

## Проект МНТЦ # А-1605

**Разработка высокоэффективных фильтрующих систем на основе супертонкого базальтового волокна для очистки высокоактивных аэрозолей и создание технологического цикла производства фильтров для эксплуатации на атомных станциях**

**Итоговый технический отчет по Проекту  
о выполнении работ в период с 1 января 2009 по 30 сентября  
2011**

Ереванский Физический Институт

Руководитель проекта    Арутюнян Вачаган  
Доктор физ.мат. наук



Директор                      Чилингарян Ашот  
Доктор физ.мат. наук



Ноябрь 2011 г.

---

Настоящая работа выполняется по договору с Международным научно-техническим центром (МНТЦ), Москва, при финансовой поддержке (Финансирующая Сторона).

Название Проекта:	Разработка высокоэффективных фильтрующих систем на основе супертонкого базальтового волокна для очистки высокоактивных аэрозолей и создание технологического цикла производства фильтров для эксплуатации на атомных станциях
Дата начала выполнения работ по Проекту:	1 января 2009
Продолжительность Проекта:	Два года девять месяцев
Руководитель Проекта:	Арутюнян Вачаган
Номер телефона:	(+37410) 34 44 88
Факс:	(+37410) 39 83 92
Адрес электронной почты:	<a href="mailto:vharut@mail.yerphi.am">vharut@mail.yerphi.am</a>
Головной институт:	Национальная научная лаборатория им А. Алиханяна Ул Братьев Алиханян 2,0036, Ереван, Армения (+37410) 34 15 00 Chili @ aragats.am
Институты – соисполнители:	Центр по изучению проблем нераспространения оружия массового поражения Ул Пушкина,25,0010,Ереван,Армения <Телефон> <a href="mailto:Vovik.Atoyan@anpp.am">Vovik.Atoyan@anpp.am</a>
Зарубежные коллабораторы:	Герчиков Марк AMEC NSS Limited, 700 University Avenue, Toronto, Ontario, Canada (416) 592 3315; 592 7000 <a href="mailto:Mark.gerchikov@amec.com">Mark.gerchikov@amec.com</a>

Ключевые слова: фильтрующие системы, радиоактивный аэрозоль, модифицированное базальтовое волокно, осаждение, экспериментальная установка, эффективность очистки, химическая обработка, вентиляционные системы.

## СОДЕРЖАНИЕ

1.	Характеристики базальтовых пород и полученных на их основе волокон.....	5
2.	Исследование физико-химических закономерностей поведения аэрозолей широкого спектра при фильтрации через фильтрующие материалы.....	8
2.1	Химические свойства базальтовых волокон.....	8
2.2	Химическая обработка базальтовых супертонких волокон.....	8
2.3	Исследование электрофизических параметров Армянского супертонкого базальтового волокна.....	10
3.	Влияние внешних факторов (температуры, влажности и давления) окружающего пространства на удельное сопротивление базальта.....	20
4.	Влияние внешних факторов на электрофизические параметры модифицированного супертонкого базальтового волокна (СТБВ).....	25
5.	Расчет ресурса фильтров.....	30
6.	Изготовление опытной партии фильтроматериалов для эксплуатации на вентиляционной системе ААЭС.....	33
6.1	Методика сернокислотного ( $H_2SO_4$ ) выщелачивания тонких базальтовых волокон...	33
6.2	Солянокислотный способ.....	34
7.	Влияние химической обработки на электрофизические свойства супертонкого базальтового волокна (СТБВ).....	36
8.	Исследование физических закономерностей поведения аэрозолей широкого спектра при фильтрации через фильтрующие материалы.....	40
9.	Разработка математических моделей процессов фильтрации.....	43
10.	Дисперсный состав аэрозолей.....	46
11.	Экспериментальная установка по исследованию эффективности испытываемых фильтрующих материалов.....	49
12.	Изготовление и испытание фильтрационных блоков промышленного образца применяемых на АЭС.....	53
13.	Разработка технологического цикла производства фильтров на основе супертонкого базальтового волокна. Получение лицензии на эксплуатацию фильтров на основе супертонкого базальтового волокна. Получение патента....	56
14.	Результаты. .....	58
15.	Заключение	59
16.	Комментарии	60

## ЦЕЛЬ ПРОЕКТА.

Конечная задача проекта состоит в создании действующей фильтрующей системы высокой эффективности очистки радиоактивных аэрозолей на атомных станциях на основе модифицированных базальтовых волокон. Для реализации поставленной цели предполагалось решить следующие задачи:

- На основе физических моделей изучить инерционный, диффузионный, седиментационный эффекты, а также эффект зацепления и ситовой эффект фильтров из супертонкого базальтового волокна.
- Провести исследование зависимости коэффициента фильтрации в фильтрующих системах от их параметров.
- Определить размеры аэрозольных частиц в воздухе помещений ААЭС и в выбросах в окружающую среду, определен радионуклидный состав аэрозолей.
- Разработать методы химической обработки базальтовых волокон, способствующие получению высокоэффективного фильтрующего материала.
- Изготовить экспериментальную установку для исследования характеристик фильтрующих систем.
- На основе химически модифицированного базальтового волокна изготовить стандартные фильтрующие блоки, аналогичные штатным, установленным в вентсистемах АЭС, и экспериментально определена их эффективность.
- Разработать и испытать штатные блоки очистки приточного воздуха из фильтрующего материала на основе химически модифицированного базальтового волокна.

## 1. Характеристики базальтовых пород и полученных на их основе волокон.

Из литературы известно, что как для всех кремний содержащих (цеолиты, граниты, силикатные стекла) материалов, так и для базальта его многие физико-химические свойства определяются соотношением оксидного содержания  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  и примесных атомов его элементарной ячейки[1-3].

Базальты – основные каменные породы вулканического происхождения – практически повсеместно распространены в земной коре. Основными породообразующими минералами горных пород являются полевые шпаты (альбит, анортит), пироксены (диопсид, авгит), иногда магнетит. Содержание основных оксидов в исследованных горных породах находится в следующих пределах в масс. %: 43-58%  $\text{SiO}_2$ , 1-2%  $\text{TiO}_2$ , 11-20%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 8-16%  $\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 4-12%  $\text{MgO}$ , 7-13%  $\text{CaO}$ , 2-4 %  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}_3$ .

В работе [3], показано, что с увеличением содержания оксида алюминия наблюдается улучшение механических свойств волокон. Это и говорит в пользу того утверждения, что базальты не всех месторождений пригодны для получения базальтовых непрерывных волокон (БНВ).

Установлено, что волокна с большим содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  имеют большую термостабильность [3]. Интересные данные о получении базальтовых волокон и об их различных физико- физико-химических свойствах приведены в работах [2,3]. В [3] работе приводятся сравнительные характеристики различных видов волокон из горных пород типа базальтов. Описаны свойства базальтового волокна при высоких температурах. Приведены параметры оптимальной теплоизоляции из смеси различных волокон[4]. Сделаны выводы о необходимости производства композитного базальтового волокна. По проведенным исследованиям Джигириса Д.Д. и Маховой М.Ф. для производства БНВ рекомендованы в качестве однокомпонентного сырья горные породы: базальты Марнеульского (Грузия) и Сулу-Терекского (Киргизия) месторождений; базаниты Золакарского (Армения) и андезито-базальты Подгорнянского (Украина) месторождений [3]. Анализ этих данных показывает, что исследованные горные породы отличаются содержанием оксидов кремния, алюминия, железа, кальция, магния, натрия и калия. Конечная температура плавления всех выделенных из горных пород разновидностей не превышает  $1400^\circ\text{C}$ , что дает возможность получать однородный расплав при  $1450^\circ\text{C}$  в существующих плавильных печах. Одним из важных критериев оценки пригодности горных пород для производства волокон является вязкость расплавов, особенно при температуре  $1300^\circ\text{C}$ , близкой к температуре выработки волокон. Наиболее вязкие расплавы образуют андезито-базальты Подгорнянского месторождения, обладающие повышенным содержанием  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и меньшей суммой  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$ . Наряду с вязкостью, важными критериями, определяющими пригодность сырья для получения непрерывных волокон, является температура верхнего предела кристаллизации (Тв.п.к.) и температурный интервал выработки волокон (Ти.в.в.). Наиболее широкий интервал выработки и более низкие значения Тв.п.к. характерны для расплава базанита Золакарского месторождения, Армения, что обусловлено меньшим содержанием оксида железа и магния. Расплавы всех этих горных пород удовлетворяют требованиям для получения непрерывных волокон (Тв.п.к.- не более  $1250^\circ\text{C}$ ; Ти.в.в.-не менее  $700^\circ\text{C}$ ). Приведены некоторые характеристики продукции из непрерывного волокна:

1. Диаметр волокон 6-25 мкм.
2. Температура применения, С -200...+600.
3. Плотность,  $\text{кг}/\text{м}^3$  – 2800.
4. Модуль упругости,  $\text{кг}/\text{кв. мм}$ . 9100...1100.
5. Прочность при растяжении (после термообработки 1 ч.), % 20 град. С - 100%, 200 град. С - 94%, 400 град. С - 65%.
6. % потеря веса после 3-х часового кипячения в  $\text{H}_2\text{O}$  - 0.16%, 2N NaOH - 5.0%, 2NHCl - 2.1.

7. Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м  $1 \cdot 10^{12-13}$   
 8. Нормальные коэффициенты звукопоглощения 0.9...0.99 стабильны.

Они также обладают гораздо большей величиной коэффициента звукопоглощения, чем стекловолокна.

Одно из важных характеристик базальта – это его удельное сопротивление или удельная проводимость. Знание этого параметра поможет найти корреляцию, как между его фильтрующими способностями, так и его другими физико-химическими свойствами. Так в работе [4, 5] было исследовано температурная зависимость образцов базальтовой и гранитовой породы из Египта в интервале от комнатной температуры (КТ) до 1000 К. Было найдено, что удельное сопротивление для обоих образцов уменьшается с ростом температуры. Установлено, что для обоих образцов удельное сопротивление имеет две характерные области. В первой области (от КТ до 450 К) для базальтовых и (от КТ до 400 К) для гранитовых образцов удельное сопротивление проявляет слабое уменьшение. Во второй области (400-1000 К) для базальта и (450-1000 К) для гранита удельное сопротивление проявляет сильное уменьшение с ростом температуры. Определены энергии активации для обоих образцов в указанных температурных интервалах. В первой области энергия активации равна 0.152 эВ для базальта и 0.14 эВ для гранита. Во второй области эти энергии соответственно равны 0.93 эВ и 0.761 эВ. Значение удельного сопротивления для Египетского базальта при КТ равно  $10^{12}$  Ом·м, что совпадает с нижней границей для базальтовых волокон ( $1 \cdot 10^{12-13}$  Ом·м). Это может быть, обусловлено тем, что базальтовая порода содержит большее количество примесных ионов по сравнению с волоконными образцами.

Экспериментально показано, что проникновение аэрозольных частиц в волоконную среду зависит от их вида, формы, размеров, скорости движения [6-9] и зарядового состояния [10], а также от химического содержания этой среды. В работе [11] теоретически и экспериментально исследуется процесс миграции частиц по микро капиллярам и предлагается новый математический модель, который рассматривает сложные взаимодействия между самими частицами и газом носителем, а также учитывает состав газа носителя, природу аэрозольных частиц (с размером  $\sim 1 \mu\text{m}$ ) и геометрию микрокапилляра.

Процесс фильтрации аэрозольных частиц зависит как от самих их свойств, так и от свойств фильтрующего материала. Качество, механизмы и различные факторы (размер, форма, плотность, скорость частиц и др.) определяющие критерии фильтрации аэрозольных частиц описаны в работе [12]. Эти результаты могут служить основой для моделирования полученных результатов для фильтров радиоактивных аэрозолей, изготавливаемых на супертонких базальтовых нитях. Однако получение таких волокон возможно только для базальтовых пород, удовлетворяющих специальным условиям. Чтобы получить волокна с диаметром микронного размера и длиной более 50 мм, необходимо, чтобы базальтовая порода при температуре плавления имела оптимальную жёсткость, чтобы тонкие волокна не оборвалась при их протягивании из расплавленного состояния [13]. Здесь же методами колебательной спектроскопии и рентгенофазового анализа показано, что с увеличением содержания оксида алюминия реализуется увеличение связности структуры силикатных стекол и волокон. В волокнах с пониженным содержанием оксида алюминия присутствуют преимущественно структурные элементы с немостиковыми атомами кислорода (цепи, изолированные тетраэдры  $\text{SiO}_4$ ). Установлено, что большая часть структуры минеральных стекол и волокон с высоким содержанием оксида алюминия состоит из трехмерных сеток на основе кремний- и алюминий-кислородных соединений [14-16]. В нижеприведенной таблице приведены данные о взаимосвязи между условиями получения и некоторыми свойствами базальтовых волокон.

Таблица 1.1

Физические характеристики процесса	Свойства первичных нитей и базальтового волокна
Плотность монолитного базальта, $\rho_6 = 2700$ кг/м <sup>3</sup>	Диаметр первичных нитей, $d_n = 0,12 \dots 0,3$ мм
Вязкость расплава базальта, $\mu_6 = 5 \dots 25$ Па с	Средний диаметр волокна, $d_v = 0,6 \dots 3$ мкм
Температура в печи плавления базальта,	Коэффициент вариации среднего диаметра,

$T_{пл} = 1450...1500^{\circ}C$	$K_d$ не более 5%
Краевой угол смачивания расплавом базальта платинородиевой фильеры, $\theta = 10...25$ град.	Плотность изделий из базальтового волокна, $\rho_b = 18...30$ кг/м <sup>3</sup>
Поверхностное натяжение расплава базальта, $\sigma_b = 0,2...0,5$ Дж/м <sup>2</sup>	Массовая доля неволокнистых включений размером свыше 0,25 мм, $M_{нв}$ не более 8%
Теплопроводность базальта, $\lambda = 1,6$ Вт/(м·К)	Теплопроводность холстов из волокна, $\lambda_b = 0,033...0,095$ Вт/(м·К)
Теплоемкость базальта, $c_p = 0,8$ Дж/(кг·К)	Диапазон рабочей температуры, $t_{раб} = -180 ... +900^{\circ}C$
Плотность газовой смеси, $\rho_{газа} = 0,1$ кг/м <sup>3</sup> при $T = 2300^{\circ}K$	Влажность холстов из базальтового волокна, $W = 0,5...2\%$
Вязкость газовой смеси $\mu_{газа} = 0,75 \cdot 10^6$ Па·с	Массовая доля ионов хлора, $M_{Cl}$ не более 0,03%

## Литература

1. Гутников С.И. Влияние оксида алюминия на свойства базальтовых непрерывных волокон (БНВ), <http://www.lomonosov-msu.ru/2008/24.pdf>
2. В.Б. Пономарев, ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ БАЗАЛЬТОВЫХ ВОЛОКОН, <http://rosteploizol.ru.terra.mtw.ru/files/Ponomarev.htm>
3. Базальт и изделия из него, <http://naftaros.ru/articles/3/>
4. А. Г. Новицкий, "Новые огнеупоры", №9, 2003.
5. M. S. Mostafa, N. Afify A. Gaber and E. F. Abozid, Electrical Resistivity of Some Basalt and Granite Samples From Egypt, Egypt. J. Sol., Vol. 26, No. 1, pp. 25-32
6. Грин Х., Лейн В., Аэрозоли — пыли, дымы и туманы, пер. с англ., Л., 1969.
7. Аэрозоль, <http://bse.sci-lib.com/article085635.html>
8. Седиментационный анализ, <http://bse.sci-lib.com/article100742.html>
9. S. Payet, D. Boulau, G. Madelaine and A. Renoux, *Journal of Aerosol Science*, Penetration and pressure drop of a HEPA filter during loading with submicron liquid particles *Volume 23, Issue 7, October 1992, Pages 723-735.*
10. Manabu Shimada and Kikuo Okuyama, The effect of electrically charged dielectric walls on the diffusive deposition of submicron aerosol particles, *Journal of Aerosol Science, Volume 23, Issue 7, October 1992, Pages 711-721.*
11. I.S. Akhatov, J.M. Hoey, O.F. Swenson and D.L. Schulz, Aerosol focusing in micro-capillaries: Theory and experiment, *Journal of Aerosol Science, Volume 39, Issue 8, August 2008, Pages 691-709.*
12. M. Weiss, P. J. T. Verheijen, J. C. M. Marijnissen and B. Scarlett, On-line Chemical Analysis of Single Aerosol Particles, *Journal of Aerosol Science, Volume 27, Supplement 1, September 1996, Pages S289-S290.*
13. Q. Wang, B. Maze, H. Tafreshi, B. Pourdeyhimi, *Aerosol Filtration*, <http://www.ncrc.ncsu.edu>
14. Jing Wang, Seong Chan Kim, David Y.H. Pui, *Investigation of the figure of merit for filters with a single nanofiber layer on a substrate*, *Volume 39, Issue 4, April 2008, Pages 323-334.*
15. Lucija Boskovic, Igor E. Agranovski, Igor S. Altman and Roger D. Braddock, Filter efficiency as a function of nanoparticle velocity and shape, *Journal of Aerosol Science, Volume 39, Issue 7, July 2008, Pages 635-644.*
16. J.C. Barrett, C.F. Clement and A.B.S. Virdee, The removal of radioactive aerosols by electric fields, *Journal of Aerosol Science, Volume 40, Issue 3, March 2009, Pages*

## 2. Исследование физико-химических закономерностей поведения аэрозолей широкого спектра при фильтрации через фильтрующие материалы.

### 2.1 Химические свойства базальтовых волокон

Обезвреживание и очистка газовых выбросов и аэрозольных смесей различными сорбентами, является важной задачей во многих отраслях, в том числе и в ядерной промышленности, включая эксплуатацию АЭС.

К материалам сорбентов, в зависимости от условий их применения, предъявляются самые различные требования. Такие как радиационная, термическая, химическая устойчивость, долговечность, регенерация и восстановление с целью многократного применения и др. Базальтовые волокна (БВ) в полной мере удовлетворяют этим требованиям. По литературным данным, полученные как правило методом экструзии БВ не имеют пористой структуры и для их применения в качестве сорбентов они подвергаются химической обработке. Химическая обработка проводится с учетом химического состава и структуры базальтового сырья, прежде всего кислотно-щелочного характера его компонентов. Для сравнительного анализа в таблице 2.1 приведены химические составы базальтового сырья из различных месторождений.

Таблица 2.1

Химический состав базальтового сырья и изделий\* на его основе

Материал	Химический состав							
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O+ K <sub>2</sub> O	Примесь	Сумма
Отобранный, обогащенный сырьевой материал	51,40	16,83	11,90	7,70	3,48	1,76	2,42	95,80
Расплав из печи и изделие БСТВ*	50,94	17,85	10,71	8,40	3,48	1,76	0,00	93,20

\*- базальтовое супертонкое волокно (БСТВ).

По литературным данным наиболее часто на практике применяется метод селективного выщелачивания [1] БВ (или БСТВ), в результате чего БВ становится пористым сорбентом. Наиболее приемлемым, и с точки зрения экологических проблем, и с точки зрения его практического применения, является солянокислый способ выщелачивания. Разветвленно-микропористая структура БВ достигается при многократной кислотной обработке и смыву продуктов взаимодействия с кислотой. Таким образом обеспечивается высокая пористость и сорбционная емкость БВ.

Термическое поведение пористых БВ свидетельствует о наличии двухстадийного – ступенчатого характера на кривых потери массы, при этом в температурном интервале 100÷300 °С образцы не имеют потерь по массе.

Из анализа следует что, по-видимому, в матрице пористой структуры БВ имеются несколько «энергетических зон» обеспечивающих сорбцию и удержание частиц в матрице до определенного воздействия на эти зоны.

### 2.2 Химическая обработка базальтовых супертонких волокон

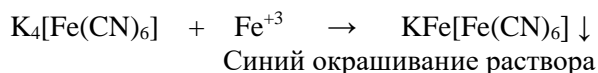
Базальтовые супертонкие волокна (БСТВ), как и базальтовые волокна могут быть применены в качестве адсорбентов аэрозольных смесей только после специальной предварительной химической обработки. Наиболее часто применяемых методов химической обработки БСТВ для получения адсорбентов на их основе является метод выщелачивания. С целью получения адсорбентов аэрозольных смесей на основе БСТВ за отчетный период освоена и применена методика выщелачивания базальтовых супертонких волокон (БСТВ) с помощью солянокислого способа.

Как известно, солянокислотный способ выщелачивания БСТВ включает следующие стадии:

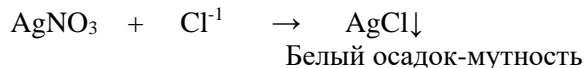
- обработка БСТВ раствором HCl концентрацией 2÷5N, при 92÷95°C; 30-50мин;
- промывка дистиллированной H<sub>2</sub>O до отсутствия Fe<sup>+3</sup>;
- обработка БСТВ раствором HCl концентрацией 0.2÷3N, при 92÷95°C; 4÷8часов;
- промывка дистиллированной H<sub>2</sub>O до отсутствия Cl<sup>-1</sup>.

Выполнены три эксперимента по химической обработке базальтовых волокон.

Для эксперимента № 1 в качестве исходного материала была использована БСТВ с массой 1г, а для экспериментов № 2 и № 3 – по 5г, соответственно для каждого эксперимента. Условия выщелачивания для всех вышеуказанных экспериментов были практически одинаковы. Выщелачивание проводили в трехгорлой колбе с обратным холодильником, термометром и мешалкой с глицериновым затвором. Исходную навеску БСТВ погружали в колбу, добавляли заранее приготовленный раствор HCl концентрацией 5N. Реакционную смесь при постоянном перемешивании нагревали 92÷95°C (водяная баня), продолжительность 40мин. Затем фильтрацией отделяли нерастворенную часть и промывали его дистиллированной водой до отрицательной реакции на присутствие ионов Fe<sup>+3</sup>. Для этого использовали желтую кровавую соль согласно реакции:



Осадок переносили снова в реакционную колбу и продолжали обработку с помощью заранее приготовленного раствора HCl концентрацией 1.5N. Реакционную смесь при постоянном перемешивании нагревали 92÷95°C (водяная баня), продолжительность около 4 часов. При комнатной температурв отделяли осадок от раствора фильтрацией и многократно промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на присутствие ионов Cl<sup>-1</sup>. Использовали реакцию образования хлорида серебра по реакции:



После этого продукт реакции высушивали около 9ч при температуре 110÷120°C. При комнатной температуре определяли массу выделенного БСТВ.

Масса выделенного БСТВ в эксперименте № 1 – 468.35мг.

Масса выделенного БСТВ в эксперименте № 2 – 2.408г.

Масса выделенного БСТВ в эксперименте № 3 – 2.545г.

Выхода БСТВ после выщелачивания в экспериментах № 1, № 2 и № 3 составляют соответственно 46.8, 48 и 51%. По известным литературным[ 1] данным содержание двуокиси кремния в БСТВ колеблется в пределах 48÷54%, следовательно с учетом неизбежных потерь продукта во время его обработки и фильтрации можно делать предположение о том, что использованная методика позволила произвести полное выщелачивание БСТВ т.е. химическую модификацию с применением соляной кислоты Работы по изучению процессов выщелачивания образцов БСТВ будут продолжены.

## Литература

1. И. Н. Бекман, Диагностика базальтовых волоконных адсорбентов: Вестник Моск. Ун-та. Сер. 2, Химия, 2003, т. 44/ 5 с. 342-351

## 2.3 Исследование электрофизических параметров Армянского супертонкого базальтового волокна.

### 2.3.1 Введение

Определение электрофизических параметров супертонкого базальта представляет важное значение среди других его физико-химических характеристик. Установление корреляции между этими параметрами и его фильтрующими способностями поможет выбрать материал для изготовления оптимальных фильтров для аэрозольных частиц. В качестве электрофизических параметров для супертонкого базальта мы выбрали электросопротивление по переменному (ac) и постоянному току (dc) и диэлектрические постоянные. Из научной литературы выясняется, что физические свойства супертонкого базальта (в том числе и для базальтовой породы, на основе которого получают волокно) являются сильно чувствительными по отношению к его примесному содержанию [1-3]. Приводимые в научной литературе значения электрофизических параметров, как для базальтовой породы [1], так и для супертонкого волокна [2,3], изменяются в весьма широком интервале. Поэтому проводимые нами измерения вышеуказанных параметров осуществляются впервые и могут иметь некоторое корректирующее значение. Полученные одновременно двумя методами результаты помогут более точно интерпретировать наблюдаемые явления и корректно определить механизмы, обуславливающие процессы электропереноса.

