

ВОДОПОДГОТОВКА И ВОДНО-ХИМИЧЕСКИЙ РЕЖИМ

ОЧИСТКА ВОДНЫХ СРЕД ОТ ПРИМЕСЕЙ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА МЕТОДОМ ВЫСОКОГРАДИЕНТНОЙ МАГНИТНОЙ ФИЛЬТРАЦИИ (ОБЗОР)

© 2023 г. Б. А. Гусев^а, А. А. Ефимов^а, Л. Н. Москвин^б, В. В. Панчук^б, *

^аНаучно-исследовательский технологический институт им. А.П. Александрова,
Копорское шоссе, д. 72, г. Сосновый Бор, Ленинградская обл., 188540 Россия

^бСанкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,
Университетский просп., д. 26, Петергоф, Санкт-Петербург, 198504 Россия

*e-mail: vitran@mail.ru

Поступила в редакцию 08.09.2022 г.

После доработки 27.09.2022 г.

Принята к публикации 28.09.2022 г.

Изучен опыт разработки методов магнитной фильтрации (МФ) для очистки различных водных сред от примесей оксидов железа. Проведен анализ причин успехов и неудач предыдущих исследований в создании методов и средств магнитной фильтрации. Рассмотрены теоретические предпосылки новых технических решений для высокоградиентных магнитных фильтров (ВГМФ). Выполнены лабораторные эксперименты на высокоградиентном фильтре со сверхпроводящей магнитной системой с использованием модельных растворов для определения базовых характеристик метода. Установлено, что для расчета необходимого градиента напряженности магнитного поля достаточно применить в качестве источника магнитного поля постоянные магниты на основе редкоземельных элементов (NdFeB, SmCo). Разработаны конструкции высокоградиентных фильтров с системами на базе постоянных магнитов, а также программа численного моделирования процесса обработки частиц продуктов коррозии различного фазового и дисперсного состава в высокоградиентном магнитном поле для этих фильтров. Представлены результаты испытаний ВГМФ разной конструкции по очистке воды бассейнов выдержки отработавших тепловыделяющих сборок (ОТВС) на полномасштабном стенде – прототипе транспортной ядерной энергетической установки (ЯЭУ) и реакторной установки ВВЭР-440. Проведено сравнение эффективности очистки теплоносителя I контура от активированных продуктов коррозии ионообменным и высокоградиентным магнитным фильтрами при выполнении безреагентной дезактивации оборудования. Осуществлена сертификация инновационной конструкции ВГМФ с системой на постоянных магнитах, который можно использовать для очистки воды систем теплоснабжения городского коммунального хозяйства от продуктов коррозии.

Ключевые слова: водный теплоноситель, магнитная фильтрация, продукты коррозии железа, фазовый состав, высокоградиентный магнитный фильтр, постоянные магниты, фильтрующая матрица

DOI: 10.56304/S0040363623040033

Оксиды железа относятся к наиболее распространенным примесям техногенных водных сред, таких как водные теплоносители в тепловой и атомной энергетике. Поэтому вполне закономерно, что разработка методов магнитной фильтрации начиналась в тепловой энергетике. Импульсом к изучению возможностей магнитной фильтрации явились исследования влияния магнитного поля на свойства воды. Первый магнитный аппарат для прототипирования образования накипи и снижения скорости коррозии сталей был запатентован в Бельгии в 1945 г. [1]. Практически одновременно с исследованиями воздействия магнитной обработки воды на ее физико-химические свойства

предпринимались попытки применения магнитных фильтров для удаления из водных сред продуктов коррозии железа, основу которых составляют железооксидные соединения [2–5], обладающие магнитными свойствами [6–8]. Первые попытки очистки водных потоков от продуктов коррозии с помощью магнитных фильтров не увенчались успехом [6–10], так как разработчиками технологий не учитывались разнообразие форм оксидов железа в составе продуктов коррозии, присутствующих в теплоносителях, и магнитные свойства частиц примесей различного фазового состава и степени дисперсности.

ПРИЧИНЫ ПОЯВЛЕНИЯ ПРОДУКТОВ КОРРОЗИИ В ВОДНОМ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕ И СПОСОБЫ ЕГО ОЧИСТКИ

Основной причиной появления продуктов коррозии в технологических водных средах АЭС и ТЭС является общая коррозия сталей, представляющая собой многостадийный процесс, начинающийся с ионизации железа и перехода ионизированных форм в контактирующие с поверхностью стали водные среды [11–15]. Вслед за ионизацией в общей цепочке взаимосвязанных химических превращений железа и других металлов, присутствующих в сталях в качестве легирующих добавок, в водных растворах происходят процессы окисления, акватации, гидролиза, полимеризации, оксоляции, образования коррозионных защитных пленок и отложений продуктов коррозии на поверхности сталей. Эти процессы в совокупности и обуславливают сложный состав примесей в контурах атомных и тепловых станций. По агрегатному состоянию продукты коррозии в теплоносителе могут находиться в растворенном и твердофазном состоянии. К растворенным обычно относят продукты коррозии, находящиеся в форме ионодисперсных и частично коллоидных частиц размером до 10^{-5} мм, к твердофазным формам – крупные коллоиды размером 10^{-5} – 10^{-4} мм, взвешенные частицы (10^{-4} – 10^{-3} мм) и частицы в грубодисперсном состоянии (10^{-3} – 10 мм).

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ВЫСОКОГРАДИЕНТНОЙ МАГНИТНОЙ ФИЛЬТРАЦИИ

Физическая сущность метода магнитного обезжелезивания теплоносителя заключается в том, что частицы продуктов коррозии, обладающие достаточно высокой магнитной восприимчивостью в магнитном поле, становятся постоянными магнитными диполями, способными удерживаться в магнитном поле необходимой для этого напряженности. Диполи образуются и удерживаются под воздействием магнитной силы потокоцепления:

$$F_m = \chi H \operatorname{grad} H, \quad (1)$$

где χ – удельная магнитная восприимчивость частиц; H – напряженность внешнего магнитного поля.

Как следует из формулы (1), возможность очистки водной среды от твердых частиц методом МФ определяется их фазовым составом, поскольку каждая из оксидных форм железа характеризуется удельной магнитной восприимчивостью, значения которой обусловлены ферромагнитными свойствами частиц.

Фазовый состав продуктов коррозии, присутствующих в виде взвешенных частиц в теплоносителях и коррозионных отложениях на теплопередающих поверхностях ЯЭУ [23, 24], независимо от их типа определяется наряду с магнетитом (Fe_3O_4) также гематитом ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и лепидокрокитом ($\gamma\text{-FeOOH}$) [15]. То же относится и к объектам тепловой энергетики. Из перечисленных форм продуктов коррозии ферромагнитными свойствами обладает только магнетит. Поэтому на магнитных фильтрах с относительно небольшими градиентами магнитного поля, которые применялись на начальном этапе развития технологии магнитной фильтрации, возможна избирательная очистка водных сред – только от магнетита.

