

РАЗРАБОТКИ СПБГТИ(ТУ) В ОБЛАСТИ ДЕЗАКТИВАЦИИ МЕТАЛЛОВ ПРИ ВЫВОДЕ ИЗ ЭКСПЛУАТАЦИИ ЯРОО

Акатов А.А., Коряковский Ю.С. (СПБГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, Россия),
Грот А.Н., Залесова И.А. (ООО «Александра-Плюс», Вологда, Россия)

Введение

В докладе рассматривается состояние работ по развитию новых способов дезактивации металлических поверхностей и изделий, проводимых на кафедре инженерной радиозоологии и радиохимической технологии СПБГТИ(ТУ) в сотрудничестве с ООО «Александра-Плюс» (г. Вологда).

Одним из направлений НИР является совершенствование запатентованного способа совмещенной электрохимической и ультразвуковой дезактивации [1-2], который предлагается использовать для удаления прочнофиксированных загрязнений с различных металлических поверхностей.

Интерес также представляют и химические способы, предназначенные для локального удаления радиоактивных загрязнений. Среди них можно выделить сравнительно новый, запатентованный метод травильно-сорбционной обработки [3].

Кроме того, получен патент на изобретение [4], в котором объединены оба разрабатываемых подхода.

1. Совмещенная электрохимическая и ультразвуковая дезактивация

На сегодняшний день в РФ остановлены шесть блоков АЭС и в дальнейшем это число будет только увеличиваться. В ходе вывода из эксплуатации крупного энергетического реактора генерируются большие объемы металлических радиоактивных отходов (МРАО). К примеру, при выводе из эксплуатации блока с реактором ВВЭР ожидается образование около 5900 тонн МРАО. Затраты на дальнейшее захоронение этих отходов могут быть снижены путем их дезактивации – при наличии высокоэффективной и малоотходной технологии. Ранее было показано, что этим требованиям отвечает совмещенная электрохимическая и ультразвуковая дезактивация [1-2]. В СПБГТИ(ТУ) продолжаются работы по подбору составов электролитов и режимов проведения дезактивации, обеспечивающих выполнение указанных условий.

В частности, были проведены исследования по подбору наиболее подходящего дезактивирующего агента при дезактивации методом совмещенной электрохимической и ультразвуковой обработки, а также по выбору реперного радионуклида. В качестве объектов исследования были взяты образцы нержавеющей стали 08X18H10T, искусственно загрязненные ^{60}Co , ^{137}Cs и ^{90}Sr . Образцы готовили следующим образом: на каждый наносили 3 капли по 30 мм³ радиоактивного раствора, затем сушили на воздухе в течение 12 часов и подвергали обработке при 450 °С в течение 24 часов, что позволило добиться хорошего закрепления загрязнения и образования плотного оксидного слоя.

Эффективность обработки оценивали по коэффициенту дезактивации (K_d), который рассчитывали как отношение скоростей счета от образца до и после дезактивации за вычетом фона. Скорость счета контролировали с помощью радиометра бета-излучения «РАДЭК» в составе блока детектирования БДЕБ-60, прибора счетного типа PS-2017 и малофоновой свинцовой камеры.

Дезактивацию проводили на лабораторной установке, включающей ультразвуковую ванну МО-283.1 (частота ультразвука 22 кГц, два излучателя по 100 Вт), источник питания постоянного тока Element 3010D, вольтамперметр М2018,

верхнеприводную мешалку Heidolph Instruments RZR-1. В качестве электролитов использовались 10 % (масс.) растворы H_2SO_4 , HNO_3 , $H_2C_2O_4$, H_3PO_4 , Na_2SO_4 , $NaNO_3$, $NaOH$. Дезактивацию проводили 3 мин. в анодном режиме при плотности тока 10 А/дм^2 . Результаты экспериментов приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Результаты электрохимической дезактивации при механическом перемешивании

	Коэффициент дезактивации K_d (среднее значение для трех образцов)							
	Радионуклид	H_2SO_4	HNO_3	$H_2C_2O_4$	H_3PO_4	Na_2SO_4	$NaNO_3$	$NaOH$
K_d	^{60}Co	3,4	1,4	1,2	1,4	1,4	1,2	1,2
	^{137}Cs	8,4	5,9	4,9	3,2	5,7	4,1	4,5
	^{90}Sr	28	4,6	1,8	2,7	2,9	2,3	2,1