### 2.3.2 Измерение электросопротивления по постоянному току

Базальт является пористым диэлектрическим материалом, в порах которого содержатся различные щелочи, соли, примесные атомы (ионы) и вода. Количество этих веществ и их распределение зависит от температуры, давления и влажности окружающего пространства. Плотность, вид и подвижность носителей тока определяется содержанием этих веществ. С ростом температуры из пор уходит вода, щелочные и солевые образования, что может привести к увеличению электросопротивления базальта. Измерение электросопротивления базальта проводится согласно закону Ома:  $\rho = R \cdot S / d$ , где  $R$  – сопротивление образца,  $S$  и  $d$  соответственно площадь поперечного сечения и толщина (ток проходит в направлении  $d$ ) образца. Однако как и для обычных диэлектриков, так и для базальтовых образцов, при включении постоянного электрического поля имеет место поляризация [4]. Причем сопротивление со временем растет, доходит до своего окончательного значения через некоторое время (время релаксации), которое иногда составляет 10-15 минут в зависимости от размеров и содержания образцов. Измерения проводились на прямоугольных образцах. Наряду с образцом из супертонкого базальтового волокна (Astbaz1 размеры:  $S=1.5 \text{ cm}^2$ ,  $d=0.074 \text{ cm}$ ) для сравнения также подготовлены два прямоугольных образца из разных армянских базальтовых пород (Arock,  $S=0.6 \text{ cm}^2$ ;  $d=0.06 \text{ cm}$  и Arock1,  $S=0.65 \text{ cm}^2$ ;  $d=0.234 \text{ cm}$ ). Для измерения волокнистого образца было разработано специальный держатель, который в дальнейшем можно усовершенствовать. Омические контакты на образцах из базальтовой породы созданы стандартным высокоомным проводящим клеем марки-Контактол (радио) с удельной проводимостью  $\rho=1.5 \text{ Ом} \cdot \text{мм}$ . Сопротивление образцов измерялось цифровым электрометрическим вольтметром В7-30 с диапазоном измеряемых сопротивлений от  $10^6$  до  $10^{18}$  Ом. Ошибки измерений не превосходят 5-7 %.

Полученные результаты по удельному электросопротивления приведены на рис. 2.1.

Из рис. 2.1 видно, что во всех образцах удельное электросопротивление в основном через две минуты после включения источника тока (100-120 секунд) приходит к своему окончательному значению. Однако значения  $\rho$  для образцов 2 и 3 отличаются почти на порядок, а для образца 1 оно больше чем на 2-3 порядка. Предполагается, что такое поведение обусловлено разницей между содержаниями образцов. Из литературы известно, что базальтовые волокна получаются из той же породы путём плавления при температуре выше  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  и после соответствующей химической обработки [3]. При этом имеет место перераспределение многих примесных атомов в порах базальтового образца, а также уход из них некоторых химических образований и воды, что приводит к быстрому увеличению  $\rho$ .

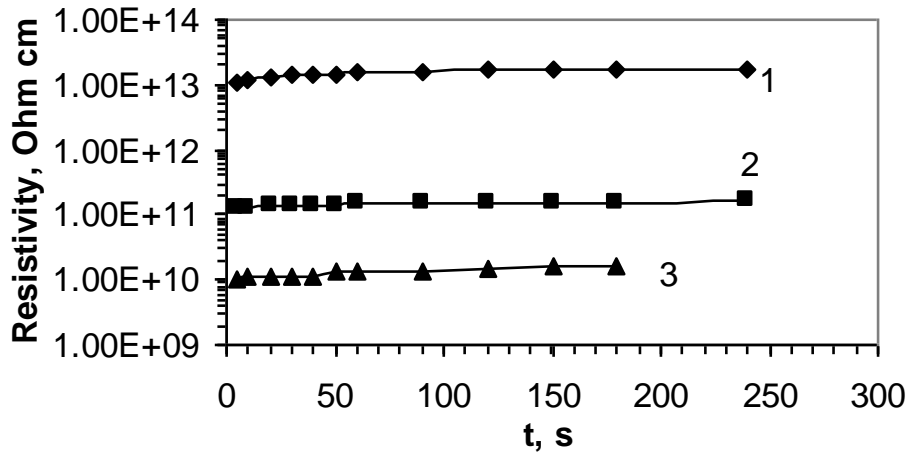


Рис. 2.1 Удельная электрическая проводимость ( $\rho$ ) в зависимости от времени продолжительности включения источника тока для исследуемых образцов (1- Astbaz1, 2- Arock, 3- Arock1) при температуре  $t=22^{\circ}\text{C}$  и при относительной влажности воздуха 52%.

Наблюдаемая разница в значениях  $\rho$  для образцов 2 и 3 можно приписывать структурным содержаниям в них. Измерения показали, что для образца Египетской базальтовой породы при комнатной температуре  $\rho = 10^{12} \text{ Ом} \cdot \text{см}$  [1], что по сравнению с нашими образцами превосходит более чем 6 раз.

### 2.3.3 Измерение электрофизических параметров по переменному току

Измерение диэлектрических параметров базальтовых волокон проводилось на созданной нами установке блок-схема, которой представлена на рис. 2.2. При помощи этой установки можно измерять активные и реактивные составляющие исследуемого образца с точностью  $\Delta G = 10^{-9} \text{ }\Omega^{-1}$  и  $\Delta C = 0,04 \text{ пФ}$  соответственно. Калибровка установки и проверка точности измеряемых объектов проводились на известных R и C компонентах, которые заранее были измерены на измерителя импеданса VM 507 и измерителя емкости VM 400 G соответственно.

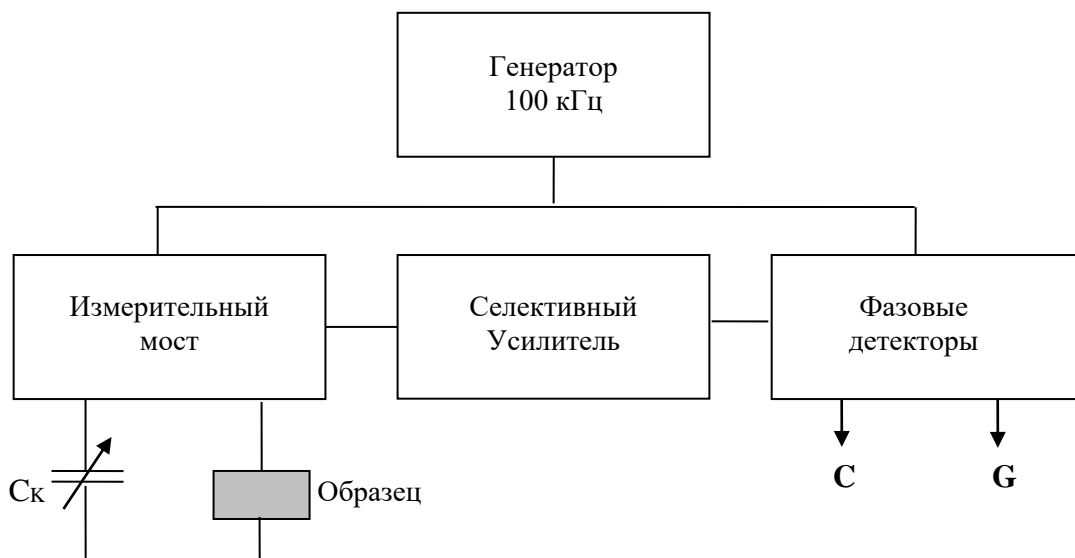


Рис. 2.2. Блок-схема измерительной установки диэлектрических параметров базальтовых волокон.  $C_k$  – калиброванная переменная емкость, служит для компенсации реактивной составляющей выходного сигнала усилителя

Базальтовое волокно помещалось в специальный держатель, позволяющий создавать определенное давление без разрушения структуры фильтра.

Таблица 2.2

Диэлектрические параметры базальтовых волокон и базальтовых пород, измеряемых при комнатной температуре

Образец	$\epsilon'$	$\epsilon''$	$\tan\delta$	Удельное электрическое сопротивление, $\rho_{ac}$ [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]	Удельное электрическое сопротивление $\rho_{dc}$ [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]	Примечание
Литературные данные	2,2 [2]	-	0,005 [2]	-	$\approx 10^{14}$ волок. [2] $10^{12}$ порода [1]	Частота измерения 1 МГц
Армянское Базальтовое волокно Astbaz1	2,2	$1,78 \cdot 10^{-2}$	0,0081	$1 \cdot 10^9$	$1,76 \cdot 10^{13}$	Частота измерения 100 кГц
Армянский Базальт Агоск-1	6,6	$8,97 \cdot 10^{-1}$	0,136	$2 \cdot 10^7$	$1,58 \cdot 10^{10}$	Частота измерения 100 кГц
Армянский Базальт Агоск	48	4,96	0,1	$3,6 \cdot 10^6$	$1,6 \cdot 10^{11}$	Частота измерения 100 кГц

Из таблицы видно, что диэлектрическая постоянная  $\epsilon'$  для Astbaz1 совпадает со значением приведенным в литературе 2,2 тогда как эти параметры для наших двух образцов из пород составляют 6,6 и 48. Заметно также, что диэлектрические потери  $\epsilon''$  и  $\tan\delta$  для волоконных образцов гораздо меньше, тогда как электросопротивление как по переменному току  $\rho_{ac}$  и так и по постоянному току  $\rho_{dc}$  проявляет обратное поведение, т.е. значительно больше в волоконных образцах. Вероятно, что приведенные параметры также должны зависеть и частоты изменения поля.

### Заключение

Из приведенных результатов можно заключить, что измерение электрофизических параметров как по постоянному, так и по переменному току, может служить очень хорошей методикой для описания физических свойств базальтовых образцов. Эта методика является чувствительным методом к содержанию в этих образцах воды, примесей и других структурных несовершенств, к температуре, давлению и влажности окружающего пространства, что может стать хорошей основой для выбора и изготовления воздушных фильтров с оптимальными параметрами на базе супертонких базальтовых волокон.

### Литература

1. M. S. Mostafa, N. Afify A. Gaber and E. F. Abozid, Electrical Resistivity of Some Basalt and Granite Samples From Egypt, Egypt. J. Sol., Vol. 26, No. 1, pp. 25-32, 2003.
2. В.Б. Пономарев, ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ БАЗАЛЬТОВЫХ ВОЛОКОН, <http://rosteploizol.ru.terra.mtw.ru/files/Ponomarev.htm>
3. Гутников С.И. Влияние оксида алюминия на свойства базальтовых непрерывных волокон (БНВ), <http://www.lomonosov-msu.ru/2008/24.pdf>
4. М.Э. Борисова, С.Н. Койков, Физика диэлектриков, Издательство Ленинградского Университета, Ленинград 1979, 240 с.

### 2.3.4 Диффузионный эффект, обусловленный молекулярным переносом примеси в направлении.

Для обеспечения современных высоких требований к очистке газов от взвешенных аэрозольных частиц, как известно, применяются тонковолокнистые фильтры, которые являются наиболее эффективным средством улавливания частиц по сравнению со всеми другими типами фильтров.

Совершенствование этих фильтров связано с использованием супертонких волокон, поскольку эффект “скольжения газа” около поверхности тонких волокон, характеризуемый числом Кнудсена  $K_n = \lambda/a$  ( $\lambda$  – длина свободного пробега молекул воздуха и  $a$  – радиус волокна), проявляется в уменьшении гидродинамического сопротивления волокна потоку и увеличении осаждения частиц на волокне

Осаждение субмикронных аэрозольных частиц из потока на супертонких волокнах при скорости течения воздуха (газа) порядка нескольких см/с происходит в результате броуновского смещения частиц с линий тока, причем с ростом радиуса частиц кривая зависимости проскока их через фильтр проходит через максимум, обусловленный влиянием “собственного” размера частиц на осаждение их за счет эффекта “зацепления”, когда центр частицы проходит по линии тока на расстоянии от поверхности волокна, меньшем радиуса частицы.

Максимум проскока частиц при фиксированной скорости течения воздуха (газа) соответствует наихудшим условиям очистки. По оценкам наиболее проникающего размера  $r^*$  была оценена эффективность фильтров из базальтового волокна.

Как известно, для современных супертонких фильтров радиус наиболее проникающих частиц почти равен радиусу волокон [1], который, в свою очередь, соизмерим с длиной свободного пробега молекул воздуха  $\lambda$ .

Теоретическое изучение диффузионного осаждения от проникающего размера частиц для супертонких базальтовых волокон недостаточно изучено.

При вычислении радиуса частиц, соответствующего максимуму проскока, необходимо учитывать “собственный” размер частиц.

В работах [1,2] рассчитан коэффициент захвата в модельном фильтре с учетом радиуса не диффундирующих частиц и точечных частиц при промежуточных числах Кнудсена, а также рассмотрен вариант совместного учета диффузии и зацепления при осаждении частиц конечного размера при  $K_n = 0$ . Было показано, что суммарный коэффициент захвата превышает сумму отдельных коэффициентов захвата.

Было исследовано диффузионное осаждение аэрозольных частиц на супертонких базальтовых волокнах на модели волокнистого фильтра – системы параллельных волокон, расположенных нормально направлению потока. Поле течения в системе представляется в виде ячеечной модели, плотность упаковки которой равна  $\alpha = (a/b)^2$ , где  $a$  – радиус волокна,  $b$  – радиус ячейки. Аналитическое решение интегральных уравнений представляет большой объем работы, но в итоге для полного потока частиц получаем соотношение, отражающее факт зацепления частиц на волокнах.

Установлено, что при больших значениях  $R_0/\delta$  коэффициент захвата  $\eta$  равен:

$$\eta = (R_0/\delta)(1+R)/Pe^{1/2}, \quad (2.1)$$

где  $Pe$ - число Пекле ( $Pe = 2a U/D$ , где  $D$ - диффузия,  $U$ - скорость течения газа),  $R$ -безразмерный радиус частицы,  $\delta$ - малый размер ( $\delta = 1/Pe^{1/2}$ ).

Таким образом, эффект чистого зацепления можно выразить в виде:

$$\eta = R_0 (1+R), \text{ где } R_0 \sim 1. \quad (2.2)$$

На рисунке 2.3 (а,б) представлены результаты расчетов кривых зависимостей коэффициента захвата для чистого зацепления и для суммарного коэффициента захвата. Из рисунка видно, что кривые проходят почти параллельно, т. е. механизмы осаждения аддитивны. Эффект скольжения газа-аэрозоля около поверхности будет способствовать ускоренному движению частиц вдоль поверхности волокна, что, в свою очередь, приведет к уменьшению

диффузионного осаждения частиц. Но, с другой стороны, с ростом скорости скольжения возможно увеличение скорости радиального переноса частиц к волокну, что равносильно уменьшению диффузионного осаждения частиц. От соотношения этих эффектов зависит изменение коэффициента захвата точечных частиц.

Моделирование процесса тонкой фильтрации в реальных фильтрах показало, что при  $Kn \sim 1$  равенство  $\eta = \eta_R + \eta_D$  указывает на возможность относительного роста эффективности высокоэффективных базальтовых фильтров при увеличении числа Кнудсена, а также радиуса наиболее проникающих частиц. Следовательно для увеличения эффективности фильтров необходимо добиваться уменьшения радиуса фильтрующего волокна.

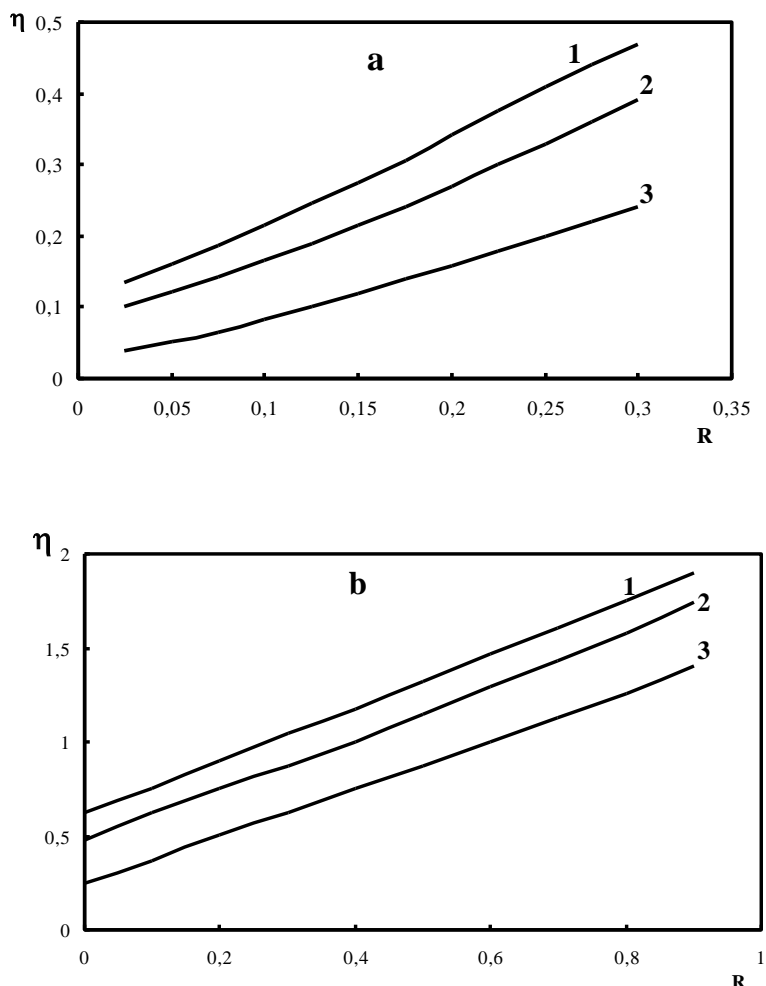


Рис 2.3. Зависимость коэффициента захвата  $\eta$  от параметра зацепления  $R$  для фильтра с  $\alpha=(1/6)^2$  при разных числах Кнудсена. (а) -  $\delta=0,05$  ( $Pe = 400$ ); (б) -  $\delta=0,3$  ( $Pe = 12$ ). Кривые 1- соответствуют  $Kn = 10$ ; 2-  $Kn = 1,0$ ; 3 -  $Kn = 0,1$ .

Литература:

1. Kirsh A.A., Stechkina I.B. The Theory of Aerosols Filtration with Fibrous Filters. Fundamentals of Aerosol Sci. Ed. N.Y.: J. Wiley & Sons. Inc., 1978. P165.
2. Ролдугин В. И., Кириш А. А. // J. Colloid Sci 2001. V 63. N 5, P.679.

### 2.3.5 Исследование седиментационного осаждения аэрозолей на волокнах фильтров

Проблема сверхтонкой очистки аэрозольных частиц и газов от взвешенных микронных частиц решается с помощью волокнистых фильтров, волокна и поры которых имеют размеры порядка десятых и сотых долей микрона. При столь малых размерах волокон и пор на осаждение

частиц оказывают влияние сил Ван-дер-Ваальса, и при малой скорости течения аэрозоля это влияние может быть значительным.

Как было показано ранее, влияние сил Ван-дер-Ваальса может быть соизмеримо с другими эффектами осаждения частиц на волокна.

В силу восходящего потока крупных не броуновских и безынерционных частиц именно молекулярное притяжение должно компенсировать влияние гравитационной седиментации частиц, которое проявляется в “убегании” частиц вниз от волокна, т. е. в смещении центра частицы с линией тока около его донной части. Особенно наглядно ван-дер-ваальсово притяжение к волокнам фильтра при малой скорости потока, что представляет большой интерес для практики, так как при малой скорости восходящего потока седиментация частиц существенно снижает эффективность их улавливания. Вышеуказанное относится к случаю, когда параметр седиментационного осаждения мал  $G < 1$ , т. е. когда скорость седиментации соизмерима с замедленной скоростью потока газа или частиц вблизи поверхности волокон.

Для теоретического исследования седиментационного осаждения на волокнах выбран такой режим фильтрации, в котором влияние инерции, диффузии и электрических эффектов пренебрежимо мало. Проведены расчеты коэффициента захвата незаряженных сферических безынерционных частиц в отсутствие диффузии около волокна, расположенного нормально к потоку газа.

Было учтено, что при приближении частиц к поверхности волокна на них действует ван-дер-ваальсово притяжение, и они оседают под действием силы тяжести.

Моделирование процесса фильтрации, а также расчет коэффициента захвата-осаждения проведен на примере модельного фильтра, представляющего собой гексагональную систему параллельных волокон, ориентированных нормально к направлению потока.

Расчет коэффициентов захвата при различных условиях фильтрации приведен на рис. 2.4. Из рисунка видно, что в расчете привлечены диапазоны радиусов волокон от 1 до 6 мкм при скорости восходящего течения  $U_0 = 1$  см/сек с плотностью упаковки  $\alpha = 0.01$ . Во всех расчетах было принято, что константа дисперсионного запаздывающего взаимодействия конденсированных тел  $A_7 = 10^{-19}$  эрг см.

Как видно из графика, величина коэффициента захвата с ростом радиуса волокна стремится к нулю. При существенном влиянии гравитации значение коэффициента захвата без учета ван-дер-ваальсова взаимодействия ГГГ оказывается отрицательным, что лишено физического смысла и, следовательно, в этом случае рассматривать влияние седиментации на осаждение частиц без учета сил Ван-дер-Ваальса неправомерно. При фильтрации потока аэрозоля, направленного сверху вниз, ван-дер-ваальсово взаимодействие усиливает седиментационное осаждение и проявляется тем в меньшей степени, чем заметнее гравитация.

Существенное влияние сила гравитации в случае частиц с высокой плотностью может оказать на величину радиуса наиболее проникающих частиц  $\rho_p$  с ростом плотности частиц  $P$  его значение должно увеличиваться, что следует иметь в виду при испытании фильтров аэрозолями с тяжелыми частицами при малой скорости потока. На рисунке 2.5, приведены примеры расчета зависимости  $\eta$  от радиуса в области максимума их проскока через фильтр с  $\alpha = 0,01$  и со средним радиусом волокон  $a = 1$  мкм при скорости восходящего потока  $U = 1$  см/сек.

Кривая для диффузионного захвата была рассчитана по формуле:

$$\eta_D = 2,9k_1^{-1/3} Pe^{-2/3} (1 + 0,55 \tau KnPe^{1/3} 9k_1^{-1/3}) \quad (2.3)$$

где  $Pe = 2aU_0/D$  -диффузионное число Пекле;  $D$ - коэффициент диффузии;  $k$  –константа Больцмана;  $T$ -температура,  $K$ ;  $k_1 = -0,5 \ln \alpha + \alpha - 0,75 - 0,25 \alpha^2 + \tau Kn$ ;  $Kn = \lambda/a$  - число Кнудсена;  $\lambda$ -длина свободного пробега молекул воздуха;  $\tau = 1,15$ , подвижность частицы  $B$  использована из работы [1].

Определенный характер действия ван-дер-ваальсовых сил в аэрозолях и высокая чувствительность коэффициента захвата к изменению скорости потока и скорости седиментации, а также к направлению скорости взаимной ориентации волокон и к плотности упаковки системы волокон, является основанием для вклада сил Ван-дер-Ваальса в исследовании осаждения частиц субмикронных размеров на волокнах, поскольку значение величины коэффициента захвата тем больше, чем меньше частицы.

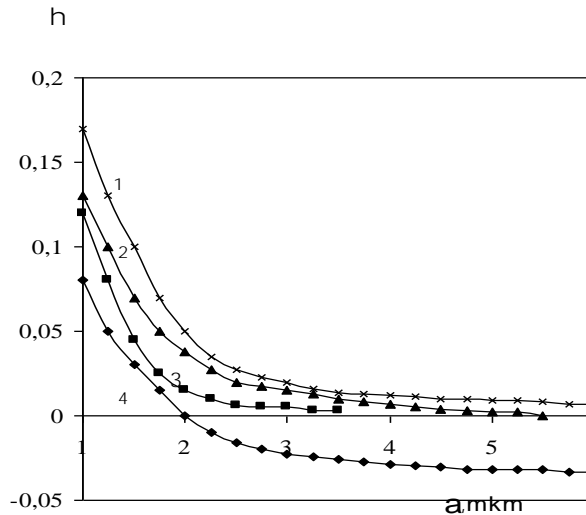


Рис. 2.4 Зависимость коэффициента захвата частиц с радиусом  $r_p = 0,5 \mu\text{m}$  и плотностью  $\rho_p = 1 \text{ г/см}^3$  (1,2) и  $10 \text{ г/см}^3$  (3,4) от радиуса волокон. Кривые 2,4 рассчитаны без учета ван-дер-ваальсова взаимодействия.