Для обеспечения эффективной очистки водных сред от других форм оксидов железа с помощью МФ необходимо создать достаточно сильное полиградиентное магнитное поле. С этой целью в первых магнитных фильтрах между полюсами магнита помещали слой матрицы, сформированной из стальных шаров [8]. В процессе технических разработок, выполненных в 60–70-е годы прошлого века, было обнаружено, что наиболее подходящим материалом для фильтрующих магнитных матриц являются шарики от подшипников [9, 10, 16–18]. Прямой перенос опыта из тепловой энергетики в атомную показал [19–22], что использование МФ неэффективно, поскольку концентрация продуктов коррозии железа в теплоносителе ядерного реактора существенно ниже, чем на тепловых электростанциях. При этом шарики подшипников, сделанные из слаболегированной стали, в значительной мере склонны к коррозии и в водных средах сами являются источниками поступления продуктов коррозии. Остаточное содержание железа в водных теплоносителях при работе МФ составляло примерно 5 мкг/дм^3 [23], что соизмеримо с их исходным содержанием в теплоносителях АЭС.

Интерес к МФ вновь проявился в связи с созданием высокоградиентных магнитных фильтров. Изучение возможностей ВГМФ и развитие технологий высокоградиентной магнитной очистки различных технологических сред (сначала в виде магнитной сепарации в горнодобывающей промышленности, а затем и очистки водных сред в энергетике, металлургии и химической промышленности в варианте магнитной фильтрации) началось в 70-е годы XX в. в Национальной магнитной лаборатории США [24–26]. В результате этих исследований появился инструмент выделения и разделения железосодержащих частиц, имеющих размеры порядка 10^{-9} – 10^{-7} м и обладающих слабыми магнитными свойствами. Применение высокоградиентных магнитных фильтров позволило перейти от выделения частиц, относящихся

ся к узкому классу ферромагнетиков, к более широкому классу парамагнетиков, а в перспективе – и диамагнетиков [27].

Предельные возможности высокоградиентной магнитной фильтрации рассмотрены в работе [28]. Авторами показано, что, используя ВГМФ, можно решать такую сложную задачу, как отделение эритроцитов, содержащих гемоглобин, от других компонентов крови. Подсчитано, что в одном эритроците содержится около 3.4×10^8 молекул гемоглобина, каждая из которых состоит примерно из 10^3 атомов и только четыре из них – атомы железа. Магнитная восприимчивость гемоглобина составляет $0.4 \times 10^{-6} \text{ см}^{-1}$. Тем не менее ВГМФ, по сравнению с традиционно используемым методом центрифугирования, оказался для эритроцитов менее травмоопасным.

Метод высокоградиентной магнитной фильтрации показал себя как универсальный инструмент для очистки водных сред от твердофазных примесей соединений железа, а также их препаративного выделения из различных технологических сред. В настоящее время ВГМФ широко применяются в самых разных областях – от удаления продуктов коррозии из теплоносителей энергетических установок [29] и очистки водных сред [30, 31] до скрининга белков в медицине [32].

Анализ физических принципов высокоградиентной магнитной фильтрации показал, что в первом приближении об эффективности метода можно судить по значению максимальной магнитной силы, которая действует на парамагнитную частицу объемом V с магнитной восприимчивостью χ . Эта сила зависит от размеров элементов матрицы ВГМФ. В простейшем случае рассматриваются элементы матрицы цилиндрической формы, к которым относится и проволока. Тогда, если магнитная частица находится в непосредственной близости от цилиндрического элемента матрицы радиусом a и индукцией насыщения B_s , а сама матрица помещена во внешнее магнитное поле напряженностью H , достаточной для намагничивания материала матрицы до насыщения, магнитную силу F_m , действующую на поверхности этой матрицы, можно определить по следующему выражению [33]:

$$F_m = \mu_0 \chi V H \frac{B_s}{a}, \quad (2)$$

где $\mu_0 = 1.25663706212 \times 10^{-6} \text{ Н/А}^2$ – магнитная постоянная.

Из формулы (2) следует, что чем меньше радиус элемента матрицы, тем больше максимальная магнитная сила на его поверхности, в то время как индукция насыщения зависит от магнитных свойств стали, используемой в качестве материала матрицы. Для того чтобы эффективно захватывать парамагнитные частицы, магнитная воспри-

имчивость которых в 10^3 – 10^4 раз меньше, чем восприимчивость ферромагнитных материалов, необходимо при прочих равных условиях во столько же раз увеличить значение $H \frac{B_s}{a}$.

Для обладающей магнитными свойствами сферической частицы радиусом b и элемента матрицы радиусом a максимальная магнитная сила, действующая на частицу, вычисляется по выражению [34]:

$$F_{\max} = -\frac{8}{3} \pi b^3 (\mu_b - \mu) \left(H + H \frac{a^2}{r^2} \right) B \frac{a^2}{r^3}, \quad (3)$$

где $r = b + a$ – сумма радиусов сферической частицы и элемента матрицы; μ_b , μ – магнитная проницаемость сферической частицы и среды соответственно.

Из выражения (3) следует, что наибольшие значения градиента магнитного поля возникают на элементах матрицы с наименьшим радиусом кривизны, а максимальная сила магнитного взаимодействия проявляется тогда, когда частица находится в близком контакте с элементами матрицы, т.е. для увеличения значения градиента магнитного поля необходимо введение во внутренний объем фильтра, где происходит удерживание частиц, системы матричных ферромагнитных элементов, отвечающей указанным ранее условиям.

Наибольших значений градиента магнитного поля, а следовательно, и максимальных сил, действующих на частицу продуктов коррозии железа, можно добиться, если объединить эффекты, приводящие к искажению магнитных силовых линий, как путем встречного включения полюсов магнитов, так и внесением в зазор между полюсами магнита концентраторов магнитных силовых линий (матричных элементов). От плотности заполнения подобными ферромагнитными концентраторами рабочего объема фильтра будет зависеть эффективность его использования.

ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТОДА ВЫСОКОГРАДИЕНТНОЙ МАГНИТНОЙ ФИЛЬТРАЦИИ

Для экспериментального подтверждения теоретических выводов на лабораторном макете ВГМФ со сверхпроводящим соленоидом (рис. 1) были выполнены эксперименты по определению базовых характеристик метода.

Применение сверхпроводящего электромагнита I позволило в широком диапазоне варьировать напряженность внешнего магнитного поля H для проверки адекватности математической модели процесса. В качестве матрицы 3, размещенной в фильтре 2, была использована просечно-вытяжная сетка, изготовленная из стали 00X13,

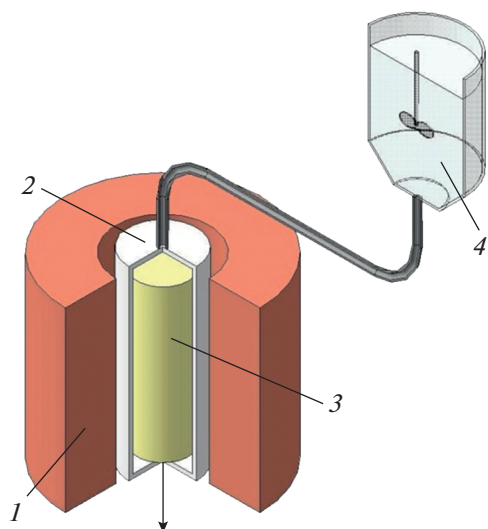


Рис. 1. Схема установки для высокоградиентной магнитной фильтрации.