Таблица 2

Результаты совмещенной электрохимической и ультразвуковой дезактивации

	Коэффициент дезактивации K_d (среднее значение для трех образцов)							
	Радионуклид	H_2SO_4	HNO_3	$H_2C_2O_4$	H_3PO_4	Na_2SO_4	$NaNO_3$	$NaOH$
K_d	^{60}Co	9,5	1,9	1,4	1,6	1,5	1,2	1,2
	^{137}Cs	17	6,1	5,5	4,3	6,4	3,9	4,5
	^{90}Sr	115	4,5	1,8	4,3	4,1	2,2	2,3

В результате проведенных экспериментов было показано, что совмещенная дезактивация в растворах кислот обладает более высокой эффективностью по сравнению с одной электрохимической обработкой при механическом перемешивании раствора. Впоследствии было продемонстрировано, что эта разница растет с увеличением длительности процесса.

Наиболее эффективным дезактивирующим агентом из числа опробованных оказалась серная кислота.

Наименьшая эффективность дезактивации наблюдалась в случае образцов, загрязненных ^{60}Co . Очевидно, это объясняется схожестью его химических свойств с основными компонентами нержавеющей стали (Fe, Ni), что позволяет радионуклиду более прочно закрепляться в оксидной пленке. Таким образом, было обосновано использование ^{60}Co в качестве реперного радионуклида, удаление которого гарантирует высокую эффективность очистки и от других радиоактивных загрязнений.

Другим направлением исследований являлся поиск дополнительных возможностей интенсификации процесса с целью снижения расходов за счет экономии электролита и электроэнергии. Известно, что в ряде случаев обработка металла в катодном режиме или в режиме переменной поляризации, а также предварительное замачивание металла в электролите позволяет достичь этой цели. Оба этих приема направлены на улучшение отслаивания оксидной пленки с поверхности металла. При катодной очистке выделяющиеся на металле пузырьки водорода способствуют удалению оксидных отложений, тогда как анодно-катодная обработка позволяет сначала подтравить пленку, а затем удалить ее в катодном режиме. Предварительное замачивание помогает насытить слой оксидов электролитом, разрыхлить и подтравить его.

Исследование было проведено для искусственно приготовленных образцов нержавеющей стали 08X18H10T, содержащих прочнофиксирующее поверхностное

загрязнение ^{60}Co (подготовка образцов была описана ранее). Дезактивацию вели при плотности тока 10 А/дм^2 в 10 % (масс.) серной кислоте. Замачивание осуществляли в указанном растворе в течение 2 часов. Результаты экспериментов представлены в таблице в форме коэффициентов дезактивации (K_d).

Таблица 3

Результаты дезактивации образцов в различных режимах поляризации

Режим поляризации образца	Длительность обработки, мин	Коэффициент дезактивации (K_d)	
		без замачивания	с замачиванием
Анодный	10	35	210
Катодный	20	4,0	5,0
Анодный + катодный	5+5	39	360

Очевидно, что предварительное замачивание образца позволяет значительно повысить коэффициент дезактивации (кроме катодного режима). Одну лишь катодную обработку нельзя рекомендовать для удаления прочнофиксированных загрязнений с нержавеющей стали.

Исследована также зависимость эффективности дезактивации от расстояния между образцом и излучателем в вертикальном и горизонтальных направлениях. Дезактивацию проводили 3 мин. в анодном режиме при плотности тока 10 А/дм^2 в 10 % (масс.) серной кислоте. На рисунке 1 показаны K_d в различных точках лабораторной ванны МО-283.1.