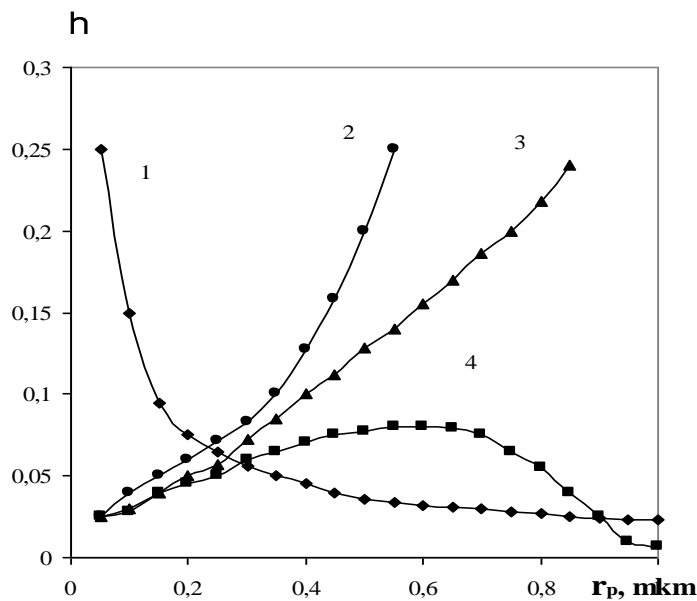


Рис. 2.5. Зависимость коэффициента захвата от радиуса частиц с плотностью  $\rho_p = 1 \text{ г/см}^3$  (2),  $10 \text{ г/см}^3$  (3) и  $20 \text{ г/см}^3$  (4). Кривая 1 соответствует диффузионному коэффициенту захвата.

### 2.3.6 Определение пористых характеристик базальтового волокна методом БЭТ

Метод Брунауэр-Эммет-Теллер (БЭТ) позволяет рассчитать удельную поверхность твёрдого тела, в частности супертонких базальтовых волокон, определить размер и объём пор по их эффективным радиусам, а также распределение пор по размерам. Метод БЭТ является наиболее распространённым методом определения пористых характеристик. Поэтому метод всесторонне разработан и разъяснен в многочисленных литературных источниках. При оценке удельной поверхности по адсорбционным данным, высокая точность практически недостижима.

Даже в благоприятных условиях, когда адсорбтивом служит азот или аргон. Отклонения от действительной величины поверхности  $\sim 10\%$  считаются нормальными.

Пористые характеристики супертонких базальтовых волокон, необработанного и обработанного – химически модифицированного соляной кислотой, были определены на приборе Accusorb2300А фирмы Micromeritics (USA). Расчёты проводятся согласно формуле:

$$V_a = V_m C P / (P_s - P) [1 + (C - 1) P / P_s] \quad (2.4).$$

Уравнение ( 2.4) может быть приведено к линейному виду

$$P / V_a (P_s - P) = 1 / V_m C + [C - 1 / V_m C] \cdot P / P_s \quad (2.5),$$

где  $V_a$  – объём газа, адсорбированного при давлении  $P$ ;  $V_m$  – объём адсорбированного газа в случае, когда вся адсорбирующая поверхность покрыта мономолекулярным слоем;  $C$  – константа;  $P_s$  – давление насыщения газа.

Физические измерения объёма адсорбированного газа как функция давления при фиксированной температуре позволяют рассчитать  $V_m$  – объём газа, необходимый для образования мономолекулярного слоя. График зависимости  $P / V_a (P_s - P)$  от  $P / P_s$  представляет собой прямую линию в области  $0.05 P / P_s$  до  $0.30 P / P_s$ , пересекающую ось абсцисс в точке  $1 / V_m C$  и имеющую наклон  $C - 1 / V_m C$ . На основе значения  $V_m$  и размера одной адсорбированной молекулы рассчитывается площадь поверхности адсорбирующего базальтового волокна. Определение площади поверхности осуществляется путём впуска адсорбируемого газа (адсорбата) в камеру с образцом материала известного веса (адсорбента), который был предварительно высушен, взвешен и освобожден от адсорбированных газов и паров, захваченных из атмосферы, путём нагрева и откачки. Газ выпускается отдельными порциями. На практике газ вначале выпускается в систему распределительного трубопровода объёмом  $V_d$  при температуре  $T_d$ , где измеряется его давление  $P_1$ . Количество газа устанавливается по формуле  $P_1 V_d = n R T_d$ , где  $R$  – газовая постоянная. Затем открывается клапан, соединяющий систему трубопровода с камерой, содержащей образец, и газ расширяется в новый объём, достигая нового давления  $P_2$ . Часть газа адсорбируется испытуемым образцом, находящимся при низкой температуре  $T_s$ , равной, как правило, температуре жидкого азота. Таким образом, в новом состоянии газ находится частично в распределительном трубопроводе при температуре прибора, частично – в пространстве, окружающем образец и имеющем промежуточную температуру  $T_i$  и частично – в адсорбированном состоянии. На рисунке 1.5, приведены изотермы адсорбции в зависимости от объёма газа-азота, адсорбированного при определенном давлении, где нижняя кривая соответствует необработанному образцу, в верхняя – химически модифицированному. Продолжая процесс адсорбции поэтапно, почти до давления насыщения, получено полная изотерма адсорбции (рис. 2.6). Затем, обращая процесс путем постепенного уменьшения давления над образцами (необработанный и химически модифицированный) и регистрируя значения объёма и равновесного давления, получили изотермы десорбции.

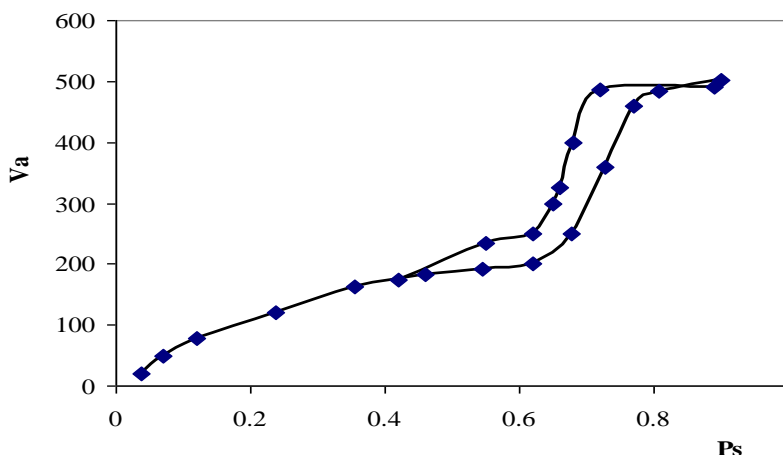


Рис. 2.6. Изотерма адсорбции в зависимости от объема газа- азота, адсорбированного на поверхности при соответствующих давлениях.

Ниже на рис. 2.7 и 2.8 показаны изотермы адсорбции 1 и десорбции 2 паров жидкого азота при температуре его кипения на химически обработанных супертонких базальтовых волокнах при разных способах обработки.

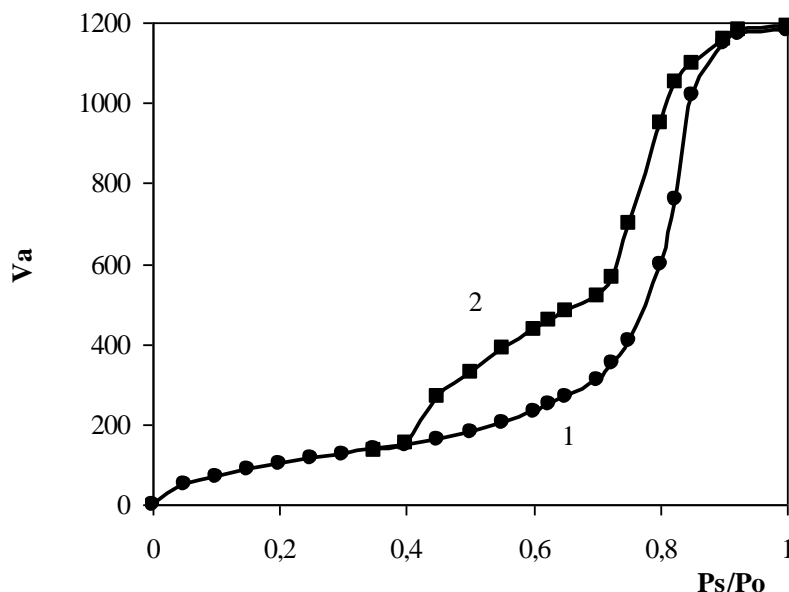


Рис. 2.7 Изотермы адсорбции 1 и десорбции 2 паров жидкого азота при температуре его кипения на химически обработанных супертонких базальтовых волокнах при двух стадийном способе обработки: - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

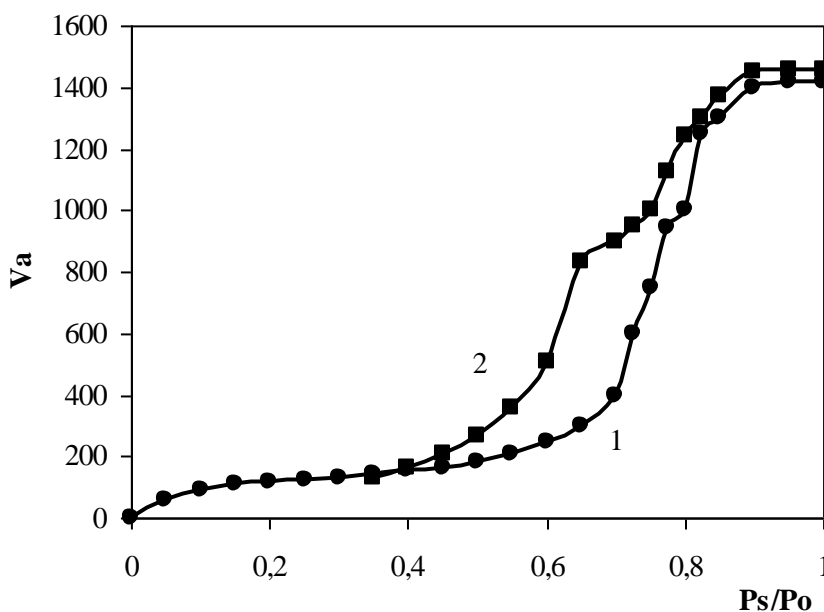


Рис 2.8. Изотермы адсорбции 1 и десорбции 2 паров жидкого азота при температуре его кипения на химически обработанных супертонких базальтовых волокнах при двух стадийном способе обработки: - HCl.

Таким образом, расчеты по методу БЭТ показали, что выщелачивание существенно повышает адсорбционную емкость - для исходного базальтового волокна максимальный объем

поглощенного азота составляет  $25\text{см}^3/\text{г}$ , а в базальте лабораторного выщелачивания при разных стадиях химической обработки - (рисунки 1),  $1200\text{см}^3/\text{г}$  и (рисунок 2),  $1500\text{см}^3/\text{г}$ .

Распределение пор – для исходного образца общий объем пор составлял –  $0,0308\text{см}^3/\text{г}$ , для выщелаченных по разным методикам – одно стадийное обработка соляной кислотой –  $1,7314\text{см}^3/\text{г}$ , серной кислотой –  $1,2193\text{см}^3/\text{г}$ .

Удельные площади поверхности, рассчитанные методом БЭТ имеют следующие значения: исходное: –  $11,5\text{ м}^2/\text{г}$ , выщелаченная одно стадийная обработка: серная кислота –  $348,2\text{ м}^2/\text{г}$ , соляная кислота –  $265,3\text{ м}^2/\text{г}$ .

### Литература

1. В А Кирш – Коллоидный журнал 2001, том 63, /1, с 73

### 3. Влияние внешних факторов (температуры, влажности и давления) окружающего пространства на удельное сопротивление базальта

Как базальтовая порода, так и супертонкое базальтовое волокно (СТБВ), полученное на его основе по специальной технике обработки, являются пористыми системами. Пористые системы должны реагировать на изменение таких внешних факторов как температура, влажность и давление окружающего воздуха [1]. Так, например, известно, что электрофизические параметры сухой базальтовой породы достаточно чувствительны к температуре и давлению окружающего воздуха [2]. И известно лишь, что содержание влажности (воды) в воздушно сухом образце СТБВ находится в интервале от 0,5 до 1% веса [3-4]. Исследование этих факторов является важной задачей, поскольку фильтрующие параметры на основе супертонких базальтовых волокон тоже должны во многом зависеть от содержания воды. С другой стороны, так как его сорбционные свойства определяются их ионным содержанием и зарядовым состоянием, то исследование роли этих параметров становится весьма важной задачей и по причине того, что в литературе таких работ почти отсутствуют. Кроме того, знание роли температуры, влажности и давления окружающего воздуха важно также при выборе материала из СТБВ для разработки оптимального фильтра для аэрозольных частиц. Целью данной работы является исследование влияния изменения любого из этих вышеприведённых трёх параметров (при фиксированном значении двух остальных) на электрофизические параметры из базальтовой породы и СТБВ. Исследования проводились по периодическим измерениям удельного электрического сопротивления по постоянному ( $\rho_{dc}$ ) и переменному ( $\rho_{ac}$ ) току вблизи комнатных температур в воздухе при разных его относительных влажностях и давлениях. Параметры относительной влажности  $\phi$ [%], температуры и давления  $p$ [kPa] воздуха определены соответственно психрометрическим гигрометром ВИТ-2 и барометром-анероидом. Основные полученные результаты приведены на Рис. 3.1- 3.7 и в таблицах 3.1 и 3.2.

#### Основные полученные результаты

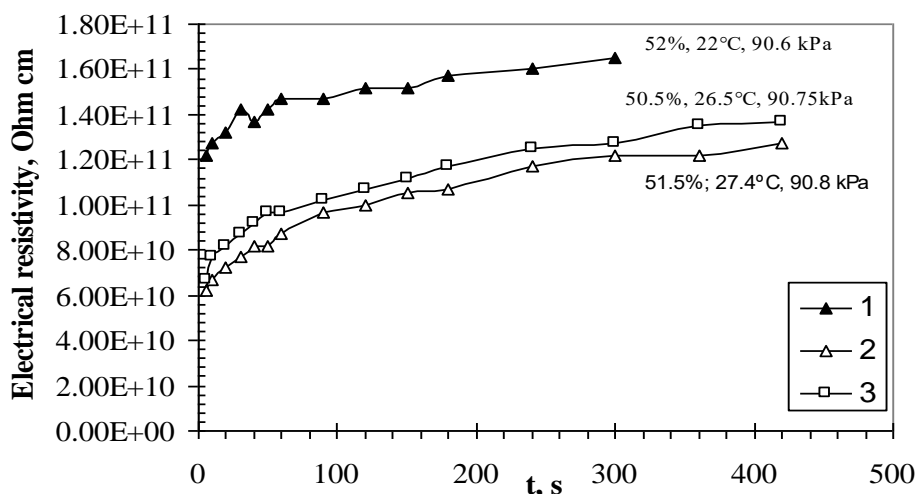


Рис.3.1 Зависимость удельной электропроводности армянской базальтовой породы (Arock) от продолжительности времени включения постоянного электрического поля при различных значениях относительной влажности, температуры и давления окружающего воздуха.

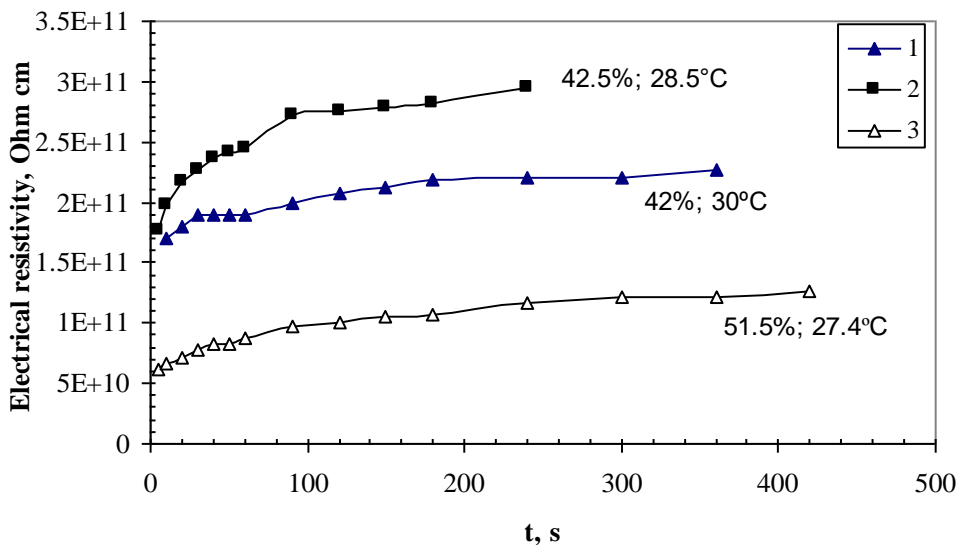


Рис 3.2. Зависимость удельной электропроводности армянской базальтовой породы (Агоск) от продолжительности времени включения постоянного электрического поля при различных значениях относительной влажности, температуры при фиксированном значении давления (90.8 кПа) окружающего воздуха.

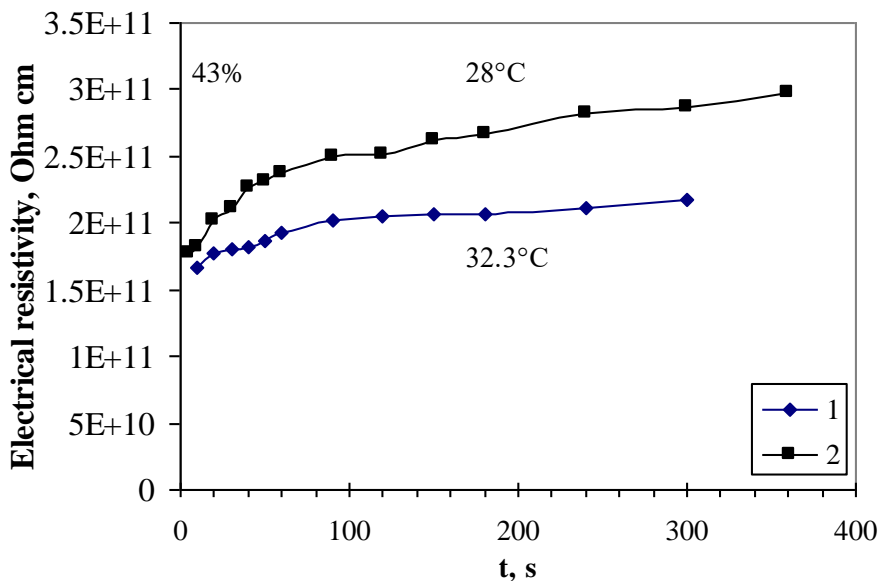


Рис. 3.3 Зависимость удельной электропроводности армянской базальтовой породы (Агоск) от продолжительности времени постоянного электрического поля при различных значениях температуры, при фиксированном значении относительной влажности (43%) и давления (90.75 кПа) окружающего воздуха.

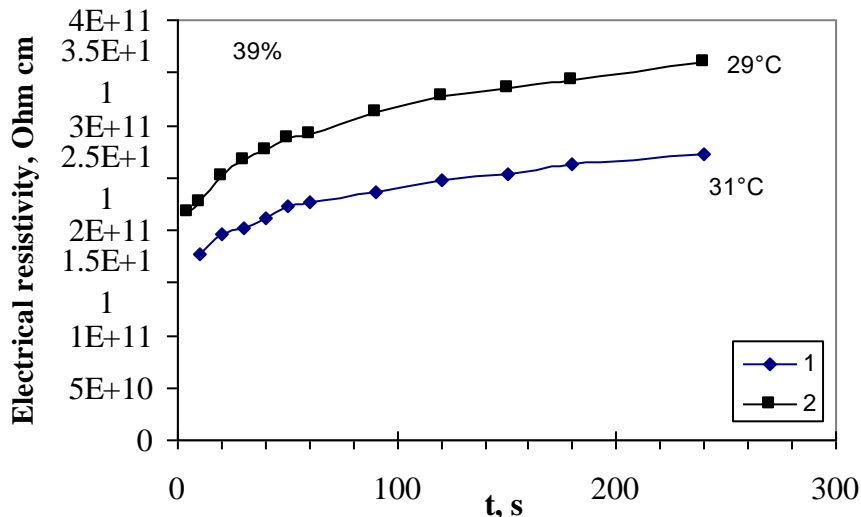


Рис. 3.4 Зависимость удельной электропроводности армянской базальтовой породы (Arock) от времени продолжительности включения постоянного электрического поля при различных значениях температуры (кривые 1 и 2), при фиксированном значении относительной влажности (39%) и давления (90.75 кПа) окружающего воздуха.

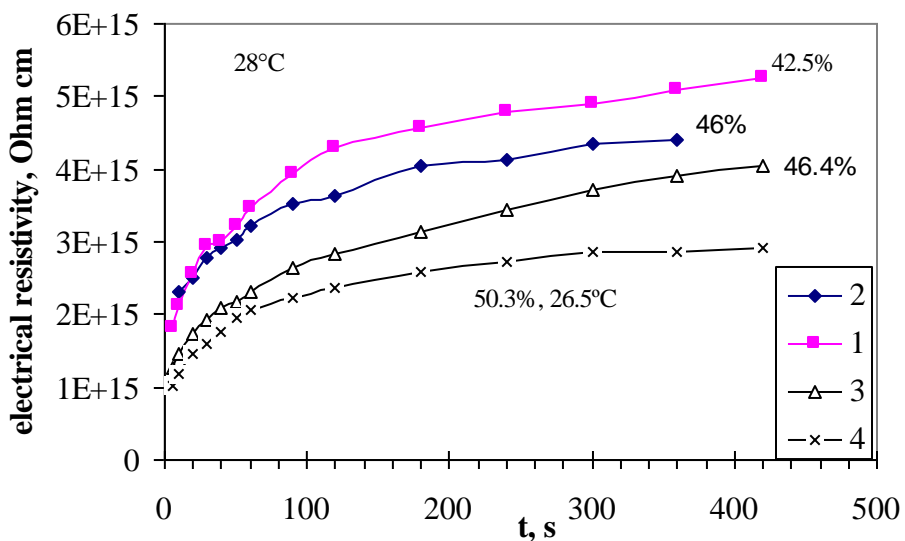


Рис. 3.5 Зависимость удельной электропроводности русского супертонкого базальтового волокна (RSTB) от времени продолжительности постоянного электрического поля при фиксированном значении температуры (28°C) с различными значениями относительной влажности (кривые 1,2 и 3), и от температуры и относительной влажности (кривая 4) при фиксированном давлении (90.75 кПа) окружающего воздуха

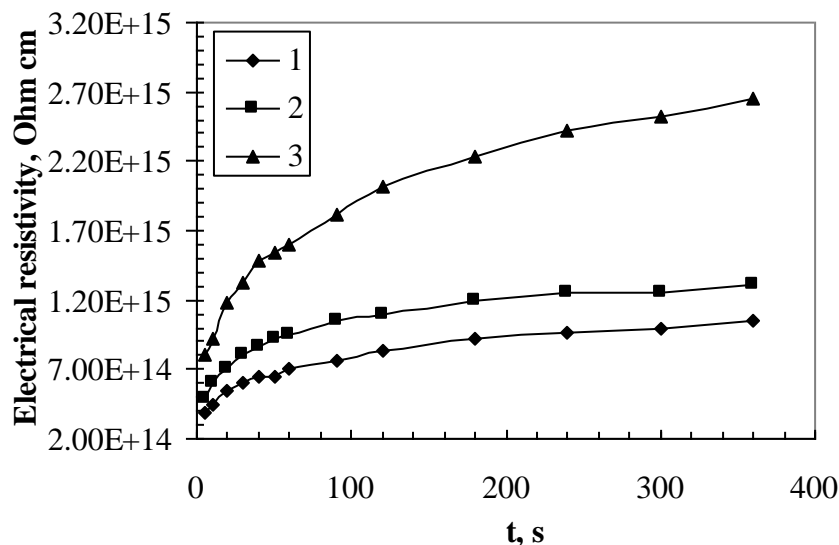


Рис. 3.6 Зависимость удельной электропроводности русского супертонкого супертонкого базальтового волокна (образец RSTB-4, толщиной  $d=0.014\text{cm}$ ) от времени продолжительности включения постоянного электрического поля при различных условиях : 1- давление воздуха  $p= 91.1\text{kPa}$ , относит. влажность  $\varphi= 43.40\%$ ,  $T= 24.2^\circ\text{C}$ ; 2-  $p= 91.1\text{kPa}$ ,  $\varphi= 41.70\%$ ,  $T= 24.5^\circ\text{C}$ ; 3-  $p= 90.96\text{kPa}$ ,  $\varphi= 39.20\%$ ,  $T= 26^\circ\text{C}$

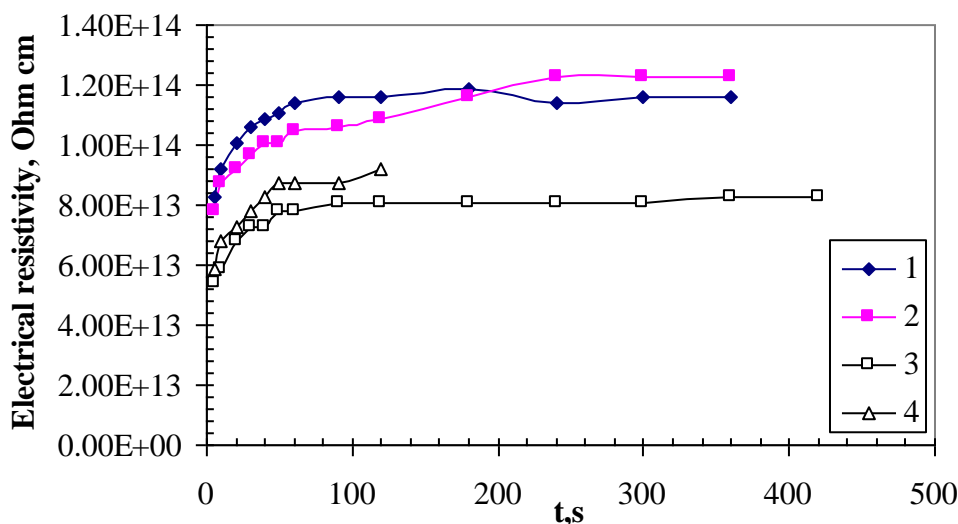


Рис. 7.7. Зависимость удельной электропроводности армянского супертонкого базальтового волокна (ASTB-1, с толщиной  $d=0.0155\text{cm}$ ) от времени продолжительности включенного постоянного электрического поля в различных условиях: 1-  $90.9\text{kPa}$ ,  $44.40\%$ ,  $25.8^\circ\text{C}$ ; 2-  $90.93\text{kPa}$ ,  $44.20\%$ ,  $25.8^\circ\text{C}$ ; 3-  $91\text{kPa}$ ,  $44.60\%$ ,  $24.2^\circ\text{C}$ ; 4-  $91.05\text{kPa}$ ,  $45.30\%$ ,  $24.5^\circ\text{C}$

Таблица 3.1.