1 – сверхпроводящий магнит; 2 – фильтр; 3 – матрица; 4 – сосуд с мешалкой

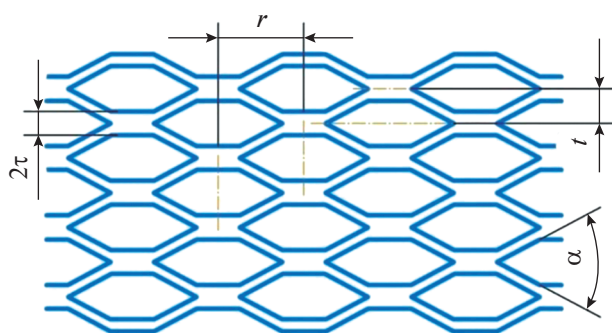


Рис. 2. Просечно-вытяжная сетка.

$\tau = 0.08$ мм – шаг подачи пластины для изготовления сетки; $r = 0.57$ мм – поперечный ход ножей; $t = 0.23$ мм – вертикальный ход ножей; $\alpha = 56^\circ$ – острый угол ячейки

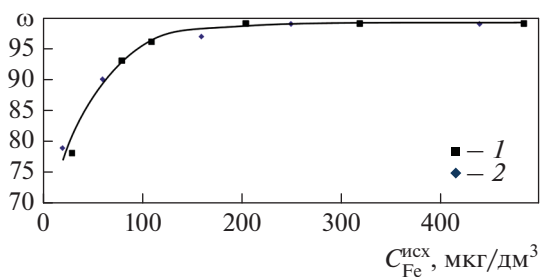


Рис. 3. Зависимость коэффициента обезжелезивания ω от концентрации железосодержащих парамагнитных частиц на входе в ВГМФ.

Частицы: 1 – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; 2 – $\gamma\text{-FeOOH}$

толщиной 0.5 мм, основные параметры и размеры которой приведены на рис. 2. Высокоградиентное поле в рабочей зоне формировалось благодаря острым граням ячеек сетки.

Нахождение базовых технических характеристик процесса высокоградиентной магнитной фильтрации проводилось на имитаторах водного теплоносителя, которыми служили суспензии парамагнитных частиц гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и лепидокрокита $\gamma\text{-FeOOH}$ размером 1–2 мкм с концентрацией их от 20 до 500 мкг/дм³ в обессоленной воде. Суспензию подавали из сосуда с мешалкой 4 (см. рис. 1).

Эксперименты по изучению влияния напряженности внешнего магнитного поля на эффективность очистки рабочих растворов от парамагнитных частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ показали, что начиная с $H > 9 \times 10^4$ А/м эффективность захвата парамагнитных частиц практически не зависит от напряженности внешнего магнитного поля, поэтому при дальнейших экспериментах напряженность была постоянной и составляла 3.7×10^5 А/м. При этом на эффективность работы ВГМФ по очистке от парамагнитных частиц практически не влияет скорость фильтрации вплоть до 150 м/ч.

Эффективность очистки имитатора теплоносителя от парамагнитных частиц продуктов коррозии оценивали по коэффициенту обезжелезивания водных растворов ω :

$$\omega = 1 - \frac{C_{Fe}}{C_{Fe}^{исх}}, \quad (4)$$

где C_{Fe} – концентрация железа на выходе из ВГМФ, мкг/дм³; $C_{Fe}^{исх}$ – исходная концентрация железа на входе в ВГМФ, мкг/дм³.

Было установлено, что коэффициент обезжелезивания практически не зависит от природы парамагнитных частиц ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ или $\gamma\text{-FeOOH}$), но с увеличением их исходных концентраций наблюдается повышение эффективности работы ВГМФ. Начиная с концентрации парамагнитных частиц 100 мкг/дм³ происходит практически полная очистка имитатора от железа, коэффициент обезжелезивания превышает 0.97 (рис. 3).

Показателем полной очистки является содержание в воде после ВГМФ железа менее 5 мкг/дм³ независимо от его исходной концентрации. Трудно дать однозначное объяснение причинам проскока железа через ВГМФ даже в столь незначительных концентрациях. Исходя из того, что концентрация железа в проскоке практически не зависит от его начальной концентрации в имитаторе теплоносителя, можно предположить, что проскок связан с наличием в растворе ионных форм железа, находящихся в равновесии с парамагнитной фракцией продуктов коррозии в исход-

ных суспензиях. Это весьма вероятно при выполнении экспериментов на имитаторах, приготовленных из свежесинтезированных парамагнитных частиц. Данным фактом объясняется постоянное значение концентрации железа в растворе, которое определяется только произведением растворимости исследуемых оксидов, образующих парамагнитные частицы.

Полученные зависимости удержания фильтром парамагнитных частиц в условиях высокоградиентных магнитных полей показали, что для их создания в рабочем объеме ВГМФ необходимы сравнительно слабые внешние магнитные поля с индукцией около 0.5 Тл. Эксперименты по очистке реальных проб теплоносителя полномасштабного стенда – прототипа транспортной ЯЭУ подтвердили справедливость сделанных предположений. При исходной концентрации продуктов коррозии железа в теплоносителе на уровне 50 мкг/дм³ концентрация железа на выходе ВГМФ составляла менее 1 мкг/дм³.

РАЗРАБОТКА ВЫСОКОГРАДИЕНТНЫХ ФИЛЬТРОВ НА ПОСТОЯННЫХ МАГНИТАХ

С помощью полученных экспериментальных данных обоснована возможность создания ВГМФ на постоянных магнитах для очистки различных водных сред АЭС и ТЭС. Для выбора оптимальной конструкции магнитной системы ВГМФ и определения диапазона технологических параметров работы фильтров разработана математическая модель процесса высокоградиентной фильтрации с использованием постоянных магнитов. Описание процесса высокоградиентной магнитной фильтрации, положенное в основу разработки программного обеспечения для моделирования процесса фильтрации с целью получить его качественные и количественные характеристики и установить зависимости эффективности от наиболее важных параметров, базируется на результатах теоретического анализа поведения слабомагнитных частиц в неоднородных магнитных полях [4, 35–49].

