

ЖИДКОСТНАЯ ДЕЗАКТИВАЦИИ УЗЛОВ ОБОРУДОВАНИЯ В РАСТВОРАХ С КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЯМИ С ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ И КОМБИНИРОВАННОЙ ИНТЕНСИФИКАЦИЕЙ ПРОЦЕССА

© 2022 г. И. В. Кузнецов, М. Ю. Каленова, О. Н. Будин*, А. С. Щепин,
Р. В. Сапрыкин, И. М. Мельникова

*Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии,
115409, Москва, Каширское шоссе, д. 33
* e-mail: o.n.budin@gmail.com*

Поступила в редакцию 19.11.2020, после доработки 20.02.2021, принята к публикации 25.02.2021

Проведены эксперименты по жидкостной дезактивации имитаторов радиационно-загрязненного металлического оборудования с ультразвуковой и электрохимической интенсификацией процесса. Испытания проводили с прототипом промышленного аппарата, предполагающегося к использованию в составе модуля переработки отработавшего ядерного топлива опытно-демонстрационного энергокомплекса. Установлено, что в среде нагретого до 65°C дезактивирующего раствора, содержащего 15 мас% HNO_3 и 0.5 мас% Трилона Б, наибольшая эффективность очистки достигается в комбинированном режиме воздействия (ультразвук + электрохимия). Оптимальное время обработки составляет 20 мин при электрохимической интенсификации процесса и от 5 до 15 мин – при комбинированной в зависимости от характера исходного загрязнения. Остаточные содержания урана составили 145–181 мг/м² металлической поверхности. Установлено, что при длительности электрохимического воздействия свыше 20 мин эффективность дезактивации снижается вследствие обратной сорбции уранатных гидроксокомплексов. Показано негативное влияние повышения содержания урана в дезактивирующем растворе на эффективность очистки.

Ключевые слова: дезактивация, радиоактивное загрязнение, ультразвук, электрохимия, ванна, уран, азотная кислота, Трилон Б, металлические радиоактивные отходы.

DOI: 10.31857/S0033831122010038

На сегодняшний день одной из важнейших российских разработок в области развития атомной энергетики является замыкание ядерного топливного цикла. Реализация данной концепции осуществляется в рамках проектного направления «Прорыв», предполагающего создание опытно-демонстрационного энергокомплекса (ОДЭК) на технологической площадке Сибирского химического комбината, включающего энергоблок на основе быстрого реактора (БР) естественной безопасности, модуль переработки (МП) отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) и обращения с радиоактивными от-

ходами (РАО) и модуль фабрикаци/рефабрикаци (МФР).

Предполагается, что оборудование ОДЭК, выводимое из эксплуатации, будет характеризоваться высокой степенью загрязнения α -, β - и γ -излучающими радионуклидами. Согласно экспертной оценке, удельная активность оборудования МП ОДЭК, направляемого на дезактивацию, может достигать 3×10^{11} Бк/кг [1] что позволяет отнести его к РАО 2-го класса. Их окончательное удаление подразумевает захоронение в глубинных геологических формациях, что существенно дороже обращения с отходами 3-го и 4-го классов, подлежащих разме-

щению в приповерхностных пунктах захоронения [2]. Второй особенностью металлических отходов МП ОДЭК, требующей особого внимания, является присутствие α -излучающих делящихся материалов (ДМ), включая основные компоненты топлива (U и Pu) и минорные актиниды. Эти элементы характеризуются длительными периодами полураспада, высокой радиотоксичностью и подлежат максимальному возврату в ядерный топливный цикл (ЯТЦ) в соответствии с принципом радиационной эквивалентности. Для дезактивации выводимого из эксплуатации оборудования ОДЭК в составе производства предусмотрена специализированная установка, представляющая собой комбинированную ванну, сочетающую ультразвуковое и электрохимическое воздействие на обрабатываемые объекты.

