

ДЕЗАКТИВАЦИЯ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ В ПРИСУТСТВИИ СЕРЕБРА(II)

© 2021 г. Е. А. Ерин, В. Н. Момотов*, А. Ю. Волков

*Научно-исследовательский институт атомных реакторов,
433510, Димитровград Ульяновской обл., Западное шоссе, д. 9
e-mail: momotov@niiar.ru

Получена 19.08.2019, после доработки 24.09.2019, принята к публикации 15.10.2019

Представлены экспериментальные результаты в обоснование условий и режимов процесса дезактивации материалов и изделий от поверхностного α -, γ -радиоактивного загрязнения. Предложены составы дезактивирующего раствора на основе смеси азотной и фосфорной кислот с добавлением двухвалентного серебра, обеспечивающие снижение поверхностного радиоактивного загрязнения в 10^2 – 10^3 раз за 1 цикл дезактивации при комнатной температуре. Разработана схема регенерации серебра для его повторного использования, обеспечивающая выход серебра на уровне 95% с коэффициентом очистки от радиоактивных изотопов $\approx 10^5$.

Ключевые слова: дезактивация, поверхностная радиоактивная загрязненность, азотная кислота, фосфорная кислота, оксид серебра(II), титан, цирконий

DOI: 10.31857/S0033831121010111

ВВЕДЕНИЕ

Дезактивация оборудования и изделий от радиоактивного загрязнения (в дальнейшем – просто загрязнения) является важной задачей современной атомной энергетики и промышленности. К настоящему времени накоплен достаточно большой опыт по дезактивации с использованием водяного пара и ультразвуковых колебаний [1–4], окислителей, восстановителей [5], комплексообразователей [6], значительное внимание уделяется электрохимическому способу дезактивации [7–11], применению лазерной техники [12, 13] и полимерных пленок [14–16].

Характерными чертами известных способов дезактивации являются многостадийность; применение агрессивных химических реагентов (сернокислые растворы перманганата и бихромата калия, озон, перекись водорода, щелочи); необходимость в ряде случаев поддерживать и контролировать кислотность раствора; высокая температура процессов.

Целью настоящей работы является разработка простого и эффективного способа дезактивации с использованием двухвалентного серебра, не требую-

ющего дорогостоящего оборудования и повышенных температур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали азотную, фосфорную кислоты, персульфат калия, оксид двухвалентного серебра марки х.ч. Загрязненные α -, γ -нуклидами изделия предварительно обрабатывались кипячением раствором 1 моль/л HNO_3 в течение 2–4 ч для удаления снимаемой радиоактивной загрязненности в соответствии с ГОСТ [17]. Затем изделие промывали дистиллированной водой и подвергали дезактивации исследуемым раствором от неснимаемой загрязненности в течение заданного времени при комнатной температуре. Процесс дезактивации изучали в двух режимах – в статических условиях и при перемешивании (барботаж раствора воздухом, периодическое встряхивание).

Устойчивость двухвалентного серебра в различных экспериментальных условиях изучали спектрофотометрически по полосе поглощения Ag(II) при длине волны 870 нм.

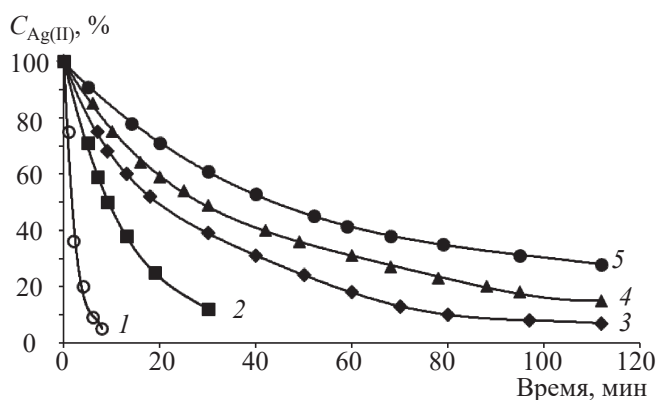


Рис. 1 Изменение концентрации $Ag(II)$ от времени: 1 – 0.25 моль/л HNO_3 , 2 – 0.5 моль/л HNO_3 , 3 – 1 моль/л HNO_3 , 4 – 4.0 моль/л HNO_3 , 5 – 1 моль/л H_3PO_4 .

Убыль массы дезактивируемых изделий определяли взвешиванием испытуемых образцов на аналитических весах Sartorius A 200 S.

Эффективность дезактивации каждого цикла оценивали отношением уровня радиоактивного загрязнения поверхности до и после дезактивации.