Для выполнения расчетов магнитной системы разработан расчетный код и создана программа вычисления рабочих характеристик высокоградиентных магнитных фильтров MagFiltr [50]. Программа позволяет определить влияние значений и конфигурации градиентных магнитных полей, физических и геометрических параметров рабочего объема фильтра, а также физико-химических характеристик среды на удержание частиц различного фазового состава и разной степени дисперсности. Программа обеспечивает возможность сравнить две наиболее привлекательные магнитные системы: лабиринтную и стержневую, чтобы выбрать оптимальную конфигура-

цию ВГМФ. Магнитные системы других конфигураций с определенными допущениями могут быть сведены к одной из двух вышеназванных систем, являющихся наиболее технологичными по конструктивному исполнению. В процессе моделирования параметры магнитных полей задавались исходя из технических характеристик выпускаемых промышленностью постоянных магнитов. Значения всех учитываемых параметров процесса: скоростей потоков, размеров частиц, геометрических показателей магнитной системы и т.д. – варьировали в пределах, реализуемых на практике. Полученные результаты послужили исходными данными при разработке конструкций магнитных фильтров с учетом фазового и дисперсного состава продуктов коррозии в реальных водных средах.

Основная проблема при разработке конструкции ВГМФ – выбор типа и геометрических характеристик магнитной системы и материала матрицы. Использование в ВГМФ сверхпроводящих электромагнитов являлось оптимальным решением на стадии предварительных исследований, так как при этом обеспечивалась возможность регулирования напряженности магнитного поля в широких пределах. При использовании ВГМФ для очистки теплоносителей и других технологических сред ЯЭУ определенного типа, когда дисперсный и фазовый состав продуктов коррозии не претерпевает значительных изменений, для создания необходимых градиентов внешнего магнитного поля были выбраны постоянные магниты на основе интерметаллидов NdFeB и SmCo₅ с рабочими температурами до 120 и 350°C соответственно. Такой выбор обусловлен простотой конструкции магнитной системы и отсутствием необходимости непрерывного контроля работы фильтра в процессе эксплуатации.

При разработке конструкции ВГМФ существенное значение имеет конфигурация магнитной системы в рабочем объеме, позволяющая сформировать максимальную напряженность магнитного поля. С учетом результатов численных экспериментов были разработаны базовые конструкции лабиринтной и стержневой магнитных систем [51–56]. Лабиринтная магнитная система обладает преимуществом перед другими типами ВГМФ благодаря большому пробегу частиц продуктов коррозии в рабочем объеме фильтра и наиболее рациональному расположению магнитных элементов для формирования высоких градиентов напряженности магнитного поля. Альтернативой конструкциям ВГМФ лабиринтного типа являются фильтры со стержневой магнитной системой.

При выборе материала матрицы фильтров авторы исходили из того, что наиболее высокие градиенты достигаются на нитевидных ферромаг-

нитных элементах. Поскольку в настоящее время металлургическая промышленность РФ не производит магнитно-мягкие коррозионно-стойкие стали типов 00X13 и 16X, оптимальным решением стало использование металлической ваты или упорядоченных структур (сетки, катушки) из магнитных коррозионно-стойких хромистых сталей 20X13 и 09X17H.

Магниты защищены от контакта с теплоносителем тонкостенными пластинами из немагнитной нержавеющей стали, что дает возможность в течение длительного времени использовать их в коррозионно-активных средах. Применение постоянных магнитов позволяет существенно упростить конструкцию магнитных фильтров, тем самым снизить трудоемкость их обслуживания и повысить надежность и безопасность работ по сравнению с электромагнитными фильтрами, при использовании которых в атомной энергетике не исключена возможность аварийного отключения электромагнитов. Постоянные магниты обеспечивают ВГМФ напряженность магнитного поля в зазорах между ними, соответствующую оптимальным значениям, полученным на предварительном этапе испытаний с помощью электромагнитов со сверхпроводящими соленоидами. Кроме всего прочего, конструкция фильтра свободна от основного недостатка, присущего механическим фильтрам, — увеличения гидравлического сопротивления по мере накопления шлама. Это объясняется тем, что насадка занимает примерно 5–10% рабочего объема фильтра, остальные 90–95% — это свободный объем.

ИСПЫТАНИЯ ВГМФ НА ПОЛНОМАСШТАБНЫХ СТЕНДАХ – ПРОТОТИПАХ ТРАНСПОРТНЫХ ЯЭУ

Для проверки возможностей высокоградиентной магнитной фильтрации в атомной энергетике были изготовлены опытные образцы фильтров лабиринтного и стержневого типа и проведены их промышленные испытания на воде бассейна выдержки отработавших тепловыделяющих сборок полномасштабного стенда — прототипа транспорт-



Рис. 4. Внешний вид опытного образца ВГМФ

ной ЯЭУ. Внешний вид и габаритные размеры ВГМФ лабиринтного и стержневого фильтров практически идентичны (рис. 4).

Все дальнейшие исследования проводились на фильтрах, технические характеристики магнитных систем которых приведены в табл. 1.

Влияние напряженности внешнего магнитного поля на эффективность очистки $K_{оч}$ технологических сред от парамагнитных частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в воде бассейна выдержки на ВГМФ с магнитными системами различного типа показано на рис. 5, а.

Полученные данные свидетельствуют о том, что для каждой магнитной системы при достижении определенной напряженности внешнего магнитного поля эффективность захвата парамагнитных частиц в объеме ВГМФ перестает зависеть от изменения напряженности поля. Иско-

Таблица 1. Параметры магнитной системы высокоградиентных магнитных фильтров

Параметр	Фильтр	
	лабиринтный	стержневой
Напряженность внешнего магнитного поля, А/м	2.4×10^5	2.4×10^5
Доля заполнения внутреннего объема матрицей, %	10	10
Расстояние между магнитами, м	0.01	0.02
Диаметр магнитной системы, м	0.07	0.02
Эффективная длина магнитной системы, м	1.5	0.9
Диаметр матричного элемента, мкм	50–100	50–100

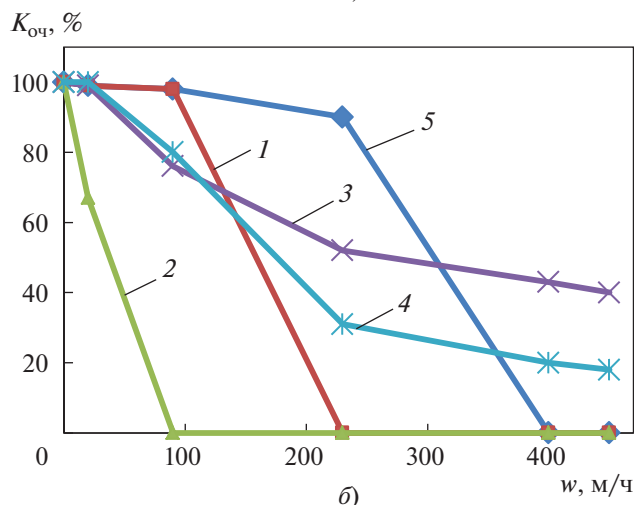
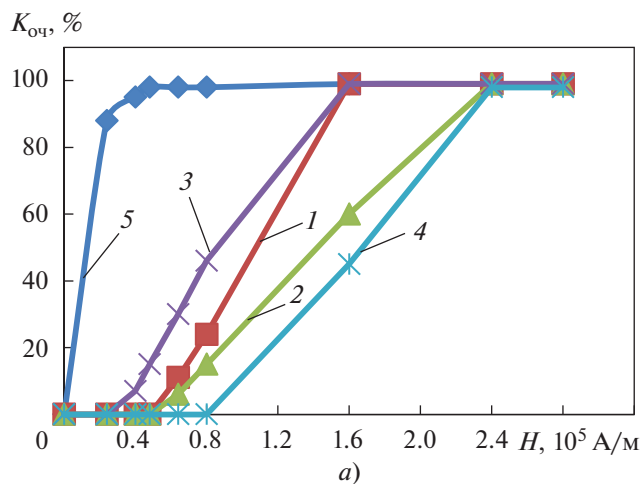