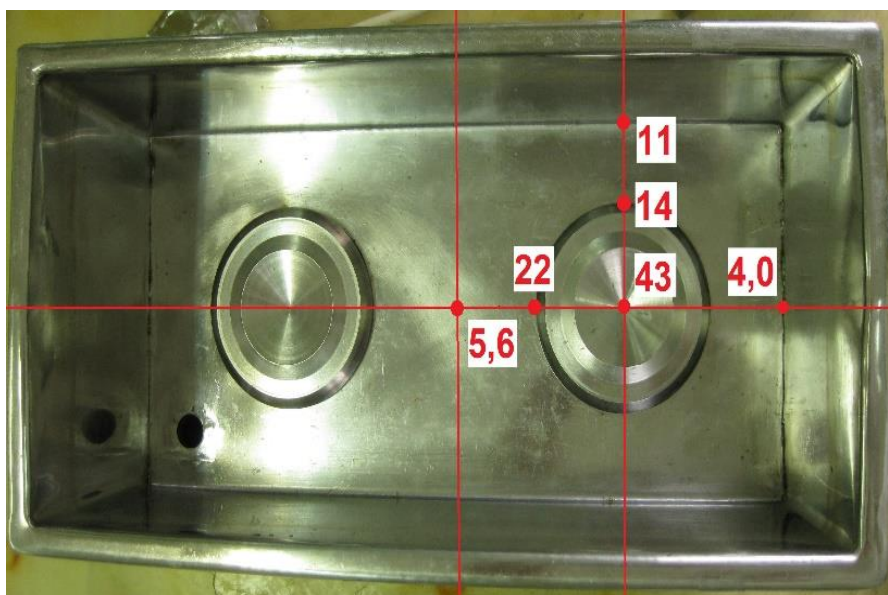


Рис. 1. Картограмма K_d по горизонтальной плоскости ванны

Как и ожидалось, наибольшие коэффициенты дезактивации были достигнуты вблизи излучателя (на минимальном расстоянии от него), причем при удалении дезактивируемого образца от центра излучателя наблюдается значительное уменьшение K_d . Тот же самый эффект был отмечен при проведении опытов с удалением образца от излучателя в вертикальной плоскости: кратность снижения K_d при увеличении расстояния между образцом и излучателем от 0 до 16 см составила 2,7 раза. Следовательно, необходимо, чтобы дезактивируемый образец во время обработки находился максимально близко к излучателю. Это может быть обеспечено с помощью шахматной расстановки излучателей в ванне и загрузки дезактивируемого металла

во вращающийся барабан (данное решение используется и на обычных электрохимических производствах). Важно также, что выявленные ограничения делают нецелесообразными создание слишком больших по объему ванн для проведения совмещенной электрохимической и ультразвуковой дезактивации. Однако малый объем емкостей компенсируется высокой производительностью способа.

Были выполнены испытания совмещенной дезактивации на реальных образцах, предоставленных Ленинградской АЭС. Для испытаний была выбрана 10 % (масс.) азотная кислота (нагретая до 60 °С), так как нитратные растворы совместимы с действующими на Ленинградской АЭС системами переработки жидких радиоактивных сред.

В рамках испытаний на ЛАЭС в качестве объектов исследования были выбраны металлические образцы из нержавеющей стали 08Х18Н10Т, вырезанные из радиоактивно загрязненных подвесок типа РБМ-К5, на которых висят тепловыделяющие сборки в технологических каналах энергоблока РБМК-1000:

1. Образцы «Б» цилиндрической формы (отрезки трубы с наружным диаметром 75 мм, толщиной стенки 5 мм, высотой 50–60 мм).

2. Образцы «М» цилиндрической формы (отрезки трубы с наружным диаметром 42 мм, толщиной стенки 3 мм, высотой 60–80 мм).

Образцы были вырезаны из участков подвески, располагавшихся выше верхнего уровня активной зоны реактора на $\approx 6-8$ м, что не позволяет ожидать значительного уровня наведенной активности в металле.

По результатам гамма-спектрометрического исследования отработанных дезактивирующих растворов, выполненного в лаборатории радиационной безопасности ОРБ ЛАЭС, основное загрязнение образцов представлено ^{60}Co , ^{54}Mn и ^{137}Cs .

Эффективность дезактивации контролировали по мощности экспозиционной дозы гамма-излучения ($\text{МЭД}(\gamma)$), измеренной в непосредственной близости от образца, за вычетом фона. Контроль $\text{МЭД}(\gamma)$ осуществлялся с помощью носимого прибора ДКС-96 с пультом УИК-05-01 и блоком детектирования БДМГ-96.

Коэффициент дезактивации рассчитывали как отношение $\text{МЭД}(\gamma)$ образца до и после обработки.