Электрофизические параметры различных базальтовых волокон и базальтовых пород, измеряемых при комнатной температуре

Образец	800 Hz				1 MHz	0 Hz	d[cm]
	$\epsilon'$	$\tan\delta$	$\epsilon''$	$\rho_{ac} [\Omega \cdot \text{cm}]$	$\epsilon'$	$\rho_{dc} [\Omega \cdot \text{cm}]$	
RSTB-3(1)	1.85	$1.95 \cdot 10^{-3}$	$3.65 \cdot 10^{-3}$	$6.2 \cdot 10^{11}$	2	$10^{15}$	0.022
RSTB-4	1.78	$2 \cdot 10^{-3}$	$3.57 \cdot 10^{-3}$	$6.28 \cdot 10^{11}$	-	$8.09 \cdot 10^{14}$	0.014
ASTB-1	1.735	$9.2 \cdot 10^{-3}$	$1.6 \cdot 10^{-2}$	$1.4 \cdot 10^{11}$	-	$3.25 \cdot 10^{13}$	0.026
Arock	6.27	$8.14 \cdot 10^{-3}$	$5.1 \cdot 10^{-2}$	$4.55 \cdot 10^{10}$	6.23	$4.5 \cdot 10^{11}$	0.06
Arock-1	13.6	$8.107 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-1}$	$2.2 \cdot 10^{10}$	13.74	$1.8 \cdot 10^{11}$	0.22

Таблица 3.2

Электрофизические параметры (при 800 Hz) Русского СТБВ (RSTB-4) для различных внешних факторов

$\epsilon'$	$\tan\delta$	$\epsilon''$	$\rho_{ac} [\Omega \cdot \text{cm}]$	T[°C]	$\varphi$ [%]	p[kPa]	d[cm]
1.78	$2 \cdot 10^{-3}$	$3.57 \cdot 10^{-3}$	$6.28 \cdot 10^{11}$	25.4	44.4	91.15	0.014
1.78	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$3.03 \cdot 10^{-3}$	$7.39 \cdot 10^{11}$	25.5	43	91	0.014
1.78	$1.6 \cdot 10^{-3}$	$2.85 \cdot 10^{-3}$	$7.84 \cdot 10^{11}$	26	41	91	0.014

## Литература

5. M. S. Mostafa, N. Afify A. Gaber and E. F. Abozid, Electrical Resistivity of Some Basalt and Granite Samples From Egypt, Egypt. J. Sol., Vol. 26, No. 1, pp. 25-32, 2003.
6. В.Б. Пономарев, ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ БАЗАЛЬТОВЫХ ВОЛОКОН, <http://rosteploizol.ru.terra.mtw.ru/files/Ponomarev.htm>
7. Гутников С.И. Влияние оксида алюминия на свойства базальтовых непрерывных волокон (БНВ), <http://www.lomonosov-msu.ru/2008/24.pdf>
8. М.Э. Борисова, С.Н. Койков, Физика диэлектриков, Издательство Ленинградского Университета, Ленинград 1979, 240 с.

#### 4. Влияние внешних факторов на электрофизические параметры модифицированного супертонкого базальтового волокна (СТБВ)

Известно, что фильтрующая способность СТБВ зависит от плотности его упаковки  $D$  ( $\text{г}/\text{см}^3$ ), от относительной влажности  $H$  (%) и температуры окружающего воздуха  $T$  [1,2]. Исследование влияния этих факторов на электрофизические параметры волокна и установление взаимосвязи с его фильтрующими способностями представляет большой интерес в процессе разработки высокоэффективных систем очистки.

Были проведены исследования удельного электрического сопротивления по постоянному  $\rho_{dc}$  и переменному току  $\rho_{ac}$ , а также на диэлектрическую проницаемость  $\epsilon'$ , диэлектрические потери  $\epsilon''$  и тангенс угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  для исходного и кислотно-модифицированного базальтового волокна (КМБВ). Измерения электрофизических параметров изучены в переменном электрическом поле при частоте 800 Hz и 1 kHz. Диэлектрические параметры  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  и удельное сопротивление при переменном токе  $\rho_{ac}$  базальтовых волокон измерялись при помощи точного моста для измерения емкости TESLA BM 400 G. Этот мост позволяет измерять тангенс угла потерь ( $\text{tg}\delta$ ) в интервале от  $9 \cdot 10^{-4}$  до  $2 \cdot 10^{-2}$  и емкость с точностью  $\pm 1\%$  на частоте 800 Гц. Для измерения  $\text{tg}\delta$  при высоких значениях была разработана специальная установка по трансформаторной мостовой схеме, позволяющая измерять величину  $\text{tg}\delta$  до 50 в частотном интервале от 200 Гц до 1 МГц. Влияние плотности на измерения в статическом и переменном поле, как для исходного, так и для КМБВ проводились на одних и тех же образцах для каждого значения плотности  $D$ . Полученные результаты представлены на рис (2.1-2.4). Из рисунков видно, что электрофизические параметры исходного и химически обработанного образца в зависимости от температуры проявляются по разному. Если  $\epsilon'$  во всем исследованном температурном интервале для исходного образца не изменяется, то  $\epsilon''$  и  $\rho_{ac}$  проявляют обратное. Причем с ростом температуры до 300K  $\epsilon''$  растет (а  $\rho_{ac}$  уменьшается) и приходит к насыщению. Однако рост  $\epsilon''$  в интервале от 100 до 200 °K происходит с гораздо меньшей скоростью, чем в интервале от 200 до 300K. Из рис. 4.1 и 4.2 видно, что для химически модифицированного образца  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  и  $\rho_{ac}$  в исследованном интервале температур имеет место следующее: при 300 °K наблюдаемый минимум для  $\rho_{ac}$  сопровождается максимумом для  $\epsilon'$ . Полученный результат объясняется следующим образом. Было показано, что в базальтовых волокнах действует дипольно-релаксационный механизм поляризации. В качестве диполей действуют присутствующие в волокнах молекулы воды. С увеличением температуры молекулярные силы между диполями согласно работе [1], ослабляются, что должно усиливать дипольно-релаксационную поляризацию. Однако в то же время возрастает энергия теплового движения молекул, что уменьшает ориентирующее влияние поля. При росте температуры происходит также испарение воды, что тоже уменьшает эффект поляризации. Из-за конкуренции этих механизмов, наблюдается картина, представленная на рис. 4.1 и 4.2. Установлено, что после кислотной обработки содержание воды в базальтовых волокнах растёт от 0.4 до 18% от исходного веса. Это как известно приводит к уменьшению  $\rho_{ac}$  на 3 порядка и к уменьшению  $\rho_{dc}$  более чем на 3-4 порядка (см. рис. 4.3-4.5).

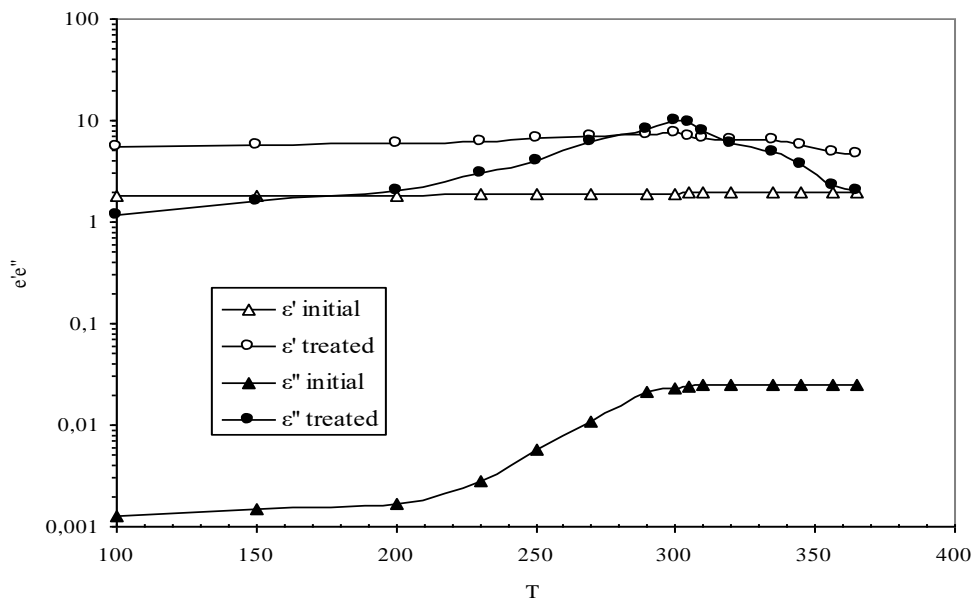


Рис. 4.1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и диэлектрических потерь  $\epsilon''$  для исходной и КМБВ при фиксированной плотности  $D=0,4 \text{ g/cm}^3$  и измеренной при частотах 800 Hz и 1 kHz электрического поля. Относительная влажность окружающего воздуха составляла 50%.

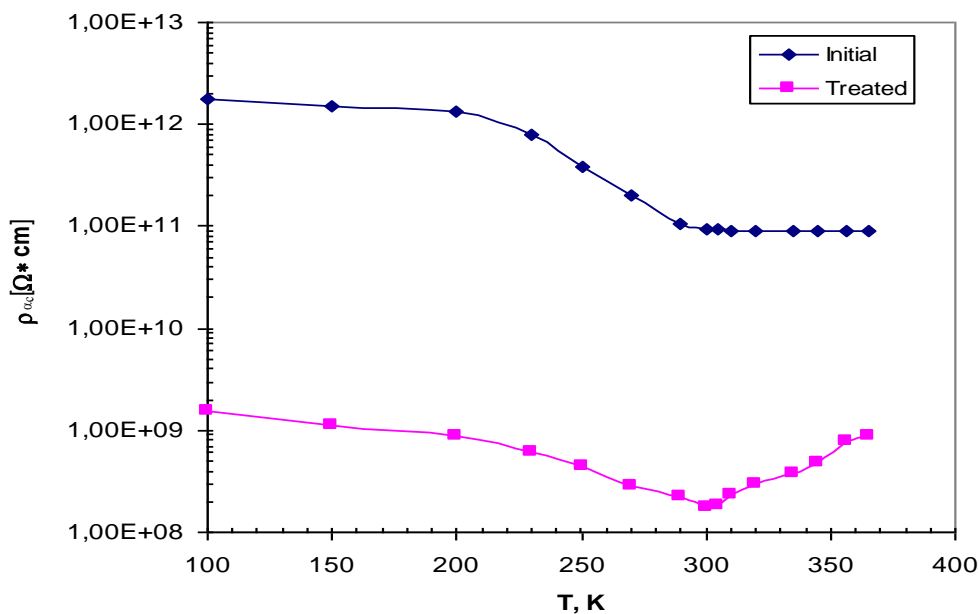


Рис. 4.2 Температурная зависимость  $\rho_{ac}$  для исходной и КМБВ при фиксированной плотности  $D=0,4 \text{ g/cm}^3$ , измеренной при частотах 800 Hz и 1 kHz электрического поля. Относительная влажность окружающего воздуха составляла 50%.

На рис. 4.3-545 представлены электрофизические параметры в постоянном и переменном электрическом поле в зависимости от плотности  $D$  базальтового волокна  $\rho_{ac}$  и  $\rho_{dc}$  и влажности. Приведенные параметры проявляют немонотонный характер зависимости, однако для исходного образца  $\epsilon'$  не реагирует на изменение плотности  $D$ . Другие параметры исходного и модифицированного образца от  $D$  проявляют обратное поведение. Из полученных результатов можно заключить, что изменение  $\rho_{ac}$  для исходного образца в интервале плотности до  $0,85 \text{ g/cm}^3$  меняется относительно слабо, тогда как оно значительно быстрее происходит при более высоких значениях плотности. Изменение  $\rho_{ac}$  с ростом плотности для модифицированного образца в

первой области происходит значительно быстрее, чем во второй области. Но для  $\rho_{dc}$  для обоих образцов сильные изменения наблюдаются в первой области значений  $D$  до  $0.85 \text{ g/cm}^3$ . Для более высоких значениях плотностей  $D$  эти изменения слабые в обоих образцах. Однако, в исходном образце максимальное изменение  $\rho_{dc}$  составляет более чем на 2 порядка, тогда как для второго образца оно менее чем на 1.5 порядка. Причина такого осциллирующего поведения электрофизических параметров от плотности возможно связано с образованием в образце некоторых видов дефектов с различными зарядовыми состояниями, способными стать центрами аккумуляции разного количества молекул воды.

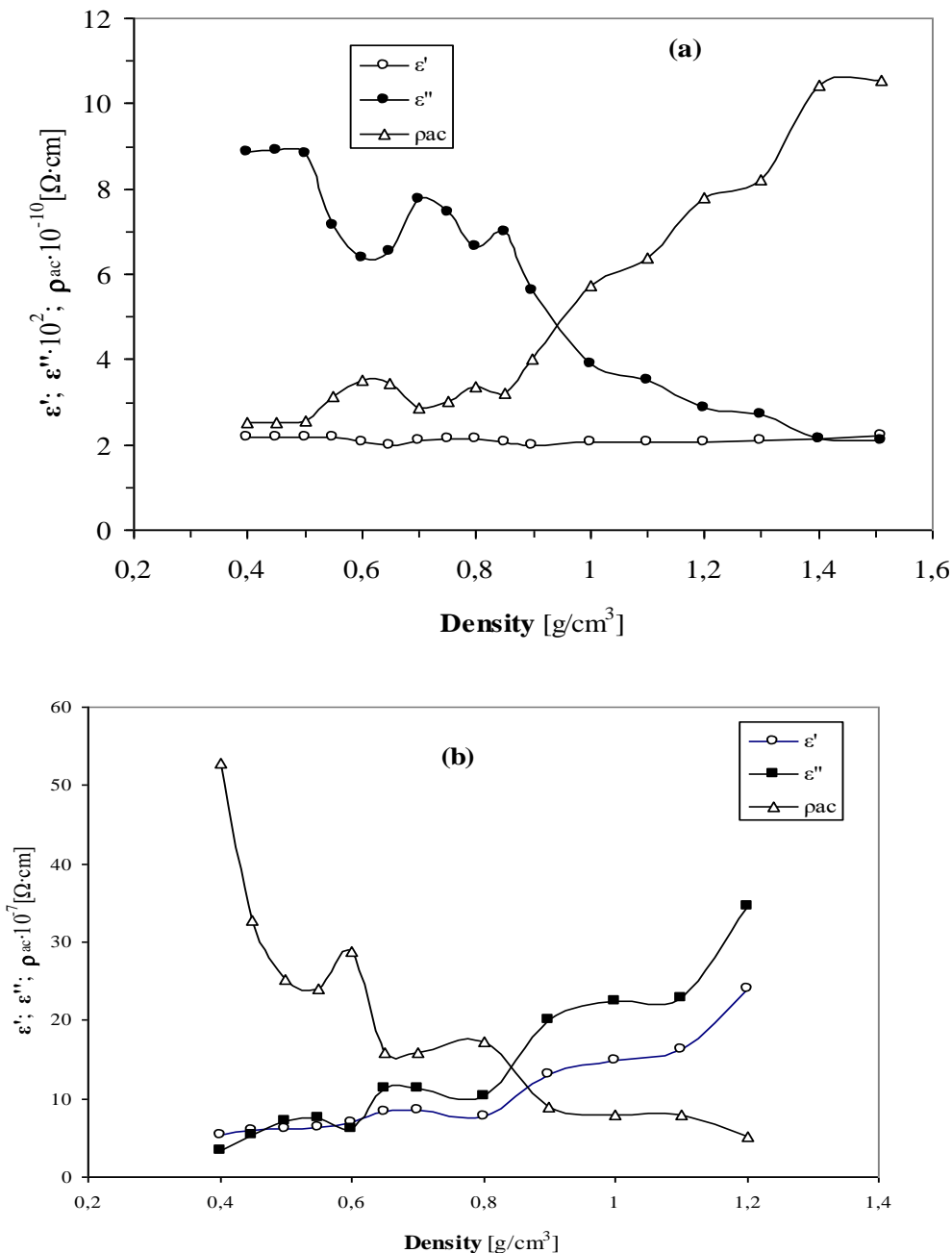


Рис.4.3. Зависимость удельного электрического сопротивления по переменному току  $\rho_{ac}$  от плотности упаковки для исходного (a) и кислотно- модифицированного (b) образца.

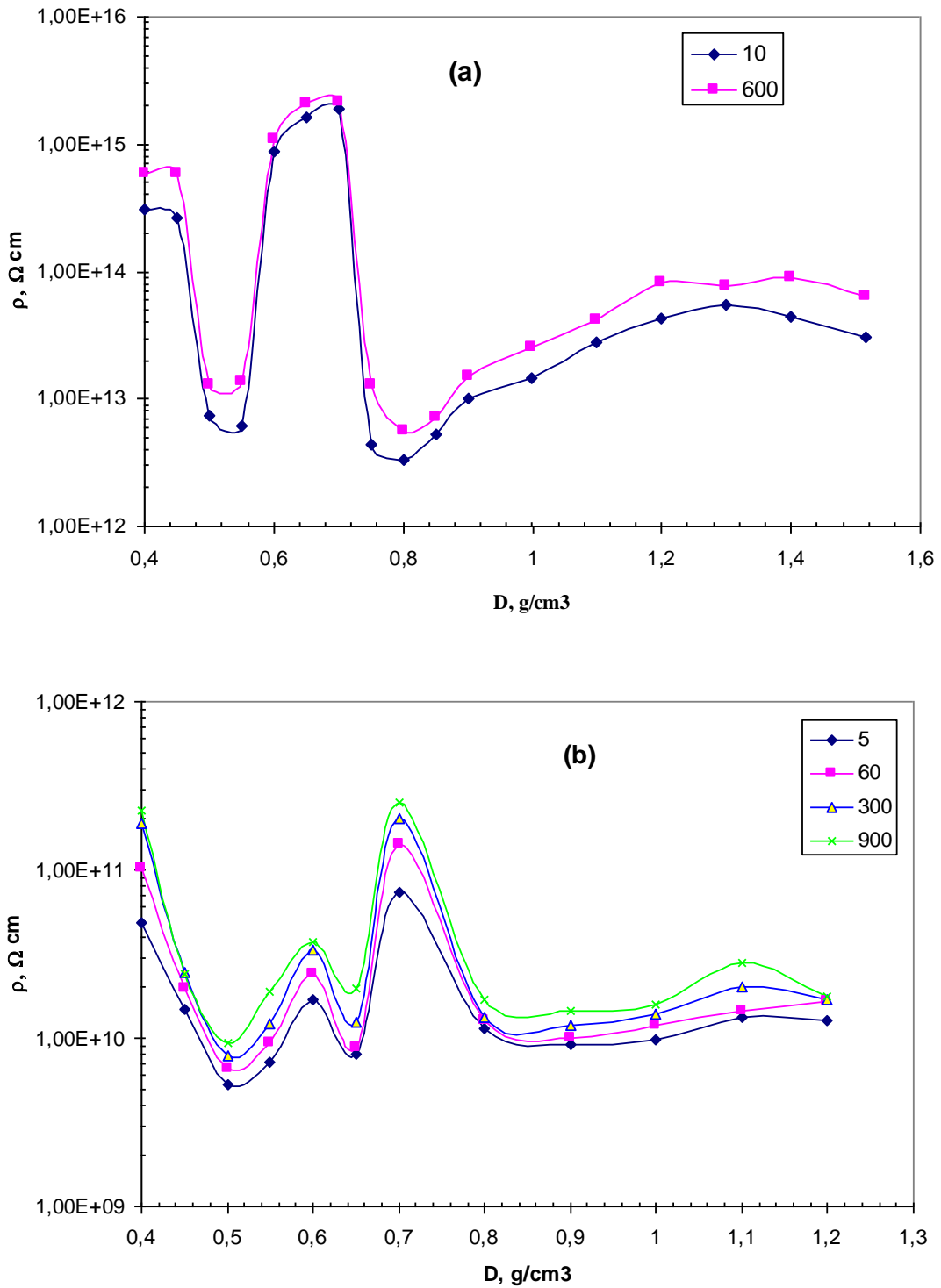


Рис.4.4. Зависимость удельного электрического сопротивления по постоянному току  $\rho_{dc}$  от плотности упаковки для исходного (а) и кислотно- модифицированного (b) образца. Кривые получены после включения постоянного электрического поля через 5сек, 10сек, 60сек,300сек и 900секунд.