Рис. 5. Зависимость эффективности очистки $K_{оч}$ от продуктов коррозии с помощью ВГМФ с лабиритными (1, 2) и стержневыми (3, 4) магнитными системами от напряженности внешнего магнитного поля H (а) и скорости фильтрации w (б). 1, 3 – экспериментальные данные; 2, 4 – расчетные данные; 5 – экспериментальные данные для сверхпроводящей магнитной системы

для из этого было выбрано оптимальное значение напряженности внешнего магнитного поля, равное 1.6×10^5 А/м. При таком значении напряженности было исследовано влияние скорости фильтрации на эффективность очистки технологических сред от продуктов коррозии.

Результаты сравнения эффективности очистки от парамагнитных продуктов коррозии на ВГМФ с разными магнитными системами в зависимости от скорости фильтрации w приведены на рис. 5, б.

В целом прослеживается закономерная тенденция снижения эффективности очистки с ростом скорости фильтрации с некоторыми различиями для фильтров разных конструкций и не

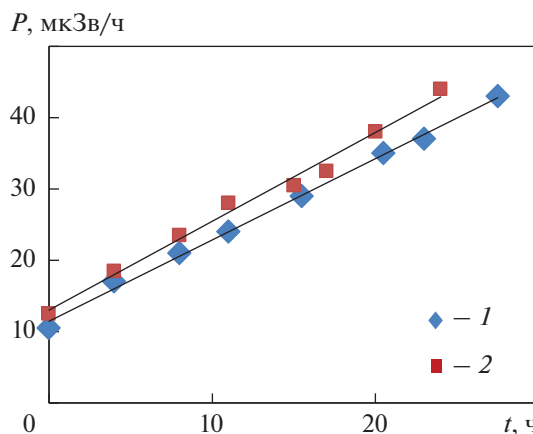


Рис. 6. Изменение во времени мощности дозы излучения P от корпусов ВГМФ при очистке воды бассейна выдержки ОТВС. Магнитная система: 1 – стержневая; 2 – лабиритная

всегда удовлетворительным совпадением расчетных и экспериментальных данных. Но в этом случае более важна общая тенденция.

Для сравнения на рис. 5 приведены ранее полученные результаты определения эффективности очистки модельных взвесей парамагнитных частиц на макете ВГМФ со сверхпроводящими электромагнитами. Как видно на этих рисунках, все три типа магнитных фильтров при конкретных параметрах процесса обеспечивают полноту выделения парамагнитных частиц.

Промышленные испытания опытных образцов фильтров проводили на воде, в которой присутствовали взвеси активированных продуктов коррозии неизвестного фазового состава. Контроль эффективности работы осуществлялся по изменению во времени мощности дозы излучения от корпуса фильтра. Предварительными исследованиями было установлено, что мощность дозы излучения определяется ^{60}Co . Полученные результаты приведены на рис. 6. Различие в росте мощности дозы от корпусов ВГМФ обоих типов во времени незначительное, что свидетельствует о соизмеримой эффективности выделения активированных продуктов коррозии, присутствующих в воде бассейнов выдержки ОТВС.

ИСПЫТАНИЯ ВГМФ НА РЕАКТОРНОЙ УСТАНОВКЕ ВВЭР-440

На Нововоронежской АЭС была проведена ультразвуковая очистка (УЗО) от отложений продуктов коррозии всех 349 ТВС активной зоны энергоблока № 3 (ВВЭР-440). Установка УЗО расположена в бассейне выдержки ОТВС, в состав установки включен ВГМФ стержневого типа производительностью $35 \text{ м}^3/\text{ч}$. В период проведе-



Рис. 7. Изменение удельной активности радионуклидов A в бассейне выдержки Нововоронежской АЭС. 1 – ^{54}Mn ; 2 – ^{58}Co ; 3 – ^{60}Co

ния УЗО ежедневно контролировалась активность воды бассейна выдержки. Результаты контроля представлены на рис. 7.

Отмечено, что в период проведения УЗО значимого роста активности продуктов коррозии в воде бассейна выдержки не произошло, о чем свидетельствует количество выведенных на ВГМФ отложений активированных продуктов коррозии, переведенных с поверхности ТВС в воду бассейна выдержки. Результаты определения активности радионуклидов продуктов коррозии, выделенных на матрицу ВГМФ, приведены в табл. 2.

По итогам испытаний отмечено, что за время ультразвуковой очистки ВГМФ задержаны смытые с ТВС отложения с активностью радионуклидов до 170 ГБк (4.6 Ки), в том числе более 50 ГБк

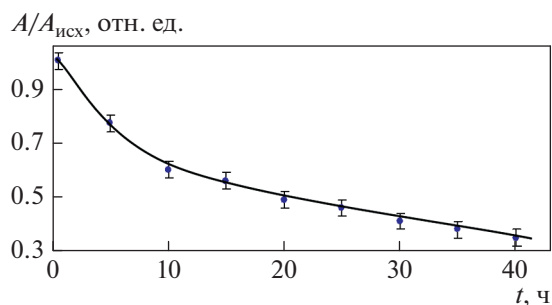


Рис. 8. Зависимость интенсивности «всплесков» удельной активности теплоносителя I контура ЯЭУ $A/A_{\text{исх}}$ от времени проведения очистки t

(более 1.4 Ки) ^{60}Co , радионуклидный состав осадка на фильтре соответствует составу отложений на ТВС.