Таблица 4

Сводные данные по дезактивации образцов на ЛАЭС

№ образца	Геометр. пов-сть S, дм ²	Масса образца m, г	Длит. обработки Т, ч	Мощность эквивалентной дозы МЭД (γ), мкЗв/ч		К _д
				до	после	
Совмещенная электрохимическая и ультразвуковая дезактивация в 10 % HNO ₃						
1Б	2,32	375	0,5	3,2 ± 0,1	0,14 ± 0,05	23
2Б	2,46	400	0,5	2,7 ± 0,1	0,10 ± 0,05	27
1М	1,86	210	0,5	13 ± 0,1	0,12 ± 0,05	110
2М	2,03	230	0,5	100 ± 2	0,27 ± 0,08	370
Химическая дезактивация в 10 % HNO ₃						
3Б	2,41	390	96	3,6 ± 0,1	2,9 ± 0,1	1,2
4Б	2,19	351	96	3,0 ± 0,1	2,0 ± 0,1	1,5
3М	1,54	173	96	62 ± 1	46 ± 1,5	1,3
4М	1,79	201	96	53 ± 1	42 ± 1,5	1,3
Штатная двухванная дезактивация						
5Б	2,94	484	54	4,8 ± 0,1	0,90 ± 0,08	5,3

Проведенные оценки показали, что совмещенная электрохимическая и ультразвуковая дезактивация позволяет в несколько раз быстрее очищать радиоактивно загрязненный металл по сравнению со штатной двухванной дезактивацией. Полученные результаты позволяют рекомендовать метод совмещенной дезактивации с использованием растворов азотной кислоты при температурах 50–70 °С для дезактивации МРАО, образующихся при выводе из эксплуатации энергоблоков АЭС с РБМК.

Для проверки эффективности предлагаемой технологии на образцах радиоактивно загрязненного металла АО «Ангарский электролизный химический комбинат» компанией «Александра-Плюс» была разработана и изготовлена опытно-промышленная установка МО-987 (рис. 2). Испытания доказали эффективность предлагаемого подхода в отношении металлических отходов, загрязненных фтористыми соединениями урана (рис. 3).

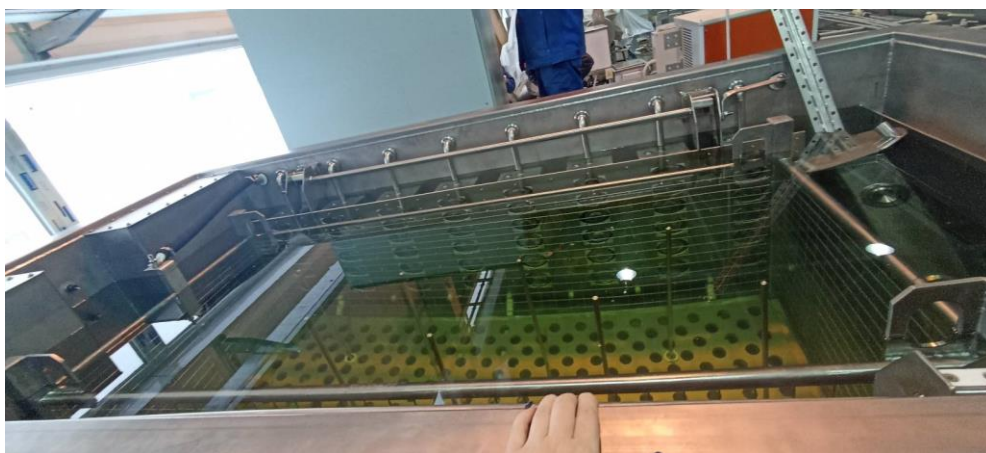


Рис. 2. Ванна установки МО-987 для проведения совмещенной электрохимической и ультразвуковой дезактивации производства ООО «Александра-Плюс» (alexplus.ru)