Очистке от радиоактивного загрязнения подвергали изделия из нержавеющей стали 12Х18Н10Т, сплава ВТ-1, состоящего на 99.5% из титана и содержащего также 0.25% железа и примеси кремния и углерода, сплава Э-110, содержащего 99% циркония и 1% ниобия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для установления эффективности дезактивации в присутствии ионов серебра важно знать устойчивость $Ag(II)$. В качестве критерия устойчивости выбрано время полувосстановления $Ag(II)$ до $Ag(I)$.

Изучена устойчивость $Ag(II)$ в растворах азотной и фосфорной кислот. Результаты этих исследований представлены на рис. 1.

Видно, что с ростом концентрации HNO_3 период полувосстановления $Ag(II)$ увеличивается и составляет 30 мин при концентрации HNO_3 4 моль/л. Дальнейшее увеличение концентрации HNO_3 до 6 моль/л не приводит к повышению устойчивости $Ag(II)$.

В случае использования растворов фосфорной кислоты с концентрацией 1 моль/л (рис. 1, зависи-

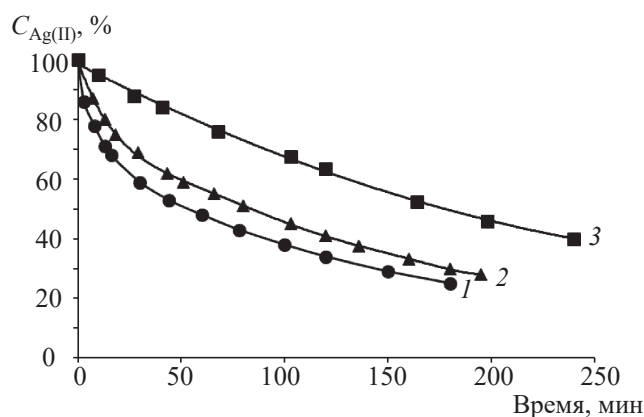


Рис. 2. Изменение концентрации $Ag(II)$ от времени: 1 – 4 моль/л HNO_3 + 0.1 моль/л $Na_2S_2O_8$, 2 – 1 моль/л H_3PO_4 + 0.1 моль/л $Na_2S_2O_8$, 3 – 4 моль/л HNO_3 + 1 моль/л H_3PO_4 + 0.1 моль/л $Na_2S_2O_8$.

мость 5) период полувосстановления $Ag(II)$ до $Ag(I)$ составляет 45 мин. Таким образом, при использовании смеси растворов азотной и фосфорных кислот можно ожидать увеличение устойчивости $Ag(II)$ по сравнению с растворами азотной кислоты.

Для окисления элементов с высоким окислительным потенциалом, в частности Am , Bk , широко используется смесь нитрата одновалентного серебра и персульфат-ионов [18]. Предполагается, что персульфат-ионы окисляют ионы одновалентного серебра до $Ag(II)$, который, в свою очередь, участвует в процессе окисления. Таким образом, введение в систему персульфат-ионов приведет к увеличению устойчивости двухвалентного серебра. Эксперименты по исследованию устойчивости ионов $Ag(II)$ в присутствии $S_2O_8^{2-}$ -ионов подтвердили это предположение. На рис. 2 приведены кривые восстановления $Ag(II)$ в растворах азотной (зависимость 1), фосфорной (зависимость 2) и смеси растворов азотной и фосфорной кислот (зависимость 3) в присутствии 0.1 моль/л $K_2S_2O_8$.

Из представленных результатов видно, что введение персульфат-ионов увеличивает устойчивость $Ag(II)$ в растворе азотной кислоты в ~3 раза, фосфорной – в 1.5 раза. Максимальная величина периода полувосстановления ионов $Ag(II)$, равная 180 мин, достигается в растворе состава 4 моль/л HNO_3 + 0.5 моль/л H_3PO_4 + 0.05–0.1 моль/л AgO + 0.1 моль/л $K_2S_2O_8$.

В зависимости от материала дезактивируемых изделий и уровня загрязненности могут быть пред-

Таблица 1. Результаты дезактивации изделий раствором состава №3

Материал изделия	Поверхностная α -активность, Бк/см ²		Коэффициент очистки	Убыль массы, %
	до дезактивации	после дезактивации		
Сталь 12X18H10T	100	0.1	10 ³	0.1
Сплав титана BT-1	250	1.5	1.7×10 ²	4×10 ⁻³
Сплав циркония Э-110	250	1.5	1.7×10 ²	1.7×10 ⁻³

Таблица 2. Результаты дезактивации источников-имитаторов

Номер цикла дезактивации	Время дезактивации, мин	α -Активность раствора, Бк	γ -Активность раствора, Бк	Коэффициент очистки		Убыль массы, %
				α -активность	γ -активность	
1	40	1.68×10 ⁶	2.75×10 ⁸	>1.9×10 ⁶	2.5×10 ³	0.05
	80	1.90×10 ⁶	2.85×10 ⁸			
	120	2.10×10 ⁶	3.30×10 ⁸			
2	40	<1	1.10×10 ⁵	>1.9×10 ⁶	2.5×10 ³	0.05
	80	<1	1.20×10 ⁵			
	120	<1	1.29×10 ⁵			