ПРИМЕНЕНИЕ ВГМФ ДЛЯ БЕЗРЕАГЕНТНОЙ ДЕЗАКТИВАЦИИ I КОНТУРА ТРАНСПОРТНОЙ ЯЭУ

При разработке ВГМФ предусматривалась возможность его применения для безреагентной дезактивации оборудования I контура транспортных ЯЭУ [57]. Далее приведены результаты испытаний фильтра на полномасштабном стенде – прототипе транспортной ЯЭУ. Фильтр был подключен к системе очистки теплоносителя I контура вместо отключенных штатных ионообменных фильтров. При переходных режимах работы реактора в теплоносителе всплесками возрастала на два-три порядка активность диссипативных форм радионуклидов продуктов коррозии [58]. Процесс их вывода из теплоносителя, названный безреагентной дезактивацией, был реализован на расхоленном реакторе при неоднократных из-

Таблица 2. Активность радионуклидов активированных продуктов коррозии (АПК) в картриджах ВГМФ после УЗО

Радионуклид	Период полураспада $T_{1/2}$, сут	Активность радионуклидов АПК A , Бк, при массе выделенного осадка, г/номер картриджа	
		807/1	217/5
^{60}Co	1923.55	5.3×10^{10}	6.0×10^9
^{54}Mn	312.13	3.1×10^{10}	8.4×10^9
^{57}Co	271.80	9.1×10^7	3.1×10^7
^{58}Co	70.86	2.6×10^{10}	9.3×10^9
^{95}Zr	64.03	—	6.6×10^8
^{59}Fe	44.50	8.7×10^6	—
^{95}Nb	34.99	5.8×10^{10}	1.3×10^{10}

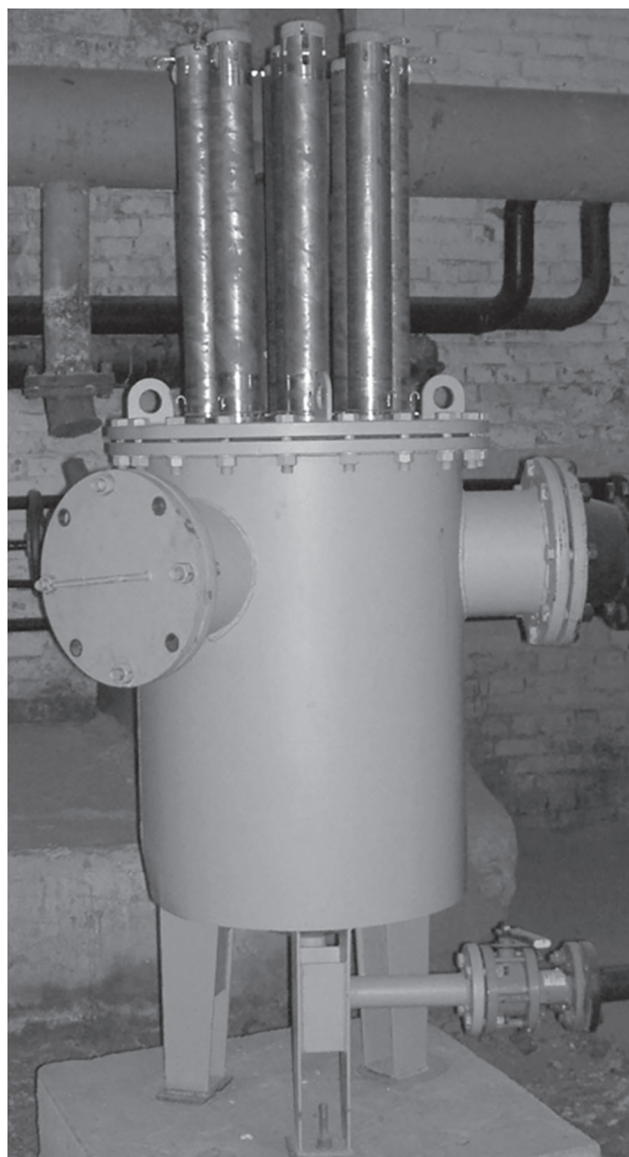


Рис. 9. Высокоградиентный магнитный фильтр производительностью 300 м³/ч

Таблица 3. Средние значения коэффициентов очистки теплоносителя от радионуклидов на штатном ионообменном фильтре (ИОФ) и ВГМФ

Радионуклид	Коэффициент очистки $K_{оч}$		$K_{оч}^{ВГМФ} / K_{оч}^{ИОФ}$
	ВГМФ	ИОФ	
⁹⁵ Zr	2.4	1.7	1.4
⁹⁵ Nb	2.5	1.7	1.5
⁵⁸ Co	9.4	1.8	Более 5
⁶⁰ Co	10.4	1.6	Более 6
⁵⁴ Mn	11.3	1.4	Более 8

менения расхода от 0 до максимального значения переключениями режима работы циркуляционных насосов I контура. На рис. 8 приведены данные испытаний, выраженные отношением текущей активности A к исходной активности до начала очистки $A_{исх}$ и характеризующие снижение в теплоносителе суммарной активности долгоживущих радионуклидов – продуктов коррозии и деления, выведенных с помощью фильтра. За время проведения испытаний из теплоносителя было удалено около 70% диссипативных форм активированных продуктов коррозии.

Одновременно проводилось сравнение эффективности очистки от радионуклидов продуктов коррозии на штатном ионообменном фильтре и ВГМФ. В табл. 3 приведены значения коэффициентов очистки теплоносителя на фильтрах обоих типов.

Из представленных данных следует, что применение высокоградиентного магнитного фильтра существенно увеличивает эффективность очистки водных теплоносителей от активированных продуктов коррозии и является перспективным для очистки теплоносителя I контура ЯЭУ и других технологических сред от различных продуктов коррозии.

Для определения возможности использования данной технологии на объектах тепловой энергетики был разработан и сертифицирован высокоградиентный магнитный фильтр для очистки теплоносителя температурой до 120°C тепловых сетей [59] производительностью 300 м³/ч с магнитной системой на основе интерметаллида NdFeB (рис. 9).

Преимуществом фильтра, по сравнению с серийно выпускаемыми магнитными фильтрами отечественных и зарубежных производителей, является более высокая эффективность очистки водных потоков от частиц продуктов коррозии различного фазового и дисперсного состава (концентрация продуктов коррозии в воде после обработки высокоградиентным магнитным полем составляет менее 0.05 мг/дм³). Изоляция магнитной системы от очищаемой среды и возможность ее перемещения из рабочей зоны позволяют проводить регенерацию фильтра промывкой обычной водой.

ВЫВОДЫ

1. Представленные результаты свидетельствуют об универсальности метода и возможности очистки с помощью высокоградиентных магнитных фильтров водных технологических сред объектов тепловой и атомной энергетики практически от всех форм продуктов коррозии, образующихся в них.