Задачей настоящего исследования являлась проверка эффективности жидкостной дезактивации фрагментов оборудования различного генезиса с ультразвуковой и комбинированной (ультразвук + электрохимия) интенсификацией процесса с использованием полномасштабного макета опытно-промышленной установки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Узлы радиационно-загрязненного оборудования ОДЭК, выводимого из эксплуатации, моделировали фрагментами стали 12X18H10T размером $220 \times 300 \times 2$ мм. Для изучения процесса дезактивации загрязнений различного генезиса изготавливали имитаторы трех типов.

Тип № 1: оборудование с узлов растворения и осветления раствора ОЯТ гидрометаллургической технологии переработки ОЯТ БР. На стальные пластины с помощью кисточки наносили азотнокислотный раствор нитрата уранила, содержащий $252 \text{ г/дм}^3 \text{ HNO}_3$ и $238 \text{ г/дм}^3 \text{ U}$ [3]. Данный вид загрязнений является наименее стойким, что обусловлено водоростворимостью образующей его солевой фазы. Очевидно, что его дезактивация в условиях электрохимического и комбинированного воздействия не должна вызывать затруднений, исследования по его отмывке проводили с целью получения референсных значений остаточного содержания урана на поверхности металла.

Тип № 2: оборудование с участка экстракционно-кристаллизационного аффинажа, исходным сырьем которого являются азотнокислые растворы продукта пирохимической стадии переработки ОЯТ БР и окисленного СНУП ОЯТ. Моделирование загрязнения проводили нанесением органической фазы $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}$, полученной смешением раствора уранилнитрата с 30%-ным ТБФ в керосине при соотношении органической к водной фазе 2.5 : 1.

Тип № 3: оборудование с операции денитрации азотнокислых растворов. На металлические поверхности наносили раствор уранилнитрата, содержащий $252 \text{ г/дм}^3 \text{ HNO}_3$ и $238 \text{ г/дм}^3 \text{ U}$. Затем фрагменты подвергали последовательной термической обработке при 150 и 400°C для образования кристаллогидрата $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и UO_3 соответственно [4].

Обогащение урана по изотопу ^{235}U во всех случаях соответствовало природному значению 0.711%.

Эксперименты по дезактивации проводили на полномасштабном макете комбинированной ванны, оснащенной подсистемами турбулентного перемешивания, ультразвуковой (УЗ) и электрохимической интенсификации процесса дезактивации. Аппарат является прототипом оборудования, предполагаемого к использованию в составе МП ОДЭК.

Характеристики полномасштабного макета установки жидкостной дезактивации с комбинированной (УЗ+ЭХ) интенсификацией процесса

Модель	П.210
Разработчик	ИТЦП «Прорыв», Россия
Изготовитель	ООО «Александра-Плюс», Россия
Объем рабочего раствора, л	1300
Размер внутреннего объема ванны, мм	$1270 \times 1875 \times 2570$
Размер корзины для изделий, мм	$620 \times 960 \times 1020$
Рабочая температура среды, $^\circ\text{C}$	20–70
Мощность одного УЗ излучателя, кВт	0.1
Количество УЗ излучателей, шт.	73
Частота УЗ колебаний, кГц	22

Мощность источника для электрохимии, кВт	3.8
Максимальный ток, А	200
Мощность нагревательного элемента, кВт	12
Количество нагревательных элементов, шт.	2
Максимальная потребляемая мощность, кВт	38
Конструкционный материал ванны	сталь 12Х18Н10Т

Использование блока электрохимии обеспечивает анодное травление металлических поверхностей, вследствие которого глубинные загрязнения, капсулированные оксидными отложениями, переходят в раствор. В процессе ультразвукового воздействия дезактивация осуществляется за счет звукового давления и эффекта кавитации. Эффект кавитации в совокупности с турбулентным перемешиванием, помимо дезактивации гидравлическим ударом, позволяет проводить постоянное перемешивание раствора, обновляющее раствор на границе раздела водной и металлической фаз.

