin{cases} \frac{C}{M_3 + \frac{l_0}{l_2^2}} \left(\frac{k_{i0}}{Cx_0} \bar{i} + \frac{l_0}{Cl_2^2} \bar{x}_3 - \frac{S_c \bar{l} p_{bx}}{Cx_0} (\bar{p}_b - \bar{p}_h) - \bar{x}_3 \right) & \text{при } |\bar{x}_3| < 1, \\ \bar{x}_{3\min} & \text{при } |\bar{x}_3| \geq 1; \end{cases}$$

$$(\bar{p}_b - \bar{p}_h) = \begin{cases} \bar{l}_1 (\bar{x}_3 - \bar{x}_z) - \frac{x_0 S_z}{Q_0} \bar{x}_3 & \text{при } |\bar{p}_b - \bar{p}_h| < 1, \\ 1 & \text{при } |\bar{p}_b - \bar{p}_h| \geq 1; \end{cases}$$

$$\bar{x}_z = \begin{cases} \frac{1}{M_{ct} + M_z + \frac{l_0}{l_2^2}} \left[(S_z + S_c \bar{l}_1) \frac{p_{bx}}{x_0} (\bar{p}_b - \bar{p}_h) + \frac{l_0}{l_2^2} \bar{x}_3 - \frac{p_{гдо} |x_0 - l_{пер}^{bx}|}{\sqrt{(x_0 - l_{пер}^{bx})^2 - h_z^2}} \bar{x}_z + \right. \\ \left. + \frac{p_{гдо} p_{смо}}{x_0 (p_{bx} - p_{смо})} \bar{p}_{см} \right] & \text{при } x_{z\max} \geq x_z > l_{пер}^{bx}, \\ \frac{1}{M_{ct} + M_z + \frac{l_0}{l_2^2}} \left[(S_z + S_c \bar{l}_1) \frac{p_{bx}}{x_0} (\bar{p}_b - \bar{p}_h) + \frac{l_0}{l_2^2} \bar{x}_3 - \frac{p_{гдо} |x_0 - l_{пер}^{сл}|}{\sqrt{(x_0 - l_{пер}^{сл})^2 - h_z^2}} \bar{x}_z + \right. \\ \left. + \frac{p_{гдо}}{x_0 (p_{bx} - p_{смо})} \bar{p}_{см} \right] & \text{при } x_{z\min} \leq x_z < l_{пер}^{сл}, \\ \frac{1}{M_{ct} + M_z + \frac{l_0}{l_2^2}} \left[(S_z + S_c \bar{l}_1) \frac{p_{bx}}{x_0} (\bar{p}_b - \bar{p}_h) + \frac{l_0}{l_2^2} \bar{x}_3 \right] & \text{при } l_{пер}^{bx} \leq x_z \leq l_{пер}^{сл}; \end{cases}$$

$$\bar{x}_3 = \begin{cases} \bar{x}_{3\min} & \text{при } \bar{x}_{3\min} \geq \bar{x}_3, \\ \bar{x}_{3\max} & \text{при } \bar{x}_{3\max} \leq \bar{x}_3, \end{cases};$$

- сервомотор

$$\bar{p}_{см} = \begin{cases} \left[(k_{1\text{сло}} - Q_{\text{вхо}} k_{1\text{вхо}}) X'_{ок} \bar{x}'_z - X_{см}^{\max} F_n \bar{x}_{см} \right] / \left(\frac{Q_{\text{сло}}}{2} - Q_{\text{вхо}} k_{\text{рвхо}} p_{смо} - Q_{\text{по}}^y \right); \\ \text{при } X_z^{\min} < X_z < l_{пер}^{сл} \\ \left[(k_{1\text{вхо}} - Q_{\text{сло}} k_{1\text{сло}}) X'_{ок} \bar{x}'_z - X_{см}^{\max} F_n \bar{x}_{см} \right] / \left(\frac{Q_{\text{вхо}}}{2} - Q_{\text{сло}} k_{\text{рсло}} p_{смо} - Q_{\text{по}}^y \right); \\ \text{при } X_z^{\max} > X_z > l_{пер}^{bx} \\ \frac{X_{см}^{\max} F_n}{(\tilde{k}_p - k_p) p_{смо}} \bar{x}_{см} - \frac{\tilde{k}_1 X_0}{(\tilde{k}_p - k_p) p_{смо}} \bar{x}_z; \\ \text{при } l_{пер}^{сл} < X_z < l_{пер}^{bx} \end{cases}$$

$$\bar{x}_- = \begin{cases} \int \bar{x}_{см} dt; & \text{при } |\bar{x}_a| > |\bar{x}_{мп}|, \\ 0 & \text{при } |\bar{x}_a| \leq |\bar{x}_{мп}|, \end{cases}$$

где:

$$\begin{aligned}\bar{X}_{\text{см}} &= \frac{C_{\text{пр}}}{M_{\text{см}}} \left(\frac{F_{\text{п}}}{C_{\text{пр}} X_{\text{см}}^{\text{max}}} \bar{p}_{\text{см}} - \bar{X}_{\text{см}} - \text{sign}(\bar{X}_{\text{см}}) \frac{P_{\text{про}}}{C_{\text{пр}} X_{\text{см}}^{\text{max}}} \bar{p}_{\text{см}} \right) \\ \bar{X}_{\text{а}} &= \frac{C_{\text{пр}}}{M_{\text{см}}} \int \left(\frac{F_{\text{п}}}{C_{\text{пр}} X_{\text{см}}^{\text{max}}} \bar{p}_{\text{см}} - \bar{X}_{\text{см}} \right) dt; \quad \bar{X}_{\text{мр}} = \frac{C_{\text{пр}}}{M_{\text{см}}} \int \left(\frac{P_{\text{про}}}{C_{\text{пр}} X_{\text{см}}^{\text{max}}} \bar{p}_{\text{см}} \right) dt; \\ X'_{\text{ок}} &= X_{\text{зсл}}^{\text{max}} - l_{\text{пер}}^{\text{сло}}; \quad X'_{\text{ок}} = X_{\text{звх}}^{\text{max}} - l_{\text{пер}}^{\text{вхо}}; \\ k_{\text{рсло}} &= m_{\text{ок}} \frac{pd_z}{2} X'_{\text{ок}} \sqrt{\frac{2p_{\text{см}}^{\text{max}}}{c}}; \quad k_{\text{1сло}} = m_{\text{ок}} \frac{pd_z}{2} X'_{\text{ок}} \sqrt{\frac{2p_{\text{см}}^{\text{max}}}{c}}; \\ k_{\text{рвхо}} &= m_{\text{ок}} \frac{pd_z}{2} X'_{\text{ок}} \sqrt{\frac{2(p_{\text{вх}} - p_{\text{см}}^{\text{max}})}{c}}; \quad k_{\text{1вхо}} = m_{\text{ок}} \frac{pd_z}{2} X'_{\text{ок}} \sqrt{\frac{2(p_{\text{вх}} - p_{\text{см}}^{\text{max}})}{c}};\end{aligned}$$

$m_{\text{ок}} = 0,57$ – коэффициент расхода через окно;

$X_{\text{ок}j} = X_z - l_{\text{пер}j}$ – ширина открытия окна;

$l_{\text{пер}j}$ – величина соответствующего перекрытия управляющего окна;

Δp_j – действующий перепад давлений на соответствующем окне.

$l_{\text{пк}}$ – ширина поршневого кольца;

$f_{\text{тр}} = 0,1$ – коэффициент сухого трения кольца о рубашку;

$d_{\text{п}}$ – диаметр поршня СМ;

$Q_{\text{вхо}}, Q_{\text{сло}}$ – максимальные расходы масла на подвод и отвод соответственно в полость над поршнем СМ;

X_0 – ход золотника до полного открытия окна на слив;

$Q_{\text{по}}^y$ – величина утечки масла по поршню СМ в начальный момент времени;

$P_{\text{про}}$ – усилие трения при $p_{\text{см}} = p_{\text{смо}}$.

Следующим этапом на пути совершенствования САР турбоустановок является разработка и внедрение электронного регулятора скорости (ЭРС), что по сути позволило упростить гидравлическую часть системы регулирования турбины и расширить функции регулирования турбины при работе без ЭГСП, а также автоматизировать операции переключения ШУ – ЭРС при отказе системы регулирования турбины (СРТ) и тем самым повысить надёжность эксплуатации турбоустановки.

ЭРС выполнен из отдельных модулей с независимым от ЭГСП электропитанием, датчиками частоты вращения, исполнительными ор-

ганами и их датчики положения.

Структурная схема системы регулирования турбины с включенным в ее состав ЭРС представлена на рис. 4 [5].

Исполнительными механизмами ЭРС является отдельный электрогидравлический преобразователь, который управляет одновременно сервомоторами регулирующих клапанов с двух сторон турбины, и два механизма токовой разгрузки (МТР-А, МТР-Б), которые являются общими с СРТ.

В качестве датчиков по частоте вращения ЭРС использует три отдельных датчика, по положению сервомоторов – отдельные трёхканальные датчики положения, установленные по одному на каждом сервомоторе. Параллельно электрическим в гидравлической части системы регулирования имеются отдельные гидравлические обратные связи по положению сервомоторов регулирующих клапанов турбины.

Заключение

Таким образом, в данной статье показано, что усовершенствование СРТ ведется в направлении уменьшения объема и функций гидравлической части системы регулирования, но за счет совершенствования электронной части ЭГСП, а также алгоритмов регулирования.

В функциональном программном обеспечении шкафов управления могут быть учтены и взяты в расчет предложения по математической модели контура управления электрогидравлического следящего привода системы регулирования паровой турбины, позволившей учесть наличие участков останова сервомотора (СМ) под действием сил сухого трения подвижных пар, а также изменение динамических свойств СМ.

Внедрение ЭРС, создавшее дополнительную резервную систему, предназначенную для стабилизации нагрузки и частоты вращения в случае возникновения неисправностей в ЭГСП, является одним из новых конструктивных, схемных и компоновочных решений по автоматизации управления паротурбинными установками с

турбиной К-1000-60/1500, способствующим повышению их надежности, экономичности, ма-

невренности.

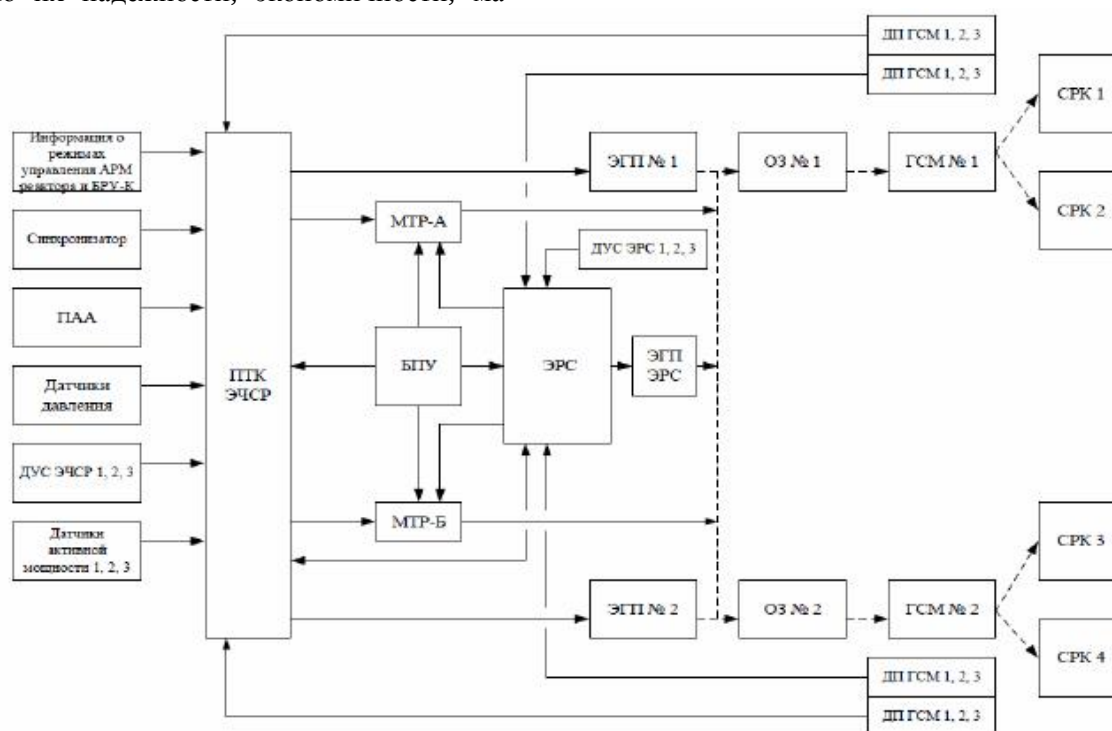


Рис. 4. Структурная схема системы регулирования турбины с электронным регулятором скорости

Список литературы

1. Качур С.А. На грани ядерного взрыва: электромагнитное управление ядерными реакторами и искривление пространства / С.А. Качур. – Севастополь: НПЦ «ЭКОСИ-Гидрофизика», 2014. – 100 с.
2. Программно-технический комплекс ПТК АСР ТО. Руководство по эксплуатации: ЯЕВИ.421457.069 РЭ.
3. Кирияченко В.А. Системы автоматического регулирования и защиты турбогенераторов атомных электростанций: учеб. для вузов/ В.А. Кирияченко, С.Т. Мирошниченко, А.С. Чупрынин. – Севастополь: СТУЭИП, 2013. – 244 с.
4. Гладкий П.М. Нелинейная математическая модель контура управления электрогидравлического следящего привода системы регулирования паровой турбины / П.М. Гладкий, М.Н. Тайсир // «ВІСНИК СУМДУ» сб. науч. тр. – Сумы: изд-во СумГУ, 2003. – Вып. 13(59). – С.108 – 112.
5. Саньков А.А. Внедрение ЭРС и ЭАБ на энергоблоках №2 Ростовской АЭС и №4 Калининской АЭС: Описание электронного регулятора скорости (ЭРС) [Электронный ресурс] – Режим доступа: http://www.rosatom-cipk.ru/wp-content/uploads/2013/12/09_30.pdf

References

1. Kachur S.A. *Na grani yadernogo vzryva: elektromagnitnoe upravlenie yadernymi reaktorami i iskrivlenie prostranstva*. [On the Verge of Nuclear

Explosion: Electromagnetic Control of Nuclear Reactor and Contortion of Space]. Sevastopol, NPTs «EKOSI-Gidrofizika» Publ., 2014, 100 p.

2. *Programno-tekhnicheskii kompleks PTK ASR TO. Rukovodstvo po ekspluatatsii: YaEVI.421457.069 RE*. [Program-Technical Device of Automatic Control System for Turbine Engine-Room. Rukovodstvo po ekspluatatsii: YaEVI.421457.069 RE].
3. Kiriyaichenko V.A., Miroshnichenko S.T., Chuprynin A.S. *Sistemy avtomaticheskogo regulirovaniya i zashchity turbogeneratorov atomnykh elektrostantsii*. [Automatic Control and Protection Systems of Nuclear Power Plans Turbogenerators]. Sevastopol, SNUYAEiP, 2013, 244 p.
4. Gladkii P.M., Taisir M.N. *Nelineinaya matematicheskaya model' kontura upravleniya elektrogidravlicheskogo sledyashchego privoda sistemy regulirovaniya parovoi turbiny*. [Nonlinearity Mathematical Simulator for control loop by hydroelectric follower drive of Control system Steam Turbine]. Sumy, SumGU Publ., 2003, Issue 13(59), pp. 108 – 112.
5. San'kov A.A. *Vnedrenie ERS m EAB na energoblokh №2 Rostovskoi AES i № 4 Kalininskoi AES: Opisanie elektronnoho regulyatora skorosti (ERS)*. [Application of Electronic Speed Controller and Electronic Overspeed Governor for Rostov Power Unit № 2 and Kalininskoi Power Unit № 4 of NPP: Description of Electronic Speed Controller (ESC)]. Available at: http://www.rosatom-cipk.ru/wp-content/uploads/2013/12/09_30.pdf.

УДК 621.039.56

Модуляция сингулярности ядерного реактора вблизи мгновенной критичности

С.А. Качур

ФГАОУ ВО Севастопольский государственный университет, ул. Университетская, д. 33,
г. Севастополь, 299053, Россия, kachur_62@mail.ru

Статья поступила 22.09.2015 г.; после доработки 23.09.2015 г.

Аннотация

Дана аналогия между процессами активной зоны ядерного реактора вблизи мгновенной критичности и процессами коллапса космических объектов. Найдены начальные условия превращения реактора в скрытую сингулярность и в голую сингулярность. Определена возможность беспроводной передачи электрической энергии для ядерного реактора при наложении пространств.

Ключевые слова: ядерный реактор, мгновенная критичность, сингулярность, скрытая сингулярность, голая сингулярность, коллапс космических объектов, перетекание вещества.

Singularity Modulation of Nuclear Reactor Nearby Prompt Criticality

S.A. Kachur

Sevastopol state University, 33 Universitetskaya st., Sevastopol, 299053, Russia, kachur_62@mail.ru

Received 22.09.2015 y.; received in final form 23.09.2015 y.

Abstract

An analogy between the processes of active zone of nuclear reactor near-by instantaneous criticism and processes of collapse of space objects is given. The initial conditions of transformation of reactor in hidden singularities or in naked singularities are found. Possibility of wireless transmission of electric energy by a nuclear reactor for superposition of spaces is specified.

Keywords: nuclear reactor, instantaneous criticism, singularities, hidden singularities, naked singularities, collapse of space objects, matter flow.

Введение

Предлагаемая статья является продолжением исследований [1 - 9], направленных на создание систем модуляции кривизны пространства ядерного реактора, находящегося в состоянии близком к мгновенной критичности, и систем электромагнитного управления ядерным реактором с использованием пространственно-временных эффектов. Решение этой проблемы открывает новые возможности для развития атомной энергетики и расширения космических исследований.

Два пути изменения состояния реактора определяют разные виды пространственно-

временных эффектов, получаемых в результате воздействия на реактор вблизи мгновенной критичности высокочастотными электромагнитными (терагерцовыми) излучениями. Для случая высоких начальных частот изменения реактивности характер пространственно-временного монополя ядерного реактора описывается как черная дыра, то есть скрытая сингулярность. При низких начальных частотах изменения реактивности пространственно-временной монополю реактора может быть рассмотрен как голая сингулярность. Понятие пространственно-временного монополя ядерного реактора введено в работе [8].

Пространственно-временной монополю – это

устойчивое макроскопическое образование, объединяющее различной кривизны с различным течением времени пространства, обусловленные электромагнитными и гравитационными эффектами. Такое образование имеет возможность квантового изменения границ и кривизны пространств за счет вызванного внешними факторами кантования энергии ядра монополя[8].

Постановка цели и задач научного исследования

Цель исследования – анализ пространственно-временных эффектов при воздействии на ядерный реактор вблизи мгновенной критичности при различных начальных условиях, разработка подхода к модуляции сингулярности ядерного реактора.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- определение аналогии между сингулярностью космических объектов, перетеканием вещества в звездных системах и состоянием ядерного реактора вблизи мгновенной критичности;
- разработка подхода к модуляции сингулярности ядерного реактора;
- создание квантовой модели пространства ядерного реактора для разных типов сингулярности;
- определение условия наложения пространств реактора и исходного;
- определение возможности перетекания материи в системе реакторов.

Поскольку для описания пространственно-временных эффектов ядерного реактора вблизи мгновенной критичности предложено использовать понятия астрофизики, определим, что конкретно будет применено в дальнейшем для интерпретации состояния реактора и его пространства.

Аналогии между астрофизическими понятиями и состояниями ядерного реактора вблизи мгновенной критичности

При исследовании И.А. Поповым [10] динамики теплофизических процессов исследовательского ядерного реактора ИР-100 были получены экспериментальные данные акустических измерений, которые сводились к характеристикам, представленным на рис. 1. Частотные характеристики $S_A = F(f, q)$, представленные на рис. 1 (а), отражают зависимость энергии акустического шума в зависимости от подводимой удельной тепловой нагрузки q и частоты колеба-

ний шума f .

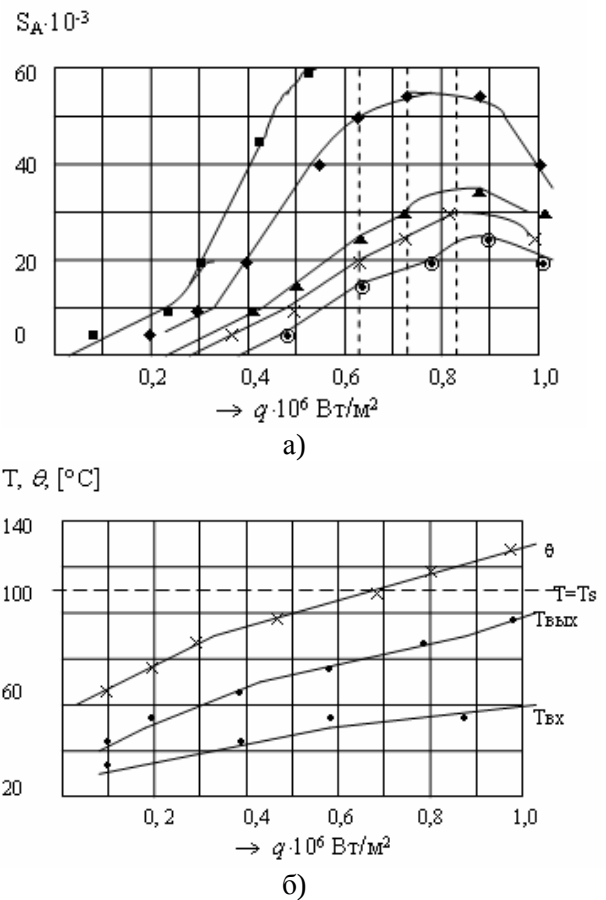


Рис. 1. Экспериментальные данные, характеризующие температурный режим канала (б) и акустические спектральные характеристики (а).

Обозначения (а): $\frac{3}{4}$ — $f = 0...1$ кГц;

$\frac{1}{2}$ — $f = 1...2$ кГц;

$\bullet$ — $f = 2...3$ кГц;

$\bar{1}$ — $f = 3...4$ кГц;

$\bar{2}$ — $f = 4...5$ кГц.

Результаты численного расчета данных описываемого эксперимента показали, что поверхностное кипение на ТВЭЛ возникает при

$$q = 0,7 \cdot 10^6 \text{ Вт/м}^2 \text{ и } T_{\text{вых}} = 70^\circ \text{C},$$

то есть температура начала кипения

$$T_{\text{нк}} = 70^\circ \text{C}$$

при частоте шума $f = 3...4$ кГц.

Дальнейший анализ показал [7], частота шума определяется скоростью изменения удельного теплового потока, который определяет изменение частоты реактивности. На низких частотах реактор может перейти в состояние близкое к мгновенной критичности при температуре начала поверхностного кипения теплоносителя, стремящейся к температуре теплоносителя на входе канала, что соответствует возрастанию угла наклона α линейной части спектральной

характеристики ($\alpha \rightarrow 90^\circ$). На высоких частотах реактор также может перейти в состояние близкое к мгновенной критичности при температуре начала поверхностного кипения теплоносителя, стремящейся к температуре кипения теплоносителя, что соответствует уменьшению угла наклона линейной части спектральной характеристики ($\alpha \rightarrow 0^\circ$).

Таким образом, существует две возможности перехода реактора в состояние близкое к мгновенной критичности: на низких и высоких частотах в зависимости от исходного состояния реактора, определяемого, в том числе, температурой начала поверхностного кипения. Представляется, что данное заключение справедливо для реакторов типа ВВЭР.

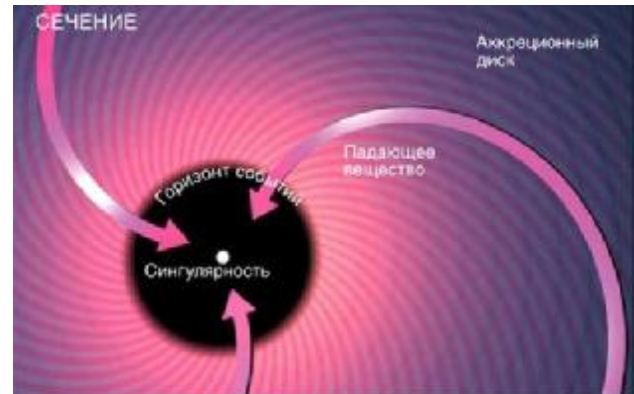
Рассмотрим соотношение состояний космических объектов в процессе коллапса и состояний ядерного реактора вблизи мгновенной критичности.

Скрытые и голые сингулярности – два возможных финальных состояния процесса коллапса звезды [11]. Сингулярность – центральное компактное и сравнительно горячее ядро эволюционирующей звезды. Все, что попадает в сингулярность, разрушается. В черной дыре сингулярность «одетая» – она окружена виртуальной граничной поверхностью, называемой горизонтом событий, которая скрывает ее от внешнего наблюдателя. Все, что проникает под эту поверхность, никогда не может вернуться назад. Обнаженная сингулярность не окружена такой граничной поверхностью. Она видима внешнему наблюдателю, и объекты, движущиеся по направлению к ней, могут, в принципе, развернуться вплоть до достижения самой сингулярности. На рис. 2 представлены схемы сечения двух видов сингулярностей.

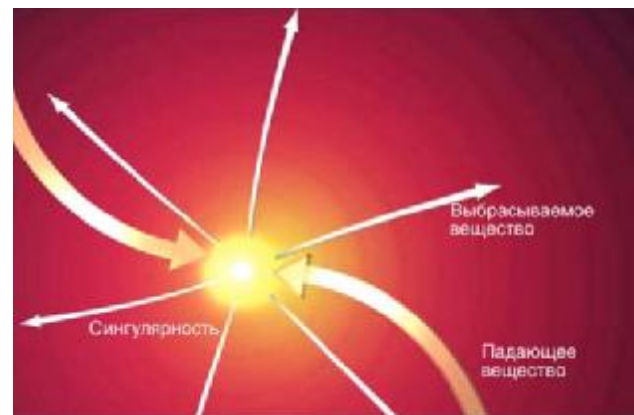
Исходя из определения скрытой и голой сингулярности в публикациях [6, 8, 9] пространственно-временные эффекты вблизи ядерного реактора рассматривались только для варианта, когда реактор или система реакторов функционировали как черная дыра, то есть реактор выступал в роли скрытой сингулярности. В этом случае при движении к сингулярности необходимо пройти область расширения с ускорением течения времени в соответствии с ОТО, область задержки времени (горизонт событий), позволяющая вернуться во времени назад (прошлое), и область сжатия с замедлением времени в соответствии с ОТО.

Представляется, что для реактора в роли голой сингулярности смена областей при движении к центру будет обратной приведенной выше,

то есть сначала область сжатия, затем область задержки, позволяющая во времени уйти вперед (будущее), и область расширения. В данном случае понятия прошлое и будущее условно и определяют знак изменения времени (задержки).



а)



б)

Рис. 2. Схематическое изображение скрытой сингулярности (а) и голой сингулярности (б)

В физике выдвигаются две основные причины появления двух видов сингулярности:

- неоднородность или однородность исходного объекта: при однородной структуре формируется скрытая сингулярность (черная дыра), а при неоднородной структуре – голая сингулярность (нейтронная звезда);
- скорость коллапса объекта: при низкой скорости рождается скрытая сингулярность, при высокой скорости – голая сингулярность.

Будем считать, что структура реактора однородна, если энергосвечение активной зоны описывается только нулевой гармоникой функции Бесселя, и неоднородна, если в описании энергосвечения присутствует первая гармоника функции Бесселя. Искривление формы энергосвечения активной зоны реактора для случая не-

однородной структуры приведено на рис. 3 [12].

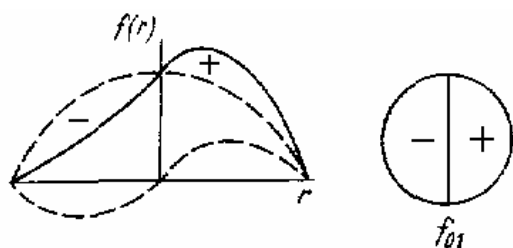


Рис. 3. Форма пространственных колебаний в реакторе при наличии первой гармоники функции Бесселя

Под скоростью коллапса для ядерного реактора вблизи мгновенной критичности будем понимать скорость протекания теплофизических процессов в активной зоне. Например, для ВВЭР эта скорость характеризуется температурой кипения (T_K) и температурой начала поверхностного кипения ($T_{НК}$) теплоносителя.

Между однородностью структуры и скоростью протекания теплообмена существует взаимосвязь. Для неоднородной структуры при появлении в энерговыделении первой гармоники, частота которой примерно в два раза превышает частоту нулевой гармоники, температурой начала поверхностного кипения теплоносителя снижается также в два раза по сравнению с однородной структурой.

Неоднородность структуры изменяет ориентацию электромагнитного излучения реактора относительно однородной структуры, а именно поворот на 90° по аналогии с формированием голой и скрытой сингулярностей. С точки зрения протекания процессов в реакторе вблизи мгновенной критичности нас будут интересовать аналогии только с начальным этапом коллапса, поскольку предполагается, что реактор должен перейти в устойчивое состояние до финальных стадий коллапса. На рис. 4 приведен результат компьютерного моделирования начальных стадий коллапса звезды в скрытую и голую сингулярности [11]. При моделировании принято представление о звезде как множестве частиц, удерживаемых силами гравитации.

Для движения некоего объекта к сингулярности или от сингулярности ориентация его электромагнитного излучения должна совпадать с ориентацией излучения сингулярности (по аналогии – ядерного реактора). Иначе в лучшем случае объект никогда не попадет в искривленное пространство реактора, а в худшем случае будет уничтожен.

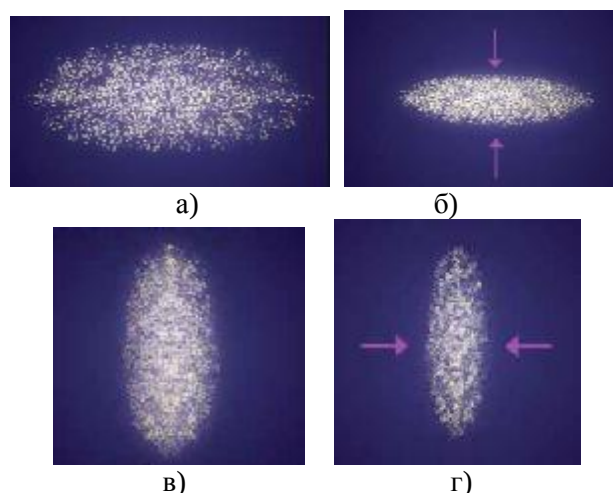


Рис. 4. Результат компьютерного моделирования для скрытой сингулярности (а – исходное состояние объекта, б – на первом этапе коллапса) и для голой сингулярности (в – исходное состояние объекта, г – на первом этапе коллапса)

Последнее замечание является актуальным для перемещения человека вблизи сингулярности, особенно, если речь идет о состоянии реактора, описываемого как голая сингулярность. На сколько способен человеческий организм менять ориентацию собственного электромагнитного излучения и модифицировать его неизвестно. Шанс преодолеть зоны задержки и сжатия голой сингулярности для человека практически равен нулю. При наличии резонанса на частоте первой гармоники для человека неизбежен летальный исход, если его организм не модифицирует собственное излучение. Поэтому исследования пространственно-временных эффектов ядерного реактора вблизи мгновенной критичности требуют создания специальных средств защиты человека.

Таким образом, можно сказать, что ядерный реактор при переходе в устойчивое состояние из состояния вблизи мгновенной критичности под воздействием электромагнитного излучения образует два вида сингулярности (скрытую и голую) в зависимости от способа попадания реактора в исходное состояние (состояние близкое к мгновенной критичности).

Особо необходимо выделить ситуацию двойной звездной системы, в которой происходит перетекание вещества. Рассматривают два варианта звезд-компаньонов:

- нейтронные звезды в рентгеновских пульсарах, которые имеют компаньонами яркие звезды-гиганты;
- нейтронные звезды в барстерах, для которых компаньонами являются слабые по блеску звезды малых масс.

Для первого случая процесс перетекания вещества от звезды-гиганта на нейтронную звезду представлен на рис. 5.

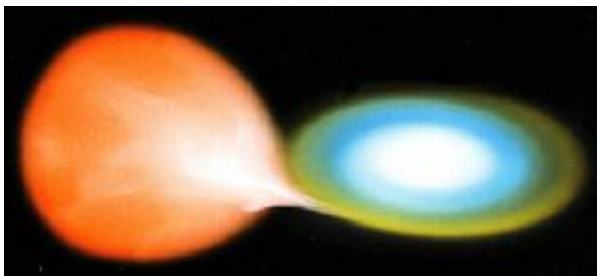


Рис. 5. Перетекание вещества в двойной системе с пульсаром

По аналогии возможна передача вещества в системе двух ядерных реакторов. Механизм такой передачи энергии еще не изучен, но он проявляется, в частности, в виде вихревого электромагнитного поля, которое может быть использовано для беспроводной передачи электрической энергии. Представляется, что аналог первого варианта перетекания вещества имеет место для скрытой сингулярности, а второй – для случая наложения пространства реактора без значимого искривления на исходное пространство. Отсутствие значимого искривления пространства дает возможность технически реализовать преобразование энергии вихревого электромагнитного поля. Ретранслятор энергии должен функционировать в диапазоне частот системы реакторов.

Модуляция сингулярности ядерного реактора

Начальные условия перехода реактора в состояние близкое к мгновенной критичности определяются наибольшей частотой гармоники энерговыделения.

Формулы расчета частот гармоник приведены в [8, 9] и имеют вид

$$\omega_i = \begin{cases} k \cdot \frac{1}{c}, & \text{если } i = 0, \\ k \cdot \frac{c^{i-1}}{\ln(c^i)}, & \text{если } i = 1, 3 \end{cases},$$

$$\omega'_i = \begin{cases} \left(\frac{\omega_{BP}}{\omega_{MP}} \right) \left(\frac{\beta_6}{F\beta} \right)^{-1} \omega_0, & \text{если } i = 0, \\ \left(\frac{\beta_6}{F\beta} \right)^{-1} \omega_1, & \text{если } i = 1, \\ \left(\frac{\beta_6}{F\beta} \right)^{-1} \omega_i, & \text{если } i = 2, 3 \end{cases}, \quad (1)$$

$$F = \frac{1}{\omega_{MP}} \cdot \frac{\beta_6}{\beta} \omega_2,$$

где k – константа, необходимая для согласования размерности в формуле; i – номер гармоники функции Бесселя; ω_{BP} – частота внешнего электромагнитного воздействия, соотносимого по величине с частотой реликтового излучения; ω_{MP} – частота ядерного магнитного резонанса, которая зависит от исходного состояния реактора в момент появления внешнего электромагнитного воздействия; β и β_6 – доля соответственно всех запаздывающих нейтронов и нейтронов 6-й группы по отношению к полному числу нейтронов для ^{235}U ; β' – доля запаздывающих нейтронов по отношению к полному числу нейтронов для ^{239}Pu .

Как было сказано выше, нулевая гармоника определяет скрытую сингулярность, первая – голую сингулярность. Частота гармоники определяется температурой начала поверхностного кипения и, следовательно, начальной мощностью и скоростью изменения мощности реактора, которая влияет на коэффициент усиления.

Формула расчета для реактора нулевой мощности коэффициента усиления на основе передаточных функций приведена в [12] для области относительно высоких частот (K)

$$K = (\omega l)^{-1}, \quad (2)$$

где ω – частота колебания реактивности реактора, соответствующая нулевой гармонике при скрытой сингулярности и частоте первой гармоники при голой сингулярности; l – время жизни мгновенных нейтронов.

Максимальный коэффициент усиления должен стремиться к скорости света c , не превышая ее, то есть $K \rightarrow 3 \cdot 10^8$. При $\omega_{MP} = 3,2 \cdot 10^5$ Гц частоты гармоник принимают значения $\omega'_0 = 0,48$ Гц, $\omega'_1 = 1,19$ Гц. В соответствии с (2) коэффициент усиления меньше c , разница между расчетным значением K и требуемым для создания пространственно-временных эффектов определяет начальные условия следующим образом

$$K = \frac{V}{\omega l} = c, \quad (3)$$

$$V = \frac{T_K}{T_{HK}}, \quad (4)$$

$$T_{HK} = \frac{T_K}{\omega l c}, \quad (5)$$

где V – допустимая скорость движения объекта в сжатом пространстве [6, 8]; T_K – температурой кипения теплоносителя; T_{HK} – температурой начала поверхностного кипения теплоносителя.

Таким образом, определяя температурой начала поверхностного кипения, задаем начальные условия процесса модуляции сингулярности.

Допустимая скорость движения объекта в сжатом пространстве голой сингулярности примерно в ω'_1 / ω'_0 раза выше, чем в сжатом пространстве скрытой сингулярности. Это приводит для голой сингулярности по сравнению с черной дырой к увеличению гравитации в зоне задержки в ω'_1 / ω'_0 раза и уменьшению гравитации в зоне сжатия в ω'_1 / ω'_0 раза. Вопросы изменения гравитации внутри пространственно-временного монополя черной дыры рассмотрены в [8].

Квантовая модель пространства ядерного реактора для голой сингулярности

Модель пространства ядерного реактора как голой сингулярности является зеркальным отражением квантовой модели пространства реактора, представленного черной дырой [8, 9]. Первому уровню для случая голой сингулярности соответствует пространственное расширение, второму, как и для случая черной дыры, – задержка во времени, но с противоположным знаком по сравнению с временной задержкой скрытой сингулярности, третьему – пространственное сжатие.

Основными параметрами квантовой модели пространства являются: радиусы границ уровней; частоты уровней; частоты границ прозрачности уровней. Модель пространства в сечении представлена на рис. 6.

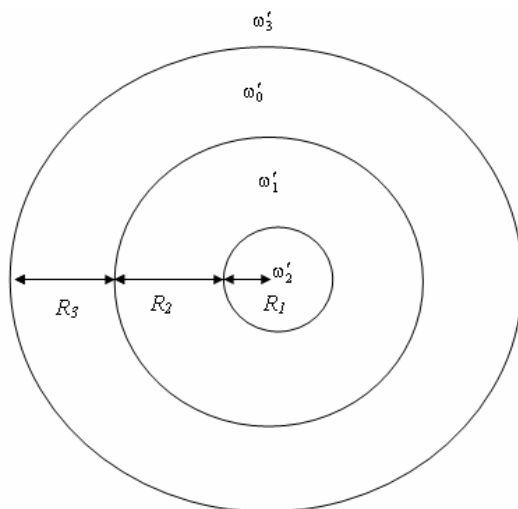


Рис. 6. Квантовая модель пространства голой сингулярности

Минимальные значения ширины ($n = 1$) уровней квантования пространства определяют следующим образом

$$R_3 = \frac{c}{2\omega_{MP}},$$

$$R_1 = R_3 k_p, \quad (6)$$

$$R_2 = R_1 - R_3,$$

где k_p – коэффициент искривления пространства

Формулу для расчета коэффициента искривления пространства для голой сингулярности имеет вид

$$k_p = \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{1}{k_1(1 + 10F\beta\omega'_1)} \right)^2}}, \quad (7)$$

где F – частотный коэффициент ядерного магнитного резонанса ($0 < F \leq 1$), определяемый по формуле (3); k_1 – температурный коэффициент усиления ($k_1 \geq 1$, $k_1 \rightarrow 1$), задающий исходное состояние реактора в момент внешнего электромагнитного воздействия.