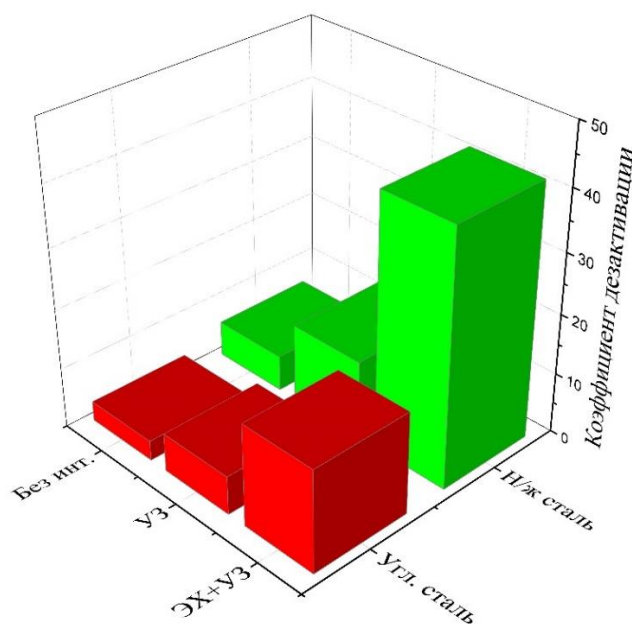


Рис. 3. Сравнение результатов совмещенной (ЭХ+УЗ), ультразвуковой (УЗ) и обработки без интенсификации (Без инт.) металлических отходов АО «АЭХК» на установке МО-987

Приведенные на рис. 3 результаты дезактивации фрагментированных металлических отходов относятся к 20-минутной обработке в 10 % (масс.) серной кислоте при температуре 40 °С. Плотность тока в случае совмещенной (ЭХ+УЗ) обработки составляла $\approx 1,3$ А/дм². Совмещенная дезактивация была в 2–3 раза эффективнее по сравнению с чисто ультразвуковой и в 5–7 раз – с дезактивацией простым погружением в раствор.

Таким образом, совмещенная электрохимическая и ультразвуковая дезактивация может быть рекомендована для использования при обращении с радиоактивно загрязненным металлом (в том числе МРАО) при эксплуатации и выводе из эксплуатации ЯРОО.

2. Травильно-сорбционная обработка

Данный способ также разрабатывался с целью удаления прочнофиксированного загрязнения (прежде всего с металлических поверхностей). Однако объектом дезактивации в данном случае являются не МРАО, загружаемые в ванны в виде сравнительно небольших изделий или фрагментов, а поверхности помещений, защитных камер и боксов; наружные поверхности аппаратов.

Травильно-сорбционная дезактивация заключается в локальном (in situ) воздействии на загрязненную поверхность подходящего дезактивирующего раствора, причем в качестве носителя рецептуры используется сорбент – впитывающий материал, способный к поглощению достаточно большого количества водной среды. Близким аналогом данного способа является дезактивация травильными пастами/гелями, которые также выступают в роли носителей дезактивирующих реагентов. Кроме того, в литературе описан способ сорбционной дезактивации, которая заключается в разбрызгивании на поверхность дезраствора с последующим рассыпанием порошкообразного впитывающего сорбента.

Недостатком травильных паст/гелей является слишком низкая производительность (то есть время, затрачиваемое на дезактивацию единицы поверхности, мин/м²). Что касается дезактивации с использованием порошкообразных сорбентов, то данный прием может быть реализован только на ровной горизонтальной поверхности, вдобавок требуется сбор высохшего сорбента вакуумированием.

Отличие предлагаемой запатентованной технологии заключается в том, что дезактивирующая среда (сорбент, насыщенный рецептурой) заключается между двумя слоями – верхним и нижним. Таким образом, средством дезактивации в данном случае является не собственно сорбент, а трехслойный композиционный материал (ТКМ). Причем нижний слой ТКМ выполнен из тонкого влагопроницаемого материала (в качестве такового может использоваться, к примеру, вязкое полотно). Смоченный нижний слой обеспечивает «прилипание» ТКМ к поверхности и постоянный контакт дезраствора с загрязнением.

Верхний слой ТКМ выполнен из тонкого влагонепроницаемого материала (например, полиэтилена или полипропилена). Использование в верхнем слое влагонепроницаемого материала существенно замедляет скорость испарения дезраствора, что позволяет пролонгировать действие дезактивирующих агентов по сравнению с пастами/гелями или с обычной сорбционной дезактивацией.

Из других особенностей следует отметить скрепление верхнего и нижнего слоя клеем или прошивкой (на краях), что позволяет предотвратить дезинтеграцию ТКМ и рассыпание сорбента. ТКМ укладывается на поверхность в виде листов квадратной либо прямоугольной формы (а также может разворачиваться в виде рулона), а затем, по истечении заданного времени взаимодействия, удаляется с поверхности. Таким

образом, одним из ключевых достоинств предлагаемой технологии является максимально быстрое нанесение и сьем средства дезактивации.