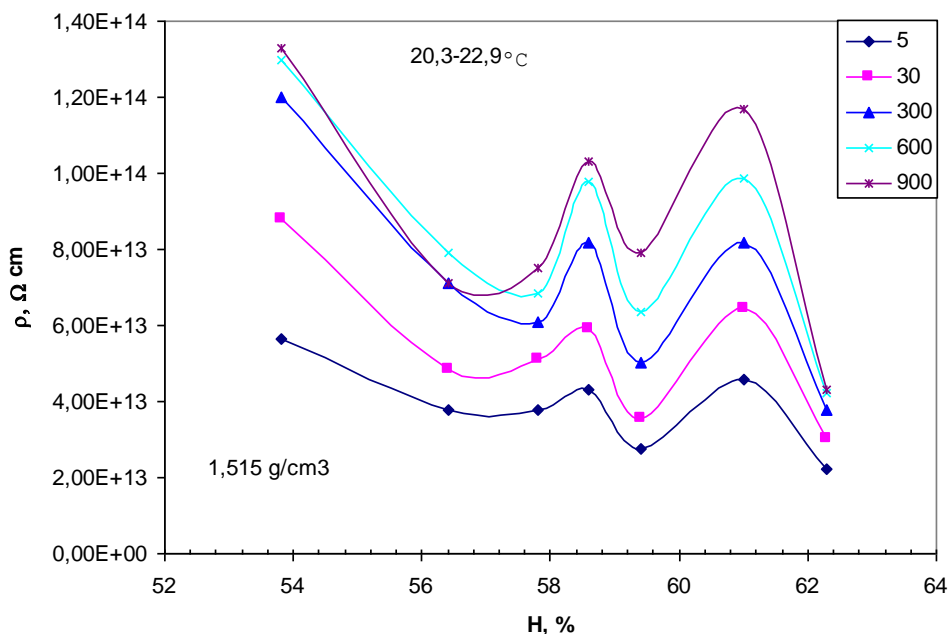


Рис.4.5. Зависимость удельного электрического сопротивления по постоянному току  $\rho_{dc}$  от относительной влажности окружающего воздуха  $H\%$  при фиксированном значении плотности базальтового волокна

### Выводы

Измерения показали, что некоторые электрофизические параметры образцов базальтовой породы и СТБВ сильно чувствительны к изменениям температуры, давления и влажности. Установлено, что для всех исследуемых образцов удельное сопротивление по постоянному току  $\rho_{dc}$  значительно больше их значений по переменному току  $\rho_{ac}$ , что свидетельствует о том, что в них действует механизм прыжковой проводимости. Выявлено, что оба параметра  $\rho_{dc}$  и  $\rho_{ac}$  обладают максимальным значением для русских СТБВ образцов и минимальным значением для породовых образцов. Показано, что образцы армянских СТБВ по поведению  $\rho_{dc}$  к изменениям внешних параметров проявляют противоположный характер: увеличиваются с их ростом. Причина такого поведения не выявлена. Электрофизические параметры в переменных полях для армянских образцов СТБВ при этом существенно не меняются, тогда как для русских СТБВ образцов не меняется только диэлектрическая постоянная  $\epsilon'$ , а потери  $\epsilon''$ ,  $\tan\delta$  и  $\rho_{ac}$  значительно меняются с изменением  $\phi$ . Все это позволит нас на основе этих измерений найти корреляцию между его фильтрующими и электрическими параметрами, что поможет разработать оптимальный фильтр для аэрозольных частиц.

### Литература

1. M. S. Mostafa, N. Afify A. Gaber and E. F. Abozid, Electrical Resistivity of Some Basalt and Granite Samples From Egypt, Egypt. J. Sol., Vol. 26, No. 1, pp. 25-32, 2003.
2. В.Б. Пономарев, ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ БАЗАЛЬТОВЫХ ВОЛОКОН, <http://rosteploizol.ru.terra.mtw.ru/files/Ponomarev.htm>
3. Гутников С.И. Влияние оксида алюминия на свойства базальтовых непрерывных волокон (БНВ), <http://www.lomonosov-msu.ru/2008/24.pdf>
4. М.Э. Борисова, С.Н. Койков, Физика диэлектриков, Издательство Ленинградского Университета, Ленинград 1979, 240 с.
5. В.В. Пасынков, В.С. Сорокин, Материалы электронной техники, Москва «Высшая школа» 1986, 368 с.
6. Jing Wang, Seong Chan Kim, David Y.H. Pui, Investigation of the figure of merit for filters with a single nanofiber layer on a substrate, Journal of Aerosol Science, Volume 39, Issue 4, April 2008, Pages 323-334.

## 5. Расчет ресурса фильтров

Исследование роста перепада давления в волокнистых базальтовых фильтрах при осаждении частиц на его поверхности в виде сплошного слоя представляет интерес в связи с разработкой метода расчета ресурса фильтров в системе очистки воздуха (газа) от радиоактивных аэрозолей.

Как известно, перепад давления в запыленном фильтре с осадком в обычном режиме эксплуатации обусловлен, в основном, перепадом давления в слое осевших частиц. В случае, когда осевшие на поверхности фильтра частицы образуют сплошной высокопористый слой осадка, эффективность их осаждения из потока в этом слое близка к единице и при расчете перепада давления применяется модель волокон, эквивалентных цепочкам осевших частиц [1].

Из литературы известно [1, 2], что зависимость перепада давления от массы уловленных частиц в процессе образования осадка на поверхности фильтра имеет линейный характер.

Предложен метод определения роста перепада давления в зависимости от времени или от массы частиц, накопленных на поверхности фильтра. В данном подходе учитывается изменение поля течения по мере роста осадков на волокнах. Кроме того, метод не требует строго нахождения из эксперимента данных о начальной стадии роста перепада давления. Принимается, что полная длина волокон в единице объема поверхности не изменяется, а рост перепада давления будет обусловлен ростом осадка на запыленных волокнах.

При вычислении перепада давления было учтено, что частицы имеют небольшую полидисперсность. Диффузию и инерцию частиц также не учитывали, так как диффузионный коэффициент захвата для мелких частиц предположительно не превышает несколько процентов от коэффициента захвата за счет зацепления, а инерция для крупных частиц существенна в начальный период улавливания.

С ростом осадка на волокнах резко возрастает коэффициент захвата на волокне с пористой оболочкой, что очень характерно для модифицированных волокон, подвергнутых процессу выщелачивания различными кислотами - соляной и серной. Небольшие изменения величины плотности упаковки осадка на волокнах, так же, как учет неполного осаждения частиц в осадках, слабо влияли на расчетные данные массы и перепада давления, соответствующих моменту времени (рис. 5.1). Так как скорость роста очень чувствительна к изменению радиуса частиц, то небольшое расхождение полученных данных, по-видимому, связано с нестабильностью при их генерации.

Процесс фильтрации и рост перепада давления состоит в аппроксимации запыленных волокон фильтра и вычислении массы от времени забивки, плотности упаковки, радиуса волокон фильтра при заданных условиях фильтрации.

Захват аэрозольных частиц фильтром принято описывать следующей системой уравнений:

$$\frac{\partial n}{\partial z} = -\gamma n \quad (5.1),$$

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \gamma n U \quad (5.2).$$

При соответствующих начальных и граничных условиях

$$a(z,0) = a_0; N(z,0) = 0 \quad (0,t) = n_0$$

где  $\gamma = 2a \ln a$  - коэффициент фильтрации,  $n$  - концентрация частиц в потоке.

В уравнениях (5.1, 5.2) коэффициент захвата определен как  $\eta_a = \eta/\rho$ , где значение  $\eta$  рассчитано авторами работы [1].

С целью упрощения расчетов, использованы безразмерные переменные:

$$h = \gamma_0 z; \tau = t g.$$

$\gamma_0 = 2a_0/\eta_0$  - коэффициент фильтрации чистого фильтра;

$$g = v n_0 U / \pi \beta_1 a_0;$$

$n_0$  - концентрация частиц на входе,  $\beta_1$  – плотность упаковки.

Уравнение (5.2) дает зависимость радиуса волокна с осадком в поверхностном слое  $\rho(0,\tau)$  от времени забивки.

$$\tau = \int F(\rho) \rho \, d\rho / \eta(\rho)$$

Относительный рост перепада давления и масса осевших частиц в безразмерных переменных после интегрирования определенных промежуточных выражений  $\rho(0,\tau)$  имеет вид

$$\Delta_p / \Delta_0 = 2\eta_0 / \gamma_0 H F_0 \frac{\int_0^{\rho(0,\varepsilon)} F(\rho) \rho \, d\rho}{\eta(\rho)(\rho^2 - 1)} \quad (5.3)$$

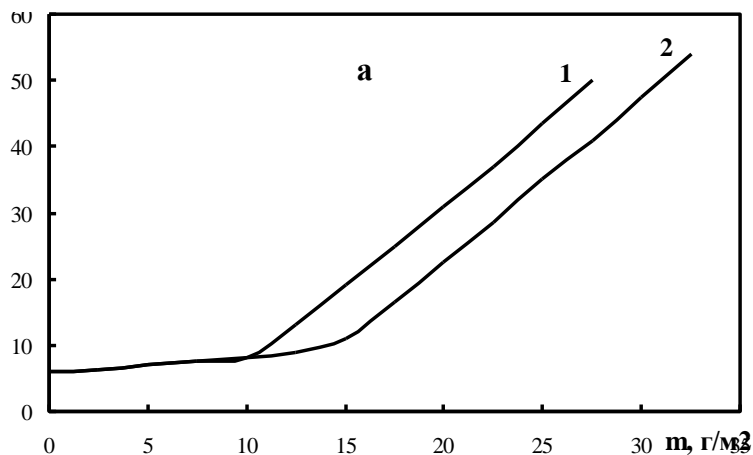
$$m = \frac{\pi \beta_1 \alpha_0 d \int_0^{\rho(0,\varepsilon)} \rho \, d\rho}{\eta(\rho)} \quad (5.4)$$

По формулам (5.3, 5.4) находим рост перепада давления и массу частиц на волокнах фильтра к моменту времени.

На рисунке 5.1 (а,b), приведены данные расчета зависимости давления от плотности упаковки и радиуса волокон. Следует отметить, что небольшие изменения величины плотности упаковки осадка на волокнах, так же как невозможный учет полного осаждения частиц в осадках, слабо влияли на расчетные результаты массы и перепада давления, соответствующих к моменту времени.

Использованный метод расчета роста давления может быть использован для оценки ресурса фильтра и в решении других вопросов практики фильтрации.

**Δр, мм вод.ст.**



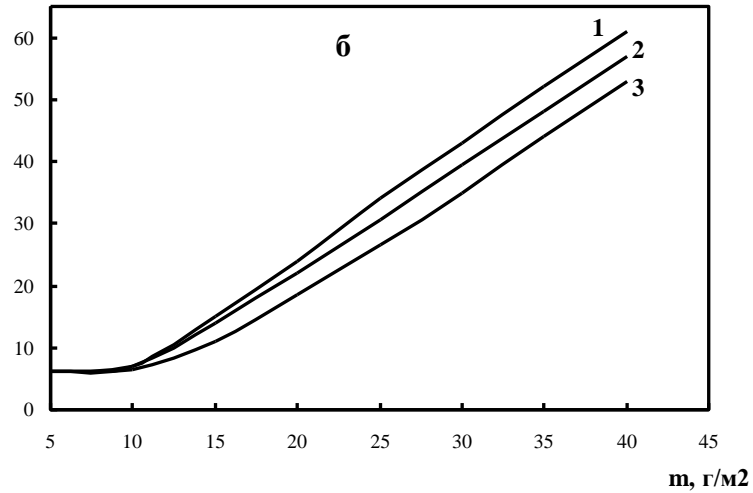
$\Delta p$ , мм вод.ст.

Рис. 5.1. Расчетные кривые перепада давления, полученного для фильтров с  $\alpha = 0,1$ , состоящих из волокон радиуса  $a_o = 7,75$  мкм, к моменту образования сплошного слоя частиц с соответствующими плотностями упаковки (а)  $r = 0,58$  мкм.  $\beta_1 = 0,005$  (1);  $\beta_2 = 0,08$ ; (2) (б)  $r = 0,8$  мкм 1 -  $\beta_1 = 0,06$ ;  $\beta_2 = 0,12$  2 -  $\beta_1 = 0,06$ ;  $\beta_2 = 0,08$  3 -  $\beta_1 = 0,07$ ;  $\beta_2 = 0,1$

Литература:

1. Kirsh A.A., Lahtin I.B. // J. Colloid Interface Sci, 1999, V.61. N 4 . P 270.
2. P.Reist ,Introduction to Aerosol Science, London.1987.P 320

## 6. Изготовление опытной партии фильтроматериалов для эксплуатации на вентиляционной системе ААЭС.

Обработка базальтового супертонкого волокна (БСТВ) в растворах химических кислот может привести к изменению его структурных и, следовательно, его многих физических свойств.

Исследования влияния такой обработки важны, поскольку они могут менять его адсорбционные свойства при использовании БСТВ в качестве адсорбента для очистки воздуха от различных аэрозольных частиц и, следовательно, найти оптимальные параметры для изготовления фильтров на основе этого материала.

Предложена и осуществлена ранее неописанная в литературе методика выщелачивания БСТВ основанная на применении двух кислот ( $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) для одного и того же супертонкого базальтового волокна.

### 6.1 Методика сернокислотного ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) выщелачивания тонких базальтовых волокон.

Применена методика сернокислотного ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) выщелачивания тонких базальтовых волокон (ТБВ). Из литературных данных известно, что сернокислотное выщелачивание ТБВ позволяет получать сорбенты с регулярной пористой структурой. Использована (с некоторыми незначительными изменениями) методика последовательного трехступенчатого сернокислотного выщелачивания базальтовых волокон приведенная в работе [1].

Стадия 1. Обработка образца ТБВ раствором 6N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , продолжительность около 40 мин, температура обработки  $92 \div 94^\circ\text{C}$ .

Стадия 2. Обработка образца ТБВ раствором 1.5N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , продолжительность 1ч, температура обработки  $92 \div 94^\circ\text{C}$ .

Стадия 3. Обработка образца ТБВ раствором 1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , продолжительность 4ч, температура обработки  $92 \div 94^\circ\text{C}$ .

После каждой стадии обработанный образец ТБВ промывали дистиллированной водой до отсутствия реакции сульфат ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) ионов. Выщелаченный образец БВ после стадии 3 сушили при  $110 \div 120^\circ\text{C}$ , продолжительность - около 10ч. Высушенный образец ТБВ далее хранили в объеме (эксикатор) с высушивающим твердым агентом для исключения контакта со внешней средой.

После сернокислотного выщелачивания и высушивания, образец ТБВ теряет 51% своего исходного веса. Исходный вес образца ТБВ составлял около 25г. Результаты анализа химического состава обработанных базальтовых волокон приведены ниже:

$\text{SiO}_2$  - 96.27%,  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 1.80%,  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 1.00 %.

(сумма компонентов в процентном отношении составляет:  $96.27\% + 1.80\% + 1.00\% = 99.07\%$ ).

Сравнивая полученные данные состава химически обработанных ТБВ с литературными данными [1] исходных (химически необработанных) БВ сделан

$\text{SiO}_2$  -  $48 \div 54\%$ ,  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $10 \div 15\%$ ,  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  -  $7,5 \div 15\%$

следующий вывод, что потери массы в образце базальтовых волокон обусловлены существенным изменением состава и согласуются с данными о потерях массы после выщелачивания-химической обработки (применяли весовой метод определения до и после химобработки образца БВ). Установлено, что после сернокислотного выщелачивания остается 49% веса исходного образца БВ.

Образец БВ после сернокислотного выщелачивания был исследован методами термогравиметрического анализа (ТГА) Рис. 6.1 и инфракрасной спектроскопии (спектры поглощения на отражение). Результаты проведенного ТГА согласуются с данными работы [2], где проведен эманационно-термического анализ базальтовых волокнистых адсорбентов.

На основании полученных результатов можно заключить, что полученные с помощью выше перечисленных методов анализа данные практически не отличаются для ТБВ, которые выщелачивались двумя различными способами, а именно солянокислотным и сернокислотным выщелачиванием т е обеспечивается в БВ необходимые для адсорбентов одинаковый химический состав и близкие сорбционные характеристики.

С помощью этого метода было получено модифицированное тонкое базальтовое волокно (обозначим его ТБВ<sub>H2SO4</sub>), достаточное для изготовления 4-х стандартных фильтрующих блоков.

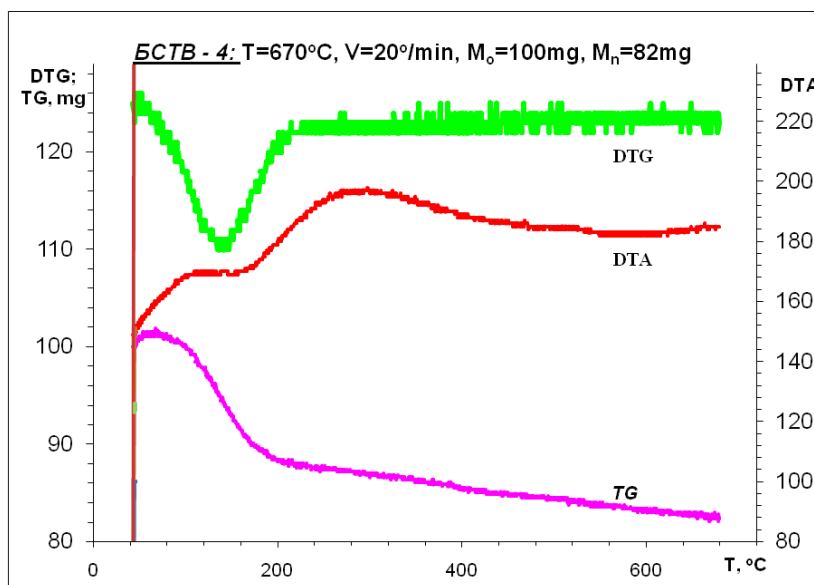


Рис. 6.1 Дериватограмма - ТГА выщелаченного (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) образца БВ, полученные на приборе Derivatograph Q-1500.

## 6.2 Солянокислотный способ

Базальтовые супертонкие волокна (БСТВ), как и базальтовые волокна могут быть применены в качестве адсорбентов аэрозольных смесей только после специальной предварительной химической обработки. Наиболее часто применяемых методов химической обработки БСТВ для получения адсорбентов на их основе является метод выщелачивания. С целью получения адсорбентов аэрозольных смесей на основе БСТВ за отчетный период освоена и применена методика выщелачивания базальтовых супертонких волокон (БСТВ) с помощью солянокислого способа.

Как известно, солянокислотный способ выщелачивания БСТВ включает следующие стадии:

- обработка БСТВ раствором HCL концентрацией 2÷5N, при 92÷95°C; 30-50мин;
- промывка дистиллированной H<sub>2</sub>O до отсутствия Fe<sup>+3</sup>;
- обработка БСТВ раствором HCL концентрацией 0.2÷3N, при 92÷95°C; 4÷8часов;
- промывка дистиллированной H<sub>2</sub>O до отсутствия Cl<sup>-1</sup>.

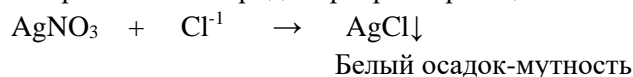
Выполнены три эксперимента по химической обработке базальтовых волокон.

Для эксперимента № 1 в качестве исходного материала была использована БСТВ с массой 2500 г, а для экспериментов № 2 и № 3 – по 5000 г, соответственно для каждого

эксперимента. Условия выщелачивания для всех вышеуказанных экспериментов были практически одинаковы. Выщелачивание проводили в специальном баке с обратным холодильником, термометром и мешалкой с глицериновым затвором. Исходную навеску БСТВ погружали в колбу, добавляли заранее приготовленный раствор HCl концентрацией 5N. Реакционную смесь при постоянном перемешивании нагревали 92÷95°C (водяная баня), продолжительность 40мин. Затем фильтрацией отделяли нерастворенную часть и промывали его дистиллированной водой до отрицательной реакции на присутствие ионов Fe<sup>+3</sup>. Для этого использовали желтую кровяную соль согласно реакции:



Осадок переносили снова в реакционную колбу и продолжали обработку с помощью заранее приготовленного раствора HCl концентрацией 1.5N. Реакционную смесь при постоянном перемешивании нагревали 92÷95°C (водяная баня), продолжительность около 4 часов. При комнатной температурв отделяли осадок от раствора фильтрацией и многократно промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на присутствие ионов Cl<sup>-1</sup>. Использовали реакцию образования хлорида серебра по реакции:



После этого продукт реакции высушивали около 9ч при температуре 110÷120°C. При комнатной температуре определяли массу выделенного БСТВ.

Масса выделенного БСТВ в эксперименте № 1 – 1468 г.

Масса выделенного БСТВ в эксперименте № 2 – 2408 г.

Масса выделенного БСТВ в эксперименте № 3 – 2545 г.

Впервые применен химический способ двух стадийной смешанной обработки.

Предложена и осуществлена ранее неопиcанная в литературе методика выщелачивания БСТВ основанная на применении двух кислот (HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) для одного и того же супертонкого базальтового волокна.

Исходя из литературных данных о том [Бекман И.Н, Диагностика базальтовых волоконных адсорбентов, Вестник Моск.Университета, сер. химия, 2003, Т 44, № 5, стр.342-351.1], что сернокислотное (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) выщелачивание, по сравнению с солянокислотным, способствует образованию образцов БСТВ с более регулярной по-ристой структурой. Полагаем, что сочетание солянокислотного и сернокислотного выщелачивания для одного и того же образца БСТВ окажет положительное влияние на его сорбционные характеристики - емкость.

Способ включает следующие стадии:

**стадия 1** - обработка образца БСТВ с помощью 5N HCl, около 30 мин, 94÷95°C. Промывка обработанного образца БСТВ дистиллированной водой до отсутствия на реакцию ионов Fe<sup>+3</sup> и Cl<sup>-1</sup>.

**стадия 2**- обработка образца БСТВ с помощью 1.5N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> , 3ч, 94÷95°C. Промывка обработанного образца БСТВ дистиллированной водой до отсут-ствия на реакцию ионов SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>.

Высушивание выщелаченного образца БСТВ (после двух вышеописанных стадий 1 и 2) при 110 ÷120°C, 14 часов. Весовой выход составляет 57% от исходной навески.

## Литература

1. Jing Wang, Seong Chan Kim, David Y.H. Pui, Investigation of the figure of merit for filters with a single nanofiber layer on a substrate, Volume 39, Issue 4, April 2008, Pages 323-334.
2. Lucija Boskovic, Igor E. Agranovski, Igor S. Altman and Roger D. Braddock, Filter efficiency as a function of nanoparticle velocity and shape, Journal of Aerosol Science, Volume 39, Issue 7, July 2008, Pages 635-644.

## 7. Влияние химической обработки на электрофизические свойства супертонкого базальтового волокна (СТБВ)

Обработка базальтового супертонкого волокна (БСТВ) в растворах химических кислот может привести к изменению его структурных и, следовательно, его многих физических свойств.

В отчете за текущий квартал исследуется влияние обработки БСТВ в растворе соляной кислоты на его электрофизические свойства. Методика, с помощью которого обработаны наши образцы, в научной литературе известно под названием «промышленной» или процесс называется «выщелачивание».

Исследования влияния такой обработки важны, поскольку они могут менять его адсорбционные свойства при использовании БСТВ в качестве адсорбента для очистки воздуха от различных аэрозольных частиц и, следовательно, найти оптимальные параметры для изготовления фильтров на основе этого материала.

Были проведены измерения удельного электрического сопротивления по постоянному ( $\rho_{dc}$ ) и переменному току ( $\rho_{ac}$ ). Определялась также диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon'$ ) и диэлектрические потери ( $\epsilon''$ ). Указанные параметры измерялись при температуре близкой к комнатной (от 15 до 25°C) и при относительной влажности воздуха не превосходящей 50%. Частота применяемого переменного электрического поля менялась от 200 Гц до 1 МГц.

На рис.7.1 приведены кривые зависимости  $\rho_{dc}$  от продолжительности времени постоянного поля  $t$  для исходного и химически обработанного образцов. Из рисунка следует, что химическая обработка приводит к уменьшению  $\rho_{dc}$  почти на 4 порядка. Характерно то, что как до, так и после выщелачивания образцов на зависимости  $\rho_{dc}(t)$  после быстрого начального роста  $\rho_{dc}$  наблюдается его последующий медленный рост. Кроме того, если в исходном образце  $\rho_{dc}$  достигает своего постоянного значения через две минуты после включения поля, то для химически обработанного образца это происходит через 2 часа после включения поля (на рис.5.1 эта часть результатов не изображена). Установлено, что участок быстрого роста  $\rho_{dc}$  обусловлен поляризацией воды, присутствующих в крупных порах волокна под влиянием постоянного поля, а относительно медленный рост обусловлен поляризацией воды, находящейся в более мелких порах. Следовательно, при постоянном электрическом поле, сначала поляризуются молекулы воды в крупных порах и позднее - молекулы воды в мелких порах. Поэтому после включения постоянного поля быстрому росту  $\rho_{dc}$  с ростом времени  $t$  следует участок его медленного роста. Чтобы выяснить роль воды в поведении в указанных участках, исходной и химически обработанные образцы нагревали при температуре 150 °С в течение 1 ч и контролировали восстановление их веса со временем. Взвешивание проводили на электрических весах с абсолютной точностью 0.05 мг. Масса образцов менялась в интервале от 25 до 40 мг. Результаты этого взвешивания изображены на рис.5.2, когда определяемый со временем параметр  $(m-m_0) \cdot 100\%/m_0$ , характеризует относительную потерю веса образца, где в качестве  $m_0$  – выбрана масса образца сразу после его нагревания при 150°C в течение 1 ч, а  $m$  – текущая масса. Из результатов следует, что исходной образец при нагревании теряет менее 0.4% от своего веса и максимум через 2 минуты выдержки его при комнатной температуре приходит к своему стабилизированному значению веса. В то время как выщелоченный образец теряет 15% от своего веса и его стабилизация имеет место только через 2 ч. Полученные результаты согласуются с результатами исследований адсорбционных свойств, полученных на различных выщелоченных образцах с помощью термогравиметрического и дифференциально-термического анализа [1]. Как известно, промышленное выщелачивание БСТВ модифицирует размерное распределение пор следующим образом: макропоры- 9 %, микропоры- 4 %, мезопоры- 87 %. Кроме того, при этом наблюдается увеличение общего объёма пор от 0.027 см<sup>3</sup>/г до 0.1341 см<sup>3</sup>/г. Объём образуемых или освобождённых от различных примесных и солевых образований пор наполняется, в основном водой, что приводит к уменьшению  $\rho_{dc}$  и  $\rho_{ac}$ , до 3-4 порядка, а также к увеличению  $\epsilon'$  в 4.5 раза и диэлектрических потерь  $\epsilon''$  более чем в 500 раз (Таблица 5.1). Увеличение микропор, как предполагалось, действительно, является одним из основных причин появления долговременных релаксационных процессов установления стабильного значения  $\rho_{dc}$  после включения постоянного электрического поля. Из рис.5.3 видно также, что все три

параметры  $\rho_{ac}$ ,  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  с ростом частоты электрического поля проявляют падающий характер, что согласно литературе [2] свидетельствует о том, что в выщелоченном в образце, действует механизм дипольной поляризации. Увеличение сорбционной способности образца по воде обуславливает сильный рост  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  (явление поляризации) и проводимости.