В отличие от голой сингулярности в аналогичной формуле (7) для черной дыры вместо β (доли запаздывающих нейтронов по отношению к полному числу нейтронов для ^{235}U) используется β' (доля запаздывающих нейтронов по отношению к полному числу нейтронов для ^{239}Pu), а также частота первой гармоники заменяется частотой нулевой гармоники, вычисленной по формуле (1).

Таким образом, одним из условий появления скрытой сингулярности является присутствие плутония в ядерном топливе реактора, а для голой сингулярности – режим пуска реактора с топливом ^{235}U (наличие плутония не обязательно) со скоростью, способствующей появлению первой гармоники энерговыделения.

Условием модуляции кривизны пространства голой сингулярности является квантование коэффициента искривления пространства k_p и его кратность величине $e = 2,7$

$$k_p = en.$$

Модуляция кривизны пространства в случае голой сингулярности в основном аналогична модуляции кривизны пространства черной дыры. Главное отличие состоит в задании начальных условий работы реактора и величине расстояния между реактором и источником радиосигналов, излучающем на частоте ω_{MP} . Хотя с точки зрения структуры модели в обоих случаях радиоизлучатель расположен на внешней границе области расширения, но для черной дыры эта граница первого уровня, а для голой сингулярности – третьего уровня.

Передача энергии ядерным реактором вблизи мгновенной критичности при наложении пространств

Процессы в ядерном реакторе вблизи мгновенной критичности сравнимы с эволюцией звезд. В зависимости от массы ядро звезды коллапсирует либо в черную дыру (скрытая сингулярность), либо в нейтронную звезду (голая сингулярность), либо в белый карлик [13]. Аналогия в поведении ядерного реактора с эволюцией космических объектов первых двух типов была представлена выше.

Третий тип изменения состояния реактора не связан с появлением пространственно-временного монополя, он определяет возможность беспроводной передачи электрического сигнала на расстояние. В этом случае переход в состояние, близкое к мгновенной критичности, происходит не в следствии терагерцового внешнего воздействия и изменения температуры, а в результате повышения давления в активной зоне реактора и под воздействием электрического разряда с частотой 50 Гц.

Исходя из формулы (3), для случая электрического разряда формулы (4, 5) преобразуются следующим образом ($\omega = 50$ Гц)

$$V = \frac{P_{P1}}{P_{P2}},$$

$$P_{P2} = \frac{P_{P1}}{\omega l c}, \quad (8)$$

где V – допустимая скорость движения электрического сигнала; P_{P1} и P_{P2} – давление в активной зоне реактора соответственно в заглушенном состоянии и в состоянии, приводящем к мгновенной критичности.

Формула (7) для расчета коэффициента искривления пространства для ^{235}U и $\omega'_1 \equiv \omega = 50$ Гц дает величину $k_p = 1,028$, что соответствует коэффициенту расширения нашей Вселенной [13]. Происходит наложение пространств, порожденного реактором, и исходного пространства. Представляется, что эффект наложения пространств определяет возможность беспроводной передачи электрического сигнала. Приемник данного сигнала должен работать на частотах $\omega'_0 = 0,48$ Гц и $\omega = 50$ Гц. Такое состояние устойчиво, если приемник (ретранслятор) осуществляет передачу энергии некому рабочему телу, то есть если совершается работа. В противном случае возможен ядерный взрыв.

Расстояние от источника (реактора) до приемника энергии, используя (6) и (3) при $\omega = 0,48$ Гц,

$$R = \frac{KR_1 M_{\Pi}}{c M_p}. \quad (9)$$

где M_p и M_{Π} – масса реактора и приемника соответственно.

Таким образом, определены три режима работы реактора или системы реакторов вблизи мгновенной критичности, которые в зависимости от суммарной массы системы порождают три вида пространственно-временных эффектов: скрытую сингулярность (аналог – черная дыра), голую сингулярность (аналог – нейтронная звезда) и наложение пространств (аналог – белый карлик).

Перетекание материи в системе двух реакторов

Описанный выше процесс передачи реактором энергии ретранслятору возможен, если существует перетекание материи. Проявлением перетекания материи (энергии) являются вихревые электромагнитные поля.

В работах [8, 9] рассмотрена имитация двойную систему черных дыр с радиопульсаром на основе двух реакторов и радиоизлучателя.

В случае, когда система реакторов функционирует как скрытая сингулярность, перетекание энергии происходит от реактора большей массой к реактору меньшей массой. Этот процесс является дискретным (импульсным) во времени. Перетекание энергии в обратном направлении возможно при условиях, описанных в п.4. Расположение реакторов в пространстве для двух указанных случаев одинаковое.

На рис. 7. представлена схема расположения двойной системы реакторов с радиоизлучателем и обозначены параметры пространственной конфигурации, влияющие на процесс перетекания энергии.

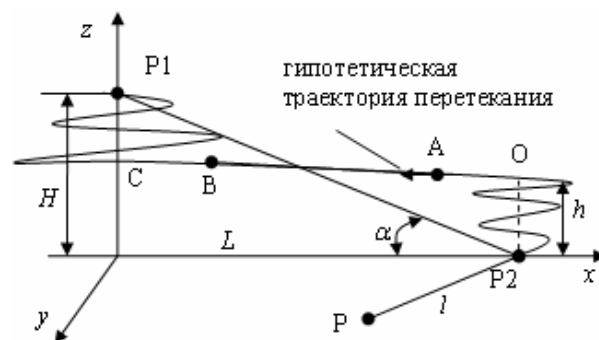


Рис. 7. Пространственная конфигурация двойной системы реактором с радиоизлучателем

Соотношения между параметрами двойной

системы реакторов с радиоизлучателем определяются формулами

$$\frac{H^2}{h^2} = \frac{L^2 + H^2}{l^2}, \quad (10)$$

$$H \sqrt{1 - \frac{h^2}{l^2}} = L \frac{h}{l}, \quad (11)$$

где l – расстояние от реактора Р2 до радиоизлучателя Р; h – высота, на которой начинается движение материи к реактору Р1; H – высота расположения Р1 относительно Р2 (рис. 7).

Связь геометрических параметров с кривизной пространства имеет вид

$$\frac{h}{l} = \frac{1}{k^2}, \quad (12)$$

где k – коэффициент искривления пространства для монополя скрытой сингулярности вычисляется по формуле, аналогичной (7),

$$k = \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{1}{k_1(1 + 10F\beta\omega'_0)} \right)^2}} \equiv \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{V^2}{c^2}}}, \quad (13)$$

ω'_0 – частота изменения реактивности первого реактора ($\omega'_0 = 0,48 \text{ Гц}$); V – скорость перетекания энергии.

Из (10)-(13) следует

$$H \frac{V}{c} = L \sqrt{1 - \frac{V^2}{c^2}}. \quad (14)$$

Таким образом, исходя из левой части выражения (14), искривление пространства системы реакторов по вертикали осуществляется в соответствии с положениями квантовой теории, а искривление по горизонтали, исходя из правой части выражения (14), происходит в соответствии с принципами общей теории относительности. Причем, перетекание энергии происходит тогда, когда в искривленном пространстве $\alpha = 45^\circ$ (рис. 7). Корпускулярными и волновыми свойствами обладают фотоны. Представляется, что перетекание материи связано с движением фотонов как частиц со скоростью $V < c$, поскольку часть энергии фотонов идет на создание вихревых электромагнитных полей.

Перетекание материи является результатом искривления пространства и проявляется в виде вихревых электромагнитных полей.

Представляется, что перетекание материи позволяет движущемуся объекту покинуть пространство скрытой сингулярности (черной дыры). Возможно, это явление будет использоваться в будущем при освоении дальнего космоса.

Для беспроводной передачи энергии реак-

тора целесообразно рассматривать вариант искривления пространства с коэффициентом, соответствующим кривизне расширяющейся Вселенной. Однако чем больше коэффициент искривления k (13), тем ближе к единице коэффициент k_1 пространственного искривления при перетекании материи от второго реактора к первому при условии (8). В этом случае связь между коэффициентами представляется в виде

$$k_1 = 1 + \frac{1}{k}. \quad (15)$$

Используя (15) и (7), можно определить необходимую частоту электрического разряда, переводящего второй реактор в состояние близкое к мгновенной критичности.

При перетекании материи возможна передача энергии третьему объекту, если он имеет электромагнитное поле и движется (колеблется) вдоль линии (AB) (рис.7). Расстояния (OA) и (CB) определяются по (9) $S_{OA} = S_{CB} \equiv R$. Кроме того, условием передачи энергии является совпадение частотных диапазонов объекта и системы реакторов при ортогональности векторов электрического поля и сдвиге их колебаний по фазе на $\pi/2$. Представляется, что оптимальным вариантом для передачи энергии является создание циркуляционно поляризованной волны.

Заключение

Определена аналогия между процессами, протекающими в активной зоне ядерного реактора в состоянии, близком к мгновенной критичности, и процессами коллапса космических объектов. Найдены начальные условия, при которых реактор превращается либо в скрытую сингулярность, либо в голую сингулярность. Показаны особенности и различия пространственно-временных монополей ядерного реактора для голой и скрытой сингулярностей. Определена возможность беспроводной передачи электрической энергии при совпадении искривления пространства реактора и кривизны исходного пространства. Определены условия перетекания энергии для системы двух реакторов.

Предложенный подход к определению параметров пространственно-временного монополя голой сингулярности. Дана структура квантовой модели и определены условия модуляции кривизны пространства голой сингулярности. Определены параметры пространственной конфигурации системы реакторов в режиме перетекания энергии.

Результаты работы определяют новые возможности для развития атомной энергетики,

систем энергетической и военной безопасности ядерных и иных стратегических объектов, способствуют расширения космических исследований и могут рассматриваться как теоретическая предпосылка для становления и развития квантовой теории тяготения.

Дальнейшее исследование пространственных эффектов, порожденных ядерным реактором вблизи мгновенной критичности, предполагает создание специализированного исследовательского комплекса.

Список литературы

1. Качур С.А. Управление ядерным реактором посредством внешнего электромагнитного излучения /С.А. Качур // Пром. Теплотехника, 2012. – Т. 34. – Вып. 4. – С. 39 - 43.
2. Качур С.А. Ретрансляция энергии ядерного реактора вблизи мгновенной критичности /С.А. Качур // Пром. теплотехника, 2013. – Т. 35. – Вып. 2. – С. 37 - 42.
3. Качур С.А. Энтропийный анализ безопасности управления ядерным реактором посредством электромагнитного излучения /С.А. Качур // Пром. теплотехника, 2013. – Т.35. – Вып. 4. – С. 18 - 22.
4. Качур С.А. Частотный метод построения систем электромагнитного управления ядерным реактором вблизи мгновенной критичности /С.А. Качур // Пром. теплотехника, 2013. – Т. 35. – Вып. 5. – С. 27 - 32.
5. Качур С.А. Модель движения космического аппарата при межгалактических полетах и теория космического реактора /С.А. Качур // Радиоэлектроника и информатика, 2012. – Вып. 2. – С. 43 - 49.
6. Качур С.А. Движение космического аппарата на основе модуляции кривизны пространства /С.А. Качур // Радиоэлектроника и информатика, 2013. – Вып. 2(21). – С. 22 - 26.
7. Качур С.А. Электромагнитное управление тепловой мощностью ядерного реактора /С.А. Качур // Пром. теплотехника, 2014. – Т.36. – Вып. 1. – С. 28 - 33.
8. Качур С.А. На грани ядерного взрыва: электромагнитное управление ядерными реакторами и искривление пространства //С.А. Качур. – Севастополь:НПЦ «ЭКОСИ-Гидрофизика», 2014. – 100 с.
9. Качур С.А. Модуляция кривизны пространства на основе системы ядерных реакторов /С.А. Качур// 36. наук. пр. СТУЯЕтаП – Севастополь: СТУЯЭиП, 2014. – Вып. 2(50). – С. 13 - 26.
10. Попов И.А., Идентификация процесса поверхностного кипения теплоносителя в активной зоне АЭУ с ВВЭР / И.А. Попов, С.А. Качур // 36. наук. пр. СТУЯЕтаП – Севастополь: СТУЯЭиП, 2009. – Вып. 4(32). – С. 68 - 76.
11. Black Holes, Naked Singularities and Cosmic

Censorship. Stuart L. Shapiro and Saul A. Teukolsky in American Scientist, July/August 1991. – Vol. 79. – No. 4., – pp. 330 – 343.

12. Емельянов И.Я. Научно-технические основы управления ядерными реакторами. / И.Я. Емельянов, А.И. Ефанов, Л.В. Константинов. – М.: Энергоиздат, 1981. – 360 с.
13. Черепашук А.М. Вселенная, жизнь, черные дыры./ А.М. Черепашук, А.Д. Чернин. – Фрязино: «Век 2», 2007. – 320 с.

References

1. Kachur S.A. Control by a nuclear reactor by means of external electromagnetic radiation. *Promyshlennaya teplotekhnika*, 2012, Vol. 34, No.4, pp. 39-43.
2. Kachur S.A. Retransmitting of energy of nuclear reactor near-by instantaneous criticism. *Promyshlennaya teplotekhnika*, 2013, Vol. 35, No. 2, pp. 37-42.
3. Kachur S.A. Entropic analysis of safety of management by a nuclear reactor by means of electromagnetic radiation. *Promyshlennaya teplotekhnika*, 2013, Vol. 35, No. 4, pp. 18-22.
4. Kachur S.A. Frequency method of construction of the electromagnetic control systems by a nuclear reactor near-by instantaneous criticism. *Promyshlennaya teplotekhnika*, 2013, Vol. 35, No. 5, pp. 27-32.
5. Kachur S.A. Movement model of space vehicle at intergalactic flights and space theory reactor. *Radioelectronika i informatika*, 2012, No. 2, pp. 43-49.
6. Kachur S.A. Movement of space vehicle on the basis of modulation of space curvature. *Radioelectronika i informatika*, 2013, No. 2(21), pp. 22-26.
7. Kachur S.A. Electromagnetic control by thermal power of nuclear reactor. *Promyshlennaya teplotekhnika*, 2014, Vol. 36, No. 1, pp. 28-33.
8. Kachur S.A. *On verge of nuclear explosion: electromagnetic management by nuclear reactors and curvature of space*. Sevastopol, NPTh «EKOSI-Gidrofizika», 2014, 100 p.
9. Kachur S.A. Modulation of space curvature on the basis of the nuclear reactors system. *Sb. nauch. tr. SNUYaE ta P*, Sevastopol, SNUYaE ta P, 2014, No. 2(50), pp. 13-26.
10. Popov I.A., Kachur S.A. Authentication of process of the superficial boiling of coolant in the active zone NP with PWR. *Sb. nauch. tr. SNUYaE ta P*, Sevastopol, SNUYaE ta P, 2009, No. 4(32), pp. 68-76.
11. Black Holes, Naked Singularities and Cosmic Censorship. Stuart L. Shapiro and Saul A. Teukolsky in American Scientist, July/August 1991. – Vol. 79, No. 4., pp. 330–343.
12. Emelyanov I.Y., Efanov A.I., Konstantinov L.V. *Scientific and technical government bases by nuclear reactors*. Moskva, Energoatomizdat, 1981, 360 p.
13. Cherepashuk A.M., Chernin A.D. *Universe, life, black holes*. Fryazsvo, «Vek 2», 2007, 320 p.

УДК 621.039.587

Повышение безопасности ВВЭР-1000 автономной термосифонной СПОТ Р в условиях аварийного теплоотвода

И.И. Свириденко¹, С.В. Клевцов²¹ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет», ул. Университетская, 33, г. Севастополь, 299053, Россия, i.sviridenko@mail.ru²НТУУ «Киевский политехнический институт», г. Киев, 03056, Украина, sklev@mail.ru

Статья поступила 31.10.2015 г; после доработки 02.11.2015 г.

Аннотация

Рассмотрена автономная система пассивного отвода остаточного тепловыделения (СПОТ) реакторной установки (РУ) с ВВЭР-1000. Основными особенностями системы являются организация отвода теплоты от первого контура и использование термосифонного теплообменного оборудования, имеющего высокие показатели надежности. Представлена схема системы, ее состав, проанализированы ее преимущества. Представлены результаты количественной оценки показателей безопасности РУ с ВВЭР-1000 при аварийном отводе теплоты автономной термосифонной СПОТ Р в условиях полного длительного обесточивания энергоблока АЭС. Оценка выполнена с использованием кода SAPHIRE. Результаты количественной оценки показывают, что наличие в составе систем безопасности РУ автономной термосифонной СПОТ Р позволяет в два раза снизить суммарную частоту плавления активной зоны (ПАЗ), оказывая существенное влияние на повышение безопасности РУ.

Ключевые слова: АЭС, показатели безопасности, функции безопасности, полное длительное обесточивание, СПОТ, двухфазные термосифоны.

WWER-1000 Safety Improvement Using Autonomous Thermosyphon Type PRHRS R for Emergence Heat Removal

I.I. Sviridenko¹, S.V. Klevcov²¹Sevastopol State University, 33 Universitetskaya str., Sevastopol, 299053, Russia, i.sviridenko@mail.ru²NTUU "Kyiv Polytechnic Institute", Kiev, 03056, Ukraine, sklev@mail.ru

Received 31.10.2015 y.; received in final form 02.11.2015 y.

Abstract

Autonomous passive residual heat removal system (PRHRS) from reactor WWER-1000 type is considered. Major peculiarities of the system are heat removal directly from primary side using highly reliable thermosyphon type heat exchangers. Piping diagram and system composition are presented. System advantages are analyzed. Results of quantitative assessment of WWER-1000 safety with consideration of autonomous PRHRS R are presented. The assessment was performed using SAPHIRE probabilistic computer code. The results obtained demonstrate that usage of PRHRS R allow decrease core damage approximately into two times and thus – improve safety.

Keywords: NPP, safety indicator, safety function, long term blackout, SPOT, two phases thermosyphon.

Введение

Внедрение систем пассивного отвода остаточного тепловыделения (СПОТ) в состав систем безопасности реакторных установок (РУ) АЭС с ВВЭР существенно повышает защищенность АЭС в условиях возможных запроектных аварий

с обесточиванием. Все возможные режимы аварийного теплоотвода РУ в подобных пассивных системах протекают без использования внешних источников энергии, без вмешательства персонала в управление аварийным процессом, и реализуются только на основе естественных физиче-

ских процессов.

Актуальность настоящей работы обусловлена необходимостью повышения безопасности протекания аварийных процессов в РУ с использованием пассивных систем теплоотвода при любых исходных событиях аварии и их возможных сочетаниях. Отсутствие именно таких пассивных систем безопасности на АЭС «Фукусима Дайичи», где потеря основных и аварийных источников электроснабжения от воздействия цунами, вызванного мощным землетрясением 11 марта 2011 г., стала причиной нарушения отвода остаточного тепловыделения от РУ и приреакторных бассейнов выдержки отработавшего ядерного топлива, привело к катастрофическим последствиям аварии.

В статье рассматривается автономная СПОТ РУ АЭС с ВВЭР-1000, функционирование которой не зависит от процессов в штатных активных и пассивных системах теплоотвода и от состояния основного оборудования РУ – парогенераторов (ПГ) [1].

Отличительными ее особенностями являются: организация отвода теплоты от первого контура и использование теплообменного оборудования на основе испарительно-конденсационных устройств замкнутого типа – двухфазных термосифонов (ДТС).

ДТС формируют теплообменную поверхность теплообменника аварийного расхолаживания (ТОАР) [2]. Помимо организации теплопередачи от первого контура к промконтур, ДТС выполняют функцию дополнительного барьера на пути вероятного распространения радиоактивных загрязнений за пределы гермообъема, что существенно повышает безопасность РУ в условиях возможных межконтурных течей.

Целью работы является количественная оценка повышения безопасности РУ за счет внедрения автономной термосифонной СПОТ Р и анализ ее преимуществ.

Состав и схема автономной термосифонной СПОТ Р

Автономная СПОТ с термосифонным теплообменным оборудованием состоит из двух систем: системы пассивного отвода теплоты от реактора (СПОТ Р) и системы пассивного расхолаживания компенсатора давления (СПР КД) (рис. 1).

СПОТ Р осуществляет отвод остаточного тепловыделения активной зоны от теплоносителя первого контура, циркулирующего за счет естественной циркуляции по тракту: реактор – ТОАР СПОТ Р – реактор. ТОАР СПОТ Р обес-

печивает отвод теплоты от однофазного теплоносителя первого контура, либо от двухфазного – при кипении в активной зоне. В последнем случае ТОАР СПОТ Р функционирует как конденсатор пара первого контура.

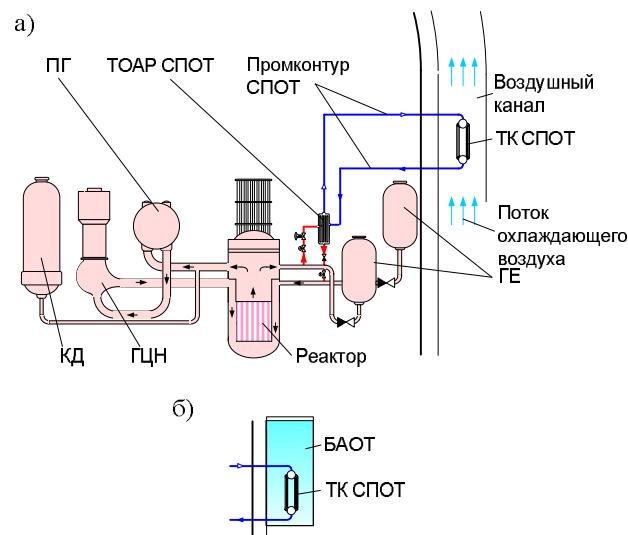


Рис. 1. Схема автономной СПОТ Р с термосифонными ТОАР в составе РУ с ВВЭР-1000: а) – с воздушным ТК; б) – с водяным ТК

Трубопроводы петель расхолаживания СПОТ Р подключены к трубопроводам системы аварийного охлаждения активной зоны (САОЗ) Ду 300: по две петли на каждый из двух верхних и нижних трубопроводов САОЗ.

СПОТ Р включает четыре независимых канала (петли) расхолаживания производительностью $4 \times 33,3$ %. В состав каждой из петель входят: теплообменник аварийного расхолаживания на основе двухфазных термосифонов, двухфазный промконтур и теплообменник-конденсатор, расположенный за пределами гермообъема и обеспечивающий теплоотвод от промконтура к конечному поглотителю.

Полный теплоотвод от РУ обеспечивается тремя каналами СПОТ Р. На рис. 2 представлен вариант компоновки СПОТ Р с термосифонными ТОАР и ТК в БАОТ в составе РУ АЭС с ВВЭР-1000.

Теплоотвод от первого контура к испарительным участкам двухфазных термосифонов в ТОАР осуществляется в его нижнем межтрубном пространстве.

Важным обстоятельством является то, что термосифонная сборка, обеспечивая теплоперенос от первого контура к теплоносителю промконтура, служит дополнительным барьером на пути возможного распространения радиоактив-

ных загрязнений за пределы гермообъема, что существенно повышает безопасность РУ в условиях межконтурных течей.

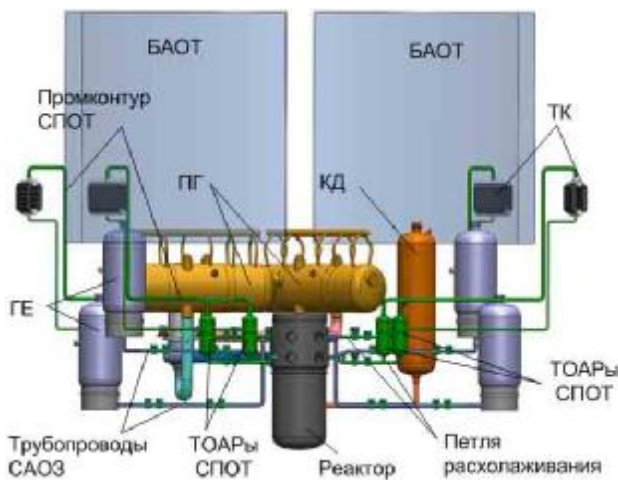


Рис. 2. Компоновка автономной СПОТ Р с термосифонными ТОАР в составе РУ с ВВЭР-1000 (вариант с водяным ТК)

Теплоотвод от участков конденсации термосифонов к промконтур происходит при испарении теплоносителя промконтура в верхнем межтрубном пространстве ТООАР. Трубопроводы промконтура выводятся за пределы гермообъема РУ. Пар промконтура поступает в ТК, где происходит его конденсация за счет теплоотвода конечному поглотителю: непосредственно атмосферному воздуху, либо при испарении воды в БАОТ. Конденсат возвращается в ТООАР, замыкая тракт циркуляции промконтура [3].

Преимущества автономной термосифонной СПОТ Р

Основным преимуществом автономной термосифонной СПОТ Р является то, что ее функционирование не зависит от работоспособности и состояния такого основного оборудования РУ как парогенераторы. Функционирование же СПОТ ПГ основано на использовании ПГ и в полной мере зависит от их состояния и работоспособности.

В условиях полного длительного обесточивания для функционирования СПОТ Р достаточно выполнения лишь одной функции безопасности (ФБ): отвода теплоты по 1-му контуру, что обеспечивается запасом теплоносителя в реакторе, необходимым для теплоотвода от ядерного топлива и теплопереноса от первого контура к промконтур СПОТ с наличием устойчивой циркуляции теплоносителя первого контура в

петле СПОТ.

Для надежного функционирования СПОТ ПГ необходимо обеспечить выполнение четырех ФБ:

- 1) отвода теплоты по первому контуру (теплоотвода от топлива в активной зоне);
- 2) поддержания запаса теплоносителя первого контура (переноса теплоты в пределах первого контура от реактора к ПГ, что подразумевает отсутствие запаривания главных циркуляционных трубопроводов и образование гидрозатворов);
- 3) отвода теплоты по второму контуру (передачи теплоты в ПГ от первого контура к теплообменнику СПОТ ПГ, что требует наличия достаточного запаса котловой воды в ПГ);
- 4) управления давлением второго контура (для ввода в действие СПОТ ПГ с переводом из режима регулирования в режим расхолаживания).

Причем, отвод остаточного тепловыделения с помощью СПОТ ПГ обеспечивается только совместным выполнением всех четырех ФБ.

СПОТ Р не требует регулирования отводимой тепловой мощности. Отводимая термосифонными ТООАР тепловая мощность, с одной стороны, зависит от уровня остаточного тепловыделения в активной зоне, с другой – от интенсивности теплопереноса в промконтуре. Низкие параметры в промконтуре (пиковое давление ~0,4 МПа, установившееся ~0,12...0,1 МПа со снижением до 0,09...0,08 МПа), являются ограничивающим фактором для теплоотвода к ТК, что в сочетании с относительно высоким термическим сопротивлением участка «первый контур – испарители ДТС», исключает необходимость регулирования (ограничения) отводимой от РУ мощности.

Таким образом, в СПОТ Р интенсивность теплоотвода определяется и, одновременно, ограничивается участком «первый контур – ДТС – промконтур». Условия же работы участка «промконтур – ТК – конечный поглотитель» практически не отличаются от условий функционирования СПОТ ПГ, но уже без необходимости в регулировании отводимой тепловой мощности.

Организация аварийного теплоотвода от РУ с помощью СПОТ Р обеспечивает сохранение запаса теплоносителя второго контура, что предотвращает оголение (даже частичное) трубчатки ПГ в течение всего времени функционирования СПОТ Р. При использовании БАОТ и невозможности своевременного их дозаполнения по истечении трех суток с момента обесточивания,

сохраненный в ПГ запас котловой воды достаточен для обеспечения теплоотвода от активной зоны через второй контур и недопущения срабатывания импульсно-предохранительного устройства компенсатора давления (КД) ещё, как минимум, в течение суток.

Таким образом, увеличивается запас времени для предотвращения перехода аварии в тяжёлую фазу. После восстановления аварийного энергоснабжения активных систем безопасности и, при необходимости, дозаполнения первого контура, возможно продолжение безопасного расхолаживания РУ до состояния холодного останова.

Главное преимущество термосифонного теплообменного оборудования заключается в том, что его теплопередающая поверхность формируется в виде сборки (пучка) ДТС, которые, являясь автономными замкнутыми промежуточными элементами теплопереноса, обеспечивают надёжность разделения смежных контуров, практически исключая возможность попадания теплоносителя первого контура в промконтур охлаждения. Поэтому применение теплообменного оборудования с ДТС позволяет обеспечить безопасный теплоотвод, снизить риск распространения радиоактивных загрязнений за пределы барьеров безопасности при межконтурных течах.

Следовательно, ДТС, помимо выполнения своей основной функции: эффективного теплопереноса, формируют дополнительный барьер между первым контуром и конечным поглотителем.

Указанное преимущество позволяет сформировать пассивную систему тепловой защиты от замерзания конечного поглотителя (воды в БАОТ), использующую теплоту первого контура РУ [4]. Тепловая защита БАОТ осуществляется пассивным подогревом за счет отбора теплоты от РУ, используя постоянную продувку термосифонного ТОАР находящейся в режиме «ожидания» СПОТ Р. Это обеспечивает безопасность эксплуатации АЭС в любых климатических условиях, повышает надёжность СПОТ и ее постоянную эксплуатационную готовность, высокий уровень радиационной и экологической безопасности, эффективности и экономичности.

Особенностью формирования теплопередающей поверхности термосифонного теплообменника является то, что он имеет независимые друг от друга участки подвода и отвода теплоты. В условиях резкого изменения температуры рабочих сред свободное термическое расширение испарительного и конденсационного участков ДТС не приводит к деформации остальных кон-

структивных элементов теплообменника, обеспечивая их надежное функционирование. Это позволяет использовать термосифонный теплообменник в системе аварийного расхолаживания РУ, характеризующейся большими скачками тепловых нагрузок при вводе СПОТ в действие.

Разгерметизация одного или нескольких ДТС не сказывается на работоспособности ТОАР, а следовательно, и всей СПОТ, поэтому сборку ДТС можно рассматривать как систему параллельно включенных автономных элементов теплопереноса.

Оценка повышения безопасности РУ с ВВЭР-1000 автономной термосифонной СПОТ Р при аварийном теплоотводе

Оценка влияния СПОТ Р на частоту повреждения активной зоны (ЧПАЗ) проведена по результатам серии расчётов с использованием кода SAPHIRE Version 6.74 на вероятностной модели энергоблока ЮУАЭС-1 с РУ ВВЭР-1000/В-302 [5], доработанной для целей ВАБ 2-го уровня в 2008 году и дополненной моделью СПОТ Р.

Также использовались результаты дополнительной серии расчётов, в которых из вероятностной модели был исключен режим Feed&Bleed (F&B), дублирующий функцию отвода теплоты от первого контура при отказе второго контура.

Предварительный качественный анализ СПОТ Р и её влияния на ЧПАЗ показал, что она мало влияет на увеличение частоты исходных событий аварий (ИСА) и потенциально повышает надёжность отвода теплоты при изначально плотном первом контуре, малых и средних течах первого контура.

Вероятностная модель СПОТ Р – дерево отказов представляет собой четырёхканальную систему, каждый канал которой включает все элементы, отображённые на рис. 1, и имеет критерий успеха 3 из 4 каналов. Межсистемные зависимости, действия персонала и отказы по общей причине учитываются в полном объёме. Показатели надёжности элементов системы взяты реалистичными из базы данных по надёжности ВАБ 1-го уровня ЮУАЭС, тогда как вероятности ошибки персонала приняты консервативно равными 0,1, а вероятности отказа по общей причине оценивались по модели β -фактора, где β -фактор также выбран консервативно и равен 0,1.

После интеграции вероятностной модели СПОТ Р в дерева событий тех исходных событий аварий, для которых предварительными теплогидравлическими расчётами доказана её эф-

фективность, была проведена количественная оценка, результаты которой сведены в таблице.

При проведении количественной оценки рассматривались результаты трех вариантов расчетов:

- вариант-1 (расчет базовой модели ЮУАЭС-1);
- вариант-2 (расчет модели с СПОТ Р);
- вариант 3 (расчет модели с СПОТ Р и без режима «Сброс-подпитка» (feed&bleed)).

Таблица. Частота повреждения активной зоны (вклад ИСА)

ИСА	Вариант 1	Вариант 2	Вариант 3
A	1,97E-07	1,97E-07	1,97E-07
S1	5,23E-07	5,23E-07	5,23E-07
S2	3,88E-06	3,62E-06	3,62E-06
S3	3,85E-06	3,96E-06	6,46E-07
S4	5,36E-05	5,52E-05	7,640E-06
V	5,08E-09	5,08E-09	5,08E-09
T41	8,76E-06	5,39E-06	5,39E-06
T42	1,61E-05	1,61E-05	1,61E-05
Σ течи	8,70E-05	8,50E-05	3,40E-05
T1	6,09E-06	4,22E-06	5,08E-07
T2	4,23E-06	1,41E-06	9,76E-07
T31	1,20E-05	8,79E-06	1,15E-05
T32	9,48E-06	2,20E-06	2,45E-06
T5&T7	1,21E-06	1,20E-06	4,47E-08
T61	5,52E-08	4,10E-08	4,00E-08
T62	2,02E-06	1,77E-06	1,77E-06
Σ транзи- енты	3,51E-05	1,96E-05	1,73E-05
ЧПАЗ	1,22E-04	1,05E-04	6,20E-05

Результаты количественной оценки (вариант 3) показали, что с внедрением автономной термосифонной СПОТ Р суммарная ЧПАЗ по ИСА, связанным, так или иначе с потерей теплоносителя первого контура, уменьшилась в 2,55 раза (снижение на 60,76 %), а по исходным событиям с изначально плотным первым контуром, соответственно, в 2,03 раза (снижение на 50,70 %).

В целом, полная ЧПАЗ снизилась в 1,97 раза или на 49,18 %.

Очевидно, что внедрение СПОТ сказывается прежде всего на ИСА, для которых отвод теплоты со стороны второго контура является доминирующей функцией безопасности: малые течи первого контура (S3 и S4) и течи из первого

контура во второй (Т-41) – для них зафиксировано снижение ЧПАЗ на 83,22, 85,77 и 38,41 %, соответственно, а также ИСА с потерей подпитки ПГ (Т1, Т2, Т32 и Т5&7), для которых снижение ЧПАЗ наблюдается на 91,65, 76,91, 74,13 и 96,30 %, соответственно.

Согласно общепринятому подходу в ВАБ, например [6], изменение ЧПАЗ более чем на 5 % уже является значимым вкладом в изменение профиля риска. Поэтому, на основании полученных результатов расчета можно сделать вывод, что внедрение автономной СПОТ Р в состав систем безопасности РУ с ВВЭР-1000 несомненно имеет существенное положительное влияние на повышение безопасности АЭС.

Заключение

Результаты количественной оценки показателей безопасности РУ с ВВЭР-1000 подтверждают, что наличие в составе ее систем безопасности автономной термосифонной СПОТ Р позволяет в два раза снизить суммарную ЧПАЗ, что оказывает существенное влияние на повышение безопасности АЭС.

Причем, данный результат получен только с учетом автономной СПОТ Р без использования других технических и технологических решений, позволяющих повысить уровень надежности выполнения функций безопасности за счет снижения влияния отказов по общей причине.

Широкое применение в проектах РУ нового поколения пассивных систем обеспечит действительную реализацию основных детерминистических требований современной концепции безопасности АЭС. Подтверждением этому должна стать количественная оценка показателей безопасности новых проектов с усовершенствованным оборудованием и автономной СПОТ Р, которая в сочетании с другими пассивными системами и традиционными активными системами позволит более эффективно преодолевать проектные и запроектные аварии, а также ограничивать последствия тяжёлых аварий.

Список литературы

1. Пасивна система відведення залишкових тепловиділень: пат. 81419 Україна, МПК⁸ G21C15/18 / Свириденко І.І.; Заявник і патентовласник СевНТУ. – № а 2005 00392; заявл. 17.01.2005; опубл. 10.01.2008, Бюл. № 1. 3 с: ил.
2. Sviridenko I.I. Heat exchangers based on low temperature heat pipes for autonomous emergency WWER cooldown systems / I.I. Sviridenko // *Applied Thermal Eng.*, 2008. Vol. 28(4), P. 327–334.

3. Igor I. Sviridenko. Autonomous thermosiphon system for WWER 1000 cooldown / Igor I. Sviridenko, Dmitriy V. Shevielov // *Heat Pipe Science and Technology, An International Journal*, 2011. – Vol. 2. – Iss. 1-4. – P. 145 – 159.
4. Спосіб пасивного теплового захисту від замерзання води в баку аварійного відведення теплоти: пат. 32984 Україна, МПК⁸ G 21 C 15/00, G 21 C 15/18 / Свириденко І.І., Шевелєв Д.В., Тимофєєв В.О. – № u 2008 00736; заявл. 21.01.2008; опубл. 10.06.2008, Бюл. № 11. – 3 с: ил.
5. Проект углубленного анализа безопасности энергоблока № 1 ЮУАЭС, Вероятностный анализ безопасности 1-го уровня энергоблока № 1 Южно-Украинской АЭС, Итоговый отчет, N 1D580DL11R.DOC, 1999.
6. Addenda to ASME/ANS Ra-Sa-2009, Standard for Level I/Large Early Release Frequency Probabilistic Risk Assessment for Nuclear Power Plant Applications, ASME/ANS RA-Sa-2009, The American Society of Mechanical Engineers, 2009. – P. 91.
7. lasnik SevNTU. – # а 2005 00392; заявл. 17.01.2005; opubl. 10.01.2008, Byul. # 1. – 3 p.
8. Sviridenko I.I. Heat exchangers based on low temperature heat pipes for autonomous emergency WWER cooldown systems / I.I. Sviridenko // *Applied Thermal Eng.*, 2008. – V. 28(4). – pp. 327–334.
9. Sviridenko I.I., Shevielov D.V. Autonomous thermosiphon system for WWER 1000 cooldown *Heat Pipe Science and Technology, An International Journal*, 2011. – Vol. 2. – Iss. 1-4. – P. 145–159.
10. Sposib pasivnogo teplovogo zahistu vid zamerzannya vodi v baku avariynogo vidvedennya teplo-ti: pat. 32984 Ukrayina, MPK8 G 21 C 15/00, G 21 C 15/18 / I.I. Sviridenko, D.V. Shevelev, V.O. Timofeev. – # u 2008 00736; yayavl. 21.01.2008; opubl. 10.06.2008, Byul. # 11. – 3 p.
11. Proekt uglublyonnogo analiza bezopasnosti energobloka # 1 YuUAES, Veroyatnostnyiy analiz bezopasnosti 1 urovnya energobloka # 1 Yuzhno-Ukrainskoy AES, Itogovyyiy otchyot, N 1D580DL11R.DOC, 1999.
12. Addenda to ASME/ANS Ra-Sa-2009, Standard for Level I/Large Early Release Frequency Probabilistic Risk Assessment for Nuclear Power Plant Applications, ASME/ANS RA-Sa-2009, The American Society of Mechanical Engineers, 2009. – P. 91.