2. Разработанные конструкции высокоградирентных фильтров на постоянных магнитах существенно снижают стоимость их производства и затраты на обслуживание в процессе эксплуатации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. Бельгии Р460560, кл. В 01Р. Магнитная обработка воды как средство борьбы с накипью / Т. Вермайрен. 1945.
2. Морозова И.К., Громова А.И., Герасимов В.В. Вынос и отложения продуктов коррозии реакторных материалов. М.: Атомиздат, 1975.
3. Ефимов А.А., Москвин Л.Н., Бредихин В.Я. Анализ продуктов коррозии в трактате циркуляции теплоносителя АЭС с РБМК // Теплоэнергетика. 1984. № 11. С. 8–10.
4. Ефимов А.А., Москвин Л.Н., Белозерский Г.Н. Фазовый анализ диспергированных в теплоносителе АЭС продуктов коррозии методом мессбауэровской спектроскопии // Атомная энергия. 1989. Т. 67. Вып. 6. С. 389–392.
5. Продукты коррозии в контурах атомных станций / К.Н. Брусов, П.Г. Крутиков, В.С. Осминин, А.М. Чекмарев. М.: Энергоатомиздат, 1988.
6. Кульский Л.А., Душкин С.С. Магнитное поле и процессы водообработки. Киев: Наукова думка, 1987.
7. Сандуляк А.В. Магнитно-фильтрационная очистка жидкостей и газов. М.: Химия, 1988.
8. Тебенихин Е.Ф. Безреагентные методы обработки воды в энергоустановках. М.: Энергоатомиздат, 1985.
9. Зубов И.В., Кузмичева Л.В., Богачко Ю.И. Работа электромагнитного фильтра в схеме энергоблока сверхкритического давления // Теплоэнергетика. 1976. № 12. С. 66–69.
10. Мартынова О.И., Копылов А.С. О применении электромагнитных фильтров для удаления из воды ферромагнитных примесей // Теплоэнергетика. 1972. № 3. С. 67–69.
11. Флорианович Г.М. Механизм активного растворения металлов группы железа // Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии: Сб. М.: ВИНТИ, 1978. Т. 6. С. 136–179.
12. Колотыркин Я.М., Флорианович Г.М. Аномальное растворение металлов. Экспериментальные факты и их теоретическое толкование // Защита металлов. 1984. Т. 20. № 1. С. 14–24.
13. Стырикович М.А., Мартынова О.И., Миропольский З.Л. Процессы генерации пара на электростанциях. М.: Энергия, 1969.
14. Герасимов В.В. Коррозия реакторных материалов. М.: Атомиздат, 1980.
15. Gusev B.A., Efimov A.A., Moskvina L.N. Formation and chemical transformations of steel corrosion products in the primary systems of nuclear power plants // Nucl. Technol. 2022. V. 208. No. 6. P. 1027–1048. <https://doi.org/10.1080/00295450.2021.1997056>
16. Сандуляк А.В., Федоткин И.М. Магнитное обезжелезивание конденсата. М.: Энергоатомиздат, 1983.
17. Обезжелезивание вод теплоэнергетических установок с помощью электромагнитных фильтров / В.С. Кириченко, М.Я. Полянский, К.А. Бликов, Е.В. Шевченко // Водоподготовка, водный режим и химконтроль на паросиловых установках. 1978. Вып. 6. С. 139–142.
18. Мартынова О.И. Вопросы очистки и обработки добавочной воды на крупных ТЭС. М.: Энергия, 1974.
19. Промышленные испытания электромагнитного фильтра на питательной воде АЭС / Л.А. Кудряшов, Г.Д. Волгин, А.П. Еперин, М.Н. Леонов // ВАНТ. Сер.: Физика ядерных реакторов. 1986. Вып. 3. С. 40–43.
20. Schneider V., Heitman H.G., Rehfeld H. Versuchergebnisse mit hochleistungs – electromagnetfilter und deren genetable bedeutung fur die korrosionsproductfiltration in kraftwerke // VGB – Kraftwerkstecnik. 1987. V. 67. No. 5. P. 514–519.
21. Цырульников Д.Л., Юрчевский Е.В., Велан Ф.И. Результаты испытаний электромагнитного фильтра на втором контуре АЭС с ВВЭР-440 // Теплоэнергетика. 1987. № 4. С. 34–37.
22. Пат. ФРГ Р1277488, кл. 23 Е 1/06. Einrichtung zur elektromagnetischen entfernung von eisenoxyden aus flussigkeit / H.G. Heitmann, G. Donath, W. Beyer. 1969.
23. Штереншис И.П., Лазарев И.П., Фартуков С.В. Исследование магнитных фильтров для обезжелезивания питательной воды парогенераторов АЭС // Теплоэнергетика. 1976. № 9. С. 18–20.
24. Kolm H.H., Latour C. High gradient magnetic separation a water-treatment alternative // J. Amer. Water Works Association. 1976. V. 68. No. 6. P. 325–327. <https://www.jstor.org/stable/41268475>
25. Pat. 3.676.337 U.S. Magnetic Device / H.H. Kolm. 1972.
26. Pat. 3.627.678 U.S. Magnetic Separator / P. Marston. 1971.
27. Kolm H.H. Research needs in magnetic separation // Trans. Magnetics. 1976. V. 12. No. 5. P. 450–454.
28. Melville D., Paul F., Roath S. High gradient magnetic separation of red cells from whole blood // Trans. Magnetics. 1975. V. 11. No. 6. P. 1701–1704.
29. Removal of iron oxide scale from boiler feed-water in thermal power plant by magnetic separation-scale removal at high-temperature / M. Okumura, Y. Akiyama, T. Mori, H. Okada, N. Hirota, T. Yamaji, H. Matsuura, S. Namba, T. Sekine, F. Mishima, S. Nishijima // Trans. Appl. Supercond. 2022. V. 32. No. 6. P. 3700705. <https://doi.org/10.1109/TASC.2022.3154690>