В качестве дезактивирующей среды использовали водный раствор, содержащий 15 мас% HNO_3 и 0.5 мас% Трилона Б. Выбор среды обусловлен двумя факторами. Во-первых, 10–15%-ный раствор HNO_3 хорошо себя зарекомендовал на практике жидкостной дезактивации при температурах 50–80°C [1]; во-вторых, использование Трилона Б способствует образованию растворимых солей с различными соединениями металлов, в том числе с устойчивыми к азотной кислоте, что предположительно должно повысить эффективность дезактивации [5].

Результаты анализа литературы, посвященной изучению жидкостной дезактивации металлических фрагментов, показали, что повышение температуры способствует повышению эффективности очистки металлических изделий от ПД и ДМ [6–8], а длительность дезактивации может варьироваться от нескольких секунд до часов [6, 8–13]. Следовательно, температура процесса должна составлять максимально возможную для имеющегося оборудования, а время обработки не превышать необходимого для достижения заданной степени дезактивации. В настоящей работе температура раствора составляла 65°C, а время обработки – до 35 мин.

На первом этапе исследовали влияние времени обработки на эффективность электрохимической и комбинированной дезактивации металлических фрагментов. Радиоактивные образцы загружали на дно металлической корзины, которую помещали в ванну, заполненную рабочим раствором, разогретым до 65°C, затем закрывали крышку аппарата. В случае электрохимического режима коммутировали и включали блок электрохимии, устанавливали максимально возможный ток. При комбинированном воздействии после подачи напряжения на ванну включали УЗ генераторы. Через каждые 5 мин обработки имитаторы извлекали, промывали небольшим количеством дистиллированной воды над ванной, затем сушили в лабораторном сушильном шкафу при температуре 150°C до постоянной массы, вырезали образец в форме квадрата со стороной 42 мм и передавали на радиометрический анализ. Остаточное содержание урана определяли с помощью поверенных β -спектрометрического тракта БДЭБ-2У и α -радиометра «Прогресс-АР», входящих в состав спектрометрического комплекса «Прогресс» (НПП «Доза», Россия). Для каждого набора условий выполняли по 3 параллельных эксперимента. В качестве конечного значения использовали среднее арифметическое по 3 опытам. Для определения степени дезактивации из каждого загрязненного фрагмента отбирали по одному необработанному образцу.

Степень дезактивации является безразмерной величиной, зависящей не только от остаточного загрязнения, характеризующего отнесение объектов к классам РАО, но и от начального, варьирующегося в весьма широких пределах. В связи с этим для оценки и сравнения качества обработки также использовали отношения суммарной ($\alpha + \beta$) активности и массы урана к площади обрабатываемой поверхности. Второй показатель рассчитывали по формуле (1):

$$C_{\text{У.пов.}} = \frac{A_{\text{обр.}}^{\alpha} + A_{\text{обр.}}^{\beta}}{(0.99289 \times A_{\text{уд.}}^{238\text{U}} + 0.00711 \times A_{\text{уд.}}^{235\text{U}}) \times S_{\text{фраг}}}, \quad (1)$$

где $C_{\text{У.пов.}}$ – содержание урана, г/м²; $A_{\text{обр.}}^{\alpha}$ – α -активность образца, Бк; $A_{\text{обр.}}^{\beta}$ – β -активность образца, Бк; $A_{\text{уд.}}^{238\text{U}}$ – удельная активность ²³⁸U, 1.24 × 10⁴ Бк/г; $A_{\text{уд.}}^{235\text{U}}$ – удельная активность ²³⁵U, 7.99 × 10⁴ Бк/г; $S_{\text{обр.}}$ – площадь вырезанного фрагмента квадратно-