References

1. Pa-sivna sistema vidvedennya zalishkovih teplovidlen: pat. # 81419 Ukrayina, MPK8 G21C15/18. / Sviridenko I.I.; Zayavnik i patentov-

ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ И СИСТЕМЫ

УДК 621.313.632.629.12

Моделирование электроэнергетических систем и построение их физических моделей

Ю.А. Майорова¹, А.К. Пронина², К.П. Путилин³ФАОУ ВО «Севастопольский государственный университет», ул. Университетская, 33,
г. Севастополь, 299053, Россия, ¹gaika20041983@mail.ru

Статья поступила 12.10.2015 г.; после доработки 20.10.2015 г.

Аннотация

Моделирование электроэнергетических систем (ЭЭС), является эффективным методом их исследования. Моделирование основано на том, что в оригинале и в модели рассматриваются процессы, в которых проявляются интересные нас свойства, описываются одинаковыми уравнениями с численно одинаковыми или в находящихся в определенных отношениях параметрами. Различают физическое и математическое моделирование. Если модель или оригинал имеют одинаковую физическую природу рассматриваемых явлений, то моделирование называется физическим. В противном случае, моделирование называется математическим. В лаборатории электромеханики Севастопольского государственного университета созданы физические модели электроэнергетических систем, которые много лет используются в учебном процессе по подготовке студентов и магистрантов. В статье приводится описание физических моделей ЭЭС, оценивается их уровень и возможности использования для научно-исследовательских целей, и для повышения квалификации специалистов по направлению электроэнергетики.

Ключевые слова: электроэнергетические системы, моделирование, физические и математические модели.

Laboratory-scale Physical Simulation Plant of Processes in Electrical Systems

J.A. Mayorova¹, A.K. Pronina², K.P. Putilin³Sevastopol State University, 33 Universitetskaya st., Sevastopol, 299053, Russia,
¹gaika20041983@mail.ru

Received 12.10.2015 y.; received in final form 20.10.2015 y.

Abstract

Modeling of electric power systems, is an effective method of their research. The simulation is based on the fact that in the original and in the model focuses on the processes that give rise to interesting properties that are described by the same equations with a numerically equal or in finding-beneficial in some respects parameters. There are physical and mathematical modeling. If the model or the original physical nature the physical nature of the considered phenomenon, the simulation is called physical. Otherwise, modeling is a mathematical. In the laboratory of electromechanics of the Sevastopol state University created a physical model of electric power systems that are used in educational process on preparation of students and undergraduates. The article describes the physical models of the EPS, evaluated their level and possibility of use for research purposes, and for training specialists in the field of electric power industry.

Keywords: power system modeling, physical and mathematical models.

Введение

Моделирование во всех его видах использу-

ется при подготовке специалистов по электроэнергетике и включает освоение теоретических и практических вопросов. Теоретическая подго-

товка подразумевает, прежде всего, понимание всех физических явлений и процессов в сложной энергетической системе, умение дать этим процессам и явлениям математическое описание и затем, получить базовые практические навыки по эксплуатации.

В решении этих задач важнейшую роль играет физическое моделирование, которое в весьма ограниченном объеме реализуется на лабораторных занятиях. Эти занятия можно отнести к моделированию элементов электроэнергетической системы: генераторов, трансформаторов, электрических двигателей, и некоторых других [1].

Однако элементы, объединенные в электроэнергетическую систему, имеют более высокий уровень и более сложные процессы функционирования. Любая система должна обладать, помимо энергетических характеристик, надежностью функционирования. Одним из основных требований надёжности функционирования ЭЭС является статическая и динамическая устойчивость. Вторым важным требованием, особенно на современном этапе развития систем, является обеспечение требуемого качества электроэнергии. Математическое описание критериев устойчивости и норм качества электрической энергии практически полностью скрывает физический смысл обуславливающих их явлений.

Для уяснения этой сущности лучшим способом может служить физическое моделирование.

Постановка цели и задач научной работы

Целью данной научной работы является усовершенствование способов моделирования сложных процессов в электроэнергетических системах и повышение точности и достоверности моделирования.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи – показать особенности физического моделирования и пути достижения подобия физической модели оригиналу, то есть электроэнергетической системе, а также представить структуру, особенности и возможности физической модели, созданной в лаборатории электромеханики Севастопольского государственного университета [3].

Теоретическое обоснование

При физическом моделировании модели имеют такую же физическую природу, как и оригиналы: модель синхронного генератора представляет собой синхронный генератор, но

меньших размеров, модель асинхронного двигателя представляет собой асинхронный двигатель. Другие элементы ЭЭС также заменяются физически однотипными моделями.

При математическом моделировании элементы ЭЭС заменяются статическими элементами электрической цепи, которые могут рассматриваться как схема замещения. Для схемы замещения важным является полная энергетическая эквивалентность процессов в электрических цепях. Эти процессы описываются, в зависимости от сложности моделируемой системы, в виде системы дифференциальных уравнений. Но так как на параметры режима оказывает влияние возможное нарушение энергетического баланса (нарушение баланса мощности на механической и электрической стороне генератора, или двигателя), то к системе дифференциальных уравнений необходимо должны быть добавлены уравнения механического равновесия, эти уравнения представляют собой уравнения механического движения генераторов и двигателей.

При математическом моделировании физическая модель не существует, а ЭВМ численно решает уравнения, описывающие исследуемые явления в ЭЭС. Точность моделирования определяется тем, насколько полно уравнения, общее для оригинала и модели, описывают происходящее в них исследуемые явления. С этой точки зрения результаты исследования методами математического моделирования являются не менее достоверными, чем исследования на физической ЭЭС. Однако, при физическом моделировании является важным определение критериев подобия и возможности их практического осуществления [1].

Поясним сказанное примером.

Для совпадения или подобия переходных процессов двух различных систем, например, оригинала и его физической модели, необходимо, чтобы дифференциальные уравнения систем совпадали. Уравнения, прежде всего, должны иметь одинаковый порядок, а между коэффициентами уравнения должны быть выдержаны определенные соотношения.

Пусть свободные переходные процессы двух систем описываются уравнениями:

$$A_{31} \frac{d^3 \varphi}{dt_1^3} + A_{21} \frac{d^2 \varphi}{dt_1^2} + A_{11} \frac{d \varphi}{dt_1} + A_{01} \cdot \varphi = 0, \quad (1)$$

$$A_{32} \frac{d^3 \varphi}{dt_2^3} + A_{22} \frac{d^2 \varphi}{dt_2^2} + A_{12} \frac{d \varphi}{dt_2} + A_{02} \cdot \varphi = 0, \quad (2)$$

$$\left. \begin{aligned} t_2 &= m_t \cdot t_1; A_{12} = m_{A1} \cdot A_{11}; A_{22} = m_{A2} \cdot A_{21}; \\ A_{32} &= m_{A3} \cdot A_{31}; A_{02} = m_{A0} \cdot A_{01}; \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Причем все коэффициенты m_k являются постоянными действительными числами. Подстановка соотношений (3) в уравнение (2) дает:

$$m_{A3} \cdot A_{31} \frac{d^3 \varphi}{dt_1^3} + m_{A2} \cdot m_t \cdot A_{21} \frac{d^2 \varphi}{dt_1^2} + m_{A1} \cdot m_t^2 \cdot A_{11} \frac{d \varphi}{dt_1} + m_{A0} \cdot m_t^3 \cdot A_{01} \cdot \varphi = 0. \quad (4)$$

Полученное уравнение описывает переходные процессы второй системы, заданной уравнением (2), через коэффициенты первой системы (1).

Переходные процессы заданных систем будут подобны только в том случае, когда совпадают описывающие их уравнения. Сравнение уравнений (4) и (2) показывает, что для их совпадения необходимо выполнение следующих условий (соотношений):

$$\frac{m_{A0} \cdot m_t^3}{m_{A3}} = 1; \quad \frac{m_{A1} \cdot m_t^2}{m_{A2}} = 1; \quad \frac{m_{A2} \cdot m_t^3}{m_{A3}} = 1;$$

Из первого соотношения находим масштаб времени

$$m_t = \sqrt[3]{\frac{m_{A3}}{m_{A0}}}$$

и подставляем в последние два:

$$\frac{m_{A1}}{m_{A3}} \cdot \sqrt[3]{\frac{m_{A1}}{m_{A0}}} = 1; \quad \frac{m_{A2}}{m_{A3}} \cdot \sqrt[3]{\frac{m_{A1}}{m_{A0}}} = 1. \quad (5)$$

Так как масштабные коэффициенты m_k являются соотношениями соответствующих величин из формулы (3), то подстановка их приводит выражения (5) к виду:

$$\frac{A_{21}}{A_{31}} \cdot \sqrt[3]{\frac{A_{31}}{A_{01}}} = \frac{A_{22}}{A_{32}} \cdot \sqrt[3]{\frac{A_{32}}{A_{02}}}, \quad (6)$$

$$\frac{A_{11}}{A_{31}} \cdot \sqrt[3]{\left(\frac{A_{31}}{A_{01}}\right)^2} = \frac{A_{12}}{A_{32}} \cdot \sqrt[3]{\left(\frac{A_{32}}{A_{02}}\right)^2}.$$

Полученные соотношения коэффициентов уравнений определяют условия, при которых обеспечивается подобие переходных процессов:

$$\frac{A_2}{A_3} \cdot \sqrt[3]{\frac{A_3}{A_0}} = \text{const}; \quad \frac{A_1}{A_3} \cdot \sqrt[3]{\left(\frac{A_3}{A_0}\right)^2} = \text{const}.$$

Наиболее простыми являются те задачи, когда решается система дифференциальных уравнений второго порядка. Так, для физических моделей, разработанных в лаборатории, необходимо доказать, что вместо дизеля или турбины, используемых в качестве первичных двигателей генераторов, может быть использован двигатель постоянного тока, включенный по определенной

схеме. В [2] показано, что систему автоматического регулирования дизелем с газотурбинным наддувом можно описать уравнением второго порядка. Таким же уравнением описываются процессы в двигателе постоянного тока, если учесть индуктивность цепи якоря. Обычно значение индуктивности якорной цепи оказывается недостаточно для того, чтобы моделировать переходные процессы в системе регулирования дизеля.

Здесь важно то, что для уравнений второго порядка, в отличие от уравнений третьего порядка, достаточно выдержать не два, а один критерий подобия. Соблюдения подобия можно достичь включением дополнительной индуктивности последовательно с цепью якоря.

Важно отметить, что для установившихся режимов достаточно для первичных двигателей примерного равенства коэффициента статизма характеристик регулирования. Так, для дизель-генераторов коэффициент статизма $k_{ст}$ в среднем равен 0,03. аналогично, для двигателей постоянного тока он составляет, если в цепи якоря отсутствует добавочное сопротивление, примерно ту же величину. В этом случае необходимость включения внешней индуктивности отпадает.

Структурная схема, элементы и режимы системы

Электроэнергетическая система предполагает наличие трех подсистем:

- генерирование электрической энергии;
- передачу и распределение;
- потребление электроэнергии.

Подсистема генерирования обычно представляется электрическими станциями, расположенными на значительном удалении друг от друга. Источниками энергии для генераторов станций служат в основном паровые и гидравлические турбины тепловых или ядерных паропроизводящих установок, и потенциальная энергия воды, удерживаемой мощными плотинами.

Подсистема передачи и распределения электрической энергии по узлам потребления обычно представлена повышающими и понижающими трансформаторами и линиями электропередач (ЛЭП). Воздушные линии электропередач имеют большие протяженности при напряжении в сотни киловольт.

Подсистема потребления может быть представлена достаточно мощными узлами нагрузок (город, производственные предприятия). Узел нагрузки подключается к энергосистеме через понижающие трансформаторы.

Режимы электроэнергетической системы заключаются в непрерывном процессе выработки, передачи и потребления электрической энергии. При этом работа ЭЭС должна быть устойчива к большим и малым возмущениям, все элементы системы не должны быть опасно перегружены, а качество электроэнергии должно отвечать требованиям стандартов.

Различают нормальные, утяжеленные и аварийные режимы систем.

Во всех режимах поддержание необходимых параметров, характеризующих работу системы и ее защиту, обеспечивают соответствующие автоматические системы: режимная и противоаварийная автоматика и релейная защита. Работа автоматических систем базируется на информации о режимных параметрах, которые характеризуют мгновенное состояние системы. Возможные изменения этих параметров полностью определяются электромагнитными и электромеханическими процессами в системе. Исследование физических процессов и их математическое описание всегда предшествуют разработке алгоритма действия систем автоматики.

Исключительно важное значение для подготовки специалистов в области электроэнергетики и для понимания принципов автоматизации ЭЭС имеет физическое моделирование.

На разработанных установках физического моделирования можно наблюдать основные эксплуатационные и аварийные режимы, свойственные современным электроэнергетическим системам. Эти модели нельзя считать законченными, так как собственно системной автоматизации управления и защиты не предусмотрено. Защита выполнена для всех элементов в пределах требований ПУЭ.

На рис. 1 изображена схема простейшей системы, которая предназначена для передачи мощности от синхронного генератора СГ (электростанции) через двухцепную линию передачи ЛЭП в мощную приёмную электроэнергетическую систему С.

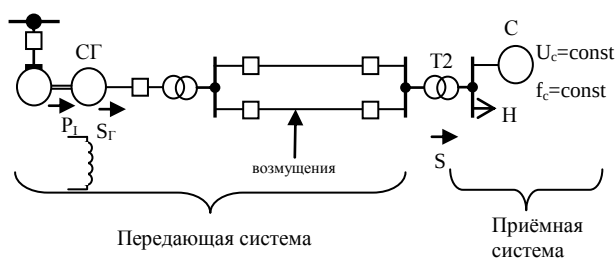


Рис. 1. Схема простейшей передачи

Вместо турбины для привода синхронного генератора применён двигатель постоянного тока (ДПТ), регулирование мощности которого осуществляется аналогично как у турбины. Мощность двигателя передаётся по валу генератору и, далее, по двухцепной линии передачи и поступает в приёмную систему большой мощности. В качестве приёмной системы используется силовая сеть лаборатории. Мощность установки физического моделирования 6 кВт.

Генераторы, двигатели, трансформаторы, выключатели, устройства синхронизации, измерение параметров – устройства серийного промышленного производства.

Для возбуждения синхронного генератора предусмотрен электромашинный возбудитель. Двухцепная линия передачи выполнена в виде протяженных катушек индуктивности (три катушки на одну цепь).

В качестве имитации возмущений в системе предусмотрено введение в различные точки линии несимметричных коротких замыканий и обрывов фаз линейных проводов.

Простейшая (без ответвлений) система позволяет воспроизводить и наблюдать режимы:

- синхронизации, при подключении синхронного генератора на параллельную работу с мощной сетью;
- регулирования в синхронном генераторе потоков активной и реактивной мощности;
- работу синхронной машины в генераторном, двигательном режимах и в режиме синхронного компенсатора;
- определение запаса статической устойчивости системы;
- работу системы при всех видах однократной продольной и поперечной несимметрии (при коротких замыканиях и обрывах в линии);
- процессы потери устойчивости, асинхронного хода и ресинхронизации.

На рис. 2 изображена та же система, но с промежуточным отбором мощности S_3 в линии передачи.

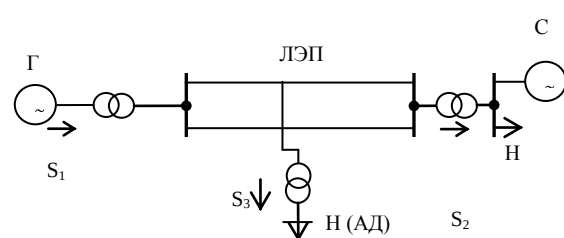


Рис. 2. Система с промежуточным отбором мощности

По существу такая система не является простейшей, так как в её схеме замещения образуется два контура. В качестве нагрузки H могут быть использованы статическая нагрузка, или асинхронные двигатели (АД), подключаемые к ЛЭП для постоянной работы и в пусковом режиме.

Эта система имеет более сложную расчётную форму устойчивости, распределение напряжений в узлах системы оказывается со значительными перепадами (здесь возможно использование средств статической компенсации).

Следующая схема физической модели возможной структурной реализации системы представлена на рис. 3.

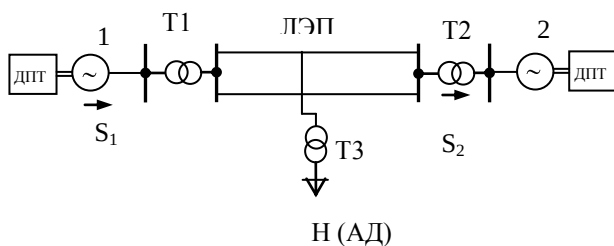


Рис. 3. Классическая схема автономной системы

В такой системе две электростанции Г1 и Г2 работают параллельно на общую нагрузку, подключенную к линии передачи через трансформатор Т3.

Это классическая схема автономной системы с двумя электрическими станциями. На рис. 4 показана схема сложной электрической системы с двумя генераторами Г1 и Г2 и электроэнергетической системой большой мощности С.

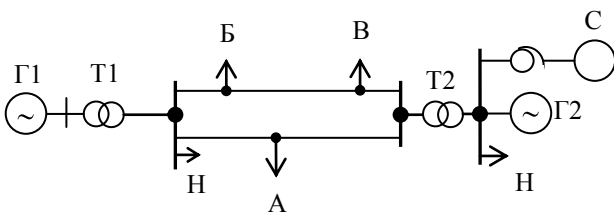


Рис. 4. Схема сложной электрической системы

В системе моделируется распределение электрической мощности между источниками, при этом потребители распределены по линии передачи произвольным образом. Точки А, Б, В могут служить местом введения в систему возмущений, в виде коротких замыканий, обрывов фаз и внезапных подключений и отключений нагрузок.

На рис. 5 показана схема использования синхронного генератора в режиме синхронного компенсатора СК.

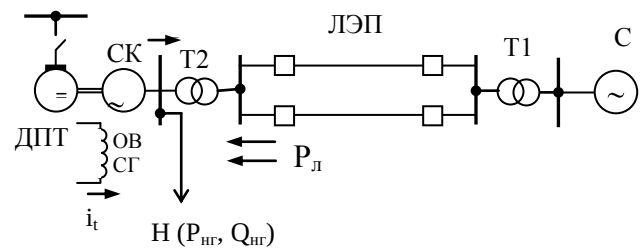


Рис. 5. Использование генератора в режиме синхронного компенсатора

В автономной системе (рис. 3) и в сложной системе (рис. 4) возможно вызвать режим качаний генераторов, то есть характерный предаварийный режим, предшествующий потере устойчивости системы. Опасными, но реальными режимами в таких системах, являются режимы самовозбуждения и самораскачивания. Эти явления также можно демонстрировать на физической модели.

Для осуществления контроля за параметрами режима установок (их в лаборатории электромеханики три) снабжены показывающими стрелочными приборами: синхроскопами, вольтметрами, амперметрами, фазометрами, частотомерами. Для измерения реактивной мощности используется трёхфазный ваттметр, включаемый по определённой схеме.

Для регистрации быстропротекающих электромагнитных процессов разработаны измерительные каналы с выводом информации на экран ПЭВ. Использование ПЭВМ в режиме осциллографа с памятью позволяет наблюдать переходные процессы при различных видах коротких замыканий. Аналогично, ПЭВМ, с программой быстрого преобразования Фурье, используется для снятия частотных характеристик, системы и спектров несинусоидальных токов и напряжений.

На рис. 6 показаны осциллограммы напряжения в цепи питания вентильной загрузки.

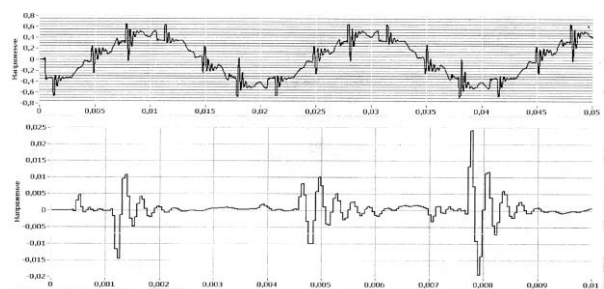


Рис. 6. Осциллограммы напряжения в цепи питания вентильной нагрузки

Для фиксирования изменения коэффициента несимметрии в установившихся режимах несимметричных коротких замыканий в линии используются фильтры прямой и обратной последовательностей.

На рис. 7 – спектрограмма тока, при включении в качестве нагрузки вентильного электропривода.

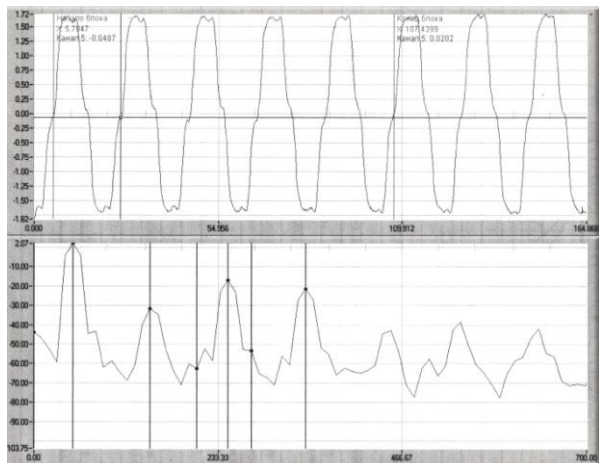


Рис. 7. Кривые тока вентильной нагрузки и их спектральный анализ

Важными режимами являются подключения для пуска короткозамкнутых асинхронных двигателей к источнику (генератору) соизмеримой с ним мощности. Большие пусковые токи КЗАД способны вызывать провалы напряжения. Эти режимы характерны для автономных электроэнергетических систем по типу судовых ЭЭС, или для систем с малой мощностью короткого замыкания.

На рис. 8 приведена осциллограмма тока при пуске асинхронного двигателя от синхронного генератора.

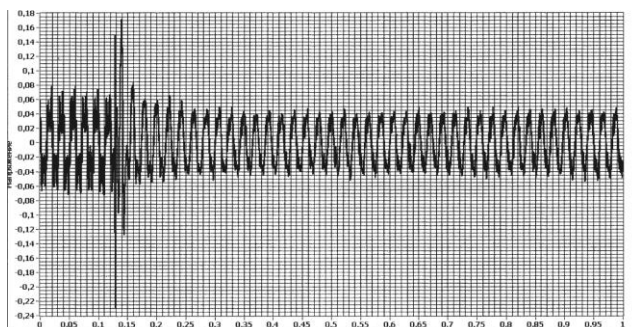


Рис. 8. Переходный процесс пуска асинхронного двигателя от синхронного генератора

Наконец важным режимом для электрических станций являются режимы самозапуска асинхронной нагрузки собственных нужд. Раз-

работанные установки позволяют исследовать и определять все параметры для получения успешного самозапуска и наблюдать эти процессы по приборам.

Заключение

Таким образом, разработанные установки физического моделирования электроэнергетических систем позволяют реализовывать практически все возможные режимы этих систем – как установившиеся, так и переходные.

Активное использование этих установок в учебном процессе бакалавриата и магистратуры осуществляется уже более десяти лет. В перспективе, при усовершенствовании этих установок и снабжении их современными средствами информационно-измерительной техники позволит использовать разработанные физические модели в научных исследованиях по повышению энергосбережения и надёжности функционирования современных электроэнергетических систем, а также для переподготовки и повышении квалификации специалистов по направлению электроэнергетики.

Список литературы

1. Веников В.А. Физическое моделирование электрических систем / В.А. Веников, А.В. Иванов-Смоленский. – М.: Госэнергоиздат, 1966. – 356 с.
2. Пронина А.К. Моделирование дизельгенераторной установки в режимах резких изменений нагрузки / А.К. Пронина, А.М. Олейников // Сб. науч. тр. СТУЭЭиП. – Севастополь: СТУЭЭиП, 2014. – Вып. 50. – С. 73 - 79.
3. Путилин К.П. Руководство к занятиям на материальной части по курсу «Переходные процессы в электрических системах»: Учеб. пособ./ К.П. Путилин, Н.А. Петерсон, М.К. Колосова. – Севастополь: СТУЭЭиП, 2001. – 76 с.

References

1. Venikov V.A., Ivanov-Smolensky A.V. *Fizicheskoe modelirovanie elektricheskikh sistem* [Physical modeling of electrical systems]. Moscow, Gosenergoizdat, 1966, 356 p.
2. Pronina A.K., Oleynikov A.M. Modeling of diesel generator set in the modes of sudden load changes. *Sbornik nauchnykh trudov SNUYaEIP*, Sevastopol', 2014, No. 50, pp. 73 - 79.
3. Putilin K.P., Peterson N.A., Kolosova M.K. *Rukovodstvo k zanyatiyam na material'noi chasti po kursu "Perekhodnye protsessy v elektricheskikh sistemakh"* [A guide to practice on the material on the subject "Transients in electrical systems"], Sevastopol', SNINEI, 2001, 76 p.

УДК 537.638.2

Температурная зависимость магнитных свойств аморфных металлических материалов для сердечников силовых трансформаторов

Н.М. Шайтор¹, Н.А. Куликова²

ФАОУ ВО «Севастопольский государственный университет», ул. Университетская, 33,
г. Севастополь, 299053, Россия, ¹yshaytor1950@ya.ru, ²vvkulikov@mail.ru.

Статья поступила 14.10.2015 г.; после доработки 19.10.2015 г.

Аннотация

Предложена инновационная универсальная физико-математическая модель магнитной анизотропии, описываемая двойным тензором второго ранга и отражающая температурную зависимость магнитных свойств изотропных аморфных металлических материалов, из которых выполняют сердечники силовых электрических трансформаторов.

Ключевые слова: магнитная анизотропия, магнитные свойства, электрические трансформаторы, температурная зависимость.

The Temperature Dependence of Magnetic Properties of Amorphous Metallic Materials for Cores Power Transformers

N.M. Shaytor¹, N.A. Kulikova²

Sevastopol State University, 33 Universitetskaya str., Sevastopol, 299053, Russia.
¹yshaytor1950@ya.ru, ²vvkulikov@mail.ru

Received 14.10.2015 y.; received in final form 19.10.2015 y.

Abstract

It offers innovative universal physical-mathematical model of the magnetic anisotropy, describing magnetic properties by double-tensor of the second rank, and reflects the temperature dependence of the magnetic properties of isotropic amorphous metal materials that carry electrical power transformers cores.

Keywords: magnetic anisotropy, magnetic properties, electrical transformers, the temperature dependence.

Введение

К общей проблеме электроэнергетики относятся потребность в точных физико-математических моделях, отражающих физические процессы в электроэнергетических системах и их элементах.

Важной научной и практической задачей, вытекающей из этой проблемы, является разработка математических моделей физических процессов, происходящих в современных силовых электрических трансформаторах при температурных напряжениях, возникающих в ненормальных и аварийных режимах.

Анализ путей решения данной проблемы заключается в следующем. Процесс передачи и преобразования электрической энергии в силовом трансформаторе происходит с помощью магнитного поля, сосредоточенного в сердечнике, поэтому состояние материала сердечника определяет потери в стали, ток холостого хода, массогабаритные и другие важные показатели трансформатора, а так же характеристики трансформатора при повышенных температурах, в ненормальных и аварийных режимах [1]. Математическое описание физических свойств из-

делий из магнитных материалов – сложная и далеко еще не решенная задача, поэтому отыскание новых механизмов проявления и взаимодействия температурных и магнитных полей продолжает оставаться актуальной проблемой [2].

Нерешенной частью общей проблемы, которым посвящается статья, является неполное описание температурной зависимости магнитных свойства сердечников трансформаторов, выполненных из современных ферромагнитных материалов, эксплуатирующихся в условиях высоких температурных напряжений.

Постановка задачи исследования

Основным ферромагнитным материалом, применяемым в отечественном электромашиностроении, являются кристаллические сплавы на основе железа с добавлением кремния, выпускаемые в виде листовых электротехнических сталей толщиной 0,27...1,0 мм. В зависимости от технологии производства различают холоднокатаные (изотропные и анизотропные – до 3,3 % примеси кремния) и горячекатаные (изотропные – до 4,5 % примеси кремния) электротехнические стали [3].

Одной из последних инноваций считают изотропные аморфные металлические материалы. В России аморфную сталь для силовых трансформаторов изготавливает ОАО «Ашинский металлургический завод» [4].

По сравнению с упомянутыми кристаллическими материалами, аморфные металлические сплавы сочетают в себе высокую прочность, упругость, магнитную проницаемость и удельное электрическое сопротивление, обладают узкой петлей гистерезиса, имеют исключительно низкие потери в стали.

Аморфные сплавы в виде ленты получают путем скоростного охлаждения тонкой струи жидкого металла на поверхности вращающегося барабана. Для магнитопроводов трансформаторов выпускают, как правило, ленты из аморфного сплава $Fe^{78} - B^{13} - Si^9$ толщиной 0,03...0,05 мм и шириной до 213 мм.

На промышленной частоте 50 Гц потери холостого хода силовых трансформаторов, выполненных из аморфной ленты, в 3 - 6 раз ниже, чем в трансформаторах с сердечниками из электротехнической стали. В частности, удельные магнитные потери трансформаторов из аморфной стали, производимой на Ашинском металлургическом заводе, составляют 0,2...0,25 Вт/кг против 1,0...1,15 Вт/кг для электротехнической стали. Еще больший эффект энергосбережения при

использовании аморфной стали достигается в трансформаторах, работающих на высоких частотах [2]. По этой причине при производстве современных трансформаторов электротехнические стали вытесняются изотропными аморфными металлическими материалами.

Температура как внешний фактор оказывает существенное влияние на магнитные свойства вещества [5]. Наиболее характерной температурной точкой является точка Кюри, выше которой ферромагнетик претерпевает фазовый переход второго рода и переходит в парамагнитное состояние. При температурах ниже точки Кюри теоретическая температурная зависимость относительной самопроизвольной намагниченности y имеет вид:

$$y = th(q/T)y, \quad (1)$$

где q - температура Кюри; T - температура материала; q/T - относительная температура материала.

В соответствии с этой зависимостью, при повышении температуры T от абсолютного нуля до температуры Кюри q намагниченность y сначала плавно уменьшается, затем наступает резкий ее спад вплоть до полного исчезновения в точке Кюри q .

Максимальное значение точки Кюри среди чистых ферромагнетиков, равное 1120 °С, имеет кобальт, точка Кюри электролитического железа составляет 769 °С, никеля – 358 °С, а гадолиния – 20 °С. Точка Кюри зависит только от состава сплавов.

Аморфные сплавы для силовых промышленных трансформаторов фирмы «Metglass» (Япония-США) марки 2605S-2 полностью теряют магнитные свойства при температуре 415 °С, а марки 2605SC – при температуре 370 °С. Высокочастотные композиционные магнитопроводы НПП «Гаммамет» (Россия) типа ГМ11ДС и ГМ501 имеют точку Кюри всего 150 °С [6].

Задачей исследования является разработка инновационной, универсальной физико-математической модели, отражающей суть температурных и магнитных явлений в современных ленточных аморфных металлических материалах, эксплуатирующихся в трансформаторах в условиях высоких температурных напряжений.

Магнитные свойства изотропных и анизотропных магнитных материалов в равномерном поле температур

Как известно, магнитные свойства ферромагнитного вещества характеризуются его абсо-

лютной магнитной проницаемостью m . В равномерном температурном поле изотропного ферромагнетика вектор магнитной индукции $\mathbf{B}$ связан с вектором напряженности магнитного поля $\mathbf{Z}$ известным выражением $\mathbf{B} = m \mathbf{Z}$, при этом вектор индукции коллинеарный вектору напряженности. Температурную нестабильность магнитных свойств ферромагнетика в этом случае учитывают температурной зависимостью магнитной проницаемости $m = f(T)$, имеющей одинаковое значение в каждой точке вещества и являющейся функцией температуры. В этом случае магнитную проницаемость легко получить по кривой намагничивания материала с учетом зависимости (1).

Анизотропные магнитные свойства в равномерном поле температур принято описывать тензором второго ранга [7]. В этом случае вектор индукции $\mathbf{B} = \hat{m} \mathbf{Z}$ не совпадает по направлению с вектором напряженности $\mathbf{Z}$, а любая проекция вектора $\mathbf{B}$ на произвольные оси x, y, z зависит не только от одноименной проекции вектора $\mathbf{Z}$, но и от разноименных проекций. Так, B_x зависит не только от H_x , но и от H_y и H_z . Аналогичные зависимости имеют место и по другим осям:

$$B_x = m_{xx}H_x + m_{xy}H_y + m_{xz}H_z;$$

$$B_y = m_{yx}H_x + m_{yy}H_y + m_{yz}H_z;$$

$$B_z = m_{zx}H_x + m_{zy}H_y + m_{zz}H_z,$$

где m_{xx}, m_{yy}, m_{zz} – составляющие тензора магнитной проницаемости $\hat{m}$ в произвольных осях x, y, z :

$$\hat{m} = \begin{pmatrix} m_{xx} & m_{xy} & m_{xz} \\ m_{yx} & m_{yy} & m_{yz} \\ m_{zx} & m_{zy} & m_{zz} \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Переход к главным осям x_1, x_2, x_3 сопровождается одновременным переходом к главным магнитным проницаемостям и к главным значениям тензора. В системе главных осей [7] приведенный к этим осям тензор (2) имеет матрицу

$$\hat{m} = \begin{pmatrix} m_1 & 0 & 0 \\ 0 & m_2 & 0 \\ 0 & 0 & m_3 \end{pmatrix}, \quad (3)$$

где m_1, m_2, m_3 – главные магнитные проницаемости.

Симметричному тензору второго ранга

можно однозначно сопоставить характеристическую поверхность второго порядка (рис. 1).

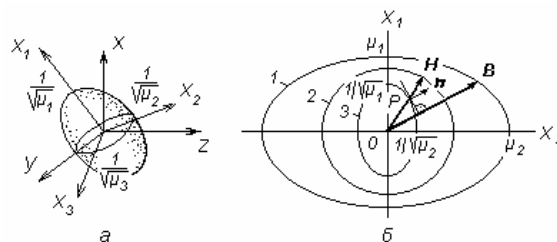


Рис. 1. Тензор магнитной проницаемости анизотропного материала в равномерном температурном поле в главных осях X_1, X_2, X_3 :

а – характеристическая поверхность;

б – главное сечение

Главные оси тензора являются главными осями тензорной поверхности, которая выражается уравнением

$$\frac{x_1^2}{1/m_1} + \frac{x_2^2}{1/m_2} + \frac{x_3^2}{1/m_3} = 1. \quad (4)$$

Эта поверхность является эллипсоидом, а $1/\sqrt{m_1}, 1/\sqrt{m_2}, 1/\sqrt{m_3}$ – отрезки, отсекаемые на главных осях тензорной поверхностью. Если $m_2 = m_3$ (тензор симметричный), то имеют эллипсоид вращения, а если $m_1 = m_2 = m_3$ (тензор шаровой), то имеют шар.

Наряду с характеристической поверхностью второго порядка (4) представляет интерес и другая поверхность

$$\frac{x_1^2}{m_1^2} + \frac{x_2^2}{m_2^2} + \frac{x_3^2}{m_3^2} = 1. \quad (5)$$

Эта поверхность является эллипсоидом магнитной проницаемости.

На рис. 1 показаны главные сечения эллипсоида магнитной проницаемости 1, единичной сферы 2 и характеристической поверхности магнитной проницаемости 3. Если задано поле $\mathbf{Z}$, приложенное в определенном направлении, то тем самым определена магнитная индукция $\mathbf{B}$. Если коллинеарный магнитному полю вектор единичной напряженности $\mathbf{Z}$ поворачивается вокруг точки 0, то вектор $\mathbf{B}$ тоже будет вращаться. Вектор $\mathbf{B}$ описывает поверхность 1 (5), построенную для тензора магнитной проницаемости (3). Эта поверхность определяет модуль $\mathbf{B}$, если направление $\mathbf{B}$ уже известно. Чтобы найти направление вектора $\mathbf{B}$, используют свойства радиус-вектора и нормали к характеристической (4) поверхности 3 для магнитной про-

нищаемости. Если радиус - вектор OP характеристической поверхности проведен параллельно $\mathbf{Z}$, то направление $\mathbf{B}$ всегда совпадает с направлением нормали n в точке P .

В процессе поворота вектора $\mathbf{Z}$ будет изменяться и угол между векторами $\mathbf{B}$ и $\mathbf{Z}$. Для случая, показанного на рис. 1, ось x_1 является трудной осью, а ось x_2 - легкой, так как $m_2 > m_1$. При совпадении вектора $\mathbf{Z}$ с осями x_1 и x_2 вектор $\mathbf{B}$ тоже совпадает с этими осями и с вектором $\mathbf{Z}$, а в промежуточных положениях между осями x_1 и x_2 вектора расходятся, причем вектор $\mathbf{B}$ всегда тяготеет в сторону легкой оси x_2 . По этой причине при приближении вектора $\mathbf{Z}$ к легкой оси x_2 вектор $\mathbf{B}$ является опережающим, а при удалении от этой оси - отстающим относительно вектора $\mathbf{Z}$. Таким образом, обычный тензор второго ранга однозначно и полно описывает магнитное поле в анизотропной среде в равномерном поле температур, и не способен описать магнитное поле в неравномерном температурном поле.

Однако на практике отвод тепла от наиболее нагретых частей магнитопроводов и электрических обмоток к наиболее холодным осуществляется вследствие поля неравномерных температур. Для учета неравномерного температурного поля требуется разработка иной физико-математической модели.

Модель анизотропии, наведенной в изотропных аморфных металлических материалах температурными напряжениями

При тепловых напряжениях неравномерное поле температур характеризуется изотермическими поверхностями (поверхностями равных температур). Каждая такая поверхность обладает одинаковой магнитной проницаемостью материала. В то же время разным изотермическим поверхностям соответствуют разные температуры и, соответственно, разные магнитные проницаемости материала, обусловленные его температурной зависимостью.

В этом случае вектор индукции $\mathbf{B}$ вновь не совпадает по направлению с вектором напряженности $\mathbf{Z}$, а любая проекция вектора $\mathbf{B}$ на произвольные оси x, y, z зависит не только от одноименной проекции вектора $\mathbf{Z}$, но и от разноразмерных проекций. Таким образом, в неравномерном температурном поле изотропный фер-

ромагнетик приобретает наведенную магнитную анизотропию [8].

Для разработки физико-математической модели полагают, что вектор напряженности магнитного поля $\mathbf{Z}$, температурное поле и температурная зависимость магнитной проницаемости заданы: известны температура и магнитная проницаемость в каждой точке ферромагнетика. Необходимо определить вектор магнитной индукции $\mathbf{B}$.

Поскольку температурное поле определено [9], то в каждой рассматриваемой точке известны изотермические поверхности $T = \text{const}$, градиент температур $\text{grad}T = \partial T / \partial n$ по направлению нормали n к изотермической поверхности, и линии теплового потока, рис. 2.