30. **Selective** removal of Pb from aqueous phase by HGMS and ion-imprinted magnetic adsorbent / H.W. Kwon, H.P. Hong, D.W. Ha, Y.H. Kim // *Trans. Appl. Supercond.* 2021. V. 31. No. 5. P. 9349182. <https://doi.org/10.1109/TASC.2021.3057566>
31. **High-gradient** magnetic separator (HGMS) combined with adsorption for nitrate removal from aqueous solution / Z. Kheshti, K. Azodi Ghajar, A. Altaee, M.R. Kheshti // *Sep. Purificat. Technol.* 2019. V. 212. P. 650–659. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.11.080>
32. **Design** and trial production of magnetic filter for medical protein screening system using high gradient magnetic separation / M. Mori, M. Kubota, T. Abe, S.B. Kim, H. Ueda // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. V. 1293. P. 012081. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1293/1/012081>
33. **Gill S., Malone C.** Force on a small particle in the vicinity of a cylinder in a homogeneous magnetic field // *Rev. Sci. Instrum.* 1963 V. 34. No. 7. P. 788–790.
34. **Oberteuffer J.** High gradient magnetic separation // *Trans. Magnetics.* 1973. V. 9. P. 303–306.
35. **Watson J.H.P.** Magnetic filtration // *J. Appl. Phys.* 1973. V. 44. No. 9. P. 4209–4213.
36. **Watson J.H.P.** Theory of capture of particles in magnetic high-intensity filters // *Trans. Magnetics.* 1975. V. 11. No. 5. P. 1597–1599.
37. **А. с. СССР № 194677.** Магнитный сепаратор / В.Г. Дергач, Т.Е. Владимиров, В.В. Кармазин, О.С. Павлов // *Б. И.* 1967. № 9.
38. **Maxwell S.** Magnetic separation – the prospects for superconductivity // *Cryogen. J.* 1975. No. 4. P. 179.
39. **Watson J.H.P.** Magnetic filtration // *J. Appl. Phys.* 1973. V. 44. No. 9. P. 4209. <https://doi.org/10.1063/1.1662920>
40. **Stekly Z.J., Minervini J.V.** Shape effect of the matrix on the capture cross section of particles in high gradient magnetic separation // *Trans. Magnetics.* 1976. V. 12. No. 5. P. 474–479.
41. **Prieve D.C., Ruckenstein E.** Effect of London forces upon the rate of deposition of Brownian // *AIChE J.* 1974. V. 20. No. 6. P. 1178–1187.
42. **Cummings D.L., Prieve D.C., Powers G.J.** The motion of small paramagnetic particles in a high gradient magnetic separator // *Trans. Magnetics.* 1976. V. 12. No. 5. P. 471–473.
43. **Zebel G.J.** Deposition of aerosol flowing past a cylindrical fiber in a uniform electric field // *Colloid Sci.* 1965. V. 20. No. 6. P. 522–543.
44. **Luborsky F.E., Drummond B.J.** High gradient magnetic separation: Theory versus experiment // *Trans. Magnetics.* 1975. V. 11. No. 6. P. 1696–1700.
45. **Luborsky F.E., Drummond B.J.** Buildup of particles on fibers in a high field-high gradient separator // *Trans. Magnetics.* 1976. V. 12. No. 5. P. 463–465.
46. **Birss E.R., Gerber B., Parker H.** High gradient magnetic separation // *Proc. of the II Conf. on Advances in Magnetics Materials.* London, 1976. P. 74.
47. **Cowen C., Friedlaender F.J., Jaluria R.** High gradient magnetic field particle capture on a single wire // *Trans. Magnetics.* 1975. V. 11. P. 1600–1602.
48. **Cowen C., Friedlaender F.J., Jaluria R.** Single wire model of high gradient magnetic separation processes II // *Trans. Magnetics.* 1976. V. 12. P. 898–900.
49. **Ефимов А.А., Москвин Л.Н., Гусев Б.А.** Применение ЯГР-спектроскопии для определения фазового состава мелкодисперсных продуктов коррозии реакторных материалов в водном теплоносителе // *Атомная энергия.* 1981. Т. 51. Вып. 6. С. 383–386.
50. **Гусев Б.А., Семенов В.Г., Панчук В.В.** Численное моделирование процесса высокоградиентной магнитной фильтрации // *ЖТФ.* 2016. Т. 86. № 9. С. 13–19.
51. **А. с. СССР № 1785104, МПК В01D3506.** Высокоградиентный магнитный фильтр / Б.А. Гусев, А.А. Ефимов, Н.Н. Михайлов, М.Н. Смирнова, Л.Л. Чилипенко, Л.Н. Москвин. // *Б.И.* 1998. № 16. Ч. II.
52. **Пат. RU2190453, МПК В01D35/06.** Высокоградиентный магнитный фильтр / Б.А. Гусев. 2002.
53. **А. с. СССР № 1777269.** Высокоградиентный магнитный фильтр / Б.А. Гусев, А.А. Ефимов, А.С. Исаев. 1991.
54. **Пат. RU2203124, МПК В01D35/06 В03С1/00 С02F1/48 С02F102/00.** Высокоградиентный магнитный фильтр / Б.А. Гусев, Л.Л. Чилипенко, Е.П. Козлов, С.М. Ковалев, С.Н. Харахнин, В.Н. Тищенко // *Б.И.* 2003. № 12.
55. **Пат. RU2360740, МПК В03С1/025.** Высокоградиентный магнитный фильтр / Б.А. Гусев, Д.А. Кирпиков. 2009.
56. **Пат. RU109004, МПК В01D35/06.** Высокоградиентный магнитный фильтр / Б.А. Гусев. 2012.
57. **Experience** in decontamination of naval reactor plants / B.A. Gusev, I.S. Orlenkov, L.N. Moskvina, N.G. Candler, A.A. Efimov, A.M. Aleshin, V.V. Krivobokov, V.N. Vavilkin // *Nucl. Technol.* 2020. V. 206. No. 5. P. 791–803. <https://doi.org/10.1080/00295450.2019.1693216>
58. **Influence** of the transients and water chemistry parameters on corrosion product behavior in the primary system of naval reactor plants / B.A. Gusev, A.A. Efimov, A.A. Zmitrodan, I.S. Orlenkov, S.N. Orlov, V.N. Panchuk // *Nucl. Technol.* 2022. V. 208. No. 2. P. 394–402. <https://doi.org/10.1080/00295450.2021.1893086>
59. **Сертификат** соответствия № РОСС RU.ГСО3.С00021 от 06.12.2007. Аппарат для безреагентной очистки воды тепловых сетей от продуктов коррозии (фильтр магнитный). Выдан органом по сертификации промышленной продукции ООО “Ханк” ФГУП “Научно-исследовательскому технологическому институту им. А.П. Александрова”.

Cleaning Aqueous Media from Iron Oxides by High-Gradient Magnetic Filtration (Review)

B. A. Gusev^a, A. A. Efimov^a, L. N. Moskvina^b, and V. V. Panchuk^b, *

^a Aleksandrov Research Technological Institute, Sosnovyi Bor, Leningrad oblast, 188540 Russia

^b St. Petersburg State University, Institute of Chemistry, Peterhof, St. Petersburg, 198504 Russia

*e-mail: vitpan@mail.ru

Abstract—The experience of developing methods of magnetic filtration (MF) for the purification of various aqueous media from impurities of iron oxides has been studied. An analysis of the reasons for the successes and failures of previous researchers in the development of methods and means of magnetic filtration has been carried out. Theoretical prerequisites for new technical solutions for high-gradient magnetic filters (HGMF) are considered. Laboratory experiments were performed on a high-gradient filter with a superconducting magnetic system using model solutions to determine the basic characteristics of the method. It has been established that it is sufficient to use permanent magnets based on rare earth elements (NdFeB, SmCo) as a magnetic field source to calculate the required magnetic field strength gradient. Designs of high-gradient filters with systems based on permanent magnets, as well as a program for numerical simulation of the process of processing particles of corrosion products of various phase and dispersed composition in a high-gradient magnetic field for these filters, have been developed. The tests results of VGMF of various designs for water treatment of spent fuel assemblies' (SFA) storage pools on a full-scale test bench—a prototype of a transport nuclear power plant (NPP) and a VVER-440 reactor plant—are presented. The efficiency of purification of the coolant of the first circuit from activated corrosion products by ion-exchange and high-gradient magnetic filters was compared when performing reagent-free decontamination of equipment. Certification of the innovative design of the VGMF with a system based on permanent magnets, which can be used to purify the water of heat supply systems of urban utilities from corrosion products, was carried out.

Keywords: water coolant, magnetic filtration, iron-corrosion products, phase composition, high-gradient magnetic filter, permanent magnets, filter matrix