Таблица 1. Результаты экспериментов электрохимического воздействия

τ, мин	(α + β), Бк/см ²	ε, %
Тип № 1 (после воздействия азотнокислотным раствором уранилнитрата)		
0	10.531	–
5	0.671	92.83
10	0.203	98.00
15	0.228	97.94
20	0.212	98.01
25	0.212	98.01
30	0.195	98.20
35	0.255	97.86
Тип № 2 (после воздействия урансодержащим ТБФ)		
0	3.292	–
5	0.854	74.96
10	0.198	92.62
15	0.223	92.04
20	0.209	92.22
25	0.219	91.92
30	0.220	92.16
35	0.240	91.56
Тип № 3 (после воздействия азотнокислотного раствора уранилнитрата и обжига)		
0	9.133	–
5	0.282	91.78
10	0.335	92.21
15	0.240	94.18
20	0.225	93.25
25	0.248	93.37
30	0.231	93.59
35	0.281	93.54

го образца со стороной 42 мм, $\sim 1.76 \times 10^{-3}$ м² На следующем этапе исследовали влияние содержания урана в дезактивирующем растворе на эффективность процесса. Продолжительность воздействия в обоих режимах составила 20 мин.

Химический анализ проб дезактивирующего раствора, отобранных до и после опыта, на содержание урана проводили титрованием ванадатом аммония по методу Сахарова [14].

Таблица 2. Результаты экспериментов комбинированного воздействия

τ, мин	(α + β), Бк/см ²	ε, %
Тип № 1 (после воздействия азотнокислотным раствором уранилнитрата)		
0	6.234	–
5	0.192	95.94
10	0.183	95.86
15	0.174	96.32
20	0.167	96.36
25	0.181	95.89
30	0.178	96.00
35	0.181	95.90
Тип № 2 (после воздействия урансодержащим ТБФ)		
0	2.263	–
5	0.200	90.82
10	0.183	91.76
15	0.182	91.87
20	0.180	92.09
25	0.242	89.29
30	0.165	92.08
35	0.163	92.25
Тип № 3 (после воздействия азотнокислотного раствора уранилнитрата и обжига)		
0	11.051	–
5	0.237	97.88
10	0.209	98.14
15	0.184	98.40
20	0.193	98.39
25	0.173	98.36
30	0.174	98.35
35	0.167	98.43

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены результаты экспериментов по дезактивации в электрохимическом режиме. Как видно, стабильное снижение активности металлических образцов наблюдается в первые 20 мин электрохимического воздействия, тенденция не зависит от характера исходного загрязнения. Более продолжительная обработка не обеспечивает повышения

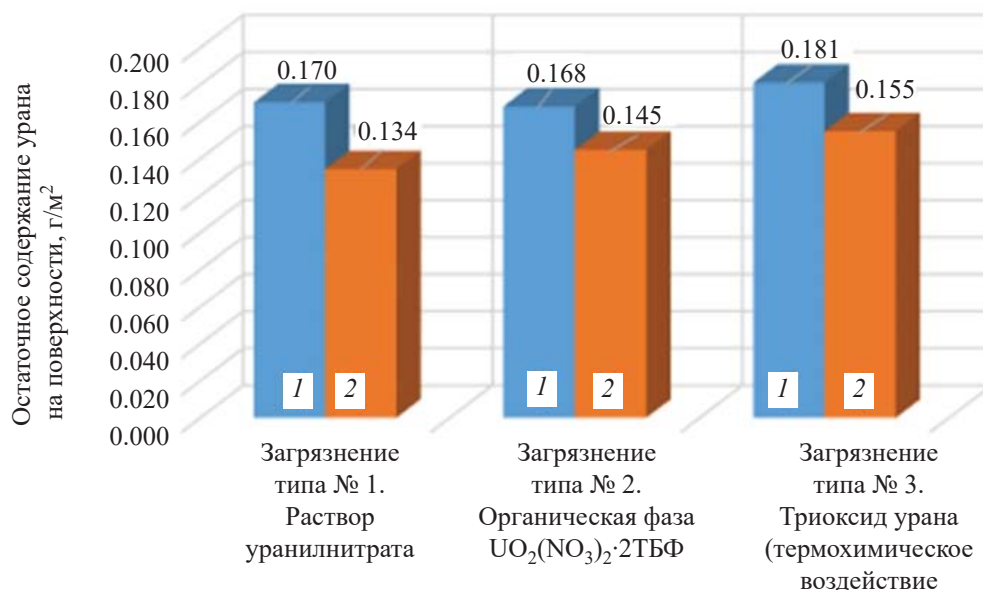


Рис. 1. Сравнение остаточных содержаний урана в зависимости от характера загрязнения и способа дезактивации в электрохимическом и комбинированном режимах. 1 – электрохимическое, 2 – комбинированное воздействие.