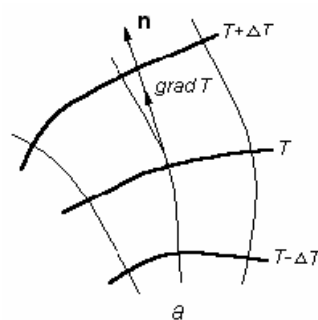


Рис. 2. Температурное поле ферромагнетика

Если коллинеарный вектор единичной напряженности $\mathbf{Z}$ в рассматриваемой точке, находящейся на изотермической поверхности $T = \text{const}$, направлен в сторону горячей изотермической поверхности $T + \Delta T = \text{const}$, то в системе главных осей получают тензор магнитной проницаемости

$$\mathbf{\mu}_1(\text{grad}T) = \begin{pmatrix} \mu_{11}(\text{grad}T) & 0 & 0 \\ 0 & \mu_2(T) & 0 \\ 0 & 0 & \mu_3(T) \end{pmatrix}, \quad (6)$$

а если он направлен в сторону холодной изотермической поверхности $T - \Delta T = \text{const}$, то получают другой тензор

$$\mathbf{\mu}_2(-\text{grad}T) = \begin{pmatrix} \mu_{12}(-\text{grad}T) & 0 & 0 \\ 0 & \mu_2(T) & 0 \\ 0 & 0 & \mu_3(T) \end{pmatrix}, \quad (7)$$

где $\mu_{11}(\text{grad}T)$ - главная магнитная проницаемость в направлении градиента температур по горячей или трудной оси; $\mu_{12}(-\text{grad}T)$ - главная магнитная проницаемость в противоположном градиенту направлении по холодной или легкой

оси; $m_2(T) = m_3(T) = m(T)$ - главная магнитная проницаемость по изотерме или средней оси.

Проницаемости по трудной и легкой оси определяют экстраполяцией магнитных проницаемостей на рядом лежащих изотермах:

$$m_{11} = [m(T) + m(T + \Delta T)] / 2, \quad (8)$$

$$m_{12} = [m(T) + m(T - \Delta T)] / 2. \quad (9)$$

Магнитные проницаемости на изотермах $m(T)$, $m(T + \Delta T)$, $m(T - \Delta T)$ определяют расчетным путем по кривым намагничивания материала $B_T = f(H)$, с учетом выражения (1), соответственно при температурах T , $T + \Delta T$ и $T - \Delta T$.

Таким образом, механизм наведенной температурной магнитной анизотропии может быть представлен «двойным» тензором (6 - 7). Каждому из этих тензоров соответствует поверхность второго порядка (5), а общая поверхность «двойного» тензора образована двумя составными тензорными эллипсоидами вращения (рис. 1). Один из них описывает магнитное поле в направлении градиента температуры, а другой - в противоположном направлении. Причем граница раздела составных тензоров-эллипсоидов совпадает с изотермической поверхностью, которая проходит через рассматриваемую точку магнитного и температурного полей и на которой большая ось одного эллипсоида одновременно является малой осью другого.

При решении двухмерной задачи на плоскости рассматривают главные сечения составных эллипсоидов, которые вырождаются в кривые второго порядка и изображаются составными эллипсами большой и малой магнитной проницаемости, рис. 3. Для расчета магнитного поля в каждой точке ферромагнетика следует использовать метод наложения соответствующих сеток магнитного и температурного полей при совпадении их расчетных узлов. На рис. 3 рассмотрен механизм температурной магнитной анизотропии на плоскости для векторов напряженности $\mathbf{Z}$ и магнитной индукции $\mathbf{B}$ в узле 0, расположенном на изотерме $T = \text{const}$.

Высокой температуре соответствует малая, а низкой температуре - большая магнитная проницаемость. Поэтому в направлении градиента температур $\text{grad } T$ имеет место трудная ось с эллипсом 1 с осью малой магнитной проницаемости m_{11} и соответствующим характеристическим эллипсом 3 с осью $1/\sqrt{m_{11}}$.

В противоположном направлении имеет место легкая ось с эллипсом 2 с осью большой

магнитной проницаемости $m_{12} \geq m_{11}$, ему соответствует характеристический эллипс 4 с осью $1/\sqrt{m_{12}}$.

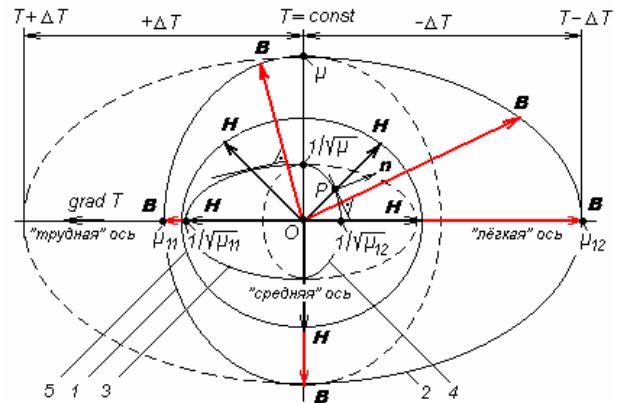


Рис. 3. Двойной тензор магнитной проницаемости изотропного материала в неравномерном температурном поле

Граница раздела эллипсов 1 малой и 2 большой магнитных проницаемостей совпадает с касательной к изотерме $T = \text{const}$, которая проходит через рассматриваемую точку 0, перпендикулярна трудной и легкой осям и является средней осью. Большая ось эллипса 1 одновременно является малой осью эллипса 2, а малая ось эллипса 3 - большой осью эллипса 4. При этом магнитная проницаемость m по средней оси находится в пределах $m_{11} \leq m \leq m_{12}$, а характеристическое ее значение - в пределах $1/\sqrt{m_{11}} \geq 1/\sqrt{m} \geq 1/\sqrt{m_{12}}$. Единичная сфера 5 ограничивает коллинеарный вектор напряженности $\mathbf{Z}$, который определяет направление и модуль вектора индукции $\mathbf{B}$ при наличии градиента температур.

Если задано температурное поле и поле $\mathbf{Z}$, приложенные в определенном направлении, то тем самым определена магнитная индукция $\mathbf{B}$. Если вектор $\mathbf{Z}$ поворачивается вокруг точки 0, то вектор $\mathbf{B}$ так же будет вращаться, изменяя свой модуль. В направлении градиента температуры $\text{grad } T$ вектор $\mathbf{B}$ будет описывать кривую 1, а в противоположном направлении - кривую 2. Эти кривые определяют модуль $\mathbf{B}$, если направление $\mathbf{B}$ уже известно; чтобы найти направление $\mathbf{B}$, нужно использовать свойства радиус-вектора и нормали характеристической поверхности, о которых упомянуто выше.

В процессе поворота вектора $\mathbf{Z}$ будет изменяться и угол между векторами $\mathbf{B}$ и $\mathbf{Z}$. Ось,

проходящая через точку 0 и совпадающая с градиентом температуры, является трудной осью. Противоположно направленная ей ось является легкой, так как $m_{12} > m_{11}$. Перпендикулярная им ось, совпадающая с изотермой, является средней осью, так как $m_{11} \leq m \leq m_{12}$.

При совпадении вектора $\mathbf{Z}$ с указанными осями, вектор $\mathbf{B}$ тоже совпадает с этими осями и с вектором $\mathbf{Z}$, а в промежуточных положениях между осями вектора расходятся, причем вектор $\mathbf{B}$ всегда тяготеет в сторону «более легкой» оси. По этой причине в направлении низких температур при приближении вектора $\mathbf{Z}$ к легкой оси вектор $\mathbf{B}$ является опережающим, а при удалении от этой оси – отстающим относительно вектора $\mathbf{Z}$. В направлении высоких температур при приближении вектора $\mathbf{Z}$ к средней оси вектор $\mathbf{B}$ является опережающим, а при приближении к трудной оси – отстающим относительно вектора $\mathbf{Z}$.

С уменьшением градиента температур до нуля, температура поля во всех точках выравнивается до величины $T = \text{const}$, магнитные проницаемости в этих точках – до значения m , эллипсы большой и малой проницаемостей вырождаются в окружности радиуса m , а характеристические эллипсы – в окружности радиуса $1/\sqrt{m}$ (получают шаровой тензор), при этом вектор индукции всегда будет совпадать с вектором напряженности. Таким образом, двойной тензор второго ранга однозначно и полно описывает магнитное поле ферромагнетика в неравномерном поле температур, включая обратный переход ферромагнетика в изотропное состояние в равномерном поле температур.

Выводы и перспективы исследований в данном направлении

Аморфные металлические материалы, обладающие магнитной изотропией и применяемые в качестве сердечников современных электрических трансформаторов, в неравномерных температурных полях переходят в анизотропное состояние, а в равномерном поле температур возвращаются к исходным изотропным свойствам.

Предложена инновационная физико-математическая модель наведенной температурной магнитной анизотропии аморфного металлического материала, которая представляет собой «двойной» тензор второго ранга, однозначно описывающий магнитные свойства вещества, как в неравномерных, так и в равномерных тем-

пературных полях.

Физико-математическая модель наведенной температурной магнитной анизотропии позволит произвести точные расчеты магнитных полей в наиболее теплонапряженных элементах магнитных цепей и оценить ее влияние на характеристики современных трансформаторов, эксплуатирующихся в условиях интенсивного нагревания.

Список литературы

1. Грушко В.М. Тепловые исследования активной части трансформаторной подстанции типа КТПВ-1250/6-1,2 в различных условиях нагрева и охлаждения / В.М. Грушко, Е.В. Золотарев, Е.А. Сорока, И.Я. Чернов // Сб. науч. тр. УкрНИИБЭ "Взрывозащищенное оборудование", 2006. – С. 64 – 74.
2. Тикадзуми С. Физика ферромагнетизма. Магнитные свойства вещества: Пер. с японск. – М.: Мир, 1983. – 304 с.
3. Дружинин В.В. Магнитные свойства электротехнической стали / В.В. Дружинин. – М.: Энергия, 1974. – 240 с.
4. Данилова И.М. Производство аморфной и нанокристаллической ленты методом литья на новалковом МНЛЗ / И.М. Данилова, Ю.Н. Гойхенберг [и др.] // Вестник ЮУрГУ, 2008. – № 9, – С. 16 – 21.
5. Вонсовский С.В. Магнетизм / С.В. Вонсовский. – М.: Наука, 1984. – 208 с.
6. Стародубцев Ю.Н. Магнитные свойства аморфных и нанокристаллических сплавов / Ю.Н. Стародубцев, В.Я. Белозеров. – Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2002. – 384 с.
7. Най Дж. Физические свойства кристаллов и их описание при помощи тензоров и матриц: Пер с англ. – М.: Мир, 1967. – 386 с.
8. Шайтор Н.М. Тензорное представление наведенной температурной магнитной анизотропии в изотропных ферромагнетиках / Н.М. Шайтор // Техн. электродинамика. – 2003. – № 3. – С 49 – 52.
9. Лыков А.В. Теория теплопроводности / А.В. Лыков. – М.: Высшая школа, 1967. – 600 с.

References

1. Grushko V.M., Zolotarev E.V., Magpie E.A., Chernov I.J. Thermal study of the active part of the transformer substation type KTPV-1250 / 6-1,2 in different environments heated cooling. *Sbornik nauchnykh trudov UkrNIIBE "Vzryvozashchishchennoe oborudovanie"* [Collection of scientific works UkrNIIBE "Explosion-proof equipment"], 2006. pp. 64-74.
2. Tikadzumi S. *Fizika ferromagnetizma. Magnitnye svoistva veshchestva* [Physics of ferromagnetism. Magnet-properties of matter]: Trans. with the

- Japanese. Moscow, Mir Publ, 1983, 304 p.
3. Druzhinin V.V. *Magnitnye svoistva elektrotekhnicheskoi stali* [Magnetic properties of electro-technical steel]. Moscow, Energia Publ., 1974, 240 p.
 4. Danilova I.M., Goyhenberg Y.N., Ilyin S.I., Markin V.V., Roshchin V.E., Smolyakova O.V. Production of amorphous and nano-crystalline ribbon by casting one-roll caster. *Vestnik YuUrGU* [Vestnik of YuUrGU], 2008, No. 9, pp. 16 - 21.
 5. Vonsovskii S.V. *Magnetizm* [Magnetism]. Moscow, Nauka Publ., 1984, 208 p.
 6. Starodubtsev J.N., Belozarov V.Y. *Magnitnye svoistva amorfnykh i nanokristal-licheskikh splavov* [Magnetic properties of amorphous and nanocrystalline alloys]. Yekaterinburg: Uralscogo Publisher University, 2002, 384 p.
 7. Nye J. *Fizicheskie svoistva kristallov i ikh opisanie pri pomoshchi tenzorov i matrits* [The physical properties of crystals and their description using tensors and matrices]: Trans. with English. Moscow, Mir Publ., 1967, 386 p.
 8. Shaytor N.M. Tensor representation of the induced-term temperature magnetic anisotropy in isotropic ferromagnets. *Tekhn. elektrodinamika* [Tech. electro-dinamika]. 2003, No. 3, pp. 49 - 52.
 9. Lykov A.V. *Teoriya teploprovodnosti* [The theory of heat conduction]. Moscow, Higher School Publ., 1967, 600 p.

ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

УДК 634.0.813.11

Использование сорбционных материалов на основе плодовой косточки для очистки сточных вод

В.А. Ерофеев¹, Д.Ю. Сулавко², Э.А. Культенко³
ФГАОУ ВО Севастопольский государственный университет, ул. Университетская, 33,
г. Севастополь, 299053, Россия. ² darya84_27@mail.ru. ³ kultenkoe@mail.ru

Статья поступила 07.10.2015 г.; после доработки 12.10.2015 г.

Аннотация

Рассмотрены преимущества лигниновых сорбционных материалов на основе плодовой косточки для очистки сточных вод. Описаны результаты эксперимента по отработанной методике на модельном растворе и образце сточных вод с использованием сорбента на основе абрикосовой косточки. Экспериментально показано улучшение динамики снижения концентрации основных загрязнителей промышленных сред химических производств.

Ключевые слова: лигнин модифицированный, сорбция, рентабельность, сорбент унифицированный, косточка абрикосовая, динамика, статика.

Use of Sorption Materials on Basis of Pits for Sewage Cleaning

V.A. Erofeev¹, D.Y. Sulavko², E. A. Kulenko³
Sevastopol state university, 33 Universitetskaya st., Sevastopol, 299053, Russia
² darya84_27@mail.ru. ³ kultenkoe@mail.ru

Received 07.10.2015 y.; received in final form 12.10.2015 y.

Annotation

Advantages of lignin sorption materials are considered on the basis of fruit stone for cleaning of effluents. The results of experiment are described on exhaust methodology on model solution and standard of effluents with the use of sorbent on the basis of apricot stone. The improvement of dynamics of decline of concentration of basic pollutants of industrial environments of chemical productions is experimentally shown.

Keywords: lignin modified, persorption, profitability, sorbent compatible, stone an apricot, dyne

Введение

Сточные воды промышленных предприятий относят к числу основных загрязнителей водных объектов. С одной стороны, это определяется сложностью очистки сточных вод и недостаточной эффективностью используемых в настоящее время технологий. С другой стороны, это обусловлено достаточно высокой стоимостью очистки стоков, где в составе очистных систем используют дорогостоящие фильтрующие мате-

риалы и технологии. Исходя из этого, необходимо отметить, что по мере роста промышленных производств значительно увеличивается вероятность сброса в открытые водоемы неочищенных или недостаточно очищенных стоков.

Для очистки промышленных сточных вод особенно актуальной является задача получения и применения эффективных и дешевых сорбентов.

В свое время большим интересом в этой связи представлял лигнин гидролизный, который в силу своей гидрофобности, высокой пористо-

сти и дисперсности представлял ценность как сорбент углеводородов и других вредных примесей, содержащихся в сточных водах. Однако полученные сорбенты на основе лигнина гидролизного обладают определенными физико-химическими недостатками, одним из которых является незначительная сорбционная емкость по сумме органических и неорганических загрязнителей водных и органических сред. Несколько ограничена сырьевая база (лигнин гидролизный образуется на гидролизных заводах и гидролизных производствах), кроме того, лигнин гидролизный более эффективно используется в других отраслях промышленности, сельском хозяйстве, медицине и т.п.

В связи с этим наметилась тенденция к созданию фильтрующих материалов из полисахаридсодержащего сырья (скорлупа грецкого ореха, свекловичный жом, солодовые ростки, пшеничные отруби, биомасса мицелиальных грибов, плодовые косточки и др.) как альтернатива используемым в промышленности сорбентам (цеолиты, активные угли и ионообменные смолы), которые за счет крупномасштабного производства не только утилизируют отходы, но и получают на основе их дешевый сорбент, который частично перекрывает отмеченные недостатки, выявленные у лигнина гидролизного.

Недостатками известных технологий получения эффективных сорбентов являются ограниченность сырьевых источников, невысокий выход продукта и достаточно высокая его стоимость, которая определяется спецификой получения и дальнейшей утилизацией отработанного материала.

Существует ряд сорбентов из группы природных органических соединений на основе растительных материалов, обладающих некоторыми адсорбционными и ионообменными свойствами к различным примесям. Однако эти свойства природных растительных материалов проявляются не в полной мере вследствие недостаточно развитой внутренней поверхности, малой селективностью, с небольшим количеством ионогенных групп, способных к ионообменным, сорбционным процессам и реакциям комплексообразования. [1, 2].

Постановка цели научного исследования

Цель данной научной работы – исследование сорбционных свойств фильтрующих материалов на основе плодовой косточки для очистки сточных вод от тяжелых металлов и анион-

ных составляющих. В качестве плодовой косточки взята – абрикосовая.

Объекты и методы исследования

Объектом исследования выбраны сточные воды, которые поступают в открытые водоемы (водохранилища, реки, озера и т.п.).

Сточные воды весьма разнообразны по своему составу и степени загрязненности, причем поступают они в водоемы в значительных объемах с превышением предельно-допустимых сбросов, иногда превышающие предельные показатели, мг/дм³: сухой остаток – 3,1; хлориды – 5,5; медь – 5,0; ртуть – 4,0; цинк – 16,0; СПАВ – 2,7; фтор – 214,7; роданиды – 1,6; никель – 3,0; фосфор – 4,0. Средний состав сточных вод гальванических производств составляет, мг/дм³: никель(II) – 12,5-14,0; сульфаты – 250...490; хлориды – до 70; рН – 8,7; щелочность – 2,2...4,8.

Результаты исследования

Ранее на кафедре «Химической инженерии и дозиметрии» СевГУ были разработаны и испытаны унифицированные сорбенты на основе нативного и гидролизного лигнина, для очистки питьевых, технологических вод и жидких радиоактивных отходов (ЖРО) от основных радионуклидов, тяжелых металлов, трансурановых элементов (ТУЭ), синтетических поверхностно-активных веществ (СПАВ) и растворенных нефтепродуктов.

Ранее на кафедре «Химической инженерии и дозиметрии» СевГУ были разработаны и испытаны унифицированные сорбенты на основе нативного и гидролизного лигнина, для очистки питьевых, технологических вод и ЖРО от основных радионуклидов, тяжелых металлов, ТУЭ, СПАВ и растворенных нефтепродуктов.

Полученные сорбенты на основе лигнина марки «Фолиокс» обладают следующими преимуществами:

- имеют достаточно высокие сорбционные и ионообменные свойства при очистке ЖРО от радионуклидов в низкосолесодержащих и в высокосолесодержащих (солесодержащих более 400 г/л) и загрязненных нефтепродуктами технологических средах;
- извлекают радионуклиды из турбинных и трансформаторных масел;
- образуют труднорастворимые комплексные соединения с радионуклидами, ТУЭ и некоторыми тяжелыми металлами, что дает возможность их селективного извлечения;

- сохраняют ионообменные и сорбционные свойства в радиационных полях при поглощенной дозе $10^4 - 10^5$ Гр [2].

Сорбенты получены в результате окислительного аммонолиза и комплексообразования в окислительно-восстановительной системе, в которой образуется цвиттер-макромолекула лигнина с проявлением катионо-анионнообменных свойств в зависимости от pH и состава среды, что позволяет извлекать из водной среды катионную и анионную составляющую вредных примесей.

Модифицирование поверхности косточкового материала способствует получению качественного материала с улучшенными физико-химическими свойствами и увеличенной активированной поверхностью.

При этом плотный фильтрующий слой сорбента обеспечивает глубокую очистку не только от основных радионуклидов, но и от механических загрязнений. Регенерация сорбента не требуется из-за сложности и дороговизны процесса. Существует опыт его промышленной утилизации и изготовление из отработанного сорбента преобразователя ржавчины (используется отработанный сорбент после очистки нерадиоактивных отходов).

Отработана промышленная технология получения сорбента, которая позволяет из 100 % исходного лигнина содержащего сырья получить 70...75 % сорбента на основе лигнина, при этом используется относительно недорогое отечественное оборудование.

Полученный сорбент на основе абрикосовой косточки предварительно классифицировали по гранулометрическому составу и подготовили к испытанию фракции 0,3...0,5 мм.

Проведены исследования по определению эффективности данного модифицированного сорбента на основе плодовой косточки. Оценка эффективности и основных физико-химических свойств была исследована на модельных растворах.

В качестве исходных растворов использовали:

- модельный раствор, состоящий из конкретного загрязняющего соединения, превышающего значение предельно-допустимой концентрации в 2 - 3 раза;
- образец сточной воды, взятый для анализа из искусственного водоема.

Исследования проводили в динамических условиях на хроматографических колонках $d = 17$ мм, высота загрузки колонки 200 мм, при скорости фильтрации $V = 2,4$ л/час, объем очищаемого раствора $V_{p-pa} = 3000$ мл. Режим фильтрации – «сверху-вниз» со сбросом элюента в

приемную емкость [3].

Фильтрат отбирался через 0,3...0,5 литров до установления загрязнения на уровне 97...98 % от исходного раствора.

Как результат получены концентрации катионов и анионов загрязняющих веществ, входящих в состав исходного раствора. Экспериментальные данные приведены в таблице 1 и в таблице 2.

Таблица 1. Концентрации катионов некоторых загрязняющих веществ до и после очистки в динамических условиях модифицированным сорбентом

Исследуемая среда	Концентрация, мг/дм ³					
	Cu ²⁺	Mn ²⁺	Co ²⁺	Cd ²⁺	Ni ²⁺	NH ₄ ⁺
Модельный раствор (мг/дм ³)	1,9	1,8	2,1	3,1	2,3	9,46
ПДК (мг/дм ³)	1,0	0,1	0,1	0,001	0,1	2,0
Фильтрат после пропускания 3 л раствора (мг/дм ³)	0,05	0,5	0,6	0,3	0,4	2,0
Сточная вода (мг/дм ³)	5,2	1,0	1,5	1,6	1,5	5,2
Фильтрат после пропускания 3 л (мг/дм ³)	1,3	0,2	0,2	0,04	0,1	1,3

Таблица 2. Концентрации анионов некоторых загрязняющих веществ до и после очистки в динамических условиях модифицированным сорбентом

Исследуемая среда	Концентрация, мг/дм ³		
	Cl ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
Модельный раствор (мг/дм ³)	265,5	10,5	229,5
ПДК (мг/дм ³)	100	3,5	100
Фильтрат после пропускания 3 л раствора (мг/дм ³)	17,7	3,0	95,5
Сточная вода (мг/дм ³)	177,7	6,5	200
Фильтрат после пропускания 3 л (мг/дм ³)	12,5	2,4	83,2

На рис. 1 и 2 представлены диаграммы по результатам экспериментов очистки сточной воды от различных загрязняющих веществ сорбентом на основе плодовой косточки.

Кроме того, процесс очистки сточных вод осуществляли в статических условиях:

- масса навески сорбента 14,5 г;
- объем очищаемого раствора 500 мл;

- время контакта раствора с сорбентом от 30 минут до 12 часов.

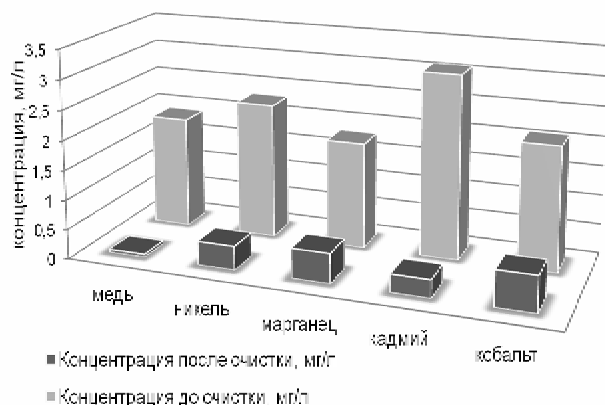


Рис. 1. Диаграмма очистки воды от тяжелых металлов

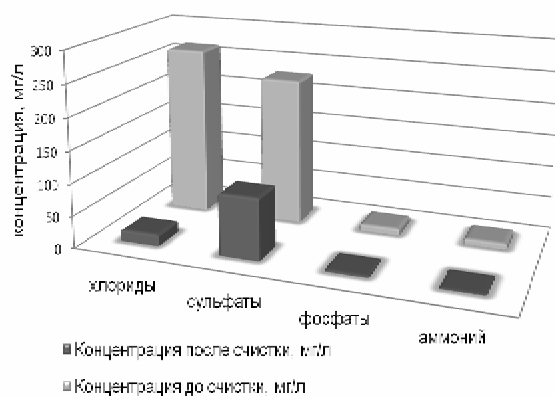


Рис. 2. Диаграмма очистки воды от анионных составляющих

Стакан устанавливали на магнитную мешалку и при постоянном перемешивании контролировали концентрацию раствора на спектрофотометре. После установления равновесия по экспериментальным значениям строили выходные кривые сорбции в статических условиях (рис. 3 – 5).

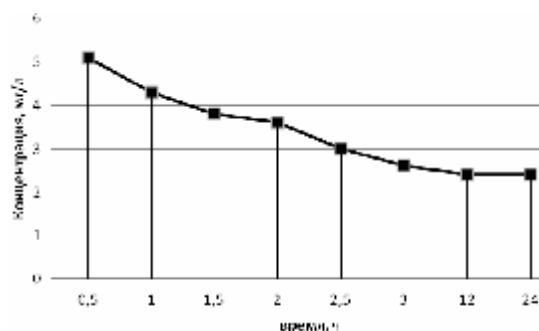


Рис. 3. График снижения концентрации фосфатов в воде в зависимости от времени контакта с сорбентом. Исходная концентрация $C_{исх} = 6,5$ мг/л.

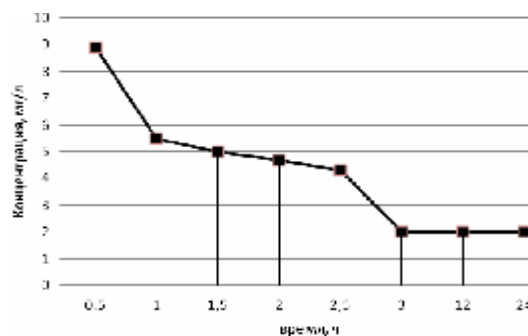


Рис. 4. График снижения концентрации ионов аммония в воде в зависимости от времени контакта с сорбентом. Исходная концентрация $C_{исх} = 9,46$ мг/л.

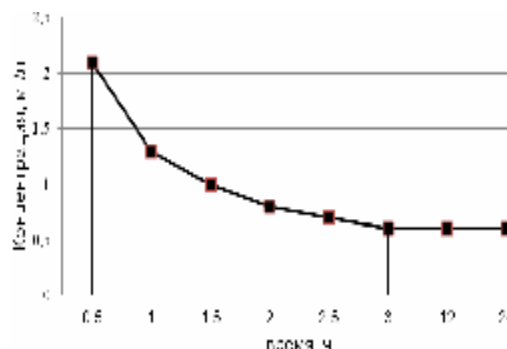


Рис. 5. График снижения концентрации кобальта в воде в зависимости от времени контакта с сорбентом. Исходная концентрация $C_{исх} = 2,1$ мг/л.

Полученные результаты коррелируются с результатами испытаний на модельные соединения лигнина [6] и подтверждают наличие основных функциональных групп, участвующих в процессах сорбции и ионного обмена [7].

Заключение

Таким образом, достаточная универсальность сорбента позволит использовать его с достаточной эффективностью для очистки сточных, промышленных вод, питьевой воды, от тяжелых металлов и анионных компонентов вредных примесей.

Простота изготовления, неограниченная, ежегодно обновляемая сырьевая база дает возможность многотоннажного производства и широкого его использования в различных сферах промышленности, связанных с образованием больших объемов сбросовых вод.

Необходимо продолжить исследование сорбционных свойств лигнинных препаратов, выделенных из других растительных материалов (подсолнечная луза, рисовая шелуха и т.п.), с целью выявления общих закономерностей динамики сорбции и определения оптимальных условий технологических процессов очистки техно-

логических сред от вредных примесей.

Следует учесть в дальнейших исследованиях, что физико-химические свойства получаемых препаратов лигнина в результате модификации будут колебаться в широких пределах. На эти факторы будут влиять условия реакций модификации и окислительно-восстановительные процессы, определяющие направления окислительной деструкции:

- распад ароматического ядра;
- реакция Дакина;
- разрыв $\alpha - \beta$ углерод-углеродной связи боковой цепи.

Последующая конденсация фрагментов макромолекулы лигнина будет происходить за счет углерод-углеродных, кислород-углеродных, азот-углеродных связей. Так как большинство аналитических определений требуют проведения реакций в растворах, то реакции конденсации гомогенизируют среду и способствуют количественному протеканию реакции.

Список литературы

1. Ковалев И.А. Выбор эффективного сорбента для динамического концентрирования тяжелых металлов из растворов / И.А. Ковалев, Н.М. Сорокина, Г.И. Цизин // Вестник московского университета. - 2000. - Т.41. - № 5. - С. 309 - 314.
2. Способ получения косточкового порошкового модифицированного сорбента «Фолиоокс КМП»: пат. 93844 Украина: МПК⁵¹ B01J 20/22 B01J 20/30 C02F 1/28. / Ерофеев В.А., Пилипченко И.И., Черкашина Н.И.; заявитель и патентообладатель Севастоп. Национ. ун-т ядерной энергии и промышленности. - № а201004280; заяв. 13.04.2010; опубл. 10.03.2011, Бюл. № 5.
3. Далимова Г.Н. Сорбция ионов металлов техническими лигнинами и их производные / Г.Н. Далимова, П.Ю. Штырлов, М.Г. Якубова // Химия природных соединений. - 1998. - М.: № 3. - С. 362 - 365.
4. Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных / Г.Ф. Закис. - Рига: Зинатне. - 1987. - 230 с.
5. Грушников О.П. Достижения и проблемы химии лигнина. /О.П. Грушников, В.В. Елкин. - М.: 1973. - 296 с.
6. Закис Г.Ф. Синтез модельных соединений лигнина / Г.Ф. Закис. - Рига: Зинатне. - 1980. - 288 с.
7. Закис Г.Ф. О методах определения хинонных карбонильных групп в лигнинах / Г.Ф. Закис, А.А. Мелькис, Б.Я. Нейберте //Химия древесины. - Рига: Зинатне. - 1987. - Вып. 2. - С. 71-76.

References

1. Kovalev I.A., Sorokina N.M., Cizin G.I. Choice of effective sorbent for the dynamic concentration of heavy metals from solutions. *Vestnik moskovskogo universiteta*, 2000, T. 41, No 5, pp. 309-314.
2. Patent of Ukraine № 93844 from 10.03.2011 *Method of receipt of drupaceous powder of the modified sorbent of "Folioks KMP"*.
3. Dalimova G.N., Shtirlov P.U., Uakybova M.G. Per-sorption of ions of metals technical lignins and them derivatives. *Himiya prirodnyh soedineniy* [Chemistry of natural connections], Moscow, 1998, No 3. pp. 362-365.
4. Zakis G.F. *Funktsional'nyj analis ligninov i ih proizvodnyh* [Fuktsionalnye analysis of lignins and their derivatives]. Riga. Zinatne, 1987. 230 p.
5. Grushnikov O.P., Elkin V.V. *Dostizheniya i problemy khimii lignina* [Problems chemistries lignin] M.: 1973. 296 p.
6. Zakis G.F. *Sintez model'nykh soedinenij lignina* [The synthesis of model compounds of lignin], Riga, Zinatne, 1980, 288 p.
7. Zakis G.F., Mel'kis A.A., Neiberte B.Ya. About the methods of determining the quinone carbonyl groups in. *Khimiya drevesiny*, Riga, Zinatne, 1987, Issue 2, pp.71-76.

УДК 628.386

Разработка экологически безопасных методов утилизации сульфат- и хлорсодержащих регенерационных растворов

Г.В. Кучерик¹, Ю.А. Омельчук², Е.В. Заблоская³

ФГАОУ ВО Севастопольский государственный университет, ул. Университетская, 33,
г. Севастополь, 299053, Россия, ¹Galina_kucherik@mail.ru, ²julja.omelchuk@rambler.ru, ³evere82@mail.ru

Статья поступила 07.10.2015 г.; после доработки 09.10.2015 г.

Аннотация

В работе приведены результаты исследований утилизации сульфат- и хлорсодержащих регенерационных растворов. Установлено, что при электролизе щелочного раствора Na_2SO_4 в трехкамерном электролизере можно получать с высоким выходом кислоту и щелочь. Показано, что при электролизе раствора NaCl , содержащего избыток щелочи или соды в четырехкамерном электролизере можно получить раствор щелочи и соляной кислоты. Решена задача разделения хлоридов и сульфатов в регенерационных растворах.

Ключевые слова: регенерационный раствор, сульфаты, хлориды, электродиализ, электролизер.

Development of Ecologically Safe Methods of Sulphate Containing and Chlorinated Regenerants Utilization

G.V. Kucherik, Yu.A. Omelchuk, E.V. Zablotskaya

Sevastopol state university, 33 Universitetskaya st., Sevastopol, 299053, Russia,

¹Galina_kucherik@mail.ru, ²julja.omelchuk@rambler.ru, ³evere82@mail.ru

Received 07.10.2015 y.; received in final form 09.10.2015 y.

Abstract

Found that the electrolysis of an alkali solution of Na_2SO_4 in a three-chamber electrolytic cell can be obtained in high acid yield and alkali at high purity from the sulfates. Shown that in the electrolysis of NaCl solution, containing excess of alkali or soda in four-chamber electrolysis can be obtained by the alkaline solution and hydrochloric acid. Solved the problem of the separation of chlorides and sulfates in the regenerant solutions.

Keywords: regenerant solution, sulfates, chlorides, electrodialysis, electrolytic cell.

Введение

В процессах водоподготовки и очистки сточных вод широко применяется ионообменный метод [1, 2].

Учитывая высокую цену ионообменных материалов, можно сказать, что применение ионитов может быть экономически целесообразным лишь при эффективном восстановлении емкости ионита [3]. Поэтому процесс регенерации ионита является очень важным этапом ионообменной очистки воды.

Авторами [4, 5] отмечается, что необходимо

стремиться к максимальному уменьшению количества отработавших регенерационных растворов путем их повторного использования для предварительных регенераций

Переработка отработанных регенерационных растворов, которые всегда являются сложными смесями, является отдельной сложной проблемой.

Технология обработки регенерационных растворов ионообменных установок определяется содержанием компонентов в сточных водах, зависящим от типа ионообменных фильтров, возможности применения для обработки опреде-

ленных реагентов и полноты утилизации получаемых побочных продуктов [6].

Одним из часто используемых методов, является обработка регенерационных растворов химическими, физическими или биологическими агентами [7]. Из химических реагентов используют осадители, окислители, газообразователи, иониты и др., из физических – высокие и низкие температуры, ультрафиолетовое облучение, водяной пар, электрический ток [8]. Наиболее экономичным метод становится тогда, когда достигается восстановление регенерационного раствора и утилизация изъятых примесей.

Регенерационные щелочные растворы, которые содержат большое количество красителей обрабатывают окислителями (NaClO , Cl_2 , озон) с одновременным ультрафиолетовым облучением, что дает возможность снизить величину ХПК раствора на 95...97 %, и практически полностью (99 %) обесцветить и восстановить реагент [9].

Биологическая обработка регенерационных растворов представляет интерес в технологии очистки сточных вод, которые содержат органические соединения, ионы аммония, нитраты и другие биогенные вещества [10].

С целью уменьшения сброса избытка отработанного регенерационного раствора возможно концентрирование его упариванием. Недостатком этого способа является его высокая стоимость из-за повышенной энергоемкости, обусловленной необходимостью упаривания регенерационного раствора и капитальными расходами на сооружение и эксплуатацию сложного оборудования [11].

Все современные методы переработки отработанных регенерационных растворов сводятся к обезвреживанию образовавшихся жидких отходов, что создаёт определенные проблемы в связи с образованием вторичных отходов.

Кардинальным решением проблемы предотвращения сбросов минерализованных регенерационных растворов ионитовых установок является их переработка с целью последующей утилизации.

Наиболее оптимальным методом при решении проблемы переработки регенерационных растворов, может быть восстановление их на электродиализных установках.

При электродиализе из всего объема исходной воды через ионоселективные мембраны под воздействием внешнего поля постоянного тока извлекаются только гидратированные ионы солей и незначительное количество воды при ее осмотическом переносе в камеры концентрирования; сброс не превышает 3...5 % производи-

тельности аппарата; процесс не требует химреагентов, а энергоемкость составляет 1 Вт на 1 дм³ деминерализованной воды [12].

Авторами [13] отмечается, что электрохимический метод утилизации сточных вод в последние годы выходит за рамки лабораторных исследований и все шире внедряется в промышленность.

Применение электрохимического метода по сравнению с реагентной обработкой позволяет исключить увеличение общего солесодержания умягченной воды и количество образующихся осадков, избежать остаточной жесткости воды и тем самым предотвратить отложение карбоната кальция; отказаться от использования химических реагентов и реагентного хозяйства, что приводит к уменьшению производственных площадей, необходимых для размещения очистных сооружений. Использование данного метода позволяет не только очищать воду до кондиций, удовлетворяющих условиям качества технической воды, избежать образования вторичных отходов, но и получать в процессе очистки растворы, пригодные для вторичного использования в производстве и технологиях очистки [14].

Сточные воды ОН - анионитовых фильтров содержат сульфаты, хлориды натрия и избыток едкого натра. В данном случае можно использовать катионные мембраны для получения растворов щелочи и анионные мембраны для получения растворов кислот. Из хлорида натрия можно получать щелочь, гипохлорит натрия или соляную кислоту [15], из сульфатов – щелочь и серную кислоту [16].

Авторами Института неорганической химии г. Гливиц (Польша) [17] методом электродиализа был исследован процесс получения H_2SO_4 и NaOH из растворов, которые содержат Na_2SO_4 в трехкамерном электродиализаторе с 2 мембранами: анионитовой AESD – 2а и катионитовой Nafion 427. Приведены параметры и показатели процесса электродиализа.

Таким образом, следствием обработки отработанных регенерационных растворов ионообменных установок может быть не только уменьшение негативного воздействия на природную окружающую среду в целом и водные объекты в частности, но и получение различных побочных продуктов, которые позволят сократить расход реагентов для последующих регенераций, получить сырье для строительных материалов, а также реагентов, применяемых в сельском хозяйстве.

Постановка цели и задачи научного исследования

Цель работы состояла в разработке экологически безопасных методов утилизации сульфат- и хлорсодержащих регенерационных растворов.

Для достижения цели была поставлена задача – изучить процессы получения кислоты и щелочи в процессах переработки регенерационных растворов, содержащих хлориды и сульфаты.

Объекты и методы исследования

Предметом исследования являлись процессы электрохимического умягчения и обессоливания воды для водоциркуляционных теплообменных систем.

В работе были использованы двух-, трех- и четырехкамерные электролизеры, в которых за счет разделения катодного и анодного пространства, рабочих и электродных камер можно было лучше контролировать и регулировать процессы выделения минеральных примесей из воды.