Таким образом, по результатам исследований электрофизических параметров в постоянных и в переменных полях, а также из термогравиметрических расчетов установлено, что обработка СТБВ в соляной кислоте приводит к увеличению его сорбционной способности по водяным парам. Для получения более подробных результатов о сорбционных свойствах БСТВ необходимо провести измерения в более широком интервале температуры [3] на образцах, проходящих более высокие температуры обработки.

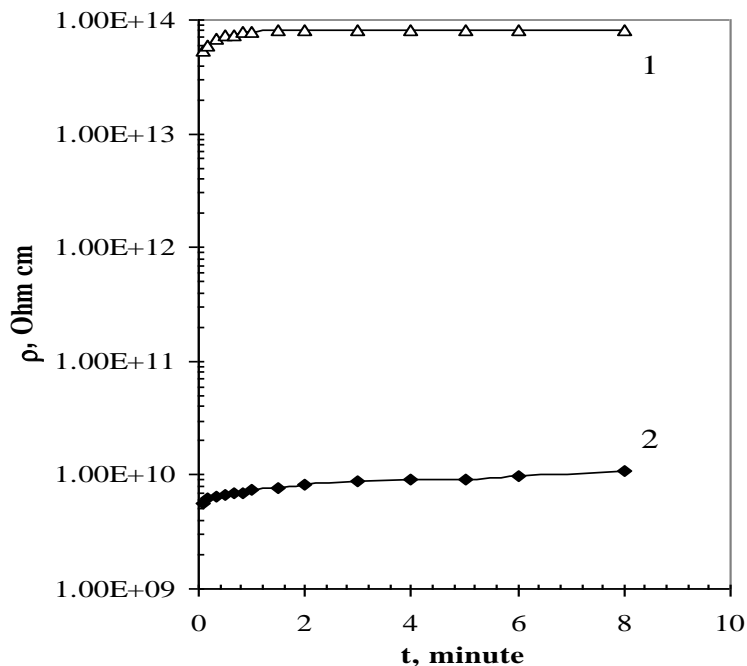


Рис. 7.1 Зависимость удельного электрического сопротивления от длительности времени включения постоянного поля для исходного (кривая 1) и выщелоченного (кривая 2) супертонкого базальтового волокна. Кривые 1 и 2 получены соответственно при температурах и относительных значениях влажности воздуха 24.2°C, 44,60 % и 20.4°C, 49.9 %

Таблица 7.1

Электрофизические параметры для исходного и химобработанного СТБВ измеряемых при температуре 15°C с применением переменного поля частотой 800 Гц

Образец	800 Hz		
	$\epsilon'$	$\epsilon''$	$\rho_{ac}$ [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]
Исходной	1.735	$1.6 \cdot 10^{-2}$	$1.4 \cdot 10^{11}$
Хим. обработ.	7.8	9	$2.2 \cdot 10^8$

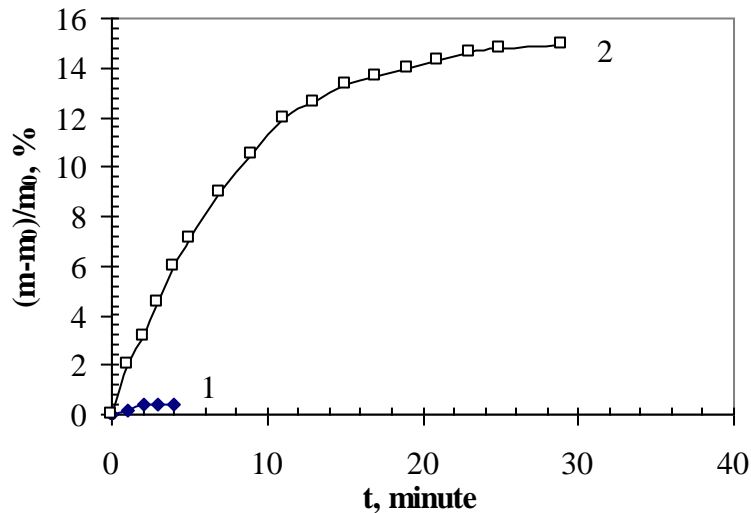


Рис.7.2 Восстановление веса для исходного (кривая 1) и химически обработанног(кривая 2) супертонкого базальтового волокна после нагревания при температуре 150°C в течение 1 часа. Взвешивание проведено в воздухе при 18°C.

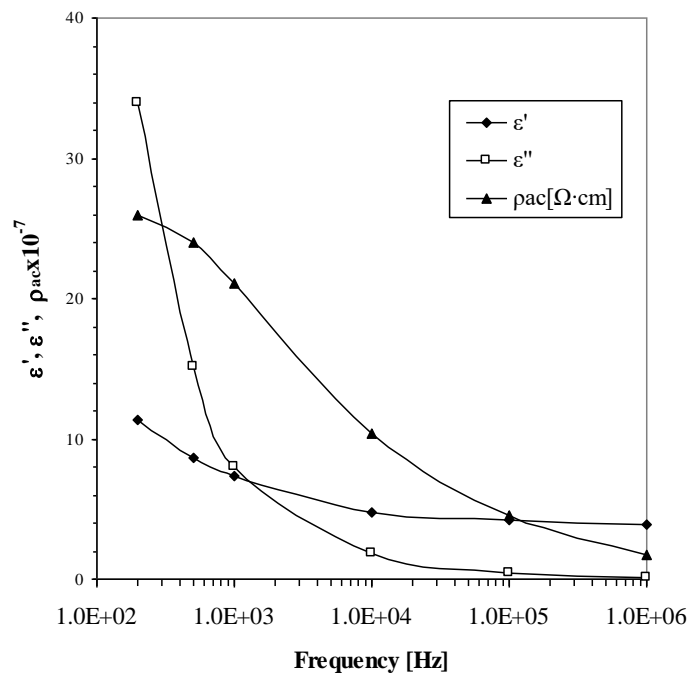


Рис. 7.3 Частотная зависимость диэлектрической постоянной ( $\epsilon'$ ), коэффициента электрических потерь ( $\epsilon''$ ) и удельной электрической проводимости по переменному току ( $\rho_{ac}$ ) при  $T=15^\circ\text{C}$  для образца СТБВ, после химобработки.

**Выводы**

Таким образом, путём измерения электрофизических параметров в постоянных и в переменных полях, а также проведения термогравиметрических исследований показано, что обработка СТБВ в соляной кислоте приводит к увеличению его сорбционной способности по водяным парам. Однако измерения электрофизических параметров проводились вблизи комнатной температуре, а сорбционная способность определялась после нагревания образца только при одной фиксированной температуре (150 °C) и времени (1 ч) нагревания. Для получения более подробных результатов о сорбционных свойствах СТБВ необходимо провести

измерения в более широком интервале температуры [3] на образцах, проходящих более высокие температуры обработки. Причём надо сравнить эти свойства в режиме, как сорбции, так и десорбции [1]. Кроме того, следует обработать образец и серной кислотой [1]. В данный момент все эти обработки и измерения находятся в стадии осуществления и важны для получения высокоэффективного фильтра на основе СТБВ.

#### **Литература к главе**

1. И. Н. Бекман, Диагностика базальтовых волоконных адсорбентов, Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 2003. т.44. N5, с. 342-351.
2. М.Э. Борисова, С.Н. Койков, Физика диэлектриков, Издательство Ленинградского Университета, Ленинград 1979, 240 с.
3. M. S. Mostafa, N. Afify A. Gaber and E. F. Abozid, Electrical Resistivity of Some Basalt and Granite Samples From Egypt, Egypt. J. Sol., Vol. 26, No. 1, pp. 25-32, 2003.

## 8. Исследование физических закономерностей поведения аэрозолей широкого спектра при фильтрации через фильтрующие материалы.

Проведен обзор литературы по описанию механизмов, влияющих на степень фильтрации аэрозолей. Из общей теории фильтрации аэрозолей известно, что одним из основных эффектов, влияющих на осаждение дисперсной фазы является диффузионный эффект. Подробно проведя анализ механизмов захвата аэрозольных частиц, можно сказать, что при фильтрации аэрозолей через макропористые среды дисперсии аэрозольная фаза осаждается на макро зернах за счет диффузионного и инерционного эффектов. Был произведен расчет коэффициента фильтрования (очистки) аэрозолей макро зернистыми фильтрами без учета влияния названных эффектов одного на другой.

Для коэффициента фильтрования была получена формула:

$$K_{\phi} = t^{(\lambda_{\text{д}} + \lambda_{\text{ин}})h} \quad (8.1)$$

$\lambda_{\text{д}}$  – коэффициент диффузионного осаждения аэрозолей;

$\lambda_{\text{ин}}$  – коэффициент инерционного осаждения;

$h$  – мощность фильтрующего слоя.

Расчет коэффициентов осаждения  $\lambda_{\text{д}}$  и  $\lambda_{\text{ин}}$  проводился по “капиллярной” модели в предположении, что диаметр поровых каналов определяется выражением:

$$d_{\text{кор}} = 2 \frac{K}{t}. \quad (8.2)$$

Принимая гипотезу Прандтля-Тейлора, согласно которой в ядре турбулентного потока вплоть до ламинарного подслоя массовый перенос вещества осуществляется за счет турбулентной диффузии, а в ламинарном подслое вблизи стенок порового канала за счет молекулярной была выведена формула для диффузионного коэффициента осаждения аэрозолей на макро зернистых фильтрах

$$\lambda_{\text{д}} = \frac{\sigma \sqrt{mt}}{K \sqrt{\nu U_{\phi}}} \quad (8.3)$$

где  $\sigma$  – коэффициент молекулярной диффузии частиц;

$\nu$  – кинематическая вязкость газа;

$\beta$  – коэффициент пропорциональности.

При исследовании диффузионного эффекта важным фактором является нуклидный состав исследуемых аэрозольных фракций.

Для определения радионуклидного состава аэрозолей, присутствующих в воздухе помещений и выбросов, на Армянской АЭС, была создана историческая база данных, характеризующая величину и радионуклидный состав аэрозолей, содержащихся в выбросах в атмосферу и в воздухе вентсистем станции (см. таблицы 8.1 и 8.2).

Таблица 8.1  
Нуклидный состав и величина выбросов за период эксплуатации Арм АЭС ( $10^7$  Бк/год)

Год экспл.	Основные радионуклиды								
	ДЖН*	$^{131}I$	$^{137}Cs$	$^{134}Cs$	$^{60}Co$	$^{110m}Ag$	$^{90}Sr$	$^{54}Mn$	$^{51}Cr$
1978	16,9	276	0,10	--	7,80	6,40	0,03	5,60	20,0
1979	633	579	17,2	5,10	31,0	--	1,40	19,1	313
1980	428	777	48,6	46,7	18,1	--	0,30	13,6	70,0
1981	214	735	22,4	15,5	26,9	--	0,60	10,7	11,6
1982	341	230	9,5	10,0	62,8	48,5	0,37	22,3	11,5
1983	884	70	5,0	1,70	20,6	4,80	0,06	5,80	0,70
1984	1785	228	66,3	51,0	28,2	37,0	0,04	4,90	4,60

1985	754	151	60,6	33,1	17,2	71,6	0,11	4,0	16,2
1986	794	44	25,0	12,8	21,7	73,4	0,25	8,40	--
1987	259	103	13,4	5,60	34,7	122,0	0,08	7,20	17,2
1988	338	602	14,9	24,0	128	142,0	0,06	26,8	10,2
1989	181	108	10,1	--	29,4	56,60	--	--	--
1990	113	--	8,8	--	12,3	16,10	0,09	--	--
1991	46,0	--	6,2	4,0	8,9	11,80	0	1,30	--
1994	82,0	--	--	--	60,1	--	--	--	--
1995	193,0	9,70	23,3	--	83,7	--	0,15	--	--
1996	121,0	23,5	15,4	0,80	22,4	25,80	0,12	0,80	11,6
1997	278,0	36,7	11,6	1,27	9,0	7,24	0,36	0,33	0
1998	238,4	28,8	9,35	1,32	18,4	7,72	0,29	1,89	21,6
1999	44,43	25,8	10,2	0,89	11,94	10,8	0,44	1,22	--
2000	30,7	26,0	4,20	5,97	17,7	22,60	0,38	8,78	--
2001	31,1	18,8	16,5	5,36	23,5	18,70	0,49	3,42	2,24
2002	9,9	59,6	7,90	2,28	6,6	2,50	0,2	0,16	--
2003	29,3	38,1	26,7	5,0	22,1	25,0	0,23	3,23	--
2004	28,5	97,1	5,59	0,38	14,6	11,3	0,04	1,35	2,53
2005	20,9	3,04**	7,0	0,83	5,10	1,35	0,03	--	--
2006	18,3	3,65	5,12	0,54	9,45	1,77	0,03	--	--
2007	46,0	1,90	4,88	1,60	7,15	1,17	0,05	0,10	--
2008	7,0	0,47	3,82	1,20	23,7	8,0	0,04	1,45	--
% состав без учета <sup>131</sup> I и ДЖН			20,59	1,4	35,08	32,89	0,28	6,83	2,9
% состав без учета ДЖН		59,7	6,40	3,30	10,9	10,25	0,087	2,14	7,16

\* ДЖН – радионуклиды с периодом полураспада более 24 часов

\*\* Начиная с 2005 года, на ААЭС ввели новую, более чувствительную аппаратуру и методику измерения расчета выбросов <sup>131</sup>I.

Как видно из таблицы, наибольший процентный вклад в активность аэрозолей вносят радионуклиды коррозионного происхождения (<sup>60</sup>Co и <sup>110m</sup>Ag), а также продукт деления урана <sup>137</sup>Cs.

Таблица 8.2

Концентрация радионуклидов в вентсистемах. 10<sup>-7</sup> Бк/л (данные за 2008-2009 годы)

Вентсис-тема	Max					Min				
	Cs-137	Co-60	Ag-110m	Mn-54	Cs-134	Cs-137	Co-60	Ag-110m	Mn-54	Cs-134
2008										
B1C	215,3	26,1	--	--	--	6,7	--	--	--	--
2B2	85000	8000	182	--	90000	28,2	27,3	37,0	--	73,8
B3	12,9	98,0	111,0	--	--	7,4	55,9	74,4	--	--
2B4	31005	1260	--	--	72005	185	--	--	--	111
2009										
B1C	127,1	109,4	--	--	--	52,7	54	--	--	--
2B2	117,8	236,9	70,9	--	--	95,7	--	--	--	--
B3	60,6	380,5	--	--	--	--	--	--	--	--
2B4	81,9	1619	475,6	209,5	--	41,5	110	--	--	--
2010										
B1C	161,6	139,2	12,0	--	--	61,9	24,1	--	--	--
2B2	140,2	281,5	101,3	--	--	83,2	--	--	--	--
B3	94,5	540,0	--	--	--	--	--	--	--	--
2B4	92,3	1486	420,8	243,2	--	49,3	84,5	--	--	--

При анализе содержания радиоактивных аэрозолей необходимо учитывать диффузионный эффект обусловленный переносом примеси в направлении меньших концентраций. При отборе проб из потока необходимо соблюдать ряд условий. Ось пробоотборной трубки должна быть параллельной линиям тока в воздуховоде (условие соосности) . В противном случае при соблюдении правильной скорости отбора концентрация аэрозоля в пробе  $C_i$  - будет меньше, чем в исследуемом аэрозоле  $Q$ , а коэффициент аспирации  $a' = C_i/C_e$  будет меньше единицы. Средняя скорость течения в насадке  $U_i$  должна быть равной скорости  $U_e$  течения в соответствующей (проходящей через ось трубки) линии тока в газоходе (условие изокинетичности, рис.8.1).

При  $\omega = U_i/U_e < 1$  линии тока расходятся перед входом в трубку, частицы смещаются под действием инерции из линии тока к оси трубки, в результате концентрация в пробе делается больше истинной ( $a' > 1$ ).

При  $\omega > 1$  все происходит наоборот и  $a' < 1$ .

И, наконец, к двум упомянутым выше условиям необходимо добавить третье: стенки пробоотборной трубки (наконечника) должны быть бесконечно тонкими.

Ошибки, вызванные неизоосностью отбора частиц диаметром  $d$  при небольших углах  $\nu$  между направлением течения в воздуховоде и пробоотборной трубке ( $\omega = 1$ ), можно учесть по формуле (6.3).

$$a' \approx 1 - 4 \sin \nu S_t / \pi, \tag{8.4}$$

где:  $S_t = U_e \tau / D_{тр}$  — число Стокса;  $\tau = \rho_c d^2 / 18\mu$  — время релаксации частицы;  $\rho_c$  — плотность частицы;  $\mu$  - динамическая вязкость воздуха;  $D_{тр}$  — внутренний диаметр пробоотборной трубки.

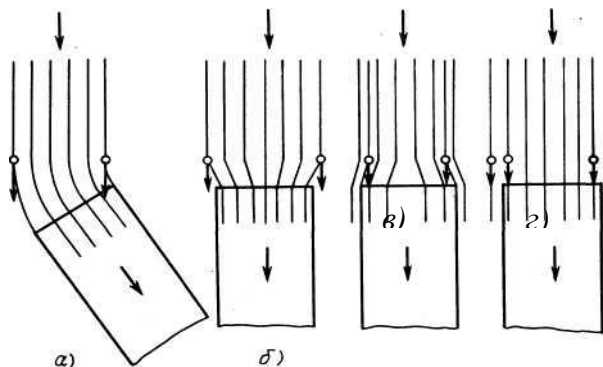


Рис. 8.1. Аспирация аэрозоля *а* - нарушение изоосности (при правильной скорости отбора); *б* — повышенная скорость отбора; *в* — пониженная скорость отбора; *г* - правильная скорость отбора

Ошибки, вызванные неизокинетичностью отбора, можно оценить, применяя эмпирическую формулу Беляева—Левина:

$$a' = 1 + \frac{(\omega^{-1} - 1)(2 + 0.62\omega)St}{1 + (2 + 0.62\omega)St} \tag{8.5}$$

где-  $0,2 < \omega^{-1} < 5$

На практике для соблюдения условия изокинетичности на конец отборной трубки надевают наконечник с внутренним диаметром  $D_H$  (мм), определяемым выражением.

$$D_H = 4,6 * \sqrt{\frac{Q}{U_e}} \tag{8.6}$$

Где:  $Q$  - расход отбираемого воздуха,  $дм^3/мин$ ;  $U_e$  - скорость воздуха в точке отбора,  $м/с$ .

## 9. Разработка математических моделей процессов фильтрации

Улавливание – (захват) радиоактивных аэрозолей может осуществляться с помощью волокнистых фильтров, которые представляют собой макропористую среду с очень сложными геометрическими характеристиками. Большинство литературных результатов по определению эффективности работы фильтров, были получены экспериментально и теоретически мало изучены. Известно, что процесс фильтрации частиц зависит от большого числа параметров, что практически невозможно учесть при проведении экспериментальных работ. В связи с этим, особую ценность и актуальность приобретает математическое моделирование процесса фильтрации, при котором удастся оценить эффективность фильтрации при одновременном варьировании большого числа параметров, в широком интервале их изменения. Базовые уравнения, необходимые при математическом моделировании процесса фильтрации зависят как от размеров радиоактивных частиц, так и от структурных особенностей фильтра. При составлении уравнений должны учитываться целый ряд физических явлений, участвующих в процессе фильтрации. Это эффект зацепления, в том числе ситовый эффект, - аэрозольные частицы задерживаются в порах и каналах, имеющих сечение меньше, чем размеры частиц. Действие сил инерции - при изменении направления движения радиоактивного потока частицы отклоняются от этого направления и осаждаются. Броуновское движение в значительной мере определяет перемещение высокодисперсных субмикронных частиц. Электростатических сил - аэрозольные частицы и материал фильтра могут иметь электрические заряды или поляризоваться. Если размеры аэрозольные частицы велики, по сравнению с молекулами газа, то закономерности движения частицы носят аэродинамический характер. Но, если же размеры частицы малы, то закономерности движения частицы приобретают молекулярно-кинетический характер. Частицы в этом случае рассматриваются как большие молекулы движущиеся среди малых и их захват волокнами фильтра рассматривается в рамках адсорбции. В качестве модели адсорбции будут использованы изотерма Генри и изотерма Ленгмюра.

При разработке математического моделирования процесса фильтрации должны иметь в виду, что радиоактивные аэрозольные частицы имеют сферическую форму и, что все частицы, соприкоснувшиеся с волокнами, прилипают к их поверхности и удерживаются или силами Ван дер Ваальса, или электростатическими силами. При этом волокна фильтра представляются в виде цилиндра или микропористого цилиндра. Основная задача математического моделирования в конечном итоге - это расчет коэффициента захвата волокном частиц, который, в общем случае, является функцией многих параметров: радиуса и плотности улавливаемых- захватываемых частиц, скорости, вязкости, температуры  $T$  и давления воздуха, наличия внешних сил, а также параметров фильтров - толщины, плотности упаковки, среднего диаметра волокна и их дисперсии характеризующие внутреннюю структуру фильтра. Для нестационарного процесса фильтрации, при накоплении осадка на волокнах, коэффициент захвата зависит также от количества осевших частиц. Из анализа процесса фильтрации следует, что существуют различные механизмы осаждения аэрозольных частицы и целесообразно выразить коэффициент захвата в зависимости от параметров фильтра и безразмерных параметров, характеризующих условия фильтрации. В качестве безразмерного параметра следует взять число Кнудсена и диффузионный параметр Пекле.

### *Исследование влияния сил Ван-Дер-Ваальса на осаждение аэрозольных частиц на супертонких волокнах.*

Осаждение аэрозольных частиц происходит из тонкого слоя газа, прилегающего к супертонкому волокну. Поэтому для моделирования процесса улавливания частиц необходимо точное знание течения аэрозоля и силы Ван-дер-Ваальса непосредственно около поверхности волокна.

Как известно, одной из важных задач теории фильтрации газов является расчет радиуса наиболее проникающих  $r_p^*$  частиц, поскольку эффективность фильтров оценивается именно по этим частицам.

Из теории [1,2] известно, что обычно рассматриваются два механизма осаждения - броуновская диффузия и зацепление частиц. Однако на осаждение субмикронных частиц на волокна заметное влияние оказывают молекулярные силы Ван-дер-Ваальса. Принято различать близкодействующие силы Ван-дер-Ваальса, которые действуют на расстояниях, меньших сотых долей микрона и дальнедействующие, так называемые запаздывающие силы. Запаздывающие силы заметно проявляются на расстояниях порядка десятых долей микрона, притягивая движущиеся в потоке частицы к волокну. Предварительный анализ показал, что захват частиц из потока определяется именно запаздывающими силами, и вклад этих сил в общую эффективность осаждения может быть значительным.