эффективности дезактивации. Наблюдаемые при этом флуктуации остаточной активности, очевидно, связаны с явлением обратной сорбции уранатных гидроксокомплексов, описанным в статье [9].

Несколько более сложный характер поведения образцов наблюдался при комбинированном воздействии (табл. 2). Динамика эффективности дезактивации образца № 2 (загрязнение урансодержащим ТБФ) характеризуется «плато» при времени обработки от 10 до 20 мин, снижением при 25-минутном воздействии и стремительным увеличением при продолжительности обработки 30 мин и более. Имитатору 3-го типа (загрязнение уранилнитратом и последующий обжиг) свойственны локальный минимум остаточной активности, достигаемый при 15-минутном воздействии, и стремительное снижение при 25-минутной и более продолжительной обработке.

Как видно из представленных таблиц, применение дезактивирующего раствора, содержащего 15 мас% HNO_3 и 0.5 мас% Трилона Б, позволяет вести эффективную обработку оборудования с загрязнениями всех типов, рассмотренных в данном исследовании. Независимо от способа интенсификации наиболее трудноудаляемыми являются следы урансодержащей органической фазы, что, вероятно, связано с образованием ей непроводящих пленок на поверхности металла.

Эффективность электрохимического или комбинированного воздействия сопоставлена на рис. 1. Для построения гистограммы использовали усредненные значения остаточного содержания урана после обработки по трем параллельным опытам для каждого из загрязнений при длительности воздействия 20 мин.

Из рис. 1 следует, что дезактивация в комбинированном режиме в растворе, содержащем 15 мас% HNO_3 и 0.5 мас% Трилона-Б, является более эффективной для каждого типа загрязнений по сравнению с отдельным электрохимическим воздействием. Наиболее вероятно это связано с интенсификацией массообменных процессов в приповерхностном слое металла в результате кавитационного воздействия. Сравнение остаточного загрязнения образцов 3 типов показывает, что дезактивация, интенсифицируемая электрохимическим и комбинированным воздействием, весьма эффективна вне зависимости от характера радиоактивного отложения. При удалении «проблемных» загрязнений, вызванных термохимическим воздействием и контактом с органической фазой, остаточное содержание урана на поверхностях практически соответствует образцу, покрывавшемуся водорастворимым уранилнитратом.

На рис. 2 и 3 представлены зависимости остаточного содержания урана на металлических фрагмен-