Используемые электролизеры отличались от обычно используемых тем, что в них отсутствовали камеры накопления солей. Практически во всех случаях камера обессоливания граничила с катодной и анодной областью. Это давало возможность в процессе обессоливания воды получать кислоту в анодной области и щелочь – в катодной области без образования концентратов солей. Такой подход обусловлен необходимостью избежать получения солевых растворов (концентратов), которые сложно утилизировать, и желанием получить химические реагенты (кислоты, щелочь, гипохлориты), которые можно использовать в процессах водоочистки.

Объем каждой камеры электролизера составлял 100 см³. В качестве катода использовали пластину из нержавеющей стали 12Х18Н10Т, в качестве анода – титановую пластину, покрытую оксидом рутения. Площадь электродов составляла $S_K = S_A = 0,12$ дм². Электролиз проводили при напряжении 20 В.

В качестве мембраны в двухкамерном электролизере использовали анионную мембрану АВ-17-8. Также процессы проводили в трехкамерном электролизере со следующим расположением мембран: катод – катионообменная мембрана МК-40 – анионообменная мембрана АВ-17-8 – анод. Четырехкамерный электролизер имел следующее расположение мембран: катионообменная мембрана МК-40 – анионообменная мембрана МА-41 – катионообменная мембрана МК-40.

При выполнении исследований для идентификации реагентов и контроля физико-химических процессов очистки регенерационных растворов были использованы спектрофотометрический, потенциометрический и химический методы анализа [18].

При проведении электрохимической очистки регенерационных растворов в качестве рабочих растворов использовали модельные растворы, близкие со своему составу к регенерационным растворам, а именно: щелочные сульфат- и хлорсодержащие растворы регенерации анионитов [19, 20], имеющие характеристики: $[SO_4^{2-}] = 450...500$ мг-экв/дм³, $[NaOH] = 450...500$ мг-экв/дм³; $[SO_4^{2-}] = 450...500$ мг-экв/дм³, $[Na_2CO_3] = 450...500$ мг-экв/дм³; $[Cl^-] = 141...500$ мг-экв/дм³, $[NaOH] = 450...500$ мг-экв/дм³ и раствор с $[Cl^-] = 450-500$ мг-экв/дм³, $[Na_2CO_3] = 450-500$ мг-экв/дм³.

При исследовании процессов очистки воды от хлоридов и сульфатов использовали модельные растворы, содержащие: $[NaCl] = 30...108$ г/дм³, $[Na_2SO_4] = 6,7...40,6$ г/дм³ а также модельный раствор хлорида натрия с концентрацией хлоридов – 60...100 г/дм³.

Результаты исследований

В работе был исследован метод электрохимического извлечения хлоридов из отработанных регенерационных растворов, содержащих хлористый натрий в двухкамерном электролизере. Для этого в работе использовался раствор, содержащий 17,525 г/дм³ NaCl с концентрацией щелочи 2 %. В данном случае рабочий раствор помещали в катодную область, а в анодную область помещали 1 н раствор NaOH. Процесс электролиза вели в течение 11 ч и достигли снижения концентрации хлоридов до 288,00 мг/дм³ (таблица 1). С течением процесса скорость очистки регенерационного раствора от хлоридов снижается, что обусловлено повышением его щелочности. При этом выход по току в течение первого часа достигал 13 %, второго – 21 %, а далее снижался по мере снижения концентрации хлоридов в катодной области и с повышением концентрации конкурирующих гидрооксид-анионов, что обуславливало увеличение скорости конкурирующего процесса. Следует отметить, что в данном случае при проведении электролиза за 11 ч концентрация активного хлора в анодной области достигала 10 г/дм³. Вероятно, в данном случае времени электролиза было достаточно для снижения pH раствора в анодной камере до уровней, когда процесс образования активного хлора становится преобладающим.

Таблица 1. Зависимость остаточного содержания хлоридов в растворе от времени электролиза в двухкамерном электролизере (мембрана МА-41, плотность тока - 4,44 А/дм², щелочность анодной области - 1 г-экв/дм³)

t, ч	Катодная область			Анодная область		Степень извлечения Z (Cl ⁻), %	Выход по току В (Cl ⁻), %
	pH	[Cl ⁻], мг/дм ³	Щелочность, мг-экв/дм ³	[Cl ₂], мг/дм ³	[Cl ⁻], мг/дм ³		
нач.	14	10635,00	500,0	0,00	0,00	-	-
1	14	8862,50	550,0	113,44	1659,06	16,67	13,40
2	14	5982,19	631,1	113,44	4539,37	43,75	21,78
3	14	4431,25	674,0	113,44	6090,31	58,33	11,78
4	14	3545,00	699,7	184,34	6905,66	66,67	6,71
5	14	2836,00	719,7	255,24	7543,76	73,33	5,36
6	14	2481,50	719,6	330,12	7823,38	76,67	2,68
7	14	2298,30	735,0	405,00	7931,50	76,67	0,01
11	14	288,60	791,4	10209,60	137,40	97,28	0,01

При этом произошло практически полное превращение хлора в активный хлор. Концентрация хлоридов в анодной камере снизилась до 137,00 мг/дм³. Вероятно, в данном случае выход по активному хлору можно повысить при снижении концентрации щелочи в анодной камере. Это подтверждается результатами, приведенными в

таблице 2. В данном случае в анодной области использовали 0,125 н раствор NaOH, что в 8 раз меньше по сравнению с предыдущим экспериментом. Это обеспечивает достижение концентрации активного хлора на уровне 2262 мг/дм³ уже в течение первых двух часов электролиза.

Таблица 2. Зависимость остаточного содержания хлоридов и активного хлора в растворе от времени электролиза в двухкамерном электролизере (мембрана МА-41, плотность тока - 4,44 А/дм², щелочность анодной области - 1 г-экв/дм³)

t, ч	Катодная область			Анодная область		Степень извлечения Z (Cl ⁻), %	Выход по току В (Cl ⁻), %
	pH	[Cl ⁻], мг/дм ³	Щелочность, мг-экв/дм ³	[Cl ₂], мг/дм ³	[Cl ⁻], мг/дм ³		
нач.	14	5000,0	500,0	0,00	0,00	-	-
0,5	14	3950,0	622,5	792,7	257,3	21	7,94
1,0	14	2900,0	745,0	1585,5	514,5	42	7,94
1,5	14	2498,0	797,5	1926,1	576,3	50	3,04
2,0	14	2096,7	850,0	2265,2	638,1	58	3,04

Однако в данном случае при снижении концентрации щелочи в анодной области резко снижалась электропроводность в ячейке, что приводило к существенному снижению плотности тока и скорости процесса. Вероятно, более оптимальным вариантом в данном случае является использование подкисленных растворов в анодной области с отведением активного хлора и его поглощением в отдельном реакторе.

В целом, как видно из таблицы 2 метод электролиза позволяет успешно решить проблему утилизации регенерационных растворов, содержащих хлорид натрия. После электрохимической обработки получен раствор щелочи с концентрацией 791,00 мг-экв/дм³, который может использоваться для повторной регенерации ионита и раствора гипохлорита натрия с концентрацией активного хлора около 10,00 г/дм³, который можно использовать для обеззараживания воды, дезинфекции бассейнов и помещений.

Извлечение хлоридов из щелочных регенерационных растворов методом электролиза было исследовано и при использовании четырехкамерного электролизера. При этом в катодную область помещали 0,05 н раствор NaOH, в анодную – 0,05 н раствор H₂SO₄. В камеру электролизера, смежную с камерой анодной области помещали 0,05 н раствор HCl, в камеру, смежную с камерой катодной области помещали модельный раствор с характеристиками: [Cl⁻] = 500 мг-экв/дм³, [NaOH] = 500 мг-экв/дм³. В ходе эксперимента было также изучено восстановление регенерационного раствора, полученного в результате регенерации анионита раствором соды. Раствор имел следующие характеристики: [Cl⁻] = 500 мг-экв/дм³, [Na₂CO₃] = 500 мг-экв/дм³. Электролиз вели при напряжении 20 В. Результаты электрохимического извлечения хлоридов в четырехкамерном электролизере приведены на рис. 1, 2.

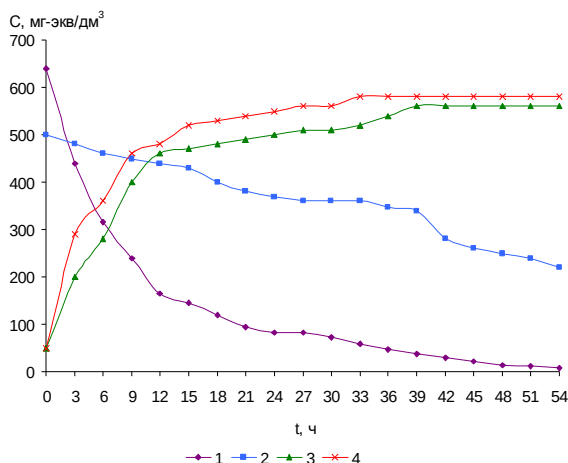


Рис. 1. Зависимость концентрации хлоридов (1) и щелочности в рабочем растворе (2), щелочности в катодной области (3) и кислотности в камере накопления HCl (4) от времени электролиза раствора ($[Cl^-] = 500$ мг-экв/дм³, $[Na_2CO_3] = 500$ мг-экв/дм³) в четырехкамерном электролизере

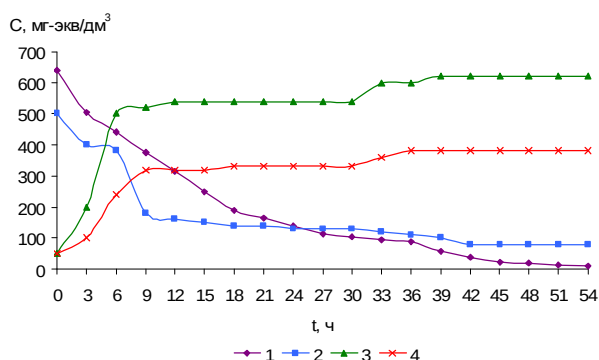


Рис. 2. Зависимость концентрации хлоридов (1) и щелочности в рабочем растворе (2), щелочности в катодной области (3) и кислотности в камере накопления HCl (4) от времени электролиза раствора ($[Cl^-] = 500$ мг-экв/дм³, $[NaOH] = 500$ мг-экв/дм³) в четырехкамерном электролизере

При электролизе регенерационного раствора, содержащего хлорид-ионы с избытком Na_2CO_3 , выход кислоты был достаточно высоким, выход щелочи — 560 мг-экв/дм³, что обусловлено плохой диффузией карбонат анионов через анионообменную мембрану. Процесс характеризовался достаточно высокими значениями степени очистки от хлоридов при относительно невысоких значениях выхода по току кислоты (рис. 3).

Процесс электролиза в двухкамерном электролизере был также исследован для решения проблемы утилизации сульфатсодержащих регенерационных растворов.

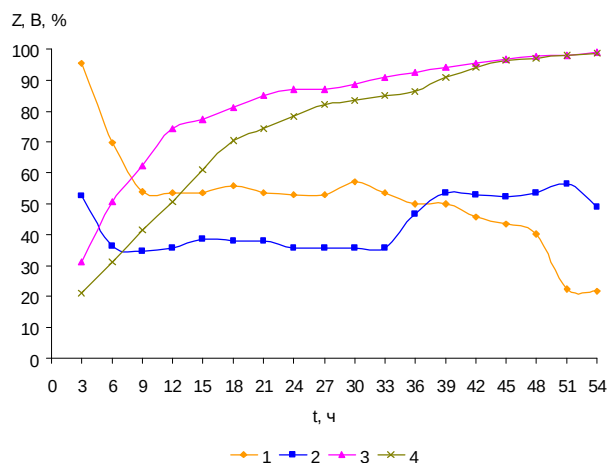


Рис. 3. Зависимость выхода по току (B) и степени очистки от хлоридов (Z) растворов NaCl ($[Cl^-] = 00$ мг-экв/дм³) в четырехкамерном электролизере (мембраны МК-40 – МА-41 – МК-40): 1; 2 – B; 3; 4 – Z; 1; 2 – $[Na_2CO_3] = 500$ мг-экв/дм³; 3; 4 – $[NaOH] = 500$ мг-экв/дм³

При этом в катодную область помещали отработанный регенерационный раствор с концентрацией сульфатов 480 мг-экв/дм³ и концентрацией щелочи 450 мг-экв/дм³. В анодную область помещали раствор серной кислоты с концентрацией 120 мг-экв/дм³. В процессе электролиза сульфат-анионы проходили через анионообменную мембрану и концентрировались в анодной области, при этом в анодной области из сульфата натрия получали серную кислоту за счет миграции сульфат-анионов и электрохимического окисления воды, а в катодной области образовывалась щелочь за счет электрохимического восстановления воды.

Таблица 3. Зависимость выхода кислоты и щелочи от времени электролиза регенерационного раствора (щелочность = 450 мг-экв/дм³; $[SO_4^{2-}] = 480$ мг-экв/дм³) в двухкамерном электролизере (мембрана МА-41, плотность тока - 5,55 А/дм², кислотность анодной области – 120 мг-экв/дм³)

t, ч	Катодная область: щелочность, мг-экв/дм ³	Анодная область: кислотность, мг-экв/дм ³	Степень извлечения Z (SO_4^{2-}), %
нач.	450	120	-
1	490	150	6,3
2	530	180	8,0
3	590	260	29,1
4	770	470	46,0
5	929	599	99,0

Как видно из таблицы 3 за 5 ч концентрация сульфатов снизилась с 480 до 1 мг-экв/дм³. При этом в катодной области получили раствор щелочи с концентрацией 930,00 мг-экв/дм³ (3,7 %) который, после некоторой коррекции можно использовать при повторной регенерации ионита в SO_4^{2-} -форме. В анодной области получили 3 % раствор серной кислоты, который можно использовать для регенерации ионообменных фильтров, нейтрализации щелочных стоков и т.д.

Концентрацию кислоты можно существенно повысить путем её многократного использования в анодной области при замене рабочего раствора в катодной. Таким образом, можно повысить концентрацию кислоты в анодной области до 10...15 %.

Как видно из вышеприведенных данных электрохимический метод переработки щелочных сульфатсодержащих растворов является весьма эффективным и позволят многократно использовать раствор щелочи без образования жидких отходов.

Для повышения эффективности процесса очистки растворов от сульфатов при проведении электролиза щелочных растворов сульфата натрия использовали трехкамерный электролизер.

При проведении электролиза в трехкамерном электролизере в центральную область помещали рабочий раствор, содержащий сульфат натрия и щелочь с концентрациями $[\text{SO}_4^{2-}] = 500$ мг-экв/дм³, $[\text{NaOH}] = 500$ мг-экв/дм³, в анодную область помещали 0,05 н раствор H_2SO_4 , в катодную помещали 0,05 н раствор NaOH . Электролиз проводили при напряжении $U = 20$ В, каждые два часа контролировали содержание сульфатов и щелочность рабочего раствора. В анодной камере контролировали кислотность, в катодной – щелочность. В качестве рабочего раствора был также исследован раствор, полученный в результате регенерации анионита в сульфатной форме раствором соды. Раствор имел следующие характеристики: $[\text{SO}_4^{2-}] = 500$ мг-экв/дм³, $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 500$ мг-экв/дм³.

Результаты проведения экспериментов в трехкамерном электролизере приведены на рис. 4 и 5.

При электролизе раствора, содержащего избыток NaOH , был получен раствор щелочи в катодной области с концентрацией 1180 мг-экв/дм³, в анодной области – раствор серной кислоты с концентрацией 560 мг-экв/дм³. В рабочем растворе остаточная щелочность была меньше минимально определяемой концентрации используемой методики, а концентрация сульфатов составила 5,8 мг-экв/дм³.

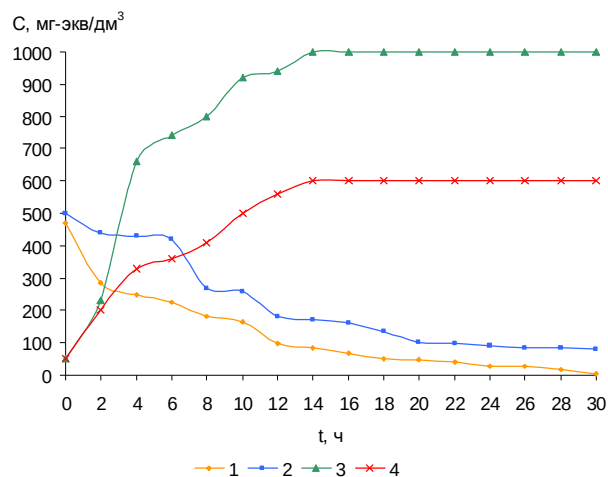


Рис. 4. Зависимость концентрации сульфатов (1), щелочности в рабочей камере (2), щелочности раствора катодной области (3) и кислотности раствора анодной области (4) от времени электролиза раствора ($[\text{SO}_4^{2-}] = 500$ мг-экв/дм³, $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 500$ мг-экв/дм³) в трехкамерном электролизере (мембраны МК-40, МА-41)

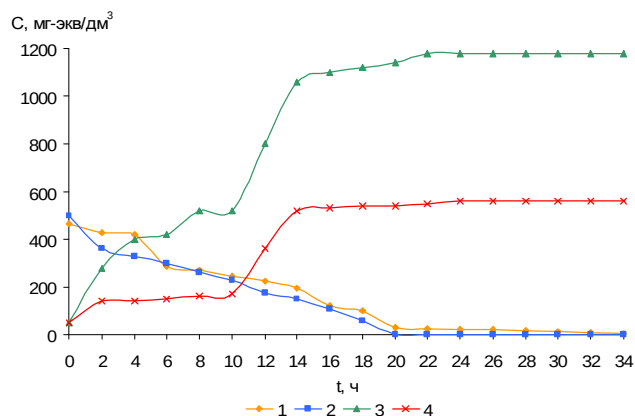


Рис. 5. Зависимость концентрации сульфатов (1) и щелочности в рабочем растворе (2), щелочности в катодной области (3) и кислотности в анодной области (4) от времени электролиза раствора ($[\text{SO}_4^{2-}] = 500$ мг-экв/дм³, $[\text{NaOH}] = 500$ мг-экв/дм³) в трехкамерном электролизере (мембраны МК-40, МА-41)

В растворе с избытком Na_2CO_3 получены подобные результаты, остаточная щелочность в рабочей зоне равнялась 80 мг-экв/дм³. Это, вероятно, обусловлено худшей диффузией карбонат-анионов через анионообменную мембрану, по сравнению с гидроксид анионами.

В целом, при достаточно высокой степени очистки воды от сульфатов выход по току кислоты был невысоким. Это объясняется тем, что значительная часть электричества тратилась на

нейтрализацию гидрооксид или карбонат - анионов в анодной зоне (рис. 6).

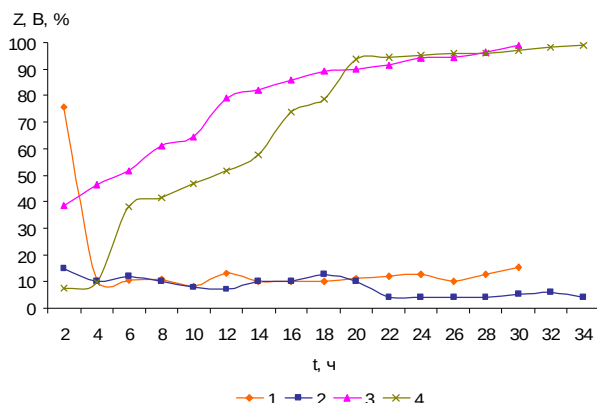


Рис. 6. Зависимость выхода по току (B) и степени очистки от сульфатов (Z) растворов Na_2SO_4 ($[\text{SO}_4^{2-}] = 500$ мг-экв/дм³) в трехкамерном электролизере (мембраны МК-40, МА-41): 1; 2 – B; 3; 4 – Z; $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 500$ мг-экв/дм³ – 1; 2; $[\text{NaOH}] = 500$ мг-экв/дм³ – 3; 4

По причине того, что хлорид- и сульфат-анионы, наряду с гидрокарбонатами, являются основными анионами, которые присутствуют в природных водах, отработанные регенерационные растворы, полученные при восстановлении

емкости анионитов обычно содержат одновременно хлориды и сульфаты. Поэтому представляло интерес изучить реагентные и электрохимические методы очистки растворов, полученных при регенерации анионитов от хлоридов и сульфатов, до необходимого уровня для сброса в канализацию или природный водоём с получением соляной кислоты, щёлочи и осадков гипса и сульфатгидроксоалюмината кальция – перспективных при получении строительных материалов.

В качестве рабочего раствора был исследован раствор, содержащий: $[\text{NaCl}] - 30 \dots 108$ г/дм³, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] - 6,7 \dots 40,6$ г/дм³ а также модельный раствор хлорида натрия с концентрацией хлоридов – $60 \dots 100$ г/дм³.

На первом этапе для выделения сульфатов из воды использовали хлористый кальций в стехиометрическом соотношении к сульфатам, или в избытке до 20 %, известь и высокоосновный алюминиевый коагулянт $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$. При использовании хлорида кальция сульфаты из воды выделяли в виде гипса и отделяли отстаиванием и фильтрованием. В фильтрате определяли содержание сульфатов и жесткость раствора. Результаты по очистке модельных растворов приведены в таблице 4.

Таблица 4. Эффективность очистки модельных растворов от сульфатов в зависимости от расхода реагентов

Состав модельного раствора			Реагент	Доза реагента, мг/дм ³	Характеристики очищенной воды			Степень извлечения Z (SO_4^{2-}), %
$[\text{SO}_4^{2-}]$, мг/дм ³	$[\text{Na}_2\text{SO}_4]$, г/дм ³	$[\text{NaCl}]$, г/дм ³			pH	$[\text{SO}_4^{2-}]$, мг/дм ³	Жесткость, мг-экв/дм ³	
4992	6,7	30,0	CaCl_2	6000	6,5	1470	148,0	78,1
27000	40,0	80,0	CaCl_2	32000	5,0	7700	36,0	80,8
27000	40,0	80,0	CaCl_2	35000	5,0	1536	127,0	77,1
4992	6,7	30,0	CaO ; $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$	5280; 3700	12,1	2600	160,0	61,2
4992	6,7	30,0	CaO ; $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$	6000 5000	12,2	1620	150,0	75,8
4992	6,7	30,0	CaO ; $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ CO_2	6000 5000 –	7,0	568	1,0	91,5
4992	6,7	30,0	CaO ; $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ CO_2	6600 5000 –	7,0	481	1,0	92,8
4992	6,7	30,0	CaO ; $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ CO_2	6900 5000 –	7,0	593	1,0	91,1
4992	6,7	30,0	CaO ; $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ CO_2	7800 5000 –	7,0	350	1,0	94,8
27000	40,6	100,0	CaCl_2	5500	6,5	3800	580,0	85,9
3800	5,6	108,0	CaO ; $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ CO_2	5060 4234 –	12,1 7	330	0,0	91,2

При этом остаточные концентрации сульфатов на порядок превышали предельно допустимые значения сброса (380 мг/дм^3). Кроме того, значительно возросла жесткость воды, что в дальнейшем мешало последующей переработке воды электролизом. Поэтому для снижения содержания сульфатов до допустимых значений использовали известь совместно с тетрагидроксоалюминатом натрия $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$. При добавлении извести pH раствора поднималась до 12. Затем добавляли коагулянт, отделяли полученный осадок, доводили pH до 7 пропуская CO_2 .

Осадок отделяли, воду фильтровали и определяли остаточное содержание сульфатов и жесткость. При этом содержание сульфатов в фильтрате составило $\approx 270 \dots 426 \text{ мг/дм}^3$ при значениях жесткости $\approx 0,95 \dots 1,30 \text{ мг-экв/дм}^3$.

При обработке регенерационного раствора хлоридом кальция, а затем известью, $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ и кислотой содержание сульфатов удалось снизить до 330 мг/дм^3 при значениях

остаточной жесткости меньше минимально определяемой концентрации используемой методики. Однако при этом содержание хлоридов поднялось до 108 г/дм^3 .

Таким образом, при обработке сточной воды содержащей хлориды и сульфаты на первом этапе хлористым кальцием основную массу сульфатов выделили в виде гипса. Остаточное количество сульфатов осадил в виде сульфатгидроксоалюмината кальция. Оба осадка после обработки можно использовать как строительные материалы.

Дальнейшую очистку воды от хлоридов с получением соляной кислоты и щелочи проводили с использованием четырехкамерного электролизера. При этом удалось достичь концентрации кислоты на уровне 2850 мг-экв/дм^3 (10 %) и щелочи на уровне 3000 мг-экв/дм^3 (12 %). Концентрацию хлоридов снизили до 270 мг/дм^3 (таблица 5).

Таблица 5. Зависимость эффективности выделения хлоридов из нейтрализованного кубового остатка от времени электролиза в четырехкамерном электролизере (мембраны МК-40 – МА-41 – МК-40, плотность тока – $0,8 \dots 2,5 \text{ А/дм}^2$)

t, ч	I камера	II камера	III камера	IV камера	Выход по току В (СГ), %	Степень извлечения Z (СГ), %
	Щелочность, мг-экв/дм^3	[СГ], мг/дм^3	Кислотность, мг-экв/дм^3	Кислотность, мг-экв/дм^3		
нач.	66	108122	60	60	–	–
4	1200	66291	1240	60	38,7	93,02
8	1800	36587	1600	60	66,7	66,05
12	2200	15243	1800	60	86,1	47,46
16	2400	6381	2000	60	94,0	19,71
20	2800	4608	2600	60	95,7	3,94
24	2850	3545	2650	60	96,8	2,45
28	2970	2125	2705	60	98,1	1,78
32	2990	1350	2790	60	98,7	0,65
36	3005	970	2810	60	99,1	0,78
40	3010	620	2840	60	99,4	0,75
44	3015	270	2850	60	99,8	0,74

Выводы

1. Определены условия переработки щелочных хлорсодержащих растворов в двухкамерном электролизере с получением гипохлорита натрия и раствора NaOH , который можно повторно использовать для регенерации анионита.
2. Показано, что при электролизе раствора NaCl , содержащего избыток щелочи или соды в четырехкамерном электролизере можно получить раствор щелочи и соляной кислоты.
3. Установлено, что при электролизе щелочного раствора Na_2SO_4 в трехкамерном электролизере при использовании катионной мем-

браны МК-40 и анионной мембраны МА-41 можно получать с высоким выходом кислоту и щелочь при высокой степени очистки от сульфатов. В случае растворов, содержащих избыток соды выход щелочи несколько ниже из-за плохой диффузии карбонатов через анионную мембрану.

4. Показано, что хлориды и сульфаты в растворах можно разделять реагентным методом. Изучен процесс реагентного осаждения сульфатов известью и $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ из щелочных регенерационных растворов и сточных вод. Показано, что при последовательной обработке воды хлористым кальцием, а затем известью и коагулянтном содержании

сульфатов можно снизить до ≈ 300 мг/дм³. При электролизе очищенного раствора хлорида натрия в четырёхкамерном электролизёре были получены растворы щёлочи и соляной кислоты концентрации более 5 %.

Список литературы

- Джалилов, М.Ф. Малоотходная технологическая схема обессаливания воды / М.Ф. Джалилов, А.М. Кулиев, Э.А. Сафиев и др. // Химия и технология воды. – 1992. – Т. 14, № 2. – С. 140 – 147.
- Dorher Wolf, G. Carix Teilentsalzung von Trinkwasser mit Ionenaustauschern / G. Dorher Wolf // Getranke. – Ind. – 1989. – 43, № 10. – pp. 26 – 28.
- Гомеля, Н.Д. Методы и технологии очистки сточных вод / Н.Д. Гомеля, Т.В. Крысенко, Ю.А. Омельчук. – Севастополь: Изд-во Севастопольского национального университета ядерной энергии и промышленности. – 2010. – 244 с.
- Комарова, И.В. Многократное использование регенерационного раствора как способ реализации безотходной ионообменной технологии очистки сточной воды / И.В. Комарова, Н.К. Галкина, Б.Г. Анфилов и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т. 8, № 1. – С. 37 – 43.
- Фейзиев, Г.К. Перспективность повторного использования отработанных регенерационных растворов химических обессоливающих установок с сокращенными расходами реагентов и сточных вод / Г.К. Фейзиев, М.Ф. Джалилов, А.М. Кулиев и др. // Химия и технология воды. – 2007. – Т. 29, № 2. – С. 195 – 203.
- Темиргалиева, Н.Х. Повторное использование отработанных регенерационных растворов водоподготовительных установок / Н.Х. Темиргалиева, Л.Л. Шпиз, Е.Ю. Кирина и др. // Экологический вестник. – 2013. – № 3. – С. 30 – 33.
- Способ обработки отработанных регенерационных растворов соли натрий-катионитовых фильтров: пат. 2471556 Рос. Федерация: C02F1/42, B01J49/00 / Мазитов Л.А.; заявитель и патентообладатель Мазитов Л.А. – № 2011133538/05, заявл. 11.08.2011; опубл. 10.01.2013.
- Фейзиев, Г.К. Высокоэффективные методы умягчения и опреснения воды / Г.К. Фейзиев. – М.: Энергоатомиздат, 1988. – 192 с.
- Ахмадеев, В.В. Применение метода УФ облучения для обеззараживания сточных вод / В.В. Ахмадеев, С.В. Волков, С.В. Костюченко и др. // Вода и Экология: проблемы и решения. – 2000. – № 2. – С.35 – 36.
- Демичева, Ю.Л. Очистка сточных вод водоподготовительных установок / Ю.Л. Демичева // Современные проблемы экологии и безопасности: сб. материалов 1-ой Всероссийской научно-технической Интернет-конференции. Тула, 2005. – С.17 – 19.
- Запольський, А.К. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод / А.К. Запольський, Н.А. Мішкова-Клименко, І.М. Астрелін та ін. // Підручник. – К.: Лібра, 2000. – 552 с.
- Проскурин, В.М. Электродиализный метод умягчения и снижения щелочности воды. / В.М. Проскурин, Н.В. Смионов // Прикладная физика. – 2008. – № 4. – С. 41 – 43.
- Xu, F. Electrodialysis with ion exchange membranes in organic media / F. Xu, Ch. Innocent, G. Pourcelly // Separation Purification Technol. – 2005. – № 43. – pp. 17 – 24.
- Бедюх, Г.А. Выделение серной кислоты из регенерата катионитового фильтра методом электродиализа / Г.А. Бедюх, В.В. Черевков, И.А. Анищенко и др. // Теория и практика сорбционных процесов. – 1972. – № 7. – С. 90 – 93.
- Кучерик, Г.В. Деминерализация сточных вод, образующихся в процессе получения анионитов на стадии хлорметилирования сополимера стирола и дивинилбензола / Г.В. Кучерик, Ю.А. Омельчук, Н.Д. Гомеля // Энергосбережение и водоподготовка. – 2013. – Т. 3, № 83. – С. 30 – 35.
- Ивакина, Е.И. Переработка регенерата анионита ЭДЭ-10П в кислоту и щелочь на опытной полупромышленной электролизной установке / Е.И. Ивакина, Н.Н. Зубец, З.Д. Лаврова и др. // Теория и практика сорбционных процессов. – 1976. – № 11. – С. 92 – 95.
- Писарска, Б. Анализ условий получения H₂SO₄ и NaOH из растворов сульфата натрия методом электродиализа / Б. Писарска, Р. Дылевски // Ж. прикл. Химии. – 2005. – Т. 78, № 8. – С. 1311 – 1316.
- Кагановский, Л.А. Справочник по свойствам, методам анализа и очистки воды / Л.А. Кагановский, М.А. Шевченко. – К.: Наукова думка, 1980. – Т. 1. – 680 с.
- Кучерик, Г.В. Ионообменное выделение хлоридов и сульфатов из воды / Г.В. Кучерик, Ю.А. Омельчук, Н.Д. Гомеля // Збірник наукових праць СНУЯЕтаП. – 2010. – Т. 3, № 35. – С. 129 – 136.
- Кучерик, Г.В. Ионообменное выделение хлоридов и сульфатов из шахтных вод / Г.В. Кучерик, Ю.А. Омельчук, Н.Д. Гомеля // Збірник наукових праць СНУЯЕтаП. – 2012. – Т. 1, № 41. – С. 138 – 143.

References

- Dzhalilov M.F., Kuliev A.M., Safiev E.A. et al. Low-waste technological scheme of an demineralization of water. *Himiya i tehnologiya vodyi*, 1992, Vol. 14, No 2, pp. 140 – 147.
- Dorher Wolf G. Carix Teilentsalzung von Trinkwasser mit Ionenaustauschern / G. Dorher Wolf // Getranke/ – Ind, 1989, V. 43, No 10, pp. 26 – 28.
- Gomelya N.D., Krysenko T.V., Omelchuk Yu.A. *Metody i tehnologii ochistki stochnyih vod* [Methods

- and technologies of sewage treatment]. Sevastopol, SNUNEI, 2010, 244 p.
4. Komarova I.V., Galkina N.K., Anfilov B.G. i dr. Repeated use of regeneration solution as way of realization of waste-free ion-exchange technology of purification of sewage. *Sorbtsionnyie i hromatograficheskie protsessyi*, 2008, Vol. 8, No 1, pp. 37 – 43.
 5. Feyziev G.K., Dzhalilov M.F., Kuliev A.M. et al. Prospects of a reuse of the fulfilled regeneration solutions of the chemical desalinating installations with the cut-down expenses of reagents and sewage. *Himiya i tehnologiya vody*, 2007, Vol. 29, No 2, pp. 195 – 203.
 6. Temirgalieva N.H., Shpiz L.L., Kirshina E.Yu. et al. Reuse of the fulfilled regeneration solutions of water treatment installations. *Ekologicheskij vestnik*, 2013, No 3, pp. 30 – 33.
 7. Mazitov L.A. (2013) *Sposob obrabotki otrabotannyih regeneratsionnyih rastvorov soli natriy-kationitovyih filtrov* [Reuse of the fulfilled regeneration solutions of water treatment installations]. RF Patent 2471556.
 8. Feyziev G.K. *Vyisokoeffektivnyie metodyi umyagcheniya i opresneniya vody* [Highly effective methods of softening and desalting of water]. Moscow, Energoatomizdat, 1988, 192 p.
 9. Ahmadeev V.V., Volkov S.V., Kostyuchenko S.V. et al. Application of the UV-method of radiation for disinfecting of sewage. *Voda i Ekologiya: roblemyi i resheniya*, 2000, No 2, pp. 35 – 36.
 10. Demicheva Yu.L. Sewage treatment of water treatment installations. *Sb. materialov 1-oy Vserossiyskoy nauchno-tehnicheskoy Internet-konferentsii «Sovremennyye problemyi ekologii-i bezopasnosti»*, Tula, 2005, pp.17 – 19.
 11. Zapolskiy A.K., MIsheva-Klimenko N.A., AstrelIn I.M. et al. *Fiziko-himicheskie osnovyi ochistki stochnyih vod* [Physical and chemical bases of technology of sewage]. Kiev, LIbra, 2000, 552 p.
 12. Proskurin V.M., Smironov N.V. Electrodialysis method of softening and decrease in alkalinity of water. *Prikladnaya flzika*, 2008, No 4, pp. 41 – 43.
 13. Xu F. Electrodialysis with ion exchange membranes in organic media / F. Xu, Ch. Innocent, G. Pourcelly // *Separation Purification Technol*, 2005, № 43, pp. 17 – 24.
 14. Bedyuh G.A., Cherevko V.V., Anischenko I.A. et al. Release of sulfuric acid from a regenerat of the cationite filter by method of an elektrodializ. *Teoriya i praktika sorbtsionnyih protsessov*, 1972, No 7, pp. 90 – 93.
 15. Kucherik G.V., Omelchuk Yu.A., Gomelya N.D. Demineralization of wastewater generated during the production of anion under chloromethylation styrene and divinylbenzene. *Energoberezhenie i vodo-podgotovka*, 2013, Vol. 3, No 83, pp. 30 – 35.
 16. Ivakina E.I., Zubets N.N., Lavrova Z.D. et al. Processing of a regenerat of an anionit of EDE-10P in acid and alkali on skilled semi-industrial electrolysis installation. *Teoriya i praktika sorbtsionnyih protsessov*, 1976, No 11, pp. 92 – 95.
 17. Pisarska B., Dyilevski R. The analysis of conditions of receiving H₂SO₄ and NaOH from sodium sulfate solutions by an electrodialysis method. *Zh. prikl. Himii*, 2005, Vol. 78, No 8, pp. 1311–1316.
 18. Kaganovskiy L.A., Shevchenko M.A. *Spravochnik po svoystvam, metodam analiza i ochistki vody* [Reference book on properties, methods of the analysis and water purification]. Kiev, Naukova dumka, 1980, Vol. 1, 680 p.
 19. Kucherik G.V., Omelchuk Yu.A., Gomelya N.D. Ion exchange extraction of chlorides and sulfates from water. *Sbornik nauchnyh trudov SNUNE&I*, 2010, Vol. 3, No 35, pp. 129 – 136.
 20. Kucherik G.V., Omelchuk Yu.A., Gomelya N.D. Ion exchange extraction of chlorides and sulfates from mine water. *Sbornik nauchnyh trudov SNUNE&I*, 2012, Vol. 1, No 41

УДК 628.54: 573.6

Активированный уголь БАУ-А как иммобилизатор для ассоциации *A. ferrooxidans*, *A. thiooxidans*

Т.В. Чайка¹, В.М. Гавриш², Н.М. Дербасова³

ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет», ул. Университетская, д. 33,
г. Севастополь, 299053, Россия, ¹KimChayka@yandex.ru, ²5brachman5@gmail.com, ³derbmaks@mail.ru

Статья поступила 27.10.2015 г.; после доработки 29.10.2015 г.

Аннотация

Рассмотрена возможность применения активированного березового угля марки БАУ-А в качестве иммобилизатора для адаптированной ассоциации бактерий *Acidithiobacillus ferrooxidans* (*A. ferrooxidans*), *Acidithiobacillus thiooxidans* (*A. thiooxidans*). Показана динамика изменения концентрации Fe^{3+} и pH в результате бактериально-химического и химического окисления двухвалентного железа. Подобрана оптимальная начальная концентрация двухвалентного железа для наработки раствора трехвалентного железа, используемой при рециклинге твердосплавных отходов. Показана эффективность использования данного иммобилизатора и возможность его многократного использования.

Ключевые слова: рециклинг, отходы твердых сплавов, иммобилизатор, активированный березовый уголь, бактерии, микроорганизмы.

Activated Carbon BAU-A Use as an Immobilizer for the Association *A. Ferrooxidans*, *A. Thiooxidans*

T.V. Chayka¹, V.M. Gavrish², N.M. Derbasova³

Sevastopol state University, 33 Universitetskaya st., Sevastopol, 299053, Russia.

¹KimChayka@yandex.ru, ²5brachman5@gmail.com, ³derbmaks@mail.ru

Received 27.10.2015; received in final form 29.10.2015 г.

Abstract

The possibility of using the activated birch charcoal BAU- A as an immobilized - analyzer adapted for the association of bacteria *Acidithiobacillus ferrooxidans* (*A. ferrooxidans*), *Acidithiobacillus thiooxidans* (*A. thiooxidans*). The dynamics of changes in the concentration of Fe^{3+} and pH in the resulting bacterially-chemical and chemical oxidation of ferrous iron. Choose the optimal initial concentration of ferrous iron for producing a solution of trivalent iron used in the recycling of waste carbide. The efficiency of the use of IP - immobilizer and the possibility of multiple use.