ложены следующие составы дезактивирующего раствора: 1) 4 моль/л HNO₃ + 0.1 моль/л AgO; 2) 4 моль/л HNO₃ + 0.5 моль/л H₃PO₄ + 0.1 моль/л AgO; 3) 4 моль/л HNO₃ + 0.5 моль/л H₃PO₄ + 0.1 моль/л AgO + 0.1 моль/л K₂S₂O₈.

Исходя из устойчивости ионов Ag(II) можно предположить, что максимальная эффективность дезактивации будет достигаться при использовании раствора №3.

Вторым этапом работы была проверка эффективности рекомендованного раствора при дезактивации поверхностного загрязнения различных изделий от α -, γ -излучателей.

В первой серии испытаний дезактивации подвергали изделия из нержавеющей стали 12X18H10T, сплава титана BT-1, циркония Э-110, которые эксплуатировались в условиях горячей камеры в течение 15 лет. После обработки изделий кипячением в 1 моль/л HNO₃ в течение 2 ч неснимаемая активность составляла 250 Бк/см². Затем дезактивацию изделий проводили раствором состава №3 объемом 10 мл в течение 60 мин при комнатной температуре. Дополнительно контролировали убыль массы изделий. Результаты дезактивации представлены в табл. 1.

Полученные результаты свидетельствуют о достижении коэффициента очистки образцов стали и

сплавов на уровне 10²–10³ и убыли их масс, не превышающей 0.1%.

Во второй серии экспериментов проводили дезактивацию 6 корпусов – имитаторов гадолиниевых источников типа ФГ153M13, изготовленных из нержавеющей стали 12X18H10T. Предварительно источники подвергали загрязнению на установке получения ¹⁵³Gd, а затем дезактивации раствором состава №3. Объем дезактивирующего раствора составлял 80 мл. Перемешивание раствора осуществляли путем барботажа воздуха. Для установления эффективного времени дезактивации в ходе исследований через каждые 40 мин отбирали пробы для измерения α -, γ -активности растворов. Проведено два цикла дезактивации, каждый с новой порцией раствора.

Степень очистки изделий рассчитывали как среднее значение отношения величин суммарной α - и γ -активности первого цикла дезактивации к α - и γ -активности второго цикла дезактивации. Результаты исследований приведены в табл. 2.

Из приведенных результатов следует, что наиболее эффективно поверхностная α -, γ -активность удаляется в первые 40 мин. За один цикл дезактивации коэффициент очистки от поверхностной α -активности составляет 1.9×10⁶, от γ -активности –

Таблица 3. Результаты испытаний процесса дезактивации источников на основе ^{60}Co раствором состава №3

Номер партии	Количество источников	γ -Активность до дезактивации, Бк	γ -Активность после дезактивации, Бк	Коэффициент очистки
1	5	1.52×10^4	250	60
2	3	1.54×10^4	235	65
3	2	0.94×10^4	100	90
4	3	1.0×10^4	90	100

2.5×10^3 . На основании полученных результатов рекомендовано время дезактивации 40 мин.

В третьей серии испытаний проводили дезактивацию корпусов из нержавеющей стали (12Х18Н10Т) источников на основе ^{60}Co типа ГК60С03 от поверхностной γ -активности. Дезактивации подвергали 4 партии источников с поверхностной γ -активностью в пределах от 9×10^3 до 2×10^4 Бк раствором состава №3 объемом 10 мл. Результаты этих испытаний представлены в табл. 3.

Приведенные результаты испытаний показывают, что за 1 цикл дезактивации достигается снижение поверхностной γ -активности, которая не снимается способом «мазка» и не удаляется длительным кипячением в 1 моль/л HNO_3 , в 50–100 раз. При этом убыль массы для исследованных материалов не превышает 0.1 мас%.

На основании проведенных исследований по устойчивости ионов $\text{Ag}(\text{II})$ и испытаний процесса дезактивации можно рекомендовать состав дезактивирующего раствора №3, время дезактивации 40 мин и перемешивание раствора барботажем воздуха или путем периодического встряхивания образцов в дезактивирующем растворе.

Проведенные исследования и полученные результаты легли в основу изобретения, на которое был выдан патент [19].

Для повторного использования серебра при дезактивации нами разработан простой и надежный способ его регенерации, основанный на известных химических свойствах серебра. Процесс регенерации включает в себя следующие стадии: осаждение хлорида серебра; промывку осадка 0.1 моль/л HNO_3 ; восстановление серебра металлическим цинком в сернокислой среде; промывку порошкообразного металлического серебра горячей дистиллированной водой; растворение серебра в азотной кислоте; получение оксида двухвалентного серебра.