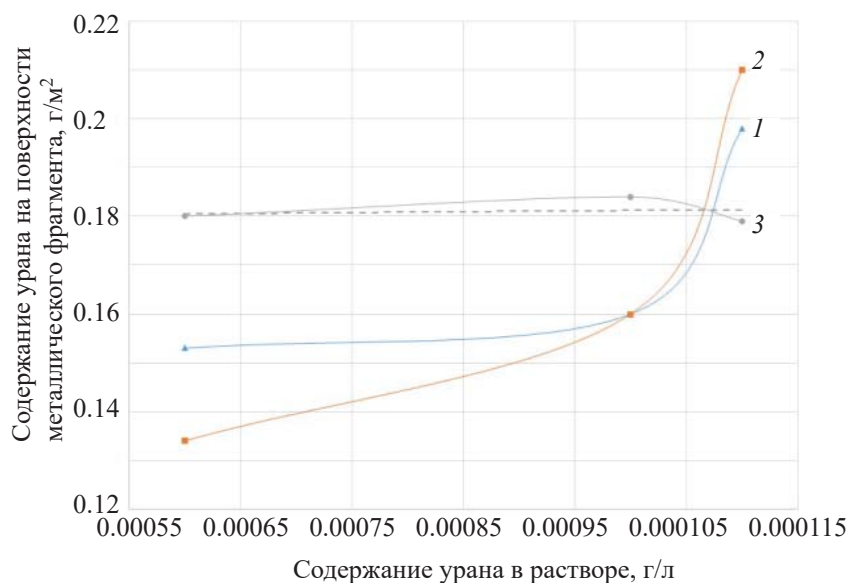


Рис. 2. Зависимость содержания урана на поверхности металлических фрагментов от содержания урана в растворе при электрохимической обработке. Фрагменты, загрязненные: 1 – раствором уранилнитрата, 2 – органической фазой, 3 – триоксидом урана (термохимическое воздействие)

тах после отмывки продолжительностью 20 мин в электрохимическом и комбинированном режимах от содержания урана в растворе после каждого опыта.

Как видно из представленных данных, независимо от способа обработки начальное содержание урана в растворе влияет на эффективность очистки. Результаты дезактивации первых двух образцов при электрохимическом и комбинированном воздействии имеют выраженную тенденцию повышения остаточного содержания урана на поверхности фрагментов при увеличении его концентрации в растворе. Поскольку все пластины имели простую конфигурацию с гладкими поверхностями и подвергались отмывке дистиллированной водой после обработки, можно заключить, что данное явление связано не с удержанием дезактивирующего раствора образцом, а с пропорциональным усилением эффекта обратной сорбции уранатных гидроксокомплексов [9].

Эффективность отмывки третьего образца слабо зависит от содержания урана в растворе в интервале $0-1.1 \times 10^{-3}$ г/л при электрохимическом воздействии, однако при комбинированной обработке наблюдается такая же отрицательная тенденция, как у фрагментов с первым и вторым типом загрязнения.

Снижение эффективности дезактивации фрагментов оборудования в данном случае, вероятно, также связано с обратной сорбцией урана.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведена серия экспериментов по жидкостной дезактивации фрагментов нержавеющей стали, имитирующих радиационно-загрязненное оборудование ОДЭК, используемого в процессах растворения и осветления, экстракционно-кристаллизационного аффинажа, термической денитрации. Испытания проводили с использованием электрохимической и комбинированной интенсификации процесса (электрохимия + ультразвук) на полномасштабном макете опытно-промышленной установки. Продемонстрирована эффективность жидкостной дезактивации металлических изделий в растворе, содержащем 15 мас% HNO_3 и 0.5 мас% Трилона Б, нагретом до 65°C . Отмечено, что очистка оборудования со «сложными» ввевшимися загрязнениями не представляет трудностей. Металлические пластины, подвергавшиеся термохимическому воздействию и контактировавшие с органической фазой, очищаются практически так же эффективно, как и