Keywords: recycling, waste of hard alloys, immobilizer, activated birch coal, bacteria, microorganisms.

Введение

Развитие различных отраслей промышленности неразрывно связано с применением твердых сплавов, благодаря их ценным свойствам, таким как высокая твердость, прочность, износостойкость и др. [1]. Однако, высокая стоимость исходных материалов для производства твердых сплавов заставляет задуматься о дополнительных источниках сырья. Решением данной проблемы является рециклинг твердосплавных отходов, широкое распространение

которого на сегодняшний день сдерживается отсутствием экологически безопасных и ресурсосберегающих способов.

Научно-исследовательской лабораторией «Биотехнологии и экологического мониторинга» (НИЛ «БТиЭМ») СевГУ, был предложен способ рециклинга твердосплавных отходов типа ВК (WC-Co), ВНЖ (W-Ni-Fe), ТТК (TiC-WC-TaC-Co) и др., основанный на использовании специального биораствора с участием ассоциации микроорганизмов *A. ferrooxidans*, *A.*

thiooxidans специально адаптированных к конкретным сплавам [2, 3]. Основным преимуществом данного способа является относительно небольшие эксплуатационные затраты и высокая экологическая безопасность, так как процесс рециклинга является замкнутым, практически безотходным. Одним из основных окислителей, используемых в процессе переработки твердосплавных отходов, является раствор трехвалентного железа, регенерируемый микроорганизмами, но при этом скорость окисления железа является недостаточно высокой для производственного процесса.

Известно, что рост и активность микроорганизмов зависят от наличия в питательной среде определенных микроэлементов, таких как К, N, P, Mg и др., которые используются бактериями в энергетическом метаболизме. Обычно для получения биомассы тионовых микроорганизмов используют специальные питательные среды Сильвермана – Люндгрена (среда 9К), Летена и др. в которую входят все основные питательные элементы необходимые для их роста и развития [4]. Однако использование классических технологий выращивания микроорганизмов не позволяет получать достаточно концентрированную биомассу бактерий, и следовательно высокую активность процесса [5], кроме того для их приготовления используют дорогостоящие химические реактивы (KH_2PO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и др.), что экономически невыгодно в промышленных масштабах.

В связи с вышеизложенным, а также для снижения эксплуатационных затрат и увеличения скорости окисления двухвалентного железа НИЛ «БТиЭМ» предложено использование в качестве питательного субстрата (иммобилизатора) для данной ассоциации микроорганизмов – активированного березового угля марки БАУ–А. Выбор данного материала обусловлен наличием в его составе практически всех основных питательных веществ необходимых для роста и жизнедеятельности микроорганизмов (углерод, водород, кислород, калий, и др.), относительно низкой стоимостью, а также высокой экологической безопасностью.

Постановка цели и задач научного исследования

Целью работы является изучение возможности использования активированного березового угля в качестве пористого иммобилизатора для биомассы ассоциации микроорганизмов *A. ferrooxidans*, *A. thiooxidans*.

Для достижения поставленной цели необходимо решить ряд задач:

- определить оптимальную начальную концентрацию Fe^{2+} необходимую для производства раствора с максимальным содержанием Fe^{3+} за минимальный отрезок времени;
- изучить изменения pH при окислении двухвалентного железа химическим и бактериально-химическим способом;
- оценить эффективность применения активированного угля марки БАУ–А в качестве иммобилизатора для ассоциации бактерий *A. ferrooxidans*, *A. thiooxidans*;
- изучить возможность многократного использования древесного угля в качестве иммобилизатора ассоциации бактерий *A. ferrooxidans*, *A. thiooxidans*.

Экспериментальная часть

Для определения оптимальной начальной концентрации Fe^{2+} используемой в дальнейшем для производства раствора Fe^{3+} , исследовали следующие начальные концентрации двухвалентного железа: 10 г/л, 20 г/л и 30 г/л. Эксперимент проводили на установке, работающая по принципу водяной бани, включающая постоянную систему перемешивания раствора, подачу атмосферного воздуха, встроенный терморегулятор, поддерживающий температуру $20 \pm 2^\circ\text{C}$ [6]. С целью сравнения и изучения динамики изменения концентрации трехвалентного железа и водородного показателя среды (pH) при окислении двухвалентного железа, эксперимент проводили с использованием химического (аэрация воздухом) и бактериально-химического окисления (в присутствии адаптированной ассоциации *A. ferrooxidans*, *A. thiooxidans*).

Для ускорения биотехнологических процессов, за счет увеличения скорости размножения ассоциации бактерий, использовали пористый иммобилизатор – активированный березовый уголь марки БАУ–А (ГОСТ 6217–74). С целью накопления культуры микроорганизмов на иммобилизаторе, его предварительно замачивали в растворе, содержащем специально адаптированную ассоциацию бактерий в течение одних суток. Далее активированный уголь загружали в установку, представляющую собой, колоночный биореактор (рис. 1).

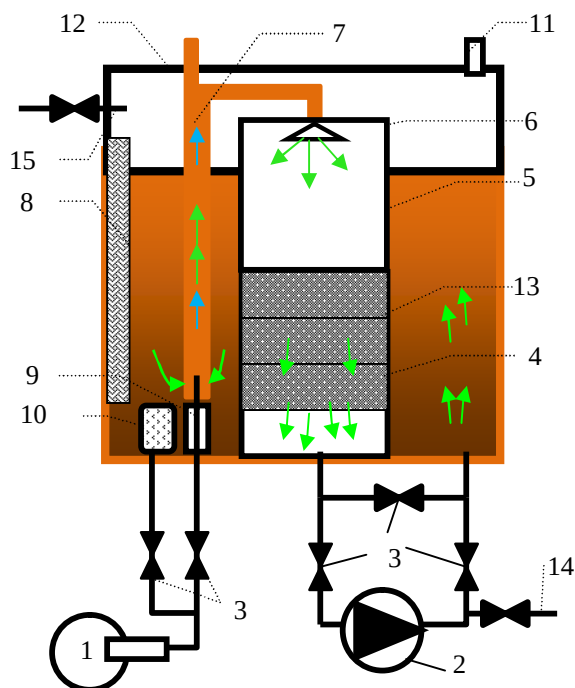


Рис. 1. Схема установки для наработки раствора трехвалентного железа

На рис. 1 следующие обозначения: 1 – компрессор; 2 – насос; 3 – запорно-регулирующая арматура; 4 – блок угольного фильтра; 5 – съемный цилиндр, одеваемый на угольный фильтр; 6 – распылитель дождевальнй; 7 – эрлифт; 8 – тепло нагревательный элемент; 9 – ввод воздуха в эрлифт; 10 – распылитель; 11 – воздушник; 12 – бак наработки биораствора; 13 – сетки (промежуточные) в блоке угольного фильтра; 14 – слив раствора; 15 – подача раствора.

Раствор двухвалентного железа прокачивали насосом через блок угольного фильтра. Одновременно на аэролифт подавали воздух от компрессора для насыщения раствора воздухом и подачи на распылитель с последующим орошением блока угольного фильтра. Температуру поддерживали 20 ± 3 °С с помощью теплонагревательного элемента. Смену раствора производили каждые 5 дней. За активностью бактерий судили по динамике окисления железа ($C_{Fe^{3+}}/C_{Fe^{2+}}$).

Анализ экспериментальных данных

Анализируя экспериментальные данные, представленные на рис. 2, видно, что с увеличением начальной концентрации Fe^{2+} концентрация Fe^{3+} увеличивается практически линейно при химическом и бактериально-химическом окислении.

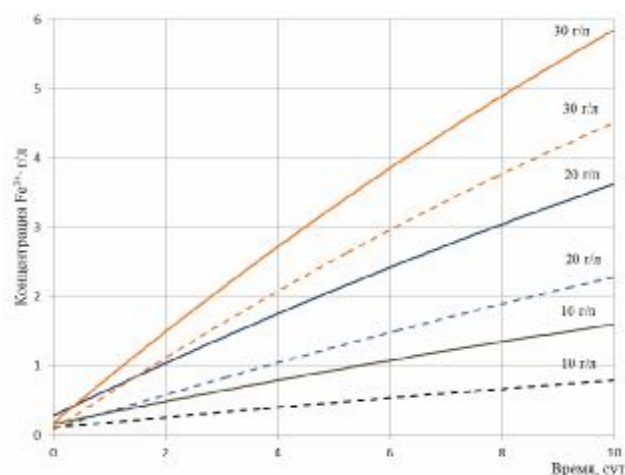
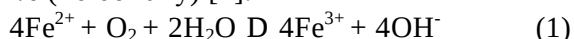
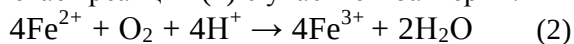


Рис. 2. Влияние начальных концентраций Fe^{2+} на скорость окисления железа:
 ---- химическое окисление;
 — бактериально-химическое окисление.

При аэрации, окисление двухвалентного железа происходит за счет окислителя – кислорода (1), который, как известно, содержится в воздухе в среднем 23 % (по массе) или 20,9 % (по объему) [7].



При бактериально-химическом окислении двухвалентного железа, наряду с реакцией (1) протекает реакция (2) с участием бактерий.



Использование микроорганизмов увеличивает скорость окисления Fe^{2+} на 50...87 % по сравнению с базовыми растворами с использованием, только химического окисления, что говорит об эффективности применения данной ассоциации.

При использовании микроорганизмов наблюдается увеличение концентрации трехвалентного железа более чем в 7 раз при начальной концентрации двухвалентно железа $C_{Fe^{2+}} = 10$ г/л, более чем в 18 раз при $C_{Fe^{2+}} = 20$ г/л, более чем в 39 раза при $C_{Fe^{2+}} = 30$ г/л в течение 10 суток.

Оптимальной начальной концентрацией ионов Fe^{2+} , при которой наблюдается наибольшая скорость окисления двухвалентного железа, является 30,0 г/л, используемая в дальнейших экспериментах.

На рис. 3 показано, что при химическом окислении Fe^{2+} , значение pH резко увеличивается в течение первых двух суток до 2,1, затем динамика роста уменьшается.

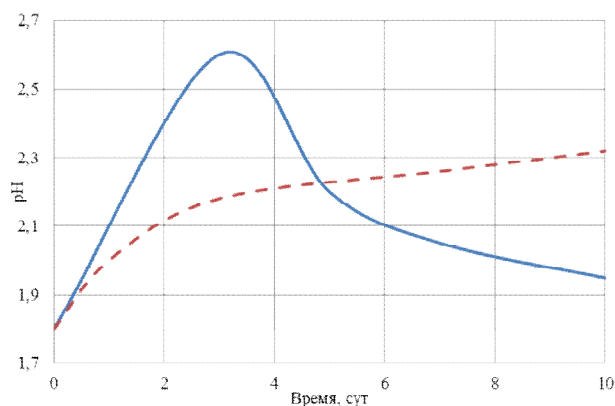


Рис. 3. Динамика изменения pH среды с течением времени:
 ---- химическое окисление;
 — бактериально-химическое окисление.

При бактериально-химическом окислении двухвалентного железа значительное повышение водородного показателя до 2,6 наблюдается в первые трое суток, далее pH снижается, что связано с активным приростом биомассы, а также гидролизом двухвалентного железа, который в зависимости от концентрации и pH среды гидролизует, в результате часть выпадает в осадок в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и при этом выделяются H^+ ионы [5].

Введение в процесс активированного березового угля в качестве пористого иммобилизатора, показывает (рис. 4), резкое увеличение скорости окисления железа более чем в 10 раз в течение первых 5 суток, и сокращение времени наработки рабочих концентраций $\text{C}_{\text{Fe}^{3+}}/\text{C}_{\text{Fe}^{2+}}$ в 5 раз.

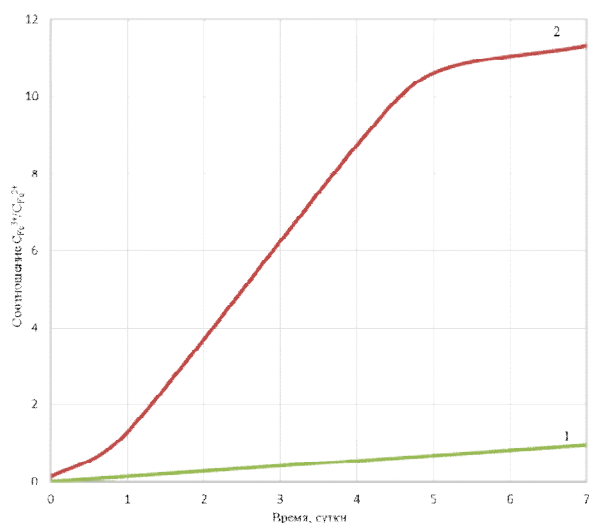


Рис. 4. Динамика изменения скорости окисления $\text{C}_{\text{Fe}^{3+}}/\text{C}_{\text{Fe}^{2+}}$ в течении времени с использованием иммобилизатора (2) и без (1)

Следует учесть, что максимальная окислительная активность культуры микроорганизмов (рис. 5), иммобилизованной на активированном березовом угле достигается в третьем цикле наработки раствора (68 %).

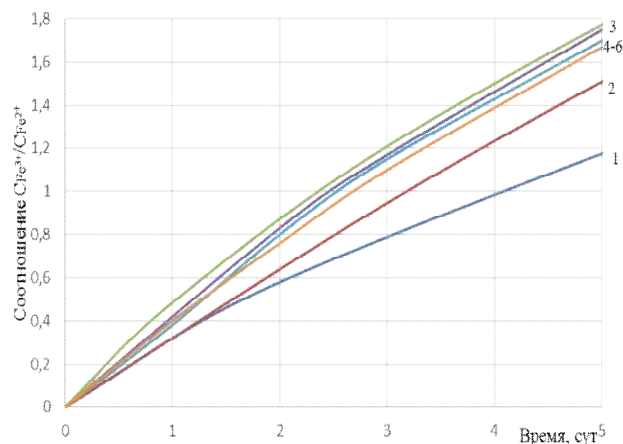


Рис. 5. Динамика изменения скорости окисления железа в зависимости от циклов использования питательного субстрата.

В дальнейшем изменений практически не наблюдается (на 43...47 %).

По всей видимости это связано с адаптацией культуры к питательной среде и достижением максимального закрепления микроорганизмов в порах угля на третьем и последующих циклах. Бактерии прикрепленные к иммобилизатору не вымываются раствором, поэтому это позволяет концентрировать большие количества биомассы и избегать ее значительных потерь.

Заключение

Установлено что использование иммобилизатора в виде активированного березового угля марки БАУ-А увеличивает популяцию тионовых бактерий, о чем можно судить по скорости окисления двухвалентного железа более чем в 10 раз.

Для исследуемого иммобилизатора определена оптимальная начальная концентрация Fe^{2+} для производства Fe^{3+} за минимальный отрезок времени, равная 30 г/л. Изучено изменение pH в результате бактериально-химического окисления с участием адаптированной ассоциации *A. ferrooxidans*, *A. thiooxidans*.

Показано, что максимальная скорость окисления достигается на третьем цикле использования иммобилизатора, при дальнейшей эксплуатации (4 - 6 цикл) наблюдается

незначительное уменьшения и стабилизация. В дальнейших исследованиях планируется изучение влияния других иммобилизаторов на рассматриваемую ассоциацию.

Список литературы

1. Панов В.С. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них / В.С. Панов, А.М. Чувилин. – М.: «МИСИС», 2001. – 428с.
2. Баранов Г.А. Получение наноразмерных порошков при переработке отходов на основе вольфрамсодержащих сплавов, исследование их гранулометрического состава / Г.А. Баранов, М.В. Гавриш, С.Б. Смирнов // Вестник НТУУ (КПИ) серия машиностроение. – Киев: КПИ, 2011. – Вып. 63. С. 42 - 46.
3. Чайка Т.В. Исследования разделения карбида вольфрама и кобальта в результате микробиологической деструкции вольфрамкобальтовых отходов / Т.В. Чайка, Н.М. Дербасова, В.М. Гавриш // Вестник НТУУ (КПИ) серия машиностроение. – Киев: КПИ, 2013. – № 3(69). – С. 125 – 130.
4. Аркадьева З.А. Промышленная микробиология: учеб пособие / З.А. Аркадьева, А.М. Безбородов, И.Н. Блохина; под ред. Н. С. Егорова – М.: Высшая школа, 1989. – 688 с.
5. Биоготехнология металлов: Практическое руководство / Под ред. Г.И. Каравайко и др. – М.:ЦМП ГКНТ, 1989. – 375 с.
6. Чайка Т.В. Оптимизация наработки биоразтворов для микробиологической переработки твердосплавных отходов / Т.В. Чайка, Н.М. Дербасова, В.М. Гавриш, Г.А. Баранов // Сб. науч. тр. СТУЭИП. – Севастополь: изд-во СТУЭИП, 2014. – Вып. 1(49). – С.106 – 113.
7. Свойства элементов: Справочник / Под ред. М.Е. Дрица. – М.: Металлургия, 1985. – 672 с.

References

1. Panov V.S., Chuvilin A.M. *Tehnologija i svojstva spechennyh tverdyh splavov i izdelij iz nih* [Technology and properties of sintered hard alloys and products from them]. Moscow, «MISA» Publ., 2001, 428 p.
2. Baranov G.A. Preparation of nanoscale powders in the processing of waste on the basis of wills-framsoderzhaschih alloys study of granule-metric composition. *Vestnik NTUU (KPI) seriya mashinostroenie* [Vestnik NTUU (KPI) series of mechanical engineering], Kiev: KPI Publ., 2011, Vol. 63, pp. 42 – 46.
3. Chayka T.V., Derbasova N.M., Gavrish V.M. The research division of tungsten carbide and cobalt as a result of microbiological degradation XYZ volf-ramkobaltovyh waste *Vestnik NTUU (KPI) seriya mashinostroenie* [Vestnik NTUU (KPI) series of

mechanical engineering], Kiev: KPI Publ., 2013, No. 3 (69), pp. 125–130.

4. Arkadieva Z.A., A.M. Bezborodov, I.N. Blokhin; *Promyshlennaja mikrobiologija* [Industrial microbiology]. Moscow, Higher School Publ., 1989, 688p.
5. *Biogotekhnologiya metallov* [Biogototechnology metals]: Practical Guide / In. G.I. Karavaiko (ed.) M.:CMP GKNT, 1989, 375 p.
6. Chayka T.V., Derbasova N.M., Gavrish V.M., Baranov G.A. Optimization of operating time bio-ras-create the microbial processing of solid-alloyed waste. *Sbornik nauchnyh trudov SNUYAEHiP* [Collected Works of SNUNE and I.], Sevastopol: SNUNEandI Publ., 2014, Vol. 1 (49), pp.106 – 113.
7. *Svojstva ehlementov* [Element Properties]: Reference / Ed. M.E. Drita. Moscow, Metallurgy Publ., 1985, 672 p.

УДК 504.4:543.3

Оценка экологической пригодности воды экосистемы северного региона Крыма

Т.М. Чекмарева

ФГАОУ ВО Севастопольский государственный университет, ул. Университетская, д. 33,
г. Севастополь, 299053, Россия, shafranika@gmail.com

Статья поступила 06.10.2015 г.; после доработки 08.10.2015 г.

Аннотация

Приведены результаты анализа экологического состояния воды экосистемы Джанкойского района Крыма: проведены лабораторно-полевые исследования воды объекта и установлена ее пригодность для хозяйственно-бытового использования

Ключевые слова: экосистема, пробы воды, жесткость воды, растворенный кислород, пригодность воды, хозяйственно-бытовое использование.

Environmental Water Suitability Assessment of the Crimean Northern Region Ecosystem

T.M. Chekmareva

Sevastopol state University, 33 Universitetskaya st., Sevastopol, 299053, Russia.
shafranika@gmail.com

Received 06.10.2015y.; received in final form 08.10.2015 y.

Abstract

The analysis results of the water ecological condition in Dzhankoy region of Crimea are considered: the laboratory and field studies of water facility are conducted and its suitability for domestic household use is established

Keywords: ecosystem, water tests, water hardness, dissolved oxygen, suitability of water, economic and household use.

Введение

Важную роль в формировании природно-территориальных комплексов играют массы гидросферы. Вода в ландшафте может быть представлена разными формами и участвует в постоянном круговороте, переходя из одного состояния в другое. Продвижение влаги, как правило, сопровождается образованием растворов, коллоидов. При этом, происходит не только перенос химических элементов, но и их накопление. Однако, распространение водных скоплений в ландшафте подчиняется зональности, которую еще в 1914г установил П.В. Оттоцкий. Кроме того, установлено влияние зональных

факторов климата на формирование грунтовых вод, термического режима, минерализацию, ионный состав. А закономерности глубины залегания грунтовых вод проявляются менее очевидно, поскольку они маскируются рельефом, литологией пород, глубиной вреза речной сети.

Как известно, водные ресурсы различают по степени пригодности их использования. К самому высокому классу относят подземные воды верхних водоносных горизонтов, так как существует меньшая опасность их загрязнения сточными водами, бытовыми и промышленными отходами. К менее ценным - относят водные ресурсы поверхностного стока, который входит в величину суммарного стока и является показате-

лем выходного потока влаги любого природно-территориального комплекса [1].

Согласно зонально-азональным закономерностям, структура влагооборота и его интенсивность зависят от количества солнечной энергии и выпавших осадков. В Крыму, как правило, недостаточное увлажнение, поскольку выпадает в среднем не более 500 мм осадков в год. Кроме того, продолжительное сухое лето и преобладание в горах карстующихся пород обуславливают бедность Крыма поверхностными водами и создают на полуострове проблему обеспечения населения питьевой водой.

Изучению вопросов гидрологического режима в ландшафте посвятили свои труды многие ученые, среди которых: А.Г. Исаченко, П.Д. Подгородецкий, В.Г. Ена, А.Н. Олиферов, З.В. Тимченко, А.А. Щепинский и другие. Большинство авторов едины во мнении, что из-за неодинаковых условий формирования и размещения поверхностных вод Крым делят на две части: равнинную, степную с очень малым числом поверхностных водотоков и горную, лесную со сравнительно густой речной сетью. Большинство рек Крыма берут свое начало в горах. Реки отсутствуют только на плоских поверхностях яйл. Сток большинства рек Крыма используется водохранилищами, воды которых используют для орошения и водоснабжения [1 - 6].

Степной Крым с удельными водными ресурсами в 3 тыс.м³ в год на 1 км² практически является бессточной областью. Водные ресурсы рек Джанкой резко изменяются от года к году вследствие частого чередования многоводных и маловодных лет. В многоводные годы они могут быть в 2 - 3 раза больше, а в маловодные – в 2 - 3 раза меньше, чем в средние по водности годы.

В ходе строительства Северо-Крымского канала был коренным образом изменен гидрологический режим практически всех рек Джанкойского района. После чего, многие русла рек искусственно спрямлены и включены в общую оросительную сеть района. Согласно данным Джанкойского Управления Водного Хозяйства (ДУВХ) на территории Джанкой находится 22 межхозяйственных канала общей протяженностью 192,58 км, в том числе: в земляном русле - 14,48 км; в бетонной облицовке – 140,06 км; в лотках – 9,19 км; в трубах – 28,85 км.

Новизна работы заключалась в том, что впервые проведены лабораторно-полевые исследования водной экосистемы в селе Просторное Джанкойского района Крыма с точки зрения ее экологической пригодности.

Для проведения исследований использова-

ли методики по определению основных показателей воды в лабораторно-полевых условиях [7].

Постановка цели и задач научного исследования

Цель исследования: оценить условия образования и современное экологическое состояние воды экосистемы в селе Просторное Джанкойского района Крыма.

Задачи:

1. Провести лабораторно-полевые исследования экологического состояния воды объекта.
2. Установить пригодность воды объекта для хозяйственно-бытового использования района.

Лабораторно – полевые исследования экологического состояния воды объекта

Скважина, расположенная на территории Просторненского сельского совета Джанкойского района в 30 метрах от жилого дома по адресу ул. Чапаева 37, пробурена в 1976 году. Глубина ее составляет 165 м, количество излившейся воды 20 л/сек. Вода из скважины самоизливается круглогодично, зимой не замерзает. Мероприятия по благоустройству скважины были проведены в 1990 г. КП «Южгеоэкоцентр». Площадь затопляемой территории (экосистемы) в летне-осенний период составляет около 1,8...2 га, в зимне-весенний - около 3 га.

Все исследования выполнены на базе учебной лаборатории кафедры «Радиоэкологии и экологической безопасности» СИЯЭиП СевГУ. Стеклопосуду предварительно подготовили для отбора проб. Перед самым отбором емкость ополоснули водой, которая предназначалась для анализа. Отбор воды производили так, чтобы в отобранную пробу не попал атмосферный воздух. Пробы маркировали (таблица). Отобранные пробы хранили в холодильнике.

Таблица. Условные обозначения мест отбора проб воды (вариантов опыта)

№ п/п	Варианты опытов	Шифровка
1	Контроль-водопроводная вода	К
2	Скважина	ПВ1
3	На расстоянии 2 м от скважины	ВВ2
4	На расстоянии 170 м от скважины	ПВ3
5	На расстоянии 250 м от скважины	ПВ4
6	На расстоянии 500 м от скважины	ПВ5

Один из важнейших показателей качества воды – pH. Величина концентрации ионов водорода имеет большое значение для химических и биологических процессов, происходящих в природных водах. От величины pH зависит развитие и жизнедеятельность водных растений, устойчивость различных форм миграции элементов, агрессивное действие воды на металлы и бетон.

Согласно проведенным исследованиям во всех образцах природных вод наблюдается слабощелочная реакция среды (рис. 1).

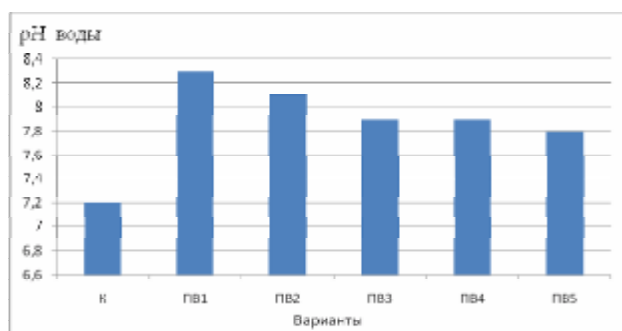


Рис. 1 Реакция среды исследуемых образцов воды

Как видно из рис. 1, несмотря на то, что по вариантам отмечается разница по показателям pH по сравнению с контролем, все они характеризуются слабощелочной реакцией воды. Объясняется это тем, что вода во всех вариантах поступает из скважины, которая проходит сквозь слой известняков, обогащающих воду гидрокарбонатами магния и кальция, которые придают ей слабощелочную реакцию.

В контрольном варианте выявлена нейтральная реакция воды, поскольку вода поступала из другой скважины.

Таким образом, pH среды всех исследуемых вариантов показывает, что вода из скважины пригодна для хозяйственно-бытового потребления. Однако, при оценке качества воды также важно установить жесткость ее.

Жесткость воды – это совокупность химических и физических свойств воды, связанных с содержанием в ней растворенных солей щелочноземельных металлов, главным образом, кальция и магния (соли жесткости). Чем выше концентрация солей жесткости в воде, тем жесткость воды выше. В артезианских скважинах и глубоких колодцах вода жестче, чем в озерах, прудах и реках. Источником солей жесткости являются природные залежи известняков, гипса и доломитов [6].

Жесткость воды в пресных природных во-

доемах величина непостоянная и меняется относительно сезона.

В артезианских скважинах и глубоких колодцах вода жестче, чем в озерах, прудах и реках. Источником солей жесткости являются природные залежи известняков, гипса и доломитов (рис. 2) [6].

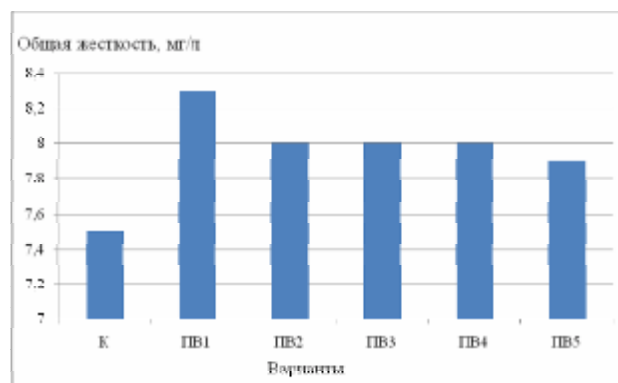


Рис. 2. Общая жесткость воды исследуемого водного объекта

Как известно, карбонаты и гидрокарбонаты кальция и магния, обуславливающие жесткость воды принимают участие в различных химических процессах, к примеру, оказывают значительное влияние на содержание растворенных и взвешенных веществ в воде.

Из рис. 2 видно, что в контрольном варианте наименьшая общая жесткость – 7,5 мг/л. Это обусловлено тем, что, как уже было сказано ранее, для централизованного водоснабжения используется другой водоносный горизонт, который проходит через меньший слой известняка.

Наиболее высокие показатели общей жесткости по сравнению с другими вариантами в варианте ПВ1 – 8,3 мг/л связаны с прохождением через водоносный горизонт скважины мощного слоя известняка, который насыщает воду карбонатами и гидрокарбонатами кальция и магния, обуславливая карбонатную жесткость воды.

Варианты ПВ2, ПВ3, ПВ4, ПВ5 имеют равную жесткость – 7,9...8 мг/л, которая в среднем на 4 % ниже, чем в варианте ПВ1. Это понижение жесткости произошло в результате химико-биологических процессов, протекающих в водоеме при участии микроорганизмов.

Таким образом, в вариантах K и ПВ5 вода имеет среднюю степень жесткости, а в остальных вариантах вода жесткая. Тем не менее, вода во всех вариантах пригодна для хозяйственно-бытового употребления, но в случае использования ее в промышленных целях, необходимо умягчения в вариантах ПВ1, ПВ2, ПВ3, ПВ4.

В поверхностных водах кислород постоянно присутствует в растворенном виде. Его содержание характеризует кислородный режим водоема и имеет важнейшее значение для оценки его экологического и санитарного состояния. Кислород должен содержаться в воде в достаточном количестве, обеспечивая условия для дыхания гидробионтов. Он также необходим для самоочищения водоемов, т.к. участвует в процессах окисления органических и других примесей, разложения отмерших организмов. Снижение концентрации растворенного кислорода свидетельствует об изменении биологических процессов в водоеме, о загрязнении водоема биохимически интенсивно окисляющимися веществами (в первую очередь, органическими). Потребление кислорода обусловлено также химическими процессами окисления содержащихся в воде примесей, а также дыханием водных организмов [6].

Фотосинтетическое выделение кислорода происходит при ассимиляции диоксида углерода водной растительностью (прикрепленными, плавающими растениями и фитопланктоном). Процесс фотосинтеза протекает тем сильнее, чем выше температура воды, интенсивность солнечного освещения и больше биогенных (питательных) веществ (P, N и др.) в воде [6] (рис. 3).



Рис. 3. Содержание растворенного кислорода в воде исследуемого объекта

Как видно из рис. 3, в контроле содержание растворенного кислорода в 3,85 раза больше, чем в варианте ПВ1. Низкое содержание растворенного кислорода в варианте ПВ1 обусловлено слабым его поступлением в скважину.

В варианте ПВ2 происходит резкое повышение содержания растворенного кислорода по сравнению с вариантом ПВ1- более чем, в 7,5 раз. Это объясняется адсорбцией водной массой кислорода из атмосферного воздуха на фоне понижения температуры в этот период, которое усиливает его растворение. Другие источники поступления кислорода в воду в данном варианте

отсутствуют.

В варианте ПВ3 обогащение растворенным кислородом увеличивается по сравнению с вариантом ПВ2 на 39%, за счет дополнительной адсорбции кислорода с большого «водного зеркала», а также фотосинтезом, обитающих в данном варианте гидробионтов. Необходимо отметить, что максимальный фотосинтез в водных объектах отмечается в 12 часов дня.

Содержание растворенного кислорода в варианте ПВ4 повышено по сравнению с вариантом ПВ3 на 3 %. Объясняется это тем, что фотосинтез водных растений несколько увеличивает за счет повышения содержания в воде различных форм растворенного азота, поступающего во время затопления прилегающей территории.

В варианте ПВ5 наибольшее содержание растворенного кислорода-10 мг/л, скорее всего, за счет усиления источников поступления кислорода. Глубина водного объекта в данном варианте наименьшая, поверхность водного «зеркала» наибольшая. Это увеличивает адсорбцию и, как следствие, количество кислорода. Фотосинтез протекает сильнее в данном варианте в силу поступления растворимых форм азота из прилегающего варианта ПП4, в котором содержание различных форм азота наибольшее по сравнению с другими вариантами.

Таким образом, в опыте видна тенденция: чем больше площадь варианта, тем больше в нем содержится растворенного кислорода.

Установление пригодности воды объекта для хозяйственно-бытового использования района

Как известно, биологические индикаторы обладают признаками, свойственными системе или процессу, на основании которых производится качественная или количественная оценка изменений, определение или оценочная классификация состояния экологических систем, процессов и явлений.

В ходе проведения исследования во всех вариантах продолжительность жизни тест-объектов (дафний) составила 35 суток. Случаев гибели или отклонений от нормы жизнедеятельности не было.

Следовательно, вода во всех вариантах характеризуется как нетоксичная и по исследуемым показателям можно считать ее пригодной для хозяйственно- бытового использования.

В целом, с точки зрения экологической безопасности населения, полученные результаты имеют большое практическое значение.

Выводы

Проведены лабораторно-полевые исследования экологического состояния воды объекта, в ходе которых установлено:

- вода из скважины имеет слабощелочную реакцию, а, значит, пригодна для хозяйственно-бытового потребления;
- в вариантах К и ПВ5 вода имеет среднюю степень жесткости, а в остальных вариантах вода жесткая. Тем не менее, во всех вариантах вода пригодна для хозяйственно-бытового применения, но в случае использования ее в промышленности, необходимо умягчение в вариантах ПВ1, ПВ2, ПВ3, ПВ4;
- при определении растворенного кислорода видна тенденция: чем больше площадь варианта, тем больше в нем содержится растворенного кислорода.

Вода во всех вариантах характеризуется как нетоксичная и по исследуемым показателям можно считать ее пригодной для хозяйственно-бытового использования.

В целом, с точки зрения экологической безопасности населения, полученные результаты имеют большое практическое значение.

Список литературы

1. Исаченко А.Г. «Ландшафтоведение и физико-географическое районирование» / А.Г. Исаченко - М.: Высш. Шк., 1991. – 438 с.
2. Подгородецкий П.Д. Крым: Природа: Справ. изд. /П.Д. Подгородецкий. – Симферополь: Таврия, 1988. – 192 с.
3. Подгородецкий П.Д. Природа Крыма и ее освоение в эпоху энеолита. /А.А. Щепинский, Л.А. Шумская Л.А. //Физ. география и геоморфология - 1983. – Вып. 30. – С. 55 - 56.
4. Олиферов А.Н. Реки и озера Крыма / А.Н. Олиферов, З.В. Тимченко. – С: Доля, 2005. – 147 с.
5. Ена В.Г. Заповедные ландшафты Крыма / В.Г. Ена. – Симферополь: Таврия, 1983. – 122 с.
6. Перельман А.И. Геохимия природных вод / А.И. Перельман. – М: Наука, 1982. – 202 с.
7. Рудковская Е.В. Химия с основами биогеохимии: Методические указания к выполнению лабораторных работ/ Е.В. Рудковская, Г.В. Диденко. – Севастополь: СНУЭиП, 2011. – 84 с.

References

1. Isachenko A.G. *Landshaftovedenie i fiziko-geograficheskoe rayonirovanie* [Landscape science

and physiographic division into districts]. Moscow, Vysshaya shkola, 1991, 438 p.

2. Podgorodetsky P.D. *Krym: Priroda: spravochnoe izdanie* [Crimea: nature: Reference media]. Simferopol, Tavriya, 1988, 192 p.
3. Podgorodetsky P. D., Shchepinsky A.A., Shumskaya L.A. The Nature of the Crimea and its development during an era of an Eneolit. *Fiz. geografiya i geomorfologiya*, 1983. No 30, pp. 55-56.
4. Oлиферов A.N., Timchenko Z.V. *Reki i ozera Kryima* [Rivers and lakes of the Crimea]. Simferopol, Dolya, 2005, 147 p.
5. Yena V.G. *Zapovednyie landshaftyi Kryima* [Reserved landscapes of the Crimea]. Simferopol, Tavriya, 1983, 122 p.
6. Perelman A.I. *Geohimiya prirodnih vod* [Geochemistry of natural waters]. Moscow, Nauka, 1982, 202 p.
7. Rudkovskaya E.V., Didenko G.V. *Himiya s osnovami biogeohimii: Metodicheskie ukazaniya k vyipolneniyu laboratornyih rabot* [Chemistry with fundamentals of biogeochemistry: Methodical instructions to performance of laboratory works]. Sevastopol, SNUNE&I, 2011, 84 p.

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ АТОМНЫХ СТАНЦИЙ

УДК 621.039.004.002.68

Анализ и обобщение опыта методов переработки отработавших ионообменных смол

Е.В. Андреева¹, М.А. Костов², Г.И. Наземцева³, С.А. Чупрынин⁴*АО «Всероссийский научно-исследовательский институт по эксплуатации атомных станций», ул. Ферганская, 25, г. Москва, 109507, Россия, ¹a_lena60@mail.ru, ²m_kostov@bk.ru, ³nazem_gal@mail.ru, ⁴chuprynin.78@ua.fm*

Статья поступила 24.09.2015 г.; после доработки 27.09.2015 г.

Аннотация

Проведен обзор и анализ технологий переработки отработавших ионообменных смол атомных электростанций. Рассмотрены технологии цементирования, битумизации, заключения в полимерные матрицы, глубокой дезактивации, термической переработки отработавших ионообменных смол, а также методы утилизации, сочетающие вышеперечисленные способы переработки отработавших ионитов. Рассмотрены преимущества и недостатки каждого способа. Проанализированы требования, предъявляемые к переработанным смолам перед сдачей их на хранение, захоронение или дальнейшую переработку. По результатам анализа технологий определены условия, обеспечивающие надежность хранения переработанных ионообменных смол. Этими условиями являются обезвоживание отработавших ионитов, а также проведение комплекса технологических операций, приводящих к деструктуризации полимерной матрицы ионообменных смол или необратимым изменениям на поверхности их зерен, и, следовательно, к утрате склонности ионообменников к набуханию в случае их контакта с водой. Рассмотрены технологические схемы и условия переработки, приводящие к потере способности ионообменных смол увеличиваться в объеме в присутствии влаги, что является основным условием сохранения прочности монолитов, содержащих отработавшие ионообменные смолы.

Ключевые слова: Радиоактивные отходы, экологическая безопасность, отработавшие ионообменные смолы, технология, переработка, деструктуризация, обезвоживание, набухание.

The Analysis and Generalization Experience of Methods for Wasted Ion-Exchanging Resins Processing

E.V. Andreeva¹, M.A. Kostov², G.I. Nazemtseva³, S.A. Chuprynin⁴*JSC «All-Russian Research Institute for Nuclear Power Plants Operation», 25 Ferganskaya st., Moscow, 109507, Russia, ¹a_lena60@mail.ru, ²m_kostov@bk.ru, ³nazem_gal@mail.ru, ⁴chuprynin.78@ua.fm*

Received 24.09.2015 y.; received in final form 27.09.2015 y.