Схема регенерации проверяли на растворе серебра, имеющем суммарную α -активность 6×10^4 Бк/мл. После проведения одного цикла регенерации по предлагаемому способу суммарная α -активность азотнокислого раствора серебра(II) по радиометрическим измерениям составляла <1 Бк/мл. Таким образом, коэффициент очистки серебра на стадии регенерации превышает 6×10^4 , выход серебра при этом составил более 95%.

Приведенные результаты показывают, что получаемый после регенерации раствор азотнокислого серебра вполне может быть пригоден для последующих процессов дезактивации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы и обоснованы составы дезактивирующего раствора, оптимизированы условия и режимы дезактивации, которые легли в основу надежного и эффективного способа дезактивации изделий от поверхностной α -, γ -радиоактивного загрязнения. Показано, что при использовании дезактивирующего раствора состава №3 и времени дезактивации 40 мин при комнатной температуре за один цикл уровень поверхностного загрязнения изделий из нержавеющей стали, титана, сплавов циркония снижается в 10^2 – 10^6 раз, а убыль массы не превышает 0.1%. Разработана простая схема регенерации серебра, обеспечивающая выход Ag на уровне 95% с коэффициентом очистки от радиоактивных изотопов $\sim 10^5$, позволяющая повторное его использование.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Henning K., Schulz W., Muller M. // VGB Kraftwerkstechn. 1984. Bd 64. Hf. 2. S. 146–151.
2. Wood C.J. // Power. 1984. Vol. 128, № 2. P. 83–87.
3. Савкин А.Е., Карпина О.К., Васильев А.П. и др. // Ра-

- диоэкол. журн. Безопасность окружающей среды. 2007, № 3. С. 38–41.
4. *Савкин А.Е., Карлина О.К., Васильев А.П.* // Радиоэкол. журн. Безопасность окружающей среды. 2010, № 1. С. 116–119.
 5. *Schenker E., Buckley D., Alder H.P., Francioni W., Heess W., Couraht A.* Water Chemical Nuclear Reactor System: Proceedings of the Conference. Bournemouth, 23–27 Oct., 1989, Vol. 2. London, p. 186-187.
 6. *Брэдтек Л., Бредбери Д., Элдер Д.Р.* Патент RU 2142172 С1 Заявл. 14.12.1995. Оpubл. 27.11.1999.
 7. *Комаров Е.А., Кузов В.А., Хвостов В.И. и др.* Патент RU 2417467. Заявл. 24.11.2009. Оpubл. 27.04.2011.
 8. *Turner A.D., Dell R.M.* // Atom (UK). 1984. Vol. 331. P. 7–10.
 9. *Gauchon J.P., Mordenti P., Bezia C. et al.* // Part of the Landolt–Börnstein Group VIII Advanced Materials and Technologies Book Ser. Vol. 4: Radiological Protection. Springer, 2005. P. 259-294.
 10. *Westerberg K., Waltersten T.* // Water Chem. Nucl. React. Syst. 1989. P. 191–195.
 11. *Pujol Pozo A.A., Bustos E., Monroy-Guzman F.* // J. Hazard. Mater. 2019. Vol. 361. P. 357–366.
 12. *Никишин Г.Д., Пименова М.А., Ивахнюк Г.К., Смирнов В.Н.* // Вестн. Санкт-Петерб. ин-та государственной противопожарной службы. 2005. №2(9). С. 33–36.
 13. *Вейко В.П., Шахно Е.А., Вейко В.П., Смирнов В.Н.* // Опт. журн. 2007. Т. 74, № 8. С. 33–36.
 14. *Зимон А.Д.* Дезактивация. М.: Атомиздат, 1975. 280 с.
 15. *Крицкий В.Г., Родионов Ю.А.* Основы дезактивации. Способы и технические средства дезактивации. СПб.: КСИ-Принт, 2013. 464 с.
 16. *Коряковский Ю.С., Доильницын В.А., Акатов А.А., Матвеев С.А.* // Изв. СПбГТИ, 2014, № 254. с. 68–79.
 17. Государственный стандарт Российской Федерации Р 50830–95. Источники закрытые радиоактивные. Общие положения. ИСО 1677-77.
 18. Аналитическая химия трансплутониевых элементов / Под ред. А.П. Виноградова М.: Наука, 1972. С. 45–47.
 19. *Ерин Е.А., Волков А.Ю., Баранов А.А., Тимофеев Г.А., Чистяков В.М.* Патент RU 2163039. Заявл. 29.06.1999. Оpubл. 10.02.2001.