Для иллюстрации возможностей ТКМ с его помощью были дезактивированы модельные образцы из нержавеющей стали 12Х18Н10Т, загрязненные ^{137}Cs . В качестве дезактивирующего раствора использовалась рецептура 5 % HNO_3 + 1 % NaF (выбор рецептуры осуществлен на основе результатов испытаний по дезактивации нержавеющей стали, ранее выполненных в СПбГТИ(ТУ)). Образцы были разделены на две основные группы: с первой группы сорбент удалялся в течение <24 часов, а для второй время выдержки составляло порядка 7 суток. Образцы каждой группы, в свою очередь, делились на две серии. Для одной серии остаточный уровень загрязнения измерялся после удаления ТКМ и высыхания остатков дезраствора. В другой – пленка оставшегося дезраствора удалялась протиранием.

Кроме того, одной из задач испытания являлась проверка влияния количества жидкой фазы на эффективность дезактивации. Поэтому в экспериментах использовались два типа ТКМ – условно «стандартные» (объем рецептуры в пересчете на 1 м^2 для них составлял $\approx 1,5 \text{ дм}^3/\text{м}^2$), и с увеличенным влагопоглощением (объем раствора $\approx 3,4 \text{ дм}^3/\text{м}^2$).

По экспериментальным данным были рассчитаны коэффициенты дезактивации (K_d), представленные в таблице 5.

Таблица 5

Эффективность дезактивации трехслойным композиционным материалом в зависимости от условий

Тип ТКМ	Удаление остатков дезраствора	K_d
Время выдержки < 24 ч		
Стандартные	без протирания	69
	с протиранием	$\rightarrow \infty$
С увеличенным влагопоглощением	без протирания	78
	с протиранием	≈ 600
Время выдержки 7 суток		
Стандартные	без протирания	130
	с протиранием	$\rightarrow \infty$
С увеличенным влагопоглощением	без протирания	220
	с протиранием	$\rightarrow \infty$

Из таблицы 5 следует, что с точки зрения эффективности выгодно увеличивать время обработки. Следует отметить, что для традиционных способов-аналогов время взаимодействия состава с поверхностью невозможно продлить по той причине, что

в отсутствие верхнего влагонепроницаемого слоя пасты/гели и смоченные сорбенты высыхают в течение суток и процесс взаимодействия прекращается.

Толщину сорбента также целесообразно увеличивать: как видно, увеличение влагопоглощения примерно в 2 раза позволило в 1,7 раз повысить эффективность. Также данные демонстрируют, что удаление остатков дезраствора, содержащего радиоактивность, в выполненных опытах позволило очистить образцы до фоновых значений.

В заключение можно отметить, что в экспериментах использовались модельные образцы достаточно большой площади, в связи с чем полученные результаты можно аппроксимировать на реальные загрязненные объекты вне зависимости от их габаритов. Технология защищена патентом [3].

Положительные результаты, полученные для обеих рассмотренных выше технологий дезактивации (совмещенной электрохимической и ультразвуковой дезактивации и травильно-сорбционной обработки) послужили импульсом к объединению двух приемов и к разработке нового способа локальной дезактивации металла. К настоящему моменту данный способ, как и вышеописанные технологии, также запатентован [4].

Список литературы

1. Способ переработки металлов, содержащих прочнофиксированные поверхностные радиоактивные загрязнения: пат. 2635202 Рос. Федерация. № 2015146215; заявл. 28.10.2015; опубл. 09.11.2017, Бюл. № 31. – 12 с.
2. Комплексная установка дезактивации твердых радиоактивных отходов и кондиционирования образующихся жидких радиоактивных отходов: пат. 2695811 Рос. Федерация. № 2015147448; заявл. 31.03.2016; опубл. 29.07.2019, Бюл. № 22. – 8 с.
3. Способ дезактивации радиоактивно загрязненных металлических и неметаллических поверхностей: пат. 2586967 Рос. Федерация. № 2015109518/07; заявл. 18.03.2015; опубл. 10.06.2016, Бюл. № 16. – 18 с.
4. Способ локальной дезактивации металлических поверхностей с трудноудаляемыми радиоактивными загрязнениями: пат. 2723635 Рос. Федерация. № 2019135881; заявл. 08.11.2019; опубл. 17.06.2020, Бюл. № 17. – 10 с.