Abstract

The analysis and review of wasted ion-exchanging resins processing in nuclear power plant was made. The cementation, bitumization, storage into polymeric matrix and utilization methods, combining above-listed means of used ionites working up were observed. The advantages and disadvantages of every method are discussed. The requirements made to used resin before handing in to storage, burial place or further utilization were analyzed. Based on the analysis of technologies the conditions of ion-changing storage reliability were determined. These requirements are dehydration of used ionites and conducting of technological manipulations complex, leading to destruction of ion-exchanging polymeric matrix or irreversible changes on the grains surface and, thus, lose its ability to swell during water contact. The technological diagrams and utilization conditions, leading to loss of capacity to increase in volume in humidity conditions, which is the main term of saving the monolith durability, containing used ion-exchanging resin were observed.

Key words: radioactive waste, ecological safety, used ion-exchanging resin, technology, utilization, destruction, dehydration, swelling.

Введение

Ионообменные смолы (ИОС) играют важную роль в технологических процессах очистки теплоносителей и других водных сред предприятий атомной энергетики. При эксплуатации каждого энергоблока АЭС ежегодно образуются десятки тонн отработанных ИОС (ОИОС), которые необходимо утилизировать, как радиоактивные отходы, поскольку их регенерация возможна, но нецелесообразна. В ходе эксплуатации смолы накапливают значительное количество радиоактивности. Величина удельной активности ОИОС обуславливает отнесение отработанных смол к среднеактивным или даже к высокоактивным отходам, в зависимости от классификации, принятой в нормативной базе конкретной страны.

Сложность утилизации отработанных ИОС связана со следующими проблемами:

- при содержании воды свыше 50 % отработавшие ионообменные смолы не подходят для непосредственной утилизации;
- в состав ИОС входят органические вещества, в связи с чем, возникает необходимость оценки технологии с точки зрения возгораемости, огнестойкости и газообразования, вызванного радиолитическим и химическим воздействиями;
- зачастую ИОС загрязнены маслами, блокирующими их зерно и препятствующими доступу дезактивирующих реагентов к функциональным группам смол, что также затрудняет их в переработку.

Согласно требованиям федеральных норм и правил в области использования атомной энергии, ОИОС должны быть переработаны и кондиционированы, а кондиционированные ОИОС должны безопасно храниться и захораниваться [1].

Цель переработки пульпы ОИОС – сокращение их исходного объема, а также перевод в устойчивую форму, исключая переход радионуклидов в окружающую среду в условиях длительного хранения.

Для обеспечения условий экологической безопасности при длительном хранении радиоактивных ионообменных смол необходимо проведение комплекса мероприятий (технологии) по их обезвреживанию. При этом основными условиями организации эффективной технологии обезвреживания ИОС являются не только максимальное уменьшение их объема и качественное отверждение (омоноличивание, замоналичивание, иммобилизации) конечного продук-

та в твердой матрице, отвечающей требованию надежной изоляции РАО от внешней среды, но и простота используемых в технологии способов переработки ИОС и аппаратного оформления технологического процесса. Немаловажным также является минимизация энергозатрат, стоимость и доступность используемых в цикле обезвреживания ИОС реагентов и материалов.

Переработка ионообменных смол является наиболее сложной и дорогостоящей операцией по сравнению с другими видами переработки РАО. На сегодняшний день не существует готовых к тиражированию установок для переработки отработавших ионообменных смол.

Постановка цели и задачи научной работы

Целью данной научной работы является анализ известных в настоящее время методов кондиционирования отработавших ионообменных смол и выбор на его основе необходимых условий переработки, позволяющих предложить новый способ утилизации отработавших ионообменных материалов. Для достижения поставленной цели представляется возможным рассмотреть накопленный опыт в области переработки отработавших ионообменных смол атомных электростанций и, обобщив информацию, сделать вывод об условиях, соблюдение которых обеспечивает надежность хранения переработанных ИОС.

Обзор основных методов переработки отработавших ионообменных смол АЭС

До настоящего времени в качестве основного метода переработки пульпы ОИОС являлось отверждение концентратов ЖРО посредством включения их в связующие материалы, которые можно поделить на три основные группы: термопластические, термореактивные и неорганические. Включение смол в неорганические и органические матрицы позволяет получить отвержденный продукт с низкой выщелачиваемостью радионуклидов и меньшей мощностью дозы излучения за счет самопоглощения в матрице. В практике обезвреживания отработавших ресурс радиоактивных ИОС широкое применение нашли способы их включения в традиционные связующие: термопластичные (битум), неорганические (цемент, гипс), термореактивные (полиэфирные, карбамидные смолы), а также иммобилизация продуктов сжигания сме-

сей катионообменных и анионообменных смол, содержащих радиоактивные и токсичные элементы, в стеклообразной матрице [2].

Основным недостатком технологий отверждения отработавших ионитов является тот факт, что объем кондиционированных РАО всегда больше объемов исходных веществ.

Цементирование имеет некоторые преимущества перед другими методами отверждения радиоактивных отходов – цементный компаунд огнестоек, радиационностоек, технология проста и имеет низкую себестоимость. Однако, при отверждении ОИОС степень включения смол в матрицу составляет всего 10 %. Например, на ГУП МОСНПО «Радон» [3] создана установка для цементирования шламов, пульп, ионообменных смол, позволяющая включать в компаунд только до 10...12 % масс. отходов.

Для увеличения прочности цементных компаундов и сокращения расхода быстротвердеющего цемента в ряде технологий переработки ОИОС предлагаются различные добавки: измельченный гранулированный доменный шлак, кембрийская глина, хризотил-асбест.

Важной является проблема влагосодержания цементируемых ИОС. В случае сохранения способности ИОС к поглощению влаги возможно их набухание, повреждение цементного компаунда и выход радионуклидов в окружающую среду. Поэтому возникает необходимость в сушке отработавших ИОС перед утилизацией и разработке методик по предотвращению дальнейшего поглощения ими влаги.

Битумирование радиоактивных отходов привлекает внимание такими позитивными качествами отверждающего материала, как водонепроницаемость, пластичность, достаточная химическая инертность, невысокая стоимость, стойкость к влиянию микроорганизмов. Но, как и в случае с цементированием, данный метод ограничивается включением в битум не более 20...30 % гигроскопических соединений, таких, как ИОС, таким образом, увеличивая объемы ТРО в 3 - 5 раз. К недостаткам, ограничивающим применение битума, можно отнести горючесть битума (температура воспламенения 400 °С) и низкую радиационную стойкость.

Существуют технологии, в которых битум заменяют искусственными полимерами. Полимеризация проходит, как правило, без нагревания. Этот метод удобен для фиксации отработавших ионообменников. Полимерные продукты обладают по некоторым параметрам лучшими, по сравнению с битумом, свойствами, например, хорошей химической стойкостью, а

технологии включения ОИОС в термореактивные смолы отличаются простотой процесса отверждения и стойкостью получаемого продукта к влиянию механических, термических и радиационных нагрузок. Перед включением отработавших ионообменников в полимерную матрицу их вначале сушат, а затем подвергают дополнительной термической обработке, при этом получается пригодный для окончательного хранения продукт, объем отходов уменьшается. Однако, кондиционирование ОИОС с использованием данных технологий является очень дорогостоящим

При совместной переработке ИОС и жидких радиоактивных отходов путем их смешивания и последующего отверждения, ЖРО поступают в виде горячего кубового остатка при температуре примерно 110 °С, в смесь добавляют перлит и выдерживают в течение 3 - 6 суток до отверждения [4]. Недостатки способа – большой объем отходов, поступающий на постоянное хранение, и, соответственно, высокая стоимость хранения.

Еще одним из направлений разработки технологий для переработки ОИОС является их глубокая дезактивация, т.е. регенерация ИОС специально подобранными растворами, обеспечивающими высокую степень элюирования радионуклидов. Отмытые от радионуклидов смолы отправляются на полигон для промышленных отходов, а регенераты либо отверждаются, либо очищаются от извлеченных радионуклидов на неорганических сорбентах и используются повторно. Дезактивация должна приводить к сокращению количества вторичных РАО за счет перевода ТРО в более низкую категорию по активности в очень низкоактивные отходы или в категорию выводимых из-под радиационного контроля. В настоящее время хорошо изучены методы дезактивации с использованием озона, окисления полимера сильными окислителями при высокой температуре, электрохимические, ультразвуковые и абразивно-динамические технологии [2].

Основной недостаток способов химического окисления является использование агрессивных реагентов и образование большого количества агрессивных жидких отходов, требующих специальной переработки.

Возможность избежать образование агрессивных отходов дезактивации позволяет использование метода сверхкритичного водного окисления для переработки ионообменных смол [5], который обеспечивает полное одностадийное превращение органических веществ до без-

вредных CO_2 и N_2 с образованием оксидов и гидроксидов металлов, разделение твердой и жидкой фаз фильтрацией и последующую дезактивацию жидкой фазы. Этот метод является перспективным и экологически безопасным в части утилизации ОИОС.

Одним из распространенных методов утилизации ОИОС является их термическая обработка. При этом способе переработки отработавших ионитов образуется твердый продукт, в котором сконцентрирована подавляющая часть радиоактивных загрязнителей, но образуется большое количество отходящих газов, подлежащих газоочистке перед сбросом в атмосферу. Сжигание – наиболее эффективный метод сокращения объемов ЖРО низкого и среднего уровня активностей. Коэффициент сокращения объемов горючих ЖРО составляет от 500 до 1000. Кроме того, термическая переработка переводит отходы в негорючее состояние, что повышает уровень их безопасного хранения и захоронения.

Существуют способы сжигания ОИОС, при которых обеспечивается получение инертного и химически нейтрального конечного продукта, основным компонентом которого является углерод (пиролиз) [6] или только неорганические компоненты (пирогидролит). При этом все радиоактивные компоненты переходят в конечный продукт. Пиролизат представляет собой сыпучий твердый материал, он прост в обращении и может быть спрессован или зацементирован.

Общими недостатками термического способа переработки отработавших ионитов являются повышенная энергоемкость процесса и образование токсичных и коррозионно-активных продуктов сжигания, что требует применения дорогостоящих установок для очистки газообразных продуктов горения.

Требования к переработанным ионообменным смолам

Известно, что одним из основных условий, обеспечивающих надежное хранение радиоактивных ионообменных смол, включенных в изолирующие матрицы, является механическая прочность конечных продуктов (монолитов). Склонность смол к набуханию в случае их контакта с водой является основной причиной уменьшения механической прочности монолитов, содержащих отработавшие ионообменные смолы [2, 7], поэтому для обеспечения надежности хранения переработанных ИОС должны быть предусмотрены условия переработки, при

которых смолы утратят свою способность к набуханию после передачи ее на хранение или захоронение.

Для того, чтобы иониты потеряли способность к набуханию, необходимо перерабатываемую ИОС подвергнуть какому-либо дополнительному воздействию, которое приведет к деструкции полимерной матрицы или к необратимым изменениям на поверхности зерен ионита, которые не позволят влаге проникать внутрь зерна.

Обезвоживание смол перед сдачей на хранение производят до необходимого уровня. Согласно требованиям нормативных документов, содержание свободной жидкости в объеме кондиционированного продукта, отправляемого на хранение, не должно превышать 3 % [1]. Обезвоживание также может рассматриваться как этап подготовки к омоноличиванию ионитов.

Анализ методов обезвоживания и деструктуризации отработавших ионообменных смол

Обезвоживание может производиться различными способами.

Приемлемым способом обезвоживания ИОС является центрифугирование, при котором из ионита удаляется как межзерновая вода, так и основная часть внутризерновой воды. Такой способ обезвоживания ИОС фактически превращает их в твердые РАО, которые могут храниться в упаковке без дополнительного отверждения. Деструктуризация высокомолекулярной основы смолы, исключающей способность ИОС к набуханию при их контакте с водой, возможна при механическом измельчении ИОС.

Обычно обезвоживание ИОС без разложения органической основы смолы проводят способами термической, механической или термомеханической сушки. Эти способы при реализации на практике позволяют получать ИОС с содержанием в них воды от 10 до 60 % (механические и термомеханические способы обезвоживания) [2].

Известно, что ИОС теряют способность к набуханию в воде в результате их термической обработки при температурах выше 350 °C [8], при этом происходит глубокое обезвоживание ионитов с частичной или полной деструктуризацией матрицы смолы. Глубокая термическая или термохимическая деструктуризация ИОС, вплоть до разрушения высокомолекулярной основы ИОС, приводит к образованию летучих экологически опасных органических веществ

(меркаптанов, аминов и др.), образующихся при термической деструкции ионообменной смолы, что усложняет систему газоочистки.

Для уменьшения температуры термической обработки ОИОС и, следовательно, уменьшения образования экологически опасных органических веществ, предлагается ряд методов, в которых температура процесса снижена до величины, не превышающей 300 °С.

Например, при переработке ОИОС [9], результатом которой является потеря их способности к поглощению воды и набуханию, возможно сочетание различных методов обезвоживания: механическое обезвоживание, смешивание обезвоженной ИОС с инертными материалами, сушка смеси в условиях подвода тепла и термообработка высушенной смеси при давлении менее 1000 гПа путем нагревания до температуры 120...190 °С. При осуществлении сушки ОИОС в смеси с порошком двуокиси кремния в вакуумируемой нагревательной камере, при давлении 2000...3350 Па (15...25 мм рт. ст.), вода удаляется из ИОС при 35...40 °С за 8...10 минут [10].

При переработке радиоактивных ионообменных смол, включающей их термообработку до потери способности к водопоглощению и набухаемости возможно снижение температуры до 250...300 °С, но при этом ОИОС предварительно смешивают с твердым неорганическим инертным сыпучим материалом. В процессе термообработки смеси происходит окончательное обезвоживание ИОС, разложение легких фракций органической составляющей смолы и коксование труднолетучих соединений, что приводит к оплавлению поверхностей гранул ИОС (образованию на поверхностях гранул смол оплавленных слоев, экранирующих их внутренние не деструктурированные зоны от проникновения влаги) [8,11].

Однако, несмотря на снижение температуры термообработки ОИОС, создание системы улавливания продуктов деструкции катионитов (окислов серы) и анионитов (органических аминов) остается необходимой стадией процесса утилизации, что значительно усложняет технологическую схему.

Одним из методов деструктуризации ИОС является их разрушение при пониженных температурах. При хранении сорбентов при отрицательных температурах в гранулах ионообменных смол возникают необратимые изменения – криодеструкция. Главная причина такого явления – особенности поведения воды внутри гранул при охлаждении. При замораживании

протекают два противоположных процесса: уплотнение гранул за счет оттягивания воды к центрам кристаллизации льда и увеличение объема «внутреннего содержимого» гранулы, так как объем льда больше объема воды. Возникающие при этом механические напряжения приводят к разрыву каркаса ИОС [12]. Увеличение кратности и температуры замораживания приводит к увеличению количества мелких фракций из-за растрескивания крупных зерен смолы [13]. При влагосодержании больше 35 %, идет сильное разрушение ионита при замораживании из-за появления достаточного количества поровой влаги, которая замерзает с образованием кристаллов льда.

Заключение

Обобщив данные о технологиях переработки ионообменных смол, можно отметить достоинства и недостатки представленных методов.

- Технология цементирования проста, имеет низкую себестоимость, цементные компанды огнестойки, радиационно стойки, но объем отходов, подлежащих захоронению при данной технологии, значительно увеличивается.
- При битумировании радиоактивных отходов позитивными качествами получающихся отвержденных материалов являются водонепроницаемость, пластичность, достаточная химическая инертность, невысокая стоимость, стойкость к влиянию микроорганизмов, но данный метод увеличивает объемы ТРО в 3...5 раз. Существенным недостатком является также горючесть битума и его низкая радиационная стойкость.
- Полимерные продукты обладают хорошей химической, термической и радиационной стойкостью, механической прочностью, технологии включения ОИОС в термореактивные смолы отличаются простотой процесса отверждения, объем отходов уменьшается, но существуют проблемы воспламеняемости и радиолитического разложения получаемых продуктов отверждения. Недостатком является также тот факт, что данная технология является дорогостоящей.
- Осушка с последующей непосредственной окончательной изоляцией является вполне доступным способом утилизации отработавших ИОС, но не обеспечивает значительного снижения объема отходов.

- Сжигание – наиболее эффективный метод сокращения объемов ЖРО низкого и среднего уровня активностей, благодаря коэффициенту сокращения объемов горючих ЖРО составляющему от 500 до 1000. Термическая переработка переводит отходы в негорючее состояние, что повышает уровень их безопасного хранения и захоронения. Недостатки способа - повышенная энергоемкость процесса и образование токсичных и коррозионно-активных продуктов сжигания, что требует применения дорогостоящих установок для очистки газообразных продуктов горения.
- Способы иммобилизации ИОС в традиционные отвердители с проведением предварительной глубокой термической обработки (температура более 350...395 °С) энергоемки и сложны в аппаратном оформлении процесса, требующего применения металлоемкого оборудования, работающего при высоком давлении, получаемые при реализации этих способов конечные продукты переработки ИОС не устойчивы к воздействию на них микроорганизмов.

Анализируя накопленный опыт в области переработки ионообменных смол, можно также сделать вывод о том, что для обеспечения надежности хранения переработанных ИОС, необходимо соблюдение условий технологии, при которых смолы утрачивают свою способность к набуханию после передачи на хранение, захоронение или дальнейшую переработку.

Несмотря на разнообразие методов утилизации отработавших ионообменных смол, весьма актуальна разработка других технологий кондиционирования ионитов, обеспечивающих сокращение объема хранимых РАО, а также усовершенствование уже имеющихся технологий с целью снижения затрат на переработку. Одной из возможностей снижения затрат является использование оборудования, уже имеющегося на АЭС, в технологическую схему переработки ионообменных смол. Например, для деструктуризации ионообменных смол, поступающих на переработку, возможно использование криогенных установок получения жидкого азота, имеющихся на АЭС. После криодеструкции ИОС могут быть утилизированы сушкой под вакуумом и переданы на хранение.

Список литературы

1. НП-019-2000. Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных от-

- ходов. Требования безопасности. Москва: Госатомнадзор России, 2000. – 12 с.
2. Никифоров А.С. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов / А.С. Никифоров, В.В. Куличенко, М.И. Жихарев – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 184 с.
3. Лифанов Ф.А. Опыт и перспективы развития технологий обращения с РАО на ГУП МОСНПО «Радон» / Ф.А. Лифанов, О.К. Карлина // Безопасность ядерных технологий и окружающей среды, 2012, №2. – С. 122 – 132.
4. Способ уменьшения объема смеси из порошковых смол и инертных синтетических волокон [Текст] : пат. 2149469 Рос. Федерация : МПК G21F9/06, B01J41/00/ Блинн К., Клайншрот К-Х, Беке Д.; заявитель и патентообладатель Сименс АГ; заявл. 02.06.1995; опубл. 20.05.2000, Бюл. № 14. – 4 с: ил.
5. Способ переработки отработавших ионообменных смол [Текст] : пат. 2465665 Рос. Федерация : МПК G21F9/04/ Хубецов С.Б. и др.; заявитель и патентообладатель ЗАО «РАОТЕХ»; заявл. 10.08.2011; опубл. 27.10.2012, Бюл. № 30. – 5 с: ил.
6. Брэлер Г., Сламечка Р., Канда М., Мацузаки С. Пиролиз и пиролиз гидролиз отработанных ионообменных смол. [Электронный ресурс] – Электрон. текстовые, графические данные (1,34 МБ). М., 2013. – Режим доступа: <http://www.atomic-energy.ru/technology/45950>.
7. Способ уменьшения массы отработанных ионообменных смол [Текст] : пат. № 2062517 Рос. Федерация : МПК G21F9/08/ Багерман М.Р. и др.; заявитель и патентообладатель НПО «Радиовый институт им. В.Г. Хлопина», Ленинградский институт «Атомэнергопроект»; заявл. 25.08.1992; опубл. 20.06.1996, Бюл. № 17. – 6 с: ил.
8. Способ переработки радиоактивных ионообменных смол [Текст] : пат. № 2068208 Рос. Федерация : МПК G21F9/32/ Еперин А.П. и др.; заявитель и патентообладатель Ленинградская АЭС им. В.И. Ленина; заявл. 18.08.1996; опубл. 20.10.1996, Бюл. № 29. – 4 с: ил.
9. Способ переработки радиоактивных ионообменных смол [Текст] : пат. № 2352008 Рос. Федерация : МПК G21F9/08/ Андрианов А.К., Гусев Б.А., Ильин В.Г.; заявитель и патентообладатель ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова»; заявл. 20.11.2007; опубл. 10.04.2009, Бюл. № 10. – 6 с: ил.
10. Способ переработки радиоактивных смол [Текст] : пат. № 2459296 Рос. Федерация : МПК G21F9/00/ Ремез В.П., Сычев Г.А., Кукиев Д.А.; заявитель и патентообладатель ООО НПП «Эксорб»; заявл. 19.04.2011; опубл. 20.08.2012, Бюл. № 23. – 4 с: ил.
11. Способ сжигания радиоактивных ионообменных смол [Текст] : пат. № 2114471 Рос. Федерация : МПК G21F9/32/ Соболев И.А. и др.; заявитель и патентообладатель МГП – НТЦ по

обезвреживанию РАО и охране окружающей среды; заявл. 18.06.1997; опубл. 27.06.1998, Бюл. № 18. – 5 с: ил.

12. Спирин Э.К. Поведение сорбентов при низких температурах / Э.К. Спирин, Л.В. Миськевич // Материалы IV Международной научно-практической конференции с элементами научной школы для молодых ученых «Инновационные технологии и экономика в машиностроении», г. Югра, 23-25 мая 2013 г. – Югра: НИ ТПУ ЮТИ – С. 469 – 471.
13. Пап Л. Концентрирование вымораживанием / Л. Пап. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1982. – 360 с.

References

1. NP-019-2000. *Sbor, pererabotka, khranenie i konditsionirovanie zhidkikh radioaktivnykh otkhodov. Trebovaniya bezopasnosti* [Collection, utilization, holding and conditioning of liquid radioactive waste. Safety requirements]. Moscow, Gosatomnadzor Rossii Publ., 2000, 12 p.
2. Nikiforov A.S. Kulichenko V.V. Zhikharev M.I. *Obezvrezhivanie zhidkikh radioaktivnykh otkhodov* [Deactivation of liquid radioactive waste]. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1985. 184 p.
3. Lifanov F.A. Karlina O.K. Development experience and perspectives of technologies of handling with radioactive waste on GUP MOSNPO "Radon". *Bezopasnost' yadernykh tekhnologiy i okruzhayushchey sredy*, 2012, No. 2, pp. 122-132.
4. Blinn K., Klaynshrot K-Kh., Bege D. *Sposob umen'sheniya ob'ema smesi iz poroshkovykh smol i inertnykh sinteticheskikh volokon* [Method of decrease in volume of powder resins and inert synthetic fibers mixture]. Pat. No 2149469 Rus. Federation : MPK G21F9/06, B01J41/00; patentee Siemens AG; appl. 2th June, 1995; print. 20th May, 2000, Bull. No. 14, 4 p.
5. Khubetsov S.B. et al. *Sposob pererabotki otrabotavshikh ionoobmennyykh smol* [Method of used ion-exchanging waste utilization]. Pat. No 2465665 Rys Federation : MPK G21F9/04; patentee ZAO "RAOTEKH"; appl. 10th August, 2011; print. 27th October, 2012, Bull. No. 30, 5 p.
6. Breler G., Slamechka R., Kanda M., Matsuzaki S. *Piroliz i pirogidroliz otrabotannykh ionoobmennyykh smol* [Pyrolysis and pyrohydrolysis of used ion-exchanging resins]. Available at: <http://www.atomic-energy.ru/technology/45950>
7. Bagerman M.R. et al. *Sposob umen'sheniya massy otrabotannykh ionoobmennyykh smol* [Method of decrease in mass of wasted ion-exchanging resins]. Pat. No 2062517 Rus. Federation : MPK G21F9/08 Patentee NPO "Radievyy institute im. V.G. Khlopina", Leningradskiy institute "Atomenergo-proekt"; appl. 25th August, 1992; print. 20th June, 1996, Bull. No. 17, 6 p.
8. Eperin A.P. *Sposob pererabotki radioaktivnykh ionoobmennyykh smol* [Method of utilization of radioactive ion-exchanging resins]. Pat. No. 2068208 Rus. Federation : MPK G21F9/32. Patentee Leningradskaya AES im. V.I. Lenina; appl. 18th August, 1996; print. 20th October, 1996, Bull. No. 29, 4 p.
9. Andrianov A.K. Gusev B.A., Il'in V.G. *Sposob pererabotki radioaktivnykh ionoobmennyykh smol* [Method of utilization of radioactive ion-exchanging resins]. Pat. No. 2412495 Rus. Federation : MPK G21F9/08. Patentee FGUP "NITI im. A.P. Aleksandrova"; appl. 20th November, 2007; print. 10th April, 2009, Bull. No. 10, 6 p.
10. Remez V.P., Sychev G.A., Kukiev D.A. *Sposob pererabotki radioaktivnykh ionoobmennyykh smol* [Method of utilizations of radioactive ion-exchanging resins]. Pat. No. 2459296 Rus. Federation : MPK G21F9/00. Patentee OOO NPP "Eskorb"; appl. 19th April, 2011; print. 20th August, 2012, Bull. No. 23, 4 p.
11. Sobolev I.A. et al. *Sposob szhiganiya radioaktivnykh ionoobmennyykh smol* [Method of radioactive ion-exchanging resins burning]. Pat. No. 2114471 Rus. Federation : MPK G21F9/32. Patentee MGP – NTTS po obezvrezhivaniyu RAO i okhrane okruzhayushchey sredy; appl. 18th June, 1997; print. 27th June, 1998, Bull. No. 18, 5 p.
12. Spirin E.K., Mis'kevich L.V. Sorbents behavior under low temperatures. *Materialy IV Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii s elementami nauchnoy shkoly dlya molodykh uchenykh "Innovatsionnye tekhnologii i ekonomika v mashinostroenii"* [Abstracts of IV International scientific practical conference with elements of scientific workshop for young scientists "Innovation technologies and economics in mechanical engineering"], Yugra, May 23-25, 2013, NI TPU YUTI Publ., pp. 469 - 471.
13. Pap L. *Kontsentririrovanie vymorazhivaniem* [Concentration by freezing]. Moscow, Legkaya i pischevaya promishlennost Publ., 1982. 360 p.

УДК.621.039.7:678.028

Влияние низких температур на механические свойства ионообменных смол

Ю.В. Браславский¹, Т.Н. Замыслова², Н.А. Мороз³, В.А. Седнев⁴, С.С. Петров⁵АО «Всероссийский научно-исследовательский институт по эксплуатации атомных станций»,
ул. Ферганская, 25, г. Москва, 109507, Россия.¹a1a67@yandex.ru, ²zamytanya@yandex.ru, ³sv_nata@mail.ru, ⁴sednevva@mail.ru, ⁵petrov@vniiaes.ru

Статья поступила 10.09.2015 г.; после доработки 12.09.2015 г.

Аннотация

Вопросы утилизации отработавших ионообменных смол приобретают все большую актуальность. Одной из основных проблем при переработке смол некоторыми существующими методами является их набухание во влажных средах. Это может привести к повреждению оболочки, изолирующей матрицу, удерживающую растворы ионов с радиоактивными элементами. Поэтому целесообразно разработать технологию деструкции полимерных матриц ионообменных смол для уменьшения их поглощающей способности. В статье исследуется влияние жидкого азота на характеристики отработавших ионообменных смол, используемых на атомных электростанциях. Определяется ряд важных показателей ионообменных смол до и после обработки жидким азотом: массовая доля влаги, удельный объем, насыпная масса, полная статическая обменная емкость, гранулометрический состав, а также проводится испытание их на механическую прочность методом раздавливания. Полученные результаты свидетельствуют о значительном снижении механической прочности зерен ионообменных смол, обработанных жидким азотом. Обосновывается необходимость дальнейших исследований в этой области.

Ключевые слова: ионообменная смола, анионит, катионит, жидкий азот, гранулометрический анализ, механическая прочность.

Low Temperature Influence on Mechanical Properties of Ion-Exchanging Resins

Yu.V. Braslavskiy¹, T.N. Zamysova², N.A. Moroz³, V.A. Sednev⁴, S.S. Petrov⁵JSC «All-Russian Research Institute for Nuclear Power Plants Operation»,
25 Ferganskaya st., Moscow, 109507, Russia, a1a67@yandex.ru¹a1a67@yandex.ru, ²zamytanya@yandex.ru, ³sv_nata@mail.ru, ⁴sednevva@mail.ru, ⁵petrov@vniiaes.ru

Received 10.09.2015 y.; received in final form 12.09.2015 y.

Abstract

Questions about utilization of used ion-exchanging resin are of the actual interest. One of the main problems of resin utilization by some existing methods is their swelling in wet conditions. This may lead to damage of covering that isolates the matrix, which holds solutions with radioactive elements. That's why it is advisable to develop polymeric ion-exchanging matrix destruction technology to decrease their absorbent capacity. The influence of liquid nitrogen on the parameters of wasted ion-exchanging resin (used in nuclear power plants) is investigated in the manuscript. The list of important indexes of ion-exchanging resin before and after treatment with liquid nitrogen is determined: water mass fraction, specific volume, bulk density, full static exchange capacity, grading; also the test of its mechanical strength by crush method is conducted. The results observed suggest the significant decrease in grains mechanical strength after treatment with liquid nitrogen. The necessity of further research in this field is justified.

Keywords: ion-exchange resin, anionite, cationite, liquid nitrogen, granulometric analysis, mechanical strength.

Введение

Ионообменные смолы (ИОС) представляют собой высокомолекулярные полимерные соеди-

нения, в состав которых включены функциональные группы, способные к реакциям ионного обмена. Они используются для умягчения и обессоливания воды, разделения и выделения

цветных металлов в гидрометаллургии, при очистке сточных вод, а также для регенерации отходов промышленности. В энергетике ИОС играют важную роль в технологических процессах очистки теплоносителей и других водных сред. При эксплуатации атомной электростанции образуются десятки тонн отработавших ИОС, которые необходимо утилизировать. В ходе эксплуатации в составе атомной установки смолы накапливают значительное количество радиоактивности, что, в сочетании с органическим характером материала ИОС, обуславливает сложность их утилизации.

В связи с возрастающими объемами накопленных отработавших ИОС на предприятиях атомной промышленности проблема их кондиционирования весьма актуальна. В настоящее время одним из наиболее распространенных способов кондиционирования ИОС считается их цементирование совместно с концентратами жидких радиоактивных отходов, однако в результате образуются значительные объемы радиоактивных отходов. Кроме того, важной остается проблема влагосодержания цементируемых ИОС. В случае сохранения способности ионообменной смолы к поглощению влаги возможно ее набухание за счет поглощения воды из цементного компаунда, его повреждение и выход радионуклидов в окружающую среду. Поэтому возникает необходимость в разработке технологии по уменьшению поглощающей способности ИОС перед утилизацией. Одним из возможных способов этого является предварительное замораживание ионитов.

При воздействии криогенных температур в гранулах ИОС возникают необратимые изменения – криодеструкция. Главная причина такого явления – особенности поведения воды внутри гранул при охлаждении. При замораживании протекают два противоположных процесса: уплотнение гранул за счет оттягивания воды к центрам кристаллизации льда и увеличение объема «внутреннего содержимого» гранулы, т.к. объем льда больше объема воды. Возникающие при этом механические напряжения приводят к разрыву каркаса [1].

В то же время, в работе [2] показано, что при однократном замораживании длительность пребывания ИОС при отрицательной температуре мало сказывается на результатах криодеструкционного процесса. Хранение ионитов в течение нескольких месяцев при температурах от 0 до минус 50 °С не оказало решающего влияния на их обменную емкость.

Постановка цели и задач научного исследования

Целью данной работы является оценка влияния низких температур на механические свойства ионообменных смол. Для выполнения поставленной цели необходимо решить следующие научные задачи:

- подвергнуть образцы ИОС воздействию низких температур;
- определить основные физико-химические показатели полученных образцов;
- определить механическую прочность отдельных частиц исследуемых ИОС.

Обработка ИОС жидким азотом

Анализ методов переработки ионообменных смол [3] показал, что важным условием обеспечения надежного хранения отработавших ИОС является создание таких условий переработки, при которых смолы утратят свою способность к набуханию после передачи их на хранение или дальнейшую переработку путем включения в какие-либо матрицы. Для этого необходимо перерабатываемую ИОС подвергнуть дополнительному воздействию, которое приведет к деструкции полимерной матрицы.

Для проведения исследований использовались следующие иониты: катионит КУ-2-8 в H^+ -форме и анионит АВ-17-8 в OH^- -форме, широко применяемые в атомной промышленности для обеспечения требуемых водно-химических режимов контуров ядерных установок. Подготовка исследуемых ИОС к анализу заключалась в их обработке раствором кислоты или щелочи для удаления органических и минеральных примесей, внесенных в ионит при его производстве.

В связи с тем, что указанные ИОС имеют значительную механическую прочность, было решено предварительно обработать набухшие смолы жидким азотом с температурой кипения минус 195,75 °С. Предполагалось, что при такой температуре произойдет разрушение матрицы ИОС, после чего смола утратит способность к набуханию. Обработка ИОС азотом проводилась в емкости с термоизолированными стенками объемом 380 мл, предварительно охлажденной жидким азотом (рис. 1). ИОС помещались в сосуд порциями по 100 мл.

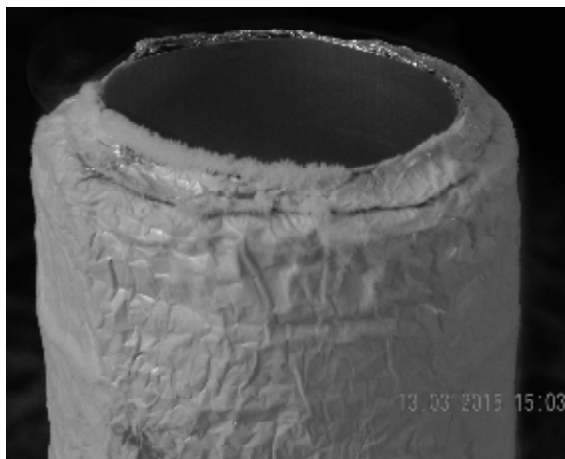
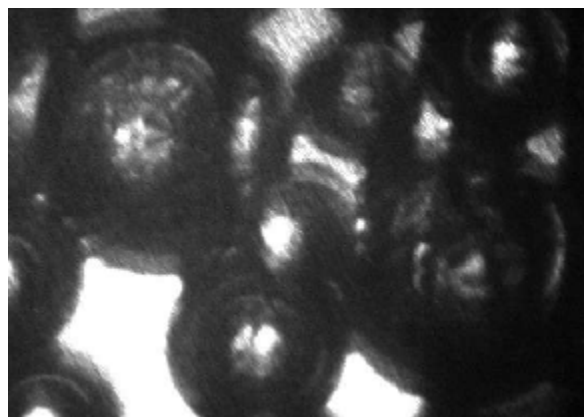


Рис. 1. Термоизолированный сосуд после охлаждения жидким азотом

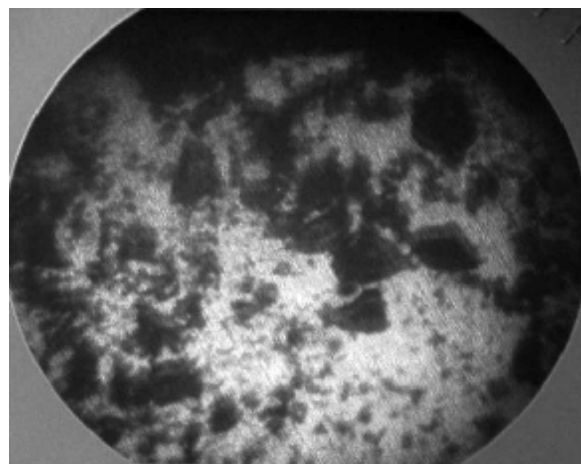
Масса азота, необходимого для охлаждения определенной массы ИОС, определялась следующим образом. Охлажденный теплоизолированный сосуд заполнялся жидким азотом на 70% объема и устанавливался на весы. При охлаждении стенок сосуда до температуры кипения азота наступает тепловой баланс, при котором теплопритоки к сосуду становятся постоянными и компенсируются за счет выкипания одинаковой по времени массы азота. Массовая скорость выкипания азота в стационарном режиме определялась с использованием секундомера и показаний весов. В проводимом эксперименте 1 г азота выкипал, в среднем, за 22 с в диапазоне уровня в сосуде от 70 до 50 %.

Далее в сосуд засыпалось 50 г набухшей ИОС. Интенсивность выкипания азота резко увеличилась, т.к. тепловая нагрузка на сосуд с азотом возросла. При охлаждении ИОС до температуры кипения азота скорость выкипания азота снизилась до 1 г за 22 с (скорость выкипания азота в стационарном режиме). Масса выкипевшего азота за время переходного режима определялась с использованием секундомера и показаний весов. Затем определялась масса выкипевшего азота за это же время, но при скорости выкипания в стационарном режиме. Разность масс выкипевшего азота за одинаковое время при переходном и стационарном процессах – это масса азота, необходимого для охлаждения заданной массы ИОС. Результаты эксперимента показали, что для охлаждения 50 г набухшей ИОС до температуры минус 195,75 °С требуется около 54,4 г жидкого азота без учета притока тепла из окружающей среды.

Визуальный анализ ИОС после ее обработки жидким азотом при увеличении изображения в 50 и 100 раз показал, что видимых разрушений зерен не произошло, хотя отдельные трещины присутствуют (рис. 2, а). В то же время, после незначительного, легкого механического воздействия (растирания в керамической ступке) наблюдалось разрушение гранул ИОС (рис. 2, б).



а



б

Рис. 2. Увеличенное изображение ИОС после обработки жидким азотом:
а – до растирания; б – после растирания

Определение некоторых физико-химических показателей ИОС

Исследования проводились с применением лабораторной базы Института ядерной энергии и промышленности, входящего в состав Севастопольского государственного университета.

Определение массовой доли влаги в ИОС

Сущность метода определения массовой доли влаги заключалась в определении потерь массы ионита при сушке в условиях, исключающих его деструкцию [4].

Для этого в сушильный шкаф помещалась пустая бюкса и сушилась там в течение часа. Затем бюкса охлаждалась в эксикаторе и взвешивалась с выдержкой перед взвешиванием не менее 45 мин. После этого в бюксу набиралось 3,5 г ионита, она снова взвешивалась, помещалась в сушильный шкаф и сушилась в течение 6 ч с открытой крышкой при температуре 100 ± 5 °С (для катионита) и 80 ± 2 °С (для анионита). Затем бюкса закрывалась и охлаждалась в эксикаторе над хлористым кальцием не менее 45 мин, после чего снова взвешивалась. Последующие взвешивания осуществлялись через каждый час сушки до тех пор, пока допускаемые расхождения между двумя последовательными взвешиваниями не становились меньше 0,002 г.

Массовая доля влаги вычислялась следующим образом (1)

$$W = \frac{m - m_1}{m_2} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где m – масса ионита с бюксой для взвешивания до высушивания, г;

m_1 – масса ионита с бюксой для взвешивания после высушивания, г;

m_2 – масса навески, г.

За результат испытания принималось среднее арифметическое значение трех определений.