Процесс осаждения радиоактивных аэрозолей на волокне, как было указано, характеризуется коэффициентом захвата, который зависит от параметров фильтра, условий течения газа и размера частиц.

В теории фильтрации субмикронных аэрозолей при расчете радиуса наиболее проникающих частиц влияние роли запаздывающих сил Ван-дер-Ваальса до недавнего времени не учитывалось. Это было связано с тем, что оценка роли Ван-дер-ваальсовых сил проводилась только для незапаздывающих сил, в результате чего значение эффективности осаждения оказывалось невероятно большим.

Изучение осаждения частиц проведено на модельном фильтре с известным полем течения. В качестве модельного фильтра принята система параллельных волокон с гексагональной упаковкой, расположенных перпендикулярно к направлению стоковского потока. Для системы ультратонких волокон с диаметром, соизмеримым со средней длиной пробега газовых молекул, поле скоростей и сила сопротивления волокон зависят от числа Кнудсена.

Рассчитав поле концентрации в модельной ячейке фильтра, находим захват  $\gamma$  волокна и эффективность всего фильтра  $E$ :

$$E = 1 - \exp \{-2\alpha H \eta\}. \quad (9.1)$$

где  $l = \alpha / \pi a^2$  - длина волокон на единице объема фильтра,  $H$  - толщина фильтра.

Коэффициент захвата находится интегрированием по углу нормальной к поверхности волокна компоненты полного потока вдоль окружности

$$\eta_{DRW} = r_h \int_0^\pi \left( \frac{2dn}{P_e} dr - V_r n \right) dQ \quad r = r_b. \quad (9.2)$$

Нижняя оценка для  $\delta$  находилась из уравнения, определяющего точку пересечения граничной траектории, не диффундирующей частицы, как бы позади волокна при  $\theta = \pi$ :

$$V_r(1 + \delta + R, \pi) = 0$$

Влияние сил Ван-дер-Ваальса показано на рисунке зависимости коэффициента захвата от размеров частиц и, что особенно важно, в области минимума этих кривых, т.е. для наиболее проникающих частиц.

На рисунке приведены кривые  $(\eta_{r_p})$ , рассчитанные по формуле (9.2) для двух значений константы Ван-дер-Ваальсовского взаимодействия  $A_7$ , отличающихся на порядок. Учет сил Ван-дер-Ваальса приводит к заметному увеличению коэффициента захвата, а в случае больших значений  $A_7$  - к смещению положения минимума в сторону меньших  $r_p^*$ .

При небольшой скорости, характерной для испытания и эксплуатации супертонких фильтров со средним диаметром волокон 0,3-0,5 мкм и с плотностью упаковки, близкой к  $\alpha = 1/16$ , для оценки радиуса наиболее проникающих частиц в диапазоне  $U = 1-20 \text{ смс}^{-1}$  можно рекомендовать использование следующих формул при разработке фильтров

$$r_p^* = 0,105 A/U^{1/4} \quad (9.3)$$

$$r_p^* = 0,088 A/U^{1/4}, \quad (9.4)$$

где  $A = 1 \text{ мкм (см/с)}^{1/4}$ .

Таким образом, идеализированная модель фильтра – система параллельных волокон – применима для определения радиуса наиболее проникающих частиц и будет полезна при оценке характеристик фильтров на основе супертонкого базальтового волокна.

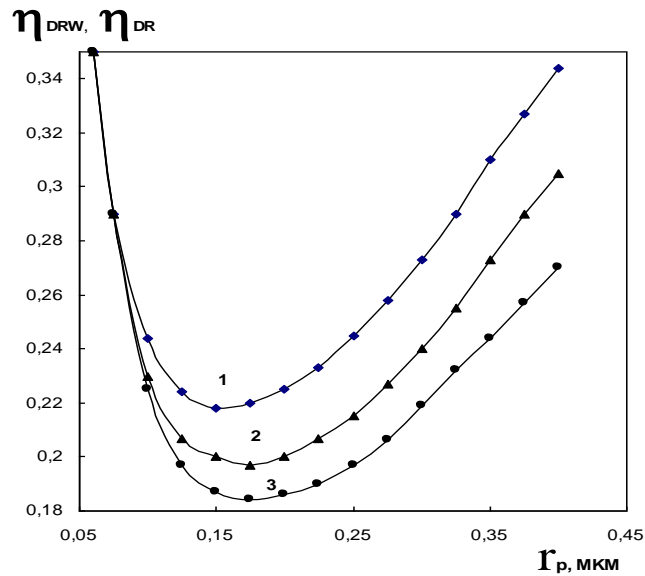


Рис. 9.1 . Зависимость коэффициента захвата  $\eta_{DRW}$  (1,2) и  $\eta_{DR}$  (3) от радиуса частиц при различных значениях констант взаимодействия.

1 –  $A_7 = 10^{-18}$  эрг.см, 2 –  $A_7 = 10^{-19}$  эрг.см,  $a = 1 \text{ мкм}$ ,  $U = 1 \text{ см.с}^{-1}$ ,  $\alpha = 1/16$ .

### Литература

1. А. А. Кирш, Коллоидный Журнал, 2004, т. 66/4, с. 497-503
2. А. А. Кирш, А. К. Будыка, Рос. Хим. Журнал, 2008, т. 52/5, с. 97-101

### 10. Дисперсный состав аэрозолей

Поступление радиоактивных аэрозолей в организм и их распределение в нем зависит от размеров аэрозольных частиц. Поэтому для оценки степени радиационной опасности аэрозолей кроме их объемной активности необходимо определить дисперсный состав этих частиц.

Для получения информации о размерах частиц нам представляется перспективным использование метода пакета фильтров [1, 2]. В этом методе реальный спектр частиц аппроксимируется логарифмически нормальным распределением, которое МКРЗ рекомендует как основное для аэрозолей антропогенного происхождения, и по доле активности нуклидов, уловленных на каждом из трех фильтров, с известными фильтрующими характеристиками, рассчитываются параметры логнормального распределения:  $r_{50}$  - медианный радиус частиц и  $\sigma$  — стандартное геометрическое отклонение. Методика расчетов следующая.

Обозначим эффективность  $i$ -го фильтра  $\varepsilon_i(r)$ , получим количество частиц, осевших на  $i$ -м фильтре:

$$N_i = \int_0^{\infty} \varepsilon_i(r) f(r) dr \tag{10.1}$$

где:

$$\varepsilon(r) = \exp \frac{[(\ln(r) - \ln(r_{50}))]^2}{2}$$

$$f(r) = \frac{2 \ln \sigma}{\sqrt{2\pi \ln \sigma_r}} \tag{10.2}$$

плотность логарифмически нормального распределения, а  $r$  — радиус частиц.

Подставляя (10.2) в (10.1) и вычисляя интегралы для различных параметров распределений  $r_{50}$  и  $\sigma$ , можно построить номограммы, на которых связаны  $r_{50}$ ,  $\sigma$  и количество осажденных на  $i$ -м фильтре радиоактивных нуклидов, выраженное в процентах. Точка

пересечения кривых  $\sum_{i=1}^3 N_i = 1$  дает искомые значения  $r_{50}$  и  $\sigma$ . На практике пересечение трех кривых, удовлетворяющих этому условию, выделяет некоторую область, заштрихованную на рис. 1 и образующуюся из-за экспериментальных погрешностей определения доли активности на  $i$ -м фильтре и погрешностей расчета.

Метод пакета фильтров позволяет анализировать частицы радиусом от 0,05 до 1 мкм. Он обладает рядом преимуществ по сравнению с другими методами определения дисперсности. Так, следует отметить его простоту и возможность анализа больших объемов воздуха, поскольку пробы отбираются при высоких линейных скоростях фильтрации, превышающих 1 м/с.

Для проведения измерений дисперсности аэрозоля методом пакета фильтров необходимо как можно точнее знать вид функции  $\varepsilon_i(r)$ , так как погрешность ее определения характеризует погрешность определения параметров логнормального распределения. Функция эффективности улавливания аэрозолей в зависимости от размера частиц и скорости фильтрации была исследована с помощью латексов из полистирола с высокой степенью моносферности. Использованные латексы имели следующие диаметры частиц  $d$  и их среднеквадратичные отклонения:

$d$ , мкм . . .	0,099	0,16	0,31	0,46	0,72	1,05	1,54	2,00
$\sigma_r$ .....	0,15	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,04	0,14

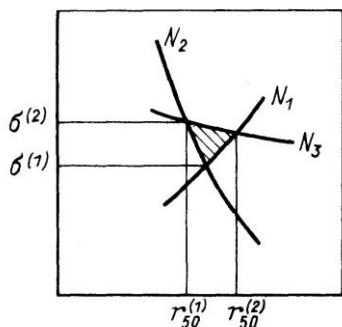


Рис. 10.1 К решению уравнения (1) (пересечение линий, соответствующих экспериментальным результатам [заштрихованная область] определяет значения параметров распределения  $r_{50C}$  [ $r_{50ф}$ ,  $r_{50ф}$ ],  $a\text{ф}$  [ $a^{(1)}$ ,  $a^{(2)}$ ])

Аэрозоль генерировали с помощью специального распылителя из суспензии латекса в дистиллированной воде. Его смешивали с очищенным и подогретым воздухом и направляли на исследуемый фильтр. Скорость фильтрации определяли по перепаду давления  $\Delta p$  на фильтре. Проскок аэрозоля  $K$  определяли по отношению концентраций частиц после и до фильтра. Эффективность фильтра связана с проскоком следующим образом:  $\varepsilon = 1 - K$ .

Были исследованы фильтрующие материалы: ФПА-70-0,1 и ФПА-70-0,4, которые используются в качестве первого и второго слоев в пакете фильтров для анализа дисперсности аэрозолей. Получены зависимости эффективности улавливания частиц радиусом от 0,5 до 10 мкм в диапазоне скоростей 0,8 — 2,5 м/с. На рис. 8.2 приведены значения эффективности улавливания для скорости 1,5 м/с, которая является оптимальной для метода пакета фильтров. Погрешность при определении  $\varepsilon(r)$  не превышала 5 %.

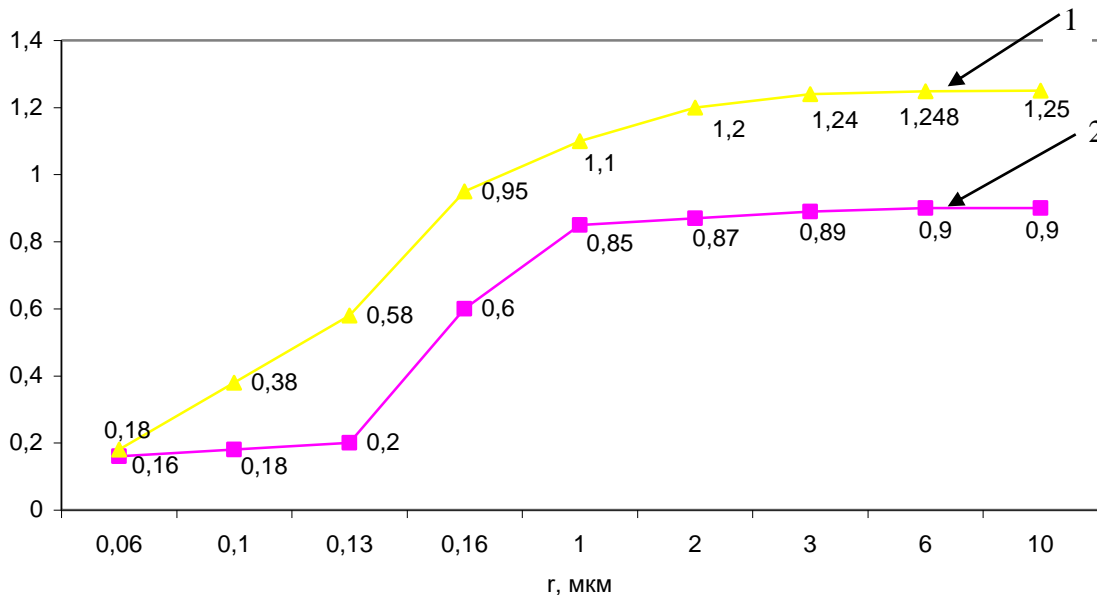


Рис. 10.2 Зависимость эффективности улавливания аэрозолей от радиуса частиц: 1 - фильтр ФПА- 70-0,1; 2 - фильтр ФПА-70-0,4

Полученные результаты обрабатывались с помощью специальной программы.

С помощью этой методики был исследован дисперсный состав аэрозолей в воздухе помещений зоны контролируемого доступа Армянской АЭС. Предварительно был определен основной радионуклидный состав аэрозолей:  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{110\text{m}}\text{Ag}$ , .... Ниже, на рис.10.3,

представлены величины, определяющие дисперсный состав аэрозолей в воздухе помещений Армянской АЭС.

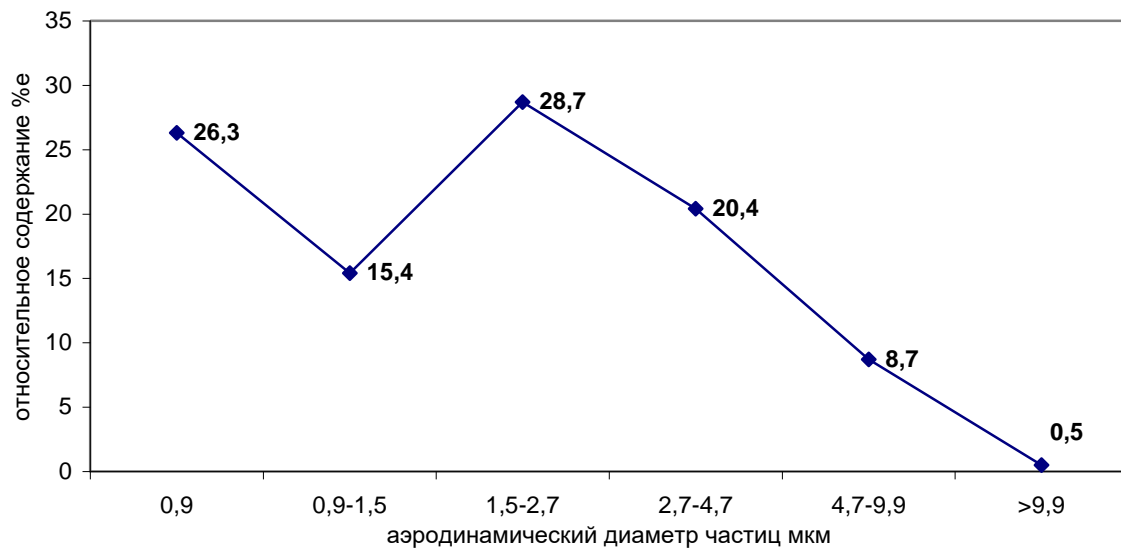


Рис. 10.3 Дисперсный состав аэрозольной фракции в воздухе помещений Армянской АЭС.

Анализ данных, представленных на графике, показывает, что основной процент частиц (90,8%) обладает диаметром от 0,9 до 4,7 мкм, частицы с диаметром от 4,7 до 9,9 мкм составляют 8,7%, а частицы с диаметром более 9,9 мкм – 0,5%.

#### Литература

1. Lockhart L.B., Patterson R.L., Sandeis A.W. The size distribution of radioactive atmospheric aerosols. - J. Geoph. Res., 1965, v. 7, №24, p. 76.
1. Метод исследования дисперсного состава радиоактивных аэрозолей в приземном слое атмосферы /Н.В. Боголапов, Н.Н. Кашенко, И.Е. Константинов и др. В кн.: Вопросы дозиметрии и защиты от излучений. Вып. 14. М.: Атомиздат, 1975, с. 86.

## 11. Экспериментальная установка по исследованию эффективности испытываемых фильтрующих материалов.

Основным оборудованием в схемах очистки воздуха от радионуклидов являются фильтры, различающиеся формой, режимом работы, конструкцией, применяемыми фильтрующими материалами и т.д.

На срок службы любого фильтра как известно влияют следующие факторы: 1) увеличение сопротивления фильтра в результате осаждения пыли в фильтрующем материале; 2) увеличение мощности дозы радиоактивного излучения от фильтра в результате накопления в нем радионуклидов; 3) разрушение фильтрующего материала под действием агрессивных веществ, содержащихся в воздухе.

Практика применения фильтрующих материалов показывает, что основной причиной, определяющей срок службы фильтров, является повышение их сопротивления, вследствие чего их приходится выбрасывать, не используя полностью по прямому назначению. Для того, чтобы увеличить срок службы фильтров по радионуклидам, воздух необходимо подвергать грубой очистке, а затем тонкой очистке.

Конструкция фильтров должна отвечать следующим требованиям: 1) наибольшая поверхность фильтрующего материала при наименьших габаритах фильтров; 2) минимальное сопротивление фильтра; 3) возможность быстрой и удобной смены фильтров; 4) надежная герметизация при сборке группы фильтров.

Простейший предполагаемый фильтр будет представлять собой корпус, разделенный пористой перегородкой на части, в одну из которых поступают очищаемые газы. В разделенных частях фильтра создается разность давлений, достаточная для прохождения необходимого количества газа.

В связи с многообразием требований, предъявляемых в реальных условиях эксплуатации к очистке различных аэрозолей, применяется много конструкций фильтрующих аппаратов с пористыми перегородками, которые разделяются на гибкие, полужесткие и жесткие.

При выборе пористой перегородки учитывается химический состав, температура, давление и влажность газового потока, а также размеры и концентрация улавливаемых частиц.

Работу фильтров будут характеризовать следующие показатели: эффективность очистки, пористость фильтра, скорость фильтрации, пылеемкость, гидравлическое сопротивление, а также технико-экономические данные.

Для предварительного исследования фильтрующих свойств различных модификаций фильтрующих материалов была сконструирована и изготовлена экспериментальная установка. В состав ее входили ратаметры для определения расхода воздуха, специальные вентили для варьирования расхода воздуха с установке, фильтродержатели, приборы для определения активности аэрозолей до фильтров и после них.

На рис. 11.1 представлен эскиз части экспериментального стенда для определения эффективности очистки воздуха от радиоактивных аэрозолей фильтрами из базальтового волокна.

Фильтры, устанавливаемые в фильтродержателях представляли собой однослойную марлевую основу круглой формы, на которую наносились различные модификации базальтового волокна (аналогичные фильтры с тканью петрянова используются в штатном режиме для определения активности аэрозолей в воздухе помещений и различных вентиляционных систем АЭС. На рис. 11.2 представлен чертеж таких фильтров.

Ниже представлено фото (Рис. 11.3) экспериментальной установки, установленной в зоне контролируемого доступа.

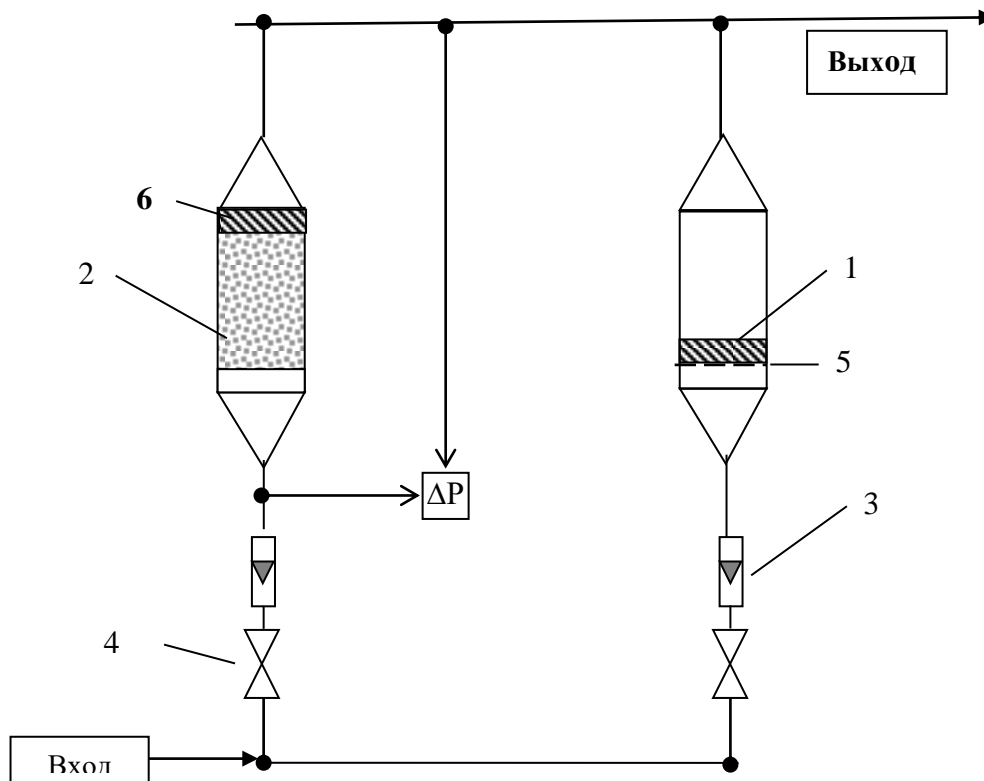


Рис. 11.1 Обозначения: 1 и 6 – фильтры Петрянова; 2- исследуемый фильтр; 3 – ротаметр; 4 – вентиль; 5 – the сетка; ΔP – манометр.

На экспериментальной установке проводились исследования фильтрующих характеристик фильтров на основе базальтового волокна в зависимости от различных физико-химических параметров опытных образцов. Эффективность исследуемых фильтров измерялась при различных величинах расхода воздуха через фильтры, от  $1.6 \times 10^4$  л/час (проектный расход) до  $3.2 \times 10^4$  л/час. На выходе активность аэрозолей после фильтров измерялась двумя независимыми измерительными устройствами ДБГ2 и АЕРМ. Активность аэрозолей, осевших на исследуемом фильтре, измерялась на низкофоновой гамма спектрометрической установке с германиевым детектором и программной поддержкой GENIE. Измерения с использованием фильтрующего материала с различными параметрами при различных величинах расхода воздуха будут продолжены в следующих кварталах.

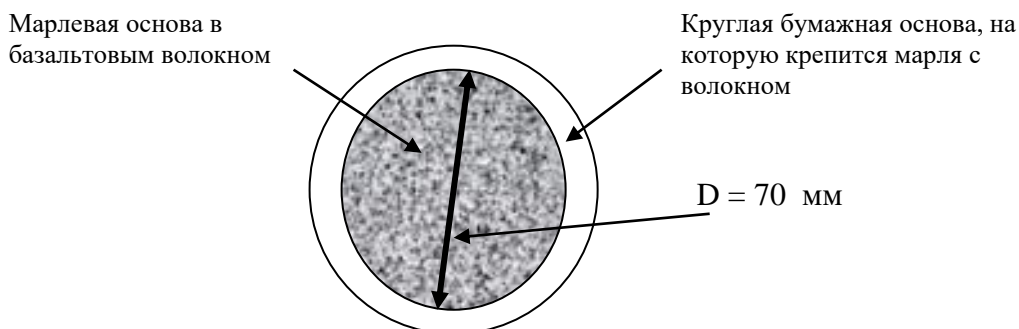


Рис. 11.2 Схема фильтров, устанавливаемых в фильтродержателях экспериментальной установки.



Рис. 11.3 Экспериментальная установка, установленная в зоне контролируемого доступа.

Были продолжены исследования фильтрующих характеристик фильтров на основе базальтового волокна в зависимости от различных физико-химических параметров опытных образцов.

В частности проводились исследования фильтрующих волокон двух модификаций, (соляное выщелачивание и сернокислотное выщелачивание). Эффективность исследуемых фильтров измерялась при различных величинах расхода воздуха через фильтры, от  $1.6 \times 10^4$  л/час (проектный расход) до  $3.2 \times 10^4$  л/час. На выходе активность аэрозолей после фильтров измерялась двумя независимыми измерительными устройствами ДБГ2 и АЕРМ. Активность аэрозолей, осевших на исследуемом фильтре, измерялась на низкофоновой гамма спектрометрической установке с германиевым детектором и программной поддержкой GENIE. Фильтры экспонировались в течение 1 недели.

Ниже в табличном виде представлены результаты оценки эффективности фильтров из немодифицированного базальтового волокна и базальтового волокна различной модификации:

1. Волокно полученное методом сернокислотного ( $H_2SO_4$ ) выщелачивания тонких базальтовых волокон ( $TBB_{H_2SO_4}$ )
2. Волокно полученное методом солянокислотного способа выщелачивания ( $TBB_{HCl}$ ).