Определение удельного объема ИОС

Сущность метода основывалась на определении объема, занимаемого единицей массы сухого ионита (катионита в H^+ -форме, анионита в OH^- -форме) после набухания в водной среде [5].

Набухший катионит в H^+ -форме и анионит в OH^- -форме фильтровались на воронке Бюхнера, покрытой влажной фильтровальной бумагой, в течение трех минут с помощью водоструйного насоса. Затем определялась массовая доля влаги в ИОС.

Поправка к объему цилиндра устанавливалась следующим образом. В сухой цилиндр приливалась вода из бюретки до отметки 15 см³, и измерялся объем вылитой воды по бюретке. Поправка вычислялась для каждого деления цилиндра путем вычитания из объема воды, из-

меренного бюреткой, объема, занимаемого этой же порцией воды в цилиндре. Определение повторялось дважды, за результат принималось среднее арифметическое двух параллельных определений.

В цилиндр помещалась навеска ионита 15 г. и заливалась водой до метки 50 см³. Цилиндр закрывался пробкой и переворачивался на 180 ° 3...5 раз. Ионит уплотнялся до постоянного объема постукиванием дна цилиндра о твердую поверхность. Измерялся объем, занимаемый ионитом. Истинный объем ионита определялся с учетом поправки, соответствующей полученному объему.

Удельный объем ионита в набухшем состоянии для каждого параллельного определения вычислялся по формуле (2).

$$V_{уд} = \frac{V \cdot 100}{m \cdot (100 - W)}, \quad (2)$$

где V – объем ионита, см³;

m – масса испытуемого ионита, г;

W – массовая доля влаги, %.

За результат испытания принималось среднее арифметическое значение трех определений, допускаемое расхождение между которыми относительно среднего не превышало 0,2 см³/г.

Определение насыпной массы ИОС

Ионит массой 50 г насыпался в мерный цилиндр и уплотнялся постукиванием дна цилиндра о деревянную поверхность до прекращения усадки слоя [6]. Насыпной вес сухого ионита рассчитывался по формуле (3).

$$d_s = \frac{m}{v}, \quad (3)$$

где m – масса испытуемого ионита, г;

v – объем ионита, см³.

Определение полной статической обменной емкости ИОС

Расчет полной статической емкости (ПСОЕ) основывался на титриметрическом определении молярной концентрации эквивалента ионов H^+ или OH^- , оставшихся в рабочем растворе после поглощения их в течение заданного времени определенным количеством ионита [7].

Предварительно, на воронке Бюхнера путем вакуумирования в течение 3 мин. из межгранульного пространства удалялась вода до свободного отделения зерен ионита друг от друга.

Проба ионита массой 2 г взвешивалась, помещалась в сухую коническую колбу, пипеткой приливалось 100 см³ 0,1 н раствора гидроксида натрия (для катионита) или соляной кислоты (для анионита). Колба плотно закрывалась пробкой и периодически перемешивалась. По окончании времени взаимодействия (через 2 ч) раствор сливался в сухой стакан. Из стакана отбирались 3 аликвоты раствора пипеткой вместимостью 25 см³, помещались в колбы, добавлялись 3 капли смешанного индикатора и титровались 0,1 н раствором соляной кислоты до перехода окраски из зеленой в фиолетовую (для катионита) или 0,1 н раствором гидроксида натрия до перехода окраски из фиолетовой в зеленую (для анионита).

ПСОЕ ионита вычислялась по формуле (4).

$$\text{ПСОЕ} = \frac{(V \cdot K_1 - K \cdot V_1 \cdot K_2) \cdot C \cdot 100}{m \cdot (100 - W) \cdot V_{\text{уд}}}, \quad (4)$$

где: V – объем рабочего раствора, см³; K – коэффициент, равный отношению объема рабочего раствора к объему раствора, взятому на титрование ($K = 100/25 = 4$); V_1 – объем раствора, израсходованного на титрование пробы раствора после взаимодействия с ионитом, см³; m – масса ионита, г; W – массовая доля влаги, %; $V_{\text{уд}}$ – удельный объем, см³/г; C – заданная концентрация рабочего раствора и раствора для титрования, 0,1 моль/дм³ (0,1 н.); K_1 и K_2 – коэффициенты поправки соответственно рабочего раствора и раствора для титрования.

Результаты определения физико-химических показателей исследуемых ИОС (таблице 1) показали что, однократная обработка ИОС (катионита в Н⁺-форме и анионита в ОН⁻-форме) жидким азотом приводит к незначительному уменьшению некоторых показателей ионитов. Однако, в целом, и катионит, и анионит сохраняют свои свойства, в том числе, и способность к ионному обмену.

Таблица 1. Результаты определения некоторых показателей ИОС

Показатель	Катионит		Анионит	
	до обработки жидким азотом	после обработки жидким азотом	до обработки жидким азотом	после обработки жидким азотом
Насыпная масса, г/см ³	0,9172	0,8010	0,8225	0,7463
Массовая доля влаги, %	47,59	47,21	37,18	33,43
Удельный объем, см ³ /г	2,895	2,820	2,335	2,330
ПСОЕ, мг-экв/дм ³	1,651	1,574	0,662	0,617

Исследование гранулометрического состава ИОС

После обработки исследуемых ИОС жидким азотом был проведен анализ гранулометрического состава ионитов методом мокрого рассева [8].

Гранулометрический анализ проводился следующим образом. Набухший ионит из стакана стеклянной трубкой переносился в цилиндр вместимостью 100 см³ и уплотнялся постукиванием о деревянную поверхность дна цилиндра до прекращения усадки, после чего объем ионита доводился до 100 см³. Сито размером ячеек, соответствующим верхнему пределу гранулометрического состава, помещалось в емкость для рассева. Ионит из цилиндра струей дистиллированной воды переносился на сито, емкость заполнялась водой, и сито встряхивалось. При этом частицы ионита находились в движении, а уровень воды не поднимался до края сита.

Через 4 мин. измерялся объем фракции, оставшейся на сите, и, если объем составлял более 20 см³, проводилось повторное встряхивание в чистой емкости в течение 3 мин. Зерна ионита, прошедшие через сито, соединялись вместе. Зерна ионита, оставшиеся на сите, переносились струей воды в стакан, а застрявшие в ячейках сетки щеткой выталкивались в чистую емкость. Затем они помещались в стакан к фракции ионита, оставшейся на сите. Ионит из стакана переносился в цилиндр и уплотнялся.

На сито размером ячеек, соответствующим следующему пределу гранулометрического состава, переносились зерна ионита, прошедшие через предыдущее сито. Рассев и измерение объема фракции ионита, оставшейся на сите, проводился аналогично предыдущей фракции. Эта операция повторялась со всеми ситами и в конце измерялся объем фракции ионита, прошедшей через сито с наименьшим размером ячеек.

Объемная доля ионита, оставшегося на каждом сите, вычислялась по формуле (5)

$$X = \frac{V_i \cdot 100}{\sum V_i}, \quad (5)$$

где V_i – объем фракции ионита, оставшейся на данном сите, см³;

$\sum V_i$ – суммарный объем всех фракций ионита после рассева, см³.

Суммарный процент ионита для каждого сита рассчитывался прибавлением к проценту ионита, оставшегося на сите, суммарного про-

цента, полученного для всех предыдущих сит с большими отверстиями.

Размер отверстия сита, задерживающего суммарно 90 % ионита, называется эффективным размером зерна и обозначается $d_{эфф}$. Отношение размера ячейки сита, задерживающего суммарно 40 % ионита, к эффективному размеру называется коэффициентом однородности.

$$K_{одн} = \frac{d_{40}}{d_{90}}.$$

За результат анализа принималось среднее арифметическое двух параллельных определений.

Анализ проводился для исходных ИОС, подготовленных к работе, и для ИОС, обработанных жидким азотом. В таблице 2 представлены результаты определения некоторых параметров гранулометрического состава.

Таблица 2. Некоторые параметры гранулометрического состава ИОС

Параметр	Катионит			Анионит		
	Норма	до обработки жидким азотом	после обработки жидким азотом	Норма	до обработки жидким азотом	после обработки жидким азотом
$d_{эфф}$, мм	0,35-0,55	0,67	0,675	0,4-0,6	0,52	0,44
$K_{одн}$	1,7-1,8	1,72	1,690	1,7-1,8	1,77	1,97
Объемная доля рабочей фракции, %, не менее	95-96	100	100	93-95	100	98,49

Гранулометрический состав катионита КУ-2-8 приведен на рис. 3.

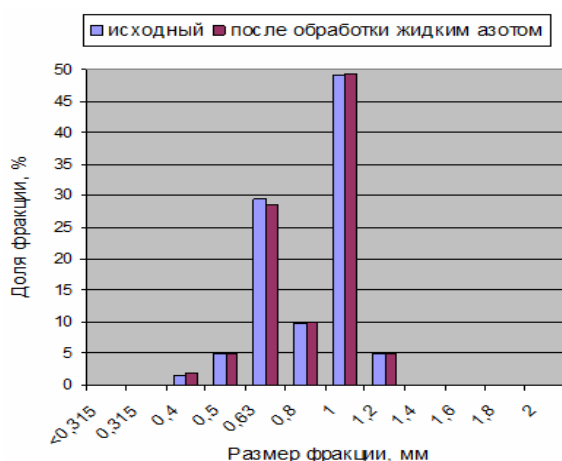


Рис. 3. Гранулометрический состав катионита

Можно отметить, что обработка жидким азотом катионита практически не изменила его гранулометрический состав. Преобладающими по объему фракциями, как до, так и после обработки жидким азотом являются фракции 0,63, 0,8 и 1,0 мм. При этом максимальное количество зерен катионита сосредоточено во фракции размером 1,0 мм.

Гранулометрический состав анионита АВ-17-8 приведен на рис. 4.

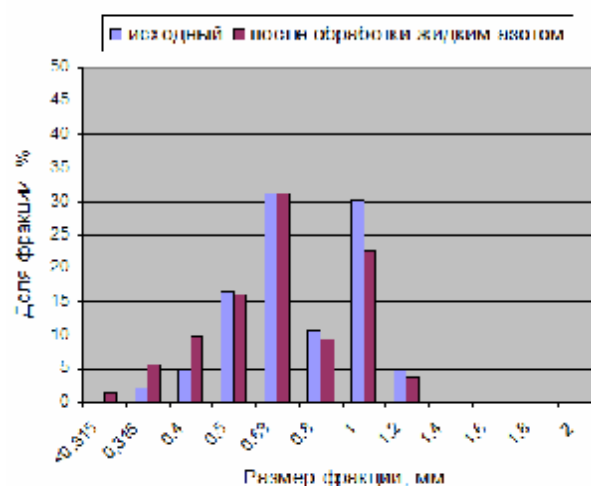


Рис. 4. Гранулометрический состав анионита

Для анионита наблюдается более значительное изменение гранулометрического состава. Так, в исходном ионите преобладающими по объему фракциями были фракции 0,5, 0,63 и 1,0 мм. При этом максимальное количество зерен анионита сосредоточено во фракции 0,63 мм. После обработки жидким азотом наблюдается уменьшение объема фракции 1,0 мм с одновременным увеличением объемов мелких фракций – 0,315 мм и 0,4 мм и появлением фракции с размером частиц менее 0,315 мм.

Таким образом, обработка ИОС жидким азотом не приводит к значительному изменению гранулометрического состава в сторону уменьшения размеров частиц. В то же время, небольшие изменения размеров фракций ионитов обуславливают проведение дальнейших исследований процесса деструкции ИОС при воздействии низких температур в нескольких возможных направлениях: расширение перечня определяемых показателей, отработка режима замораживания, времени контакта, способа размораживания, проведение нескольких циклов замораживания-размораживания.

Определение механической прочности ИОС

Для оценки влияния жидкого азота на ИОС были проведены испытания исследуемых ионитов на механическую прочность методом раздавливания. Кроме того, оценивалось влияние времени контакта жидкого азота и зерен ИОС. Для этого теплоизолированный сосуд охлаждался и заполнялся жидким азотом. В цилиндр, изготовленный из латунной мелкой сетки и имеющий длинную теплоизоляционную рукоятку, помещалось 20 г набухшей ИОС. Цилиндр со смолой погружался в сосуд с азотом так, чтобы смола оказалась ниже уровня поверхности жидкого азота. Через определенное время цилиндр извлекался из сосуда с азотом, и после оттаивания смолы проводились ее испытания на раздавливание (рис. 5).



Рис. 5. Установка для раздавливания зерен ИОС

Согласно указанной методике испытанию подвергались зерна анионита, находящиеся в контакте с жидким азотом в течение 5, 10, 20, 30 и 60 с. Из каждой порции ИОС раздавливанию подвергались по 30 зерен. Также для сравнения проводились испытания ионита, не подвергавшегося воздействию жидкого азота.

Для каждой группы зерен определялась средняя механическая прочность, и затем она сравнивалась с прочностью исходной ИОС. В результате было получено, что при контакте зерен ионита с жидким азотом в течение 5, 10, 20, 30, и 60 с. их механическая прочность сни-

жается в 2,86; 9,45; 9,87; 10,71 и 20,7 раза, соответственно. Результаты испытаний приведены в таблице 3.

Таблица 3. Результаты испытаний зерен ИОС на механическую прочность

№ зерна	Время контакта зерен ИОС с жидким азотом, с					Исх. ИОС
	5	10	20	30	60	
	Механическая прочность зерна, г/зерно					
1	47,9	181,1	74,3	69,4	34,3	910,8
2	917,9	48,2	30,6	47,6	29,2	1217,1
3	52,6	55,6	6,6	40,4	83,9	973,8
4	28,6	64,0	44,2	40,6	37,2	1262,4
5	35,6	50,2	67,9	34,5	24,5	1886,1
6	21,4	73,9	40,5	85,1	51,5	929,3
7	1006,7	33,0	43,1	91,3	59,7	837,2
8	88,2	103,6	156,3	110,1	430,9	963,3
9	45,3	140,1	80,2	69,0	25,1	1385,2
10	42,6	36,8	35,5	58,8	45,9	1185,7
11	1162,9	124,5	36,9	58,3	37,3	1313,7
12	1005,0	362,6	50,3	183,5	24,4	570,9
13	25,9	375,8	53,9	132,3	64,7	927,5
14	142,3	23,9	33,1	38,0	47,7	1205,4
15	1231,1	198,5	125,7	46,2	36,4	1403,8
16	1161,1	36,3	37,1	185,7	32,9	1345,6
17	96,9	28,1	145,6	63,8	62,6	1303,8
18	46,2	370,2	35,5	48,2	12,3	1053,3
19	823,2	8,4	278,0	40,3	40,1	1316,3
20	56,0	28,0	70,4	41,7	12,3	1404,0
21	1121,6	33,3	91,2	139,3	40,2	1108,5
22	20,9	47,5	74,9	39,2	25,7	1111,4
23	27,4	12,0	671,4	71,2	76,2	1033,7
24	1609,8	658,8	87,7	178,4	25,2	1378,2
25	121,0	11,9	139,9	48,6	35,2	1074,5
26	47,6	84,0	863,4	25,6	132,4	1183,4
27	57,5	398,4	55,7	71,2	38,5	883,8
28	995,9	69,5	33,3	679,2	28,2	1468,2
29	78,8	21,4	40,7	55,7	55,8	1278,4
30	183,9	36,8	53,2	487,8	47,4	1222,2
средн.	410,06	123,88	118,57	109,37	56,59	1171,27

Таким образом, обработка ИОС жидким азотом значительно снижает механическую прочность зерен смолы, что может существенно упростить дальнейшие операции по разрушению матрицы ИОС и предотвращению их набухания.

Заключение

Проведенные исследования по обработке набухших ИОС (катионита в H^+ -форме, анионита в OH^- -форме) жидким азотом позволяют сделать следующие выводы:

- обработка ИОС жидким азотом снизила механическую прочность зерен смолы, в среднем, в 10 раз, что может существенно упростить дальнейшие операции по разрушению матрицы ИОС и предотвращению их набухания;
- однократная обработка ИОС жидким азотом привела к незначительному уменьшению некоторых показателей ионитов (массовой доли влаги, удельного объема, насыпной массы и ПСОЕ), а также не привела к существенному изменению гранулометрического состава ИОС в сторону уменьшения размеров частиц.

В целом, полученные результаты свидетельствуют о том, что обработка жидким азотом позволяет разрушить полимерную матрицу ИОС. Однако, незначительное изменение некоторых показателей ионитов указывает на то, что технология переработки ИОС по уменьшению способности смол к поглощению влаги несовершенна. Поэтому целесообразно проведение дальнейших исследований процесса деструкции ИОС при воздействии низких температур.

Список литературы

1. Спиринов Э.К. Поведение сорбентов при низких температурах / Э.К. Спиринов, Л.В. Мискевич // Материалы IV Международной научно-практической конференции с элементами научной школы для молодых ученых «Инновационные технологии и экономика в машиностроении», г. Югра, 23-25 мая 2013 г. – Югра: НИ ТПУ ЮТИ – С. 469 – 471.
2. Пап Л. Концентрирование вымораживанием. / Л. Пап. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1982. – 360 с.
3. Гавриш В.М. Обзор вариантов методов переработки отработанных ионообменных смол / В.М. Гавриш, Н.П. Черникова, В.Г. Иванец // Ядерная и радиационная безопасность. – Киев, 2010. – Вып. 1(45). – С. 25 – 28.
4. ГОСТ 10898.1-84. Иониты. Методы физико-химических испытаний. Методы определения влаги. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003 – 4 с.
5. ГОСТ 10898.4-84. Иониты. Метод определения удельного объема. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003 – 3 с.
6. ГОСТ 10898.2-74. Иониты. Метод определения насыпной массы. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003 – 1 с.
7. ГОСТ 20255.1-89. Иониты. Метод определения статической обменной емкости. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1999 – 6 с.
8. ГОСТ 10900-84. Иониты. Методы определения гранулометрического состава. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1999 – 7 с.

References

1. Spirin E.K., Mis'kevich L.V. Sorbents behavior under low temperatures. *Materialy IV Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii s elementami nauchnoy shkoly dlya molodykh uchenykh "Innovatsionnye tekhnologii i ekonomika v mashinostroyeni"* [Abstracts of IV International scientific practical conference with elements of scientific workshop for young scientists "Innovation technologies and economics in mechanical engineering"], Yugra, May 23-25, 2013, NI TPU YUTI Publ., pp. 469 - 471.
2. Pap L. *Kontsentririvanie vymorazhivaniem* [Concentration by freezing] Moscow, Legkaya i pishchevaya promishlennost' Publ., 1982. 360 p.
3. Gavrish V.M., Chernikova N.P., Ivanets V.G. Review of variety of utilization used ion-exchanging resin methods. *Yadernaya i radiatsionnaya bezopasnost'*. Kiev Publ., 2010. No.1 (45), pp. 25 - 28.
4. GOST 10898.1-84. *Ionity. Metody fiziko-khimicheskikh ispytaniy. Metody opredeleniya vlagi* [Ionites. Methods of physical and chemical testing. Methods of wet determining]. Moscow, IPK Izdatel'stvo standartov Publ., 2003. 4 p.
5. GOST 10898.4-84. *Ionity. Metody opredeleniya udel'nogo ob'ema* [Ionites. Methods of specific volume determining]. Moscow, IPK Izdatel'stvo standartov Publ., 2003. 3 p.
6. GOST 10898.2-74. *Ionity. Metody opredeleniya nasypnoy massy* [Ionites. Methods of bulk density determining]. Moscow, IPK Izdatel'stvo standartov Publ., 2003. 1 p.
7. GOST 20255.1-89. *Ionity. Metody opredeleniya staticheskoy obmennoy emkosti* [Ionites. Methods of static exchange capacity determining]. Moscow, IPK Izdatel'stvo standartov Publ., 1999. 6 p.
8. GOST 10900-84. *Ionity. Metody opredeleniya granulometricheskogo sostava* [Ionites. Methods of grading determining]. Moscow, IPK Izdatel'stvo standartov Publ., 1999. 7 p.

УДК 634.0.813.11

Некоторые закономерности растворимости технических лигнинов в водных растворах моноэтаноламина

В.А. Ерофеев¹, Д.Ю. Сулавко², Э.А. Культенко³ФГАОУ ВО Севастопольский государственный университет, ул. Университетская, 33, Севастополь, 299053, Россия, ²darya84_27@mail.ru, ³kultenkoe@mail.ru

Статья поступила 20.10.2015 г.; после доработки 26.10.2015 г.

Аннотация

Рассмотрены факторы, влияющие на растворимость технических лигнинов, а именно лигнина гидролизного и лигнинагримуса в водных растворах моноэтаноламина. Получены экспериментальные данные, которые позволяют научно-обоснованно использовать их для построения физико-математической модели извлечения из водных сред вредных примесей.

Ключевые слова: лигнинагримус, целлолигнин, моноэтаноламин, технические лигнины.

Some Regularities of Technical Lignins Solubility in Aqueous Solutions of Monoethanolamine

V.A. Erofeev¹, D.Y. Sulavko², E.A. Kulenko³Sevastopol state University, 33 Universitetskaya st., Sevastopol, 299053, Russia
²darya84_27@mail.ru, ³kultenkoe@mail.ru

Received 20.10.2015 y.; received in final form 26.10.2015 y.

Abstract

Factors affecting the solubility of technical lignin, i.e. lignin and ligninases in aqueous solutions of monoethanolamine. The obtained experimental data, which allows a scientifically grounded use them to build physical and mathematical models of extraction from aqueous media harmful impurities.

Keywords: learningtimes, tsellolignin, monoethanolamine, technical lignins.

Введение

Изучение опытов по растворимости лигнинов в водных растворах лигнина гидролизного (ЛГ) и лигнинагримуса (ЛГА) в водном растворе моноэтаноламина при температуре 20...220 °С и времени 1...4 часа показали, что до температуры 140...150 °С количество водорастворимой части лигнина гидролизного и лигнинагримуса увеличивается, а дальнейшее повышение температуры ведет к уменьшению растворимости ЛГ и ЛГА. С увеличением времени проведения реакции впервые два часа наблюдается рост растворимости ЛГ и ЛГА и к трем часам достигает максимума, а в дальнейшем происходит снижение их

растворимости. Лигнинагримус в равных условиях проведения реакции образует большее количество водорастворимой части, чем лигнин гидролизный.

Постановка цели и задач научной работы

Целью данной работы является изучение факторов, влияющих на растворимость технических лигнинов, а именно лигнина гидролизного (ЛГ) и целлолигнина – лигнинагримуса (ЛГА) в водных растворах моноэтаноламина. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи: изучить влияние различных

растворителей на делигнификацию растительных материалов в различных условиях; разработать методику эксперимента по изучению действия моноэтаноламина (МЭА) лигнин, содержащийся в кукурузных стеблях и стержнях початков; проанализировать экспериментальные данные; сделать выводы.

Теоретическое обоснование выбранной темы научного исследования

В структурных единицах лигнина содержатся различные полярные группы и в том числе способные к ионизации (кислые) фенольные гидроксилы и в небольшом числе карбоксильные группы, вследствие чего лигнин является полярным полимером, проявляющим свойства полиэлектролита. Современные сведения о структуре лигнина, его основные свойства и реакции наиболее полно отражают схемы строения фрагментов макромолекулы лигнина, предложенные Фрейденбергом (см. рис.). Они составлены с учетом современных данных по количественному составу различных группировок и структур в лигнине, экспериментов с модельными веществами, а так же исследований по биосинтезу и биогенезису, лигнина.

Комплексообразование лигнина в водных средах имеет важное практическое значение особенно при обращении с радиоактивными отходами. В настоящее время достаточно хорошо исследована комплексообразующая способность нерастворимых фрагментов лигнина. Комплексы радионуклидов с нерастворимыми лигниновыми звеньями используют при очистке технологических сред от радионуклидов. Кроме того, установлено, что физико-химические свойства различных модификаций лигнина колеблются в довольно широких пределах и зависят от растительного источника и способа выделения. Модифицированные лигнины в довольно широких пределах изменяют свои свойства, в зависимости от типа вновь выделенных групп и условий реакций модифицирования [1]. Некоторые лигнины, нерастворимые в воде, достаточно широко растворимы в щелочах и многих органических растворителях. Хорошими растворителями некоторых лигнинов являются диоксан, тетрагидрофуран, диметилсульфоксид, диметилфторамид, пиридин. Отдельные виды лигнинов в органических растворителях растворяются лишь частично, в следствие их полидисперсности, поэтому в

раствор переходят лишь относительно низкомолекулярные фракции. Лигнины, содержащие повышенное количество фенольных и карбоксильных групп, не растворяются в безводных растворителях, но легко переходят в раствор после добавления небольшого количества воды или гидроксилсодержащего растворителя.

Замена гидроксильных групп лигнинов органическими (менее полярными) вызывает увеличение их растворимости в неполярных растворителях.

Технические лигнины объединяют все кислотные лигнины, выделенные из растительного сырья путем гидролиза углеводной части минеральными кислотами. Все они, как правило, образуют трехмерный сшитый полимер с бесконечно большой молекулярной массой (лигнины Фрейденберга, см. рис.).

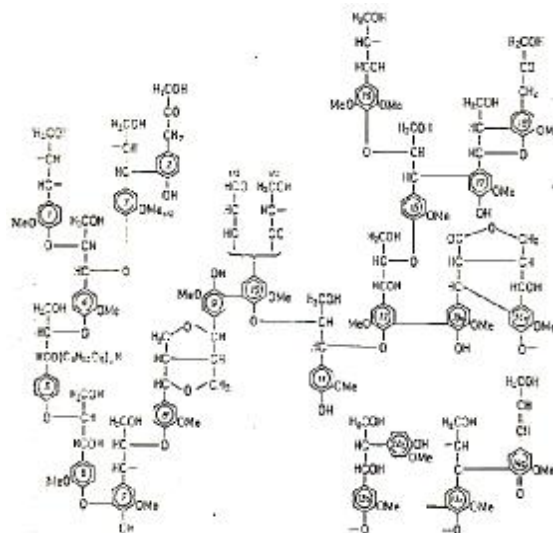


Рис. Гипотетическая структурная формула фрагмента макромолекулы лигнина хвойной древесины по Фрейденергу

В данном фрагменте макромолекулы лигнина доминирующим типом связи является простая эфирная связь, преимущественно принадлежащая неконденсированным структурам. Согласно формуле Фрейденберга, в природном лигнине присутствуют следующие функциональные группы: метоксильные, фенольные гидроксильные, первичные и вторичные алифатические гидроксильные, кетонные и альдегидные.

Лигнины этой группы в некоторой степени растворимы в водной щелочи, особенно промышленные образцы. Малое содержание в растворимой фракции метоксильных групп и обогащение метоксилами нерастворимой фракции

показывает на то, что в щелочи растворяются в основном фракции углеводного происхождения и лигнинуоуглеводные комплексы. С целью практического использования технических лигнинов в науке и технике представляет большой интерес изучение закономерностей растворимости его в водных растворах моноэтаноламина, который является одним из модифицирующих ингредиентов.

Представляет большой интерес взаимодействие водорастворимых фрагментов лигнина с радионуклидами в водных растворах, которые образуют нерастворимые хелатные комплексные соединения. Нерастворимые хелатные комплексы радионуклидов с водорастворимыми фрагментами лигнина способствуют переводу радионуклидов в твердую фазу, которая имеет во много раз меньшие объемы, чем жидкая фаза (ЖРО) и упрощает технологические процессы кондиционирования и захоронения радиоактивных отходов.

Методика научного исследования

В настоящей работе описано влияние моноэтаноламина (МЭА) на делигнификацию растительных материалов после гидролиза в различных условиях при получении из древесины холоцеллюлозы, а также его действие на лигнин, содержащийся в кукурузных стеблях и стержнях початков [2 - 6].

Делигнификация с использованием органических растворителей на сегодняшний день представляется с технологической и экономической точек зрения малоперспективной, и в промышленности используются только водные среды. Однако в воде лигнин нерастворим, и для придания ему гидрофильных свойств в макромолекулу лигнина приходится вводить соответствующие функциональные группы [5].

Было интересно изучить влияние водного раствора МЭА на растворимость лигнина гидролизного (ЛГ) и лигнинагримуса (ЛГА), являющихся производственными отходами гидролизных и биохимических заводов, тысячи тонн которых ежегодно вывозят в отвал и на сегодняшний день не нашедшие широкого применения [6].

В перспективе представляется возможность получать водорастворимые азотосодержащие производные лигнина, которые могут быть использованы, например, в антикоррозионной практике, как преобразователи ржавчины, и в сорбционной очистке, как ионообменные материалы.

В работе использовали лигнин гидролизный, полученный при переработке подсолнечной лузги с содержанием лигнина 71...72 % и лигнинагримуса (41...42 %) - продукт гидролиза кукурузной кочерыжки. Исходные материалы отвечали требованиям ТУ 54-98-81.

Лигнинагримус образуется в довольно мягких условиях «пентозного» гидролиза кукурузной кочерыжки при производстве фурфурола, что не влечет за собой существенных изменений в строении макромолекулы лигнина, а, следовательно, при действии на него водного раствора МЭА выход водорастворимых продуктов можно ожидать значительным, примерно как из растительного сырья [1]. В других видах и препаратах лигнина количество групп будет иным. В зависимости от способа выделения и обработки препарата, особенно при химическом модифицировании, в нем могут появляться и другие, не свойственные природному лигнину группы.

Лигнин гидролизный получают в более жестком технологическом режиме, в результате чего происходят изменения конформационного состояния макромолекулы, т.е. термодинамической гибкости полимера, определяющей его свойства, и в частности, растворимость в воде и органических растворителях [7]. В связи с чем, для него предполагалось получить меньшие выходы водорастворимых продуктов после обработки водным раствором моноэтаноламина по сравнению с ЛГА.

Анализ функциональных групп лигнина в принципе является частным вопросом органического функционального анализа, однако ряд специфических свойств лигнина как природного полимера сложного строения, его полифункциональность и ограниченная растворимость обуславливают особый подход к выбору и осуществлению общепринятых методик. Многообразие функциональных групп фенилпропановых структурных единиц (ФПЕ) и типов связей между ними приводит к тому, что при анализе лигнина значительно снижается специфичность многих аналитических реагентов, успешно используемых для анализа других органических соединений. Вопрос еще более осложняется в случае анализа препаратов лигнина, модифицированных с помощью различных химических реагентов [7, 8].

Изучена растворимость ЛГ и ЛГА в 10 %-ном растворе моноэтаноламина при различной температуре: 20...220 °С и времени 1...4 часа.

Полученные данные в результате нескольких экспериментов сведены в таблице.

Таблица. Растворимость ЛГ и ЛГА в зависимости от времени и температуры

Условия эксперимента		Выход продукта, %	
Температура, °С	Время, час	Лигнин гидролизный (ЛГ)	Лигнинагри-мус (ЛГА)
20	1	6,44	10,89
20	2	6,81	11,91
20	3	7,29	12,36
20	4	7,77	12,98
50	1	8,01	13,41
50	2	8,68	14,56
50	3	8,84	15,36
50	4	9,99	15,99
90	1	10,13	16,19
90	2	10,87	17,36
90	3	11,48	18,68
90	4	11,52	18,91
150	1	13,16	30,44
150	2	15,31	31,56
150	3	19,29	32,01
150	4	18,87	31,92
220	1	16,79	26,99
220	2	16,01	23,87
220	3	16,14	25,41
220	4	16,30	25,13

С увеличением времени проведения реакции в первые два часа наблюдается увеличение количества водорастворимой части (ВРЧ) как для ЛГА, который достигает максимума к трем часам, а в дальнейшем происходит снижение их растворимости. Следует отметить, что целлолигнин в равных условиях проведения реакции образует большее количество водорастворимой части, чем лигнин гидролизный, что и следовало ожидать.

Эти отличия особо заметны при температуре 150 °С. Если лигнин гидролизный за три часа при 150 °С дает ВРЧ 19,48 %, То лигинагримус в тех же условиях дает 32,07 % ВРЧ (Табл.1) ЦЛ образует при 100 °С в течение трех часов. Примерно, такое количество ВРЧ, как ЛГ при 150 °С за то же время. Из этого следует, что для получения водорастворимого азотосодержащего лигнина целесообразней использовать целлолигнин.

Уменьшение растворимости ЛГ и ЛГА выше температуры 150 °С и с увеличением време-

ни продолжительности реакции можно объяснить процессом вторичной сшивки макромолекулы лигнина, на что указывается в ряде работ [2, 8, 9]. В связи с этим, по-видимому, ингибирующий эффект моноэтаноламина в процессе вторичной сшивки лигнина, о котором говорится в работе [2], следует ограничивать температурой 140...150 °С и временем не более 3 часов и, следовательно, водный раствор моноэтаноламина является деструктурирующим реагентом для технических лигнинов только в пределах указанных параметров.

Экспериментальная часть

Лигнин гидролизный и лигинагримус отмывали обессоленной водой до нейтральной реакции и отсутствия ионов SO_4^{2-} и PO_4^{3-} , высушивали до постоянного веса, измельчали в фарфоровой шаровой мельнице и для работы отбирали навески по 10 г вещества с размерами частиц 0,5-1 мм, которые обрабатывали 10 % раствором моноэтаноламина при гидромодуле 1:10. Реакцию проводили в колбе, помещенной в термостат, регулируемого в пределах ± 3 °С. Условия процесса показаны в таблице. Водорастворимую и водонерастворимую части разделяли фильтрованием. Твердую фазу многократно отмывали горячей дистиллированной водой до pH-7 и высушивали при 100...110 °С. Выход водорастворимой части рассчитывали с учетом содержания лигнина и исходном ЛГ и ЦЛ.

Выводы

Были изучены факторы, влияющих на растворимость технических лигнинов, а именно лигнина гидролизного (ЛГ) и целлолигнина – лигинагримуса (ЛГА) в водных растворах моноэтаноламина. Выявлено, что физико-химические свойства различных препаратов лигнина колеблются в довольно широких пределах и зависят в основном от растительного источника и способа выделения препарата [9]. В нашем случае в условиях жесткого (ЛГ) и мягкого (ЛГА) гидролиза растительного сырья получены лигнины с отличающимися свойствами.

Список литературы

1. Закис Г.Ф. Химия и использование лигнина / Г.Ф. Закис. - Рига: Зинатне, 1987. – 230 с.
2. Лебедева В.М. Проблемы сольватации и комплексообразования / В.М. Лебедева, В.И. Мельников // Лесной журнал. – 1982. - Вып. 3. – С. 100 - 115

3. Чуйко Г.В. Химия и использование лигнина / Г.В. Чуйко, Э.И. Чупка, М.В. Никитин. - Рига: Зинатне, 1974. – 298 с.
4. Оболенская А.В. Практические работы по химии древесины и целлюлозы / А.В. Оболенская, В.П. Щеголев. - М.: Лесная промышленность, 1965. – 300 с.
5. Fischer E., Chemistry of lignin / Fischer E., Bower R.S. // Journal of the American Chemical Society. - 1941. - Vol. 63. - P. 18 - 28.
6. Reid J.D. Pulping with Nitric Acid / Reid J.D., Dryden F.C. Aranovsky S.J. // Paper Trade J. - 1941.- Vol.113. - P.27 - 29.
7. Голубков И.М. Факторы, влияющие на растворимость лигнина в водных средах / И.М. Голубков, М.Н. Раскин // Тезисы докладов 7-й Всесоюзной конференции по химии и использованию лигнина, г. Рига, 21-23 апреля 1987 г. – Рига: Институт химии древесины АН Латвийской СССР, 1987. – С. 210 - 211
8. Дурина Л.Т., Строение древесины и его роль в процессах лелигнификации / Л.Т. Дурина, В.Я. Клевинская, А.А. Бреице // Тезисы докладов 3-го научного семинара, г. Рига, 18-20 марта 1986 г. – Рига: Институт химии древесины АН Латвийской СССР, 1986. – С. 360 – 361.
9. Dzaganova R., Chromatography and Association Complexes of Lignin / R. Dzaganova, V. Nedeltscheva, F. Grolova // Journal: Holzforschung. - 1981. - Vol .35. – P.223 – 225.
8. Durina L.T., Klevinskaya V.Y., Breice A.A. The Structure of wood and its role in delignifying. *Tezisy dokladov 3-go nauchnogo seminara* [Abstracts of the 3rd scientific seminar], Riga, Institute of wood chemistry of the Latvian Academy of Sciences of the Latvian SSR, 1986. Pp. 360 - 361.
9. Dzaganova R., Nedeltscheva V., Grolova F. Chromatography and Association Complexes of Lignin. *Journal: Holzforschung*. - 1981. - Vol .35. – pp. 223 – 225.

References

1. Zakis G. F. *Khimiya i ispol'zovanie lignina* [Chemistry and utilization of lignin]. - Riga: Zinatne, 1987. – 230 p.
2. Lebedeva V.M., Melnikov V.I. Problems of solvation and complexopathy. *Lesnoj zhurnal*, 1982, Vol. 3. – pp. 100 - 115.
3. Chuiko G.V., Chupka E.I., Nikitin M.V. *Khimiya i ispol'zovanie lignina* [Chemistry and utilization of lignin]. - Riga: zinatne, 1974. – 298 p.
4. Obolenskaya A.B., Chegolev V.P. *Prakticheskie raboty po khimii drevesiny i tsellyulozy* [Practical work on chemistry of wood and cellulose]. - M.: Forest industry, 1965. – 300 p.
5. Fischer E., Bower R.S. Chemistry of lignin. *Journal of the American Chemical Society*. - 1941. - Vol. 63. - pp. 18 - 28.
6. Reid J.D., Dryden F.C. Aranovsky S.J. Pulping with Nitric Acid. *Paper Trade J*. - 1941.- Vol. 113. - P. 27 - 29.
7. Golubkov I.M., Ruskin, M.N. Factors influencing the solubility of lignin in aqueous media. *Tezisy dokladov 7-j Vsesojuznoj konferencii po himii i ispol'zovaniju lignina* [Abstracts of the 7th all-Union conference on the chemistry and utilization of lignin], Riga, Institute of wood chemistry of the Latvian Academy of Sciences of the Latvian SSR, 1987. pp. 210 – 211.

ISSN 2413-5526

**НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ
«ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УСТАНОВКИ И ТЕХНОЛОГИИ»
Том 1 № 1**

**SCIENTIFIC MAGAZINE
«POWER PLANTS AND TECHNOLOGIES»
Vol. 1 No 1**

Учредитель и издатель:

ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет»
ул. Университетская, 33. Севастополь, 299053, Российская Федерация

Адрес редколлегии:

ИЯЭиП, ул. Курчатова, 7. Севастополь, 299015, Российская Федерация
E-mail sevsu.ru/l.v.litvinova@sevsu.ru
тел. +7(8692) 71-30-44, факс +7(8692) 71-01-38

Редакция не несет ответственности за нарушение авторами исключительных прав на результаты интеллектуальной деятельности третьих лиц. Мнения, высказываемые авторами в публикуемых статьях, не всегда совпадают с мнением редакции. При перепечатке материалов ссылка на научный журнал «Энергетические установки и технологии» обязательна.

Научный журнал «Энергетические установки и технологии» издается в авторской редакции.

Компьютерная верстка *Л.В. Литвинова*

Подписано к печати 12.11.2015. Изд. № 39/15. Зак. 190/2015. Тираж 75 экз.
Объем 11,5 п.л. Усл. 10,629п. л. Уч.-изд. л. 11,28. Формат бумаги 60 x 84 1/8

РИИЦМ ФГАОУВО «Севастопольский государственный университет»