В таблице 11.1 представлены усредненные данные по серии из 8 измерений. Эффективность определялась по формуле:

$$\text{Эффективность} = \frac{A(\text{до}/\phi) - A(\text{после}/\phi)}{A(\text{до}/\phi)} \times 100\%$$

Таблица 11.1

Результаты оценки эффективности фильтров из базальтового волокна различной модификации.

Тип фильтра	Изотоп	Активность до фильтра $10^{-4}$ Бк/м <sup>3</sup>	Активность после фильтра $10^{-4}$ Бк/м <sup>3</sup>	Эффективность очистки (%)
Немодифицированное базальтовое волокно	<sup>137</sup> Cs	119,2	10,7	91.02
	<sup>134</sup> Cs	61,6	5,54	91.0
	<sup>60</sup> Co	275,6	22,05	92.0
	<sup>110m</sup> Ag	97,9	7,80	92.0
<b>Среднее по изотопам</b>				<b>91.5</b>
(ТБВ <sub>H2SO4</sub> )	<sup>137</sup> Cs	119,2	0.60	99.50
	<sup>134</sup> Cs	61,6	0.36	99.41
	<sup>60</sup> Co	275,6	1.1	99.60
	<sup>110m</sup> Ag	97,9	0.29	99.70
<b>Среднее по изотопам</b>				<b>99.55</b>
(ТБВ <sub>HCL</sub> )	<sup>137</sup> Cs	119,2	1.31	98.90
	<sup>134</sup> Cs	61,6	0.7	98.86
	<sup>60</sup> Co	275,6	2.48	99.1
	<sup>110m</sup> Ag	97,9	0.98	99.0
<b>Среднее по изотопам</b>				<b>98.96</b>

Анализ данных таблицы 11.1 показывает, что эффективность фильтров на основе модифицированных базальтовых волокон значительно выше по сравнению с фильтрами на основе немодифицированного базальтового волокна.

Эффективности фильтров на основе модифицированных базальтовых волокон (ТБВ<sub>H2SO4</sub> и (ТБВ<sub>HCL</sub>), полученных различными путями на первый взгляд не слишком отличаются друг от друга. Однако на самом деле, при оценке эффективности очистки радиоактивных аэрозолей, даже десятые доли процента играют существенную роль, так как на атомных станциях к системам очистки воздуха предъявляются повышенные требования.

## 12. Изготовление и испытание фильтрационных блоков промышленного образца, применяемых на АЭС

В вентсистемах атомных электростанций используют стандартные фильтрующие блоки, состоящие из несущих гофрированных листов, расположенных вдоль потока воздуха, обе стороны которых покрыты фильтрующей тканью. Площадь фильтрующего материала  $23 \text{ м}^2$ . Корпус блока изготавливается из негорючей фанеры или другого материала, размеры указаны на рис. 12.1.

Нами, был изготовлен фильтрующий материал из выщелоченного базальтового волокна (обработанного вышеуказанным способом) на марлевой основе. Обработанное базальтовое волокно было нанесено на марлевую основу, площадь которой составляла  $\approx 22,5 \text{ м}^2$ , вес нанесенного волокна составил 910 г.

Несущими плоскостями служили гофрированные листы из стекловолокна. Таким образом было изготовлено два блока.

При изготовлении фильтрующих блоков в частности учитывались следующие требования:

1. По возможности фильтр в корпусе следует устанавливать так, чтобы воздушный поток – радиоактивных частиц прижимал фильтр к уплотнению.
2. При горизонтальном расположении фильтра воздушный поток следует направлять сверху вниз, чтобы осадок пыли оставался внутри установки и не перемещался при обслуживании.
3. Корпус должен иметь как можно меньше “карманов”, в котором могла бы скапливаться пыль.
4. К корпусу фильтра должен быть обеспечен свободный доступ со всех сторон.
5. Пылеемкость фильтров должна быть достаточно высокой, чтобы обеспечить непрерывную работу установки без особого наблюдения в течение приемлемого периода времени.

Фильтрующий материал (супертонкое базальтовое волокно) на марлевой основе складывался зигзагообразно, в складки вставлялись гофрированные несущие слои из более жесткого материала. Этот способ позволяет увеличить фильтрующую поверхность до  $200\text{-}300 \text{ м}^2$  в  $1 \text{ м}^3$  корпуса. Так как к фильтрам, предназначенным для работы по очистке вентиляционного воздуха – радиоактивных аэрозолей на атомных станциях, предъявляются жесткие меры, складчатые боковые края фильтрационного материала и боковые ребра гофрированных пластин жестко прикреплялись к двум внутренним поверхностям корпуса. Наружные поверхности – марлевые края первой и последней складки, также прикрепляются к двум другим внутренним поверхностям корпуса фильтра.

Неочищенный поток воздуха входит в фильтр по желобам - впадинам гофрированных входных разделителей и после прохождения через фильтрующий материал выходит из фильтра по желобам-впадинам гофрированных выходных разделителей. Таким способом обеспечивается герметизация фильтрующего материала в корпусе блоков.

Оба блока были установлены в вентиляционную систему В2. Расход воздуха в этой вентсистеме составляет  $12260 \text{ м}^3/\text{час}$ .

С целью определения эффективности очистки проводились измерения активности аэрозолей в воздухе до и после фильтрующих блоков. Ввиду того, что, активность аэрозолей в тот момент была низкая, данные получились не очень представительными. Коэффициент очистки составил величину порядка  $0,92\text{-}0,94$ . На Армянской АЭС в октябре-ноябре месяцах проводился планово предупредительный ремонт. В этот период обычно резко увеличивается активность аэрозолей, поэтому ожидалось получение достаточно точных результатов.

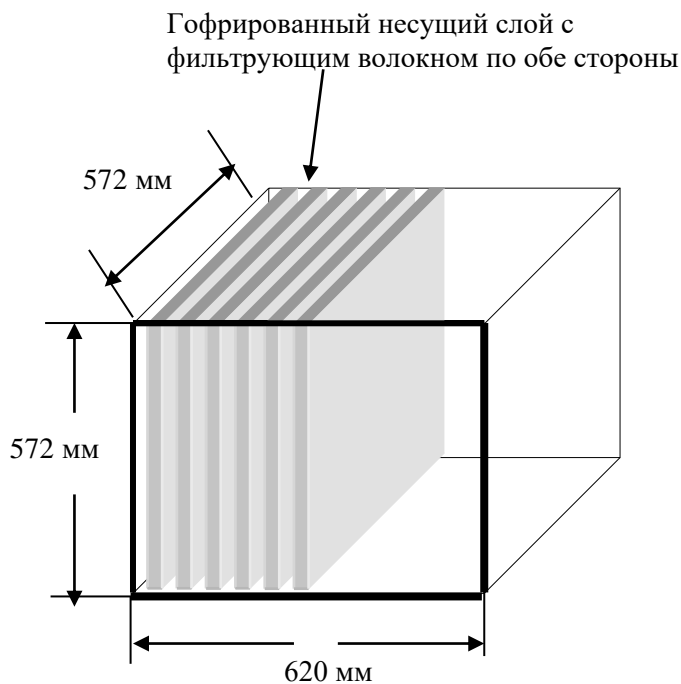


Рис. 12.1 Параметры стандартного фильтрующего блока, используемого для очистки воздуха от радиоактивных аэрозолей в вентсистемах АЭС.

Начиная с октября 2010 и до конца реализации проекта проводились измерения и расчеты эффективности очистки стандартных фильтрующих блоков, изготовленных на основе модифицированных базальтов на Армянской АЭС. Ниже приведены данные за весь период эксплуатации этих блоков.

**"Результаты определения эффективности очистки фильтрующих блоков радиоактивных аэрозолей (на основе модифицированных базальтовых волокон), установленных на системе В2"**

Дата определения	Волокно полученное методом сернокислотного (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) выщелачивания тонких базальтовых волокон (ТБВ <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> )	Волокно полученное методом солянокислотного способа выщелачивания ТБВ <sub>HCL</sub>
	Эффективность в %	Эффективность в %
15.10.10	98,6	99,7
01.11.10	98,1	99,6
15.11.10	98,9	99,4
01.12.10	98,2	99,6
18.12.10	98,6	99,3
18.01.11	98,8	99,5
01.02.11	98,8	99,5
15.02.11	98,4	99,7
01.03.11	98,9	99,7
15.03.11	98,2	99,5
01.04.11	98,4	99,7
15.04.11	98,6	99,8
02.05.11	98,2	99,4
18.05.11	98,7	99,8
01.06.11	98,5	99,6
15.06.11	98,7	99,8
Среднее	<b>98,4</b>	<b>99,6</b>

Анализ данных показал, что эффективность очистки исследованных блоков удовлетворяет нормативам "Регламента радиационной безопасности Армянской АЭС". Полученные данные показывают, что исследованные фильтрующие блоки работают стабильно, эффективность очистки составляет от 98,4 до 99,6 %, что сопоставимо с эффективностью штатных фильтрующих блоков изготовленных на основе ткани Петрянова. Причем волокно полученное методом солянокислотного способа выщелачивания более эффективно.

### **13. Разработка технологического цикла производства фильтров на основе супертонкого базальтового волокна. Получение лицензии на эксплуатацию фильтров на основе супертонкого базальтового волокна. Получение патента**

Продолжается подробное ознакомление и изучение технологического процесса по изготовлению базальтового волокна на предприятии.

Собрана информация по оборудованию (характеристики, чертежи, температурные режимы и пр.), используемому в процессе всего цикла. Завершен анализ регламента работ по всем составляющим цикла.

Рассмотрены возможности и способы внедрения разработанных нами способов химической модификации базальтового волокна (серноокислотный способ выщелачивания тонких базальтовых волокон и солянокислый способ) в технологический цикл предприятия.

Уточнены характеристики исходного сырья, используемого для производства базальтового волокна. Получена информация по запасам этого сырья в Армении. Выяснено, что природные запасы базальтов в Армении имеют большой потенциал и они достаточны для получения очень большого объема сырья.

На основе проведенных консультаций с ведущими специалистами Государственного Комитета по Радиационной и Ядерной Безопасности разработан полный пакет документации, необходимый для получения лицензии на эксплуатацию фильтров на основе супертонкого базальтового волокна на Армянской АЭС.

#### ***Описание, особенности, принцип действия, преимущества фильтров из супертонкого базальтового волокна***

Предложен новый способ выщелачивания супертонкого базальтового волокна (СТБВ). Выполнены все стандартные процедуры по получению патента по теме: «Способ получения сорбента для очистки газов и радиоактивных аэрозолей». Патент утвержден Управлением Интеллектуальной Собственности при РА под номером **AM 20110016**.

Предложенный способ позволяет примерно в два раза повысить сорбционные характеристики фильтровального материала по сравнению с ранее известными методами выщелачивания, что способствует увеличению коэффициента захвата радиационных аэрозольных частиц.

Изготовленный по данному способу фильтрующий материал из выщелоченного базальтового волокна был использован в стандартных фильтрующих блоках вентиляционной системы Армянской АЭС. Новый фильтрующий материал был помещен в блок фильтра, в котором были произведены предложенные ранее конструктивные усовершенствования: это увеличение частоты укладки с уменьшением амплитуды гофр.

Изготовленные блоки новых фильтров были установлены в вентиляционную систему В2 Армянской АЭС. Ими были заменены серийные фильтры Д-23.

Полученные значения эффективности очистки улучшились и достигли требуемых значений, предъявляемых МАГАТЭ.

Действие фильтра основано на захвате и улавливании высокоактивных аэрозольных частиц, движущихся в воздушном потоке под высоким давлением. Благодаря достигнутому путем конструктивных модификаций увеличению удельной рабочей поверхности предложенных фильтров (при тех же размерах, что и фильтры Петрянова) обеспечивается повышение коэффициента захвата частиц.

К числу прочих преимуществ разработанных фильтров следует отнести повышенную механическую прочность, устойчивость к химическим воздействиям (отсутствие образования вредных горючих газов, что имеет место в фильтрах Петрянова, применяемых в АЭС),

термостойкость (до 750 °С в обычном режиме и даже более высоких температур при кратковременном воздействии), долговечность, влагостойкость. Если фильтры Петрянова по истечении определенного срока службы полностью выходят из строя и не подлежат восстановлению по причине деградации пластмассового наполнителя, то, как показывают предварительные исследования, наши фильтры на основе супертонких базальтовых волокон, возможно, поддаются регенерации. Предлагаемые фильтры, производство которых базируется на местном сырье экономичны и обходятся вдвое дешевле, чем все прочие, используемые до сих пор ААЭС.

Если в используемых до настоящего времени фильтрах на основе базальтовых волокон для оптимизации такого важного показателя работоспособности, как сопротивление потоку, приходится добавлять волокна разной толщины, то предлагаемые в качестве рабочего материала СТБВ в силу особенностей изготовления содержат волокна разной толщины – 80% толщиной от 1 до 3 микрон и 20% толщиной до 20 микрон.

### **3.РЕЗУЛЬТАТЫ**

В процессе реализации Проекта были получены следующие результаты:

1. Исследованы физико-химические закономерности поведения аэрозолей широкого спектра при фильтрации через фильтрующие материалы.
2. Изготовлены опытные партии фильтроматериалов для эксплуатации на вентиляционной системе ААЭС
3. Исследовано влияние химической обработки на электрофизические свойства супертонкого базальтового волокна (СТБВ)
4. Разработаны математические модели процессов фильтрации.
5. Определен реальный дисперсный состав аэрозолей в воздухе АЭС.
6. Разработана экспериментальная установка по исследованию эффективности испытываемых фильтрующих материалов.
7. Изготовлены и испытаны фильтрационных блоков промышленного образца, применяемых на АЭС с фильтроматериалом из химически модифицированных базальтовых волокон
8. Разработаны и создан технологический цикл производства фильтров на основе супертонкого базальтового волокна. Получен патент.

### **4.ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Эффективность очистки исследованных промышленных блоков фильтрации на основе модифицированных базальтов удовлетворяет нормативам "Регламента радиационной безопасности Армянской АЭС". Полученные данные показывают, что исследованные фильтрующие блоки работают стабильно, эффективность очистки сопоставима с эффективностью штатных фильтрующих блоков изготовленных на основе ткани Петрянова.

### **5. КОММЕНТАРИИ**

В будущем 2012 году ( после получения разрешения от Ядерного Регулирующего Органа РА) предполагается применение полученных модифицированных супертонких волокнистых базальтов для очистки воздуха от радиоактивных аэрозолей в штатном режиме работы Армянской АЭС.

## Attachment 1:

“Study of physical regularities in behavior of a wide spectrum of aerosols when filtering using filtration materials”

R. M. Avagyan, G. H. Haroutyunyan, V. V. Haroutyunyan, V. S. Bagdasaryan, E. M. Boyakhchyan, V. A. Atoyan, K. I. Pyuskyulyan, M. Gerchikov

**PROCEEDING of the Yerevan State University, Physical and Mathematical Sciences, N 3, 51-56 2010.**

The behavior of aerosol particles was studied at filtration through super-thin basalt fibers. Diffusion and inertial effects were investigated at the particle sedimentation using theoretical models for fiber filters taking into account the aerosol gas capture factor. Composition of radioactive aerosols was analyzed over the period of Armenian NPP operation

*Armenian Journal of Physics, 2010, vol. 3, issue 3, pp. 187-194*

**ELECTRO-PHYSICAL PROPERTIES OF SUPER-THIN  
BASALT FIBERS  
ON THE BASIS OF ARMENIAN BASALT ROCKS  
BEFORE AND AFTER CHLORHYDRIC ACID  
TREATMENT**

S. K. Nikoghosyan<sup>1</sup>, A. A. Sahakyan<sup>1</sup>, V. B. Gavalyan<sup>1</sup>, V. V. Harutyunyan<sup>1</sup>, A. S. Hovhannisyan<sup>1</sup>, V. A. Atoyan<sup>2</sup>, K. I. Puskulyan<sup>2</sup>, and M. Gerchikov<sup>3</sup>

**Abstract:** For the first time, electro-physical parameters of super-thin basalt fibers (STBF) on the basis of Armenian basalt rocks are measured before and after chlorhydric acid treatment. It is shown that specific resistance and dielectric parameters of super-thin basalt fibers change essentially after chlorhydric acid treatment. It is revealed from thermogravimetric and other investigations that the probable cause of the change is the increase in total amount of pores and modification of the share of pores of various sizes in STBF followed by the increase of absorption of water molecules from the ambient medium. It is shown, in particular, that the obtained results (in both alternating and constant fields) can be interpreted within the framework of dipole-relaxation mechanism of polarization of water molecules in STBF pores.

S. K. Nikoghosyan, A. A. Sahakyan, V. B. Gavalyan, V. V. Harutyunyan, A. S. Hovhannisyan, V. A. Atoyan, K. I. Puskulyan, M. Gerchikov, N. Hakobyan  
The influence of hydrochloric acid treatment and temperature on the electro-physical properties of super-thin basalt fibers, Central European Journal of Physics, pp. 1482-1487, 2011. **Cent. Eur. J. Phys. V.9, N6 (2011) pp. 1482-1487.**

□ Electro-physical parameters of super-thin basalt fiber (STBF) from Armenian basalt rocks are measured before and after hydrochloric acid treatment. It is shown that specific resistance and dielectric parameters of super-thin basalt fiber change essentially after hydrochloric acid treatment. The temperature dependence of these parameters was studied too. The probable cause of the change is an increase in the total amount of pores and

modification of the share of pores of various sizes in STBF, followed by an increase of absorption of water molecules from the ambient medium. The results (in both alternating and direct electric fields) are interpreted within the framework of the dipole-relaxation mechanism of the polarization of water molecules in STBF pores.

**Accepted for publication in "Modern Physics"- N12, 2011, United States of America**

### **Electro-physical properties of super-thin basalt fiber chemically modified by sulfuric acid**

Sergey K. Nikoghosyan<sup>1</sup>, Aram A.Sahakyan<sup>1</sup>, Vasak B.Gavalyan<sup>1</sup>, Vachagan V.Harutyunyan<sup>1</sup>, Aghasi S.Hovanisyan<sup>1</sup>, Hrant.N. Yeritsyan<sup>1\*</sup>, Vovik. A. Atoyan<sup>2</sup>, Konstantin.I. Puskulyan<sup>2</sup>, Mark Gerchikov<sup>3</sup>, Narek V. Hakobyan<sup>4</sup>

The influence of sulfuric acid treatment on the electro-physical properties of super-thin basalt fiber (STBF) on the basis of Armenian basalt rocks was studied. Specific electric resistance for direct  $\rho_{dc}$  and alternating  $\rho_{ac}$  currents, dielectric parameters of  $\varepsilon'$  and  $\varepsilon''$  were measured. It is shown that specific resistance and dielectric parameters of super-thin basalt fiber change essentially after sulfuric acid treatment. The temperature dependences of these parameters were studied too and their non-monotonic behavior was observed. The probable variation of mentioned STBF parameters is explained by different water absorption capacity of pores in result of acid treatment.

Attachment 2:

## **ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF THE MODIFIED SUPERTHIN BASALT FIBER**

S.K. Nikoghosyan,<sup>1</sup> A.A.Sahakyan<sup>1</sup>, V.B.Gavalyan<sup>1</sup>, V.V.Harutyunyan<sup>1</sup>,  
A.S.Hovhannisyan<sup>1</sup>, M.Gerchikov<sup>2</sup>

The superthin basalt fiber (STBF) is characterizes by high thermal-insulating and electrical-insulating properties and serves as a good adsorbent in highly effective filters for cleaning of air from various gases and aerosols. However physical properties of STBF are poorly known, which is the basic obstacle to their wider use. This paper presents for the first time the results of measurements of electrophysical parameters of initial (sample 1) and chemically modified Armenian STBF (sample 2) with fiber diameter  $d < 10$  micron in air at room temperature. Also, specific electric resistance for constant ( $\rho_{dc}$ ) and alternating ( $\rho_{ac}$ ) current as well as

dielectric permeability coefficient ( $\epsilon'$ ) and dielectric losses ( $\epsilon''$ ) within the frequency range from 200 Hz to 1 MHz are determined. It is revealed that special treatment of the sample in the hydrochloric acid solution results in reduction of  $\rho_{dc}$  and  $\rho_{ac}$  by 3-4 order of magnitude and increase of  $\epsilon'$  4.5 times and  $\epsilon''$  more than 500 times. It is also revealed that after switching on of constant electric field,  $\rho_{dc}$  shows relaxation character: at first it increases quickly and then comes to saturation slowly. It is determined that  $\rho_{dc}$  relaxation time grows from two minutes for sample 1 to several hours for sample 2. It is found that increase of  $\rho_{dc}$  before stabilization is no more 60 % of the initial value for sample 1 and much more higher for sample 2. Gravimetric research of initial and chemically treated samples in the sorption regime has shown that the obtained results are basically caused by presence of water molecules [1] in them. Samples 1 and 2 contain 0.4 and 15 weight % of water accordingly, and it is located in pores of the various sizes. After modification, increase of both total volume of sorption pores and percentage of macro and micro pores [1] more than 4 times takes place due to reduction of mesopores share. Decrease in electrophysical parameters ( $\rho_{ac}$ ,  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ) with a rise in frequency of alternative field specifies that in STBF dipole polarization mechanism works. Significant growth of water content after chemical treatment of STBF gives rise to rely on improvement of its sorption properties relative to aerosol particles, and the measurements of electrophysical parameters could become an appropriate indirect method of determination of absorption properties.

The work is performed within the framework of ISTC-A1605 Project.

**11<sup>th</sup> Europhysical Conference of Defects on Insulating Materials- PECS, Eurodium 2010, Hungary 12-16 July, p. B110**

HIGHLY EFFECVTIVE FILTERS ON THE BASIC OF SUPER-THIN  
BASALT FIBERS FOR CLEANING OF RADIOACTIVE AEROSOLS  
Harutyunyan V.V.<sup>1)</sup>, .Hakopyan N.A<sup>2)</sup>, .Atoyan V.A<sup>3)</sup>, Pyuskulyan K.I<sup>3)</sup>,  
A.V.Hovhannisyan A.V.<sup>4)</sup>

From the viewpoint of environmental pollution by NPPs operating in normal mode, of a prime interest are sorbent-filters on the basis of modified (chemically processed by acid solutions) super-thin basalt fibers, which promote increase of sorption capacity in respect of active gases and radionuclides and are used in the systems of gas-aerosol cleaning of NPP nuclear reactors as well in chemical industry for cleaning technological gases and radioactive aerosols. To provide radiation safety of Armenian NPP, capture of air-suspended radioactive aerosols was carried out. The used super-thin basalt fibers are macro-porous medium with very complex geometrical characteristics. In this connection very actual and critical is the filtration process modeling that depends on both the sizes of radioactive particles and from structural properties of the filters. Estimations have shown that the presence of electric charge on super-thin fibers results in polarization of weighed particles moving in flow and their attraction to the fiber surface. Calculation of electrostatic effects is carried out in the model

system, because in real filters the super-thin fibers can have the noncircular cross-section and higher uncertainty of charge distribution through the filter thickness. The results of research have shown that the process radioactive aerosol deposition on fibers is characterized by high capture factor, which depends on the filter parameters, gas flow conditions and particle sizes.

The work is performed within the framework of ISTC-A1605 Project.

**8<sup>th</sup> International Conference, Nuclear and Radiation Physics , September 20-23,2011,Almaty, Kazarhstan,p.270.**

Attachment 3: Information on patents and copy rights

Предложен новый способ выщелачивания супертонкого базальтового волокна. Выполнены все стандартные процедуры по получению патента по теме: «Способ получения сорбента для очистки газов и радиоактивных аэрозолей».

Цель изобретения состоит в повышении сорбционной емкости сорбента и достигается путем обработки – выщелачивания супертонкого базальтового волокна растворами соляной кислоты и серной кислоты при смешанном перемешивании на две стадии обработки и может быть использовано в системах газо-аэрозольных очистки.

Патент утвержден Управлением Интеллектуальной Собственности при Республике Армении под номером **AM 20110016**.

Предложенный способ позволяет примерно в два раза повысить сорбционные характеристики фильтровального материала по сравнению с ранее известными методами выщелачивания, что способствует увеличению коэффициента захвата радиационных аэрозольных частиц- 99.95%

Изготовленный по данному способу фильтрующий материал из выщелоченного базальтового волокна был использован в стандартных фильтрующих блоках вентиляционной системы Армянской АЭС. Изготовленные блоки новых фильтров были установлены в вентиляционную систему В2 Армянской АЭС. Ими были заменены серийные фильтры Д-23.

Полученные значения эффективности очистки улучшились и достигли требуемых значений, предъявляемых МАГАТЭ.