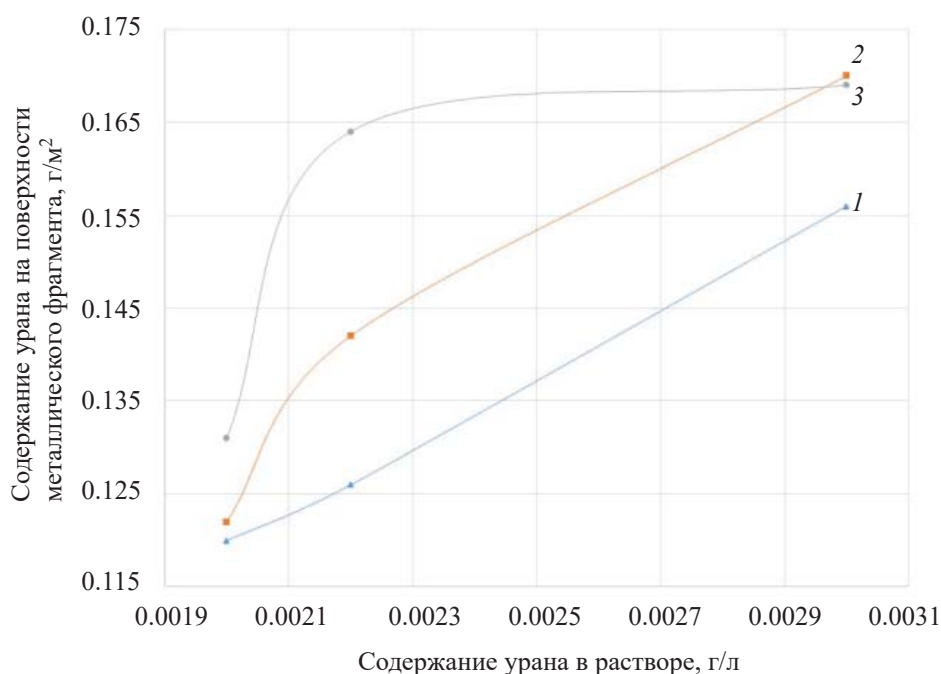


Рис. 3. Зависимость содержания урана на поверхности металлических фрагментов от содержания урана в растворе при комбинированной обработке. Фрагменты, загрязненные: 1 – раствором уранилнитрата, 2 – органической фазой, 3 – триоксидом урана (термохимическое воздействие).

образец, покрытый водорастворимым уранилнитратом.

Показано, что дезактивация при комбинированной интенсификации процесса более эффективна, чем при электрохимической. В первом случае после 20 мин обработки остаточное содержание урана составляет 134, 145 и 155 мг/м² на образцах с загрязнениями типов № 1, 2 и 3 соответственно (оборудование растворения и осветления, экстракционно-кристаллизационного аффинажа и термической денитрации соответственно). При электрохимическом воздействии аналогичные показатели составляют 170, 168 и 181 мг/м².

Установлено, что при электрохимической интенсификации процесса оптимальное время дезактивации составляет 20 мин, дальнейшая обработка приводит к снижению эффективности процесса вследствие обратной сорбции уранатных гидроксокомплексов. При комбинированной интенсификации процесса время обработки и эффективность дезактивации имеют сложную нелинейную взаимосвязь. В зависимости от типа загрязнения локальные минимумы и «плато» остаточной активности наблюдаются в интервале длительностей воздействия 10–20 мин. Стабильный рост эффективности дезак-

тивации происходит при продолжительности процесса 30 мин и более.

Установлено, что повышение содержания урана в дезактивирующем растворе снижает эффективность процесса как при электрохимической, так и при комбинированной интенсификации процесса.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Финансирование работы осуществлялось из средств Государственного контракта от 23.03.2020 № Н.4о.241.19.20.1028.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Черников М.А., Богданов А.И., Жеребцов А.А. // Вопр. атом. науки и техники. 2016. № 4. С. 70.
2. Тарифы на захоронение радиоактивных отходов на период с 2018 по 2022 годы. <http://www.norao.ru/about/tarify/>. Дата обращения: 11.01.2021.

3. Карелин В.А., Страшко А.Н. Технология переработки облученного ядерного топлива. Томск: Изд-во Томского политехн. ун-та, 2018. 89 с.
4. Evans J.V., Hanusa T.P. The Heaviest Metals: Science and Technology of the Actinides and beyond (EIC Books). Wiley, 2019. 544 p.
5. Koryakovskiy Y.S., Doilnitsyn V.A., Akatov A.A. // Nucl. Energy Technol. 2019. Vol. 5, N 2. P. 155.
6. Савкин А.Е., Карлина О.К., Васильев А.П. и др. // Безопасность окружающей среды. 2007. № 3. С. 38.
7. Курносое В.А., Хитров Ю.А., Еперин А.П., Шмаков Л.В., Анискин Ю.Н., Феофанов В.Н., Пичурин С.Г. Патент RU 2078387. 1995.
8. Широков С.С., Богданов А.И., Жеребцов А.А., Суханов Л.П., Черников М.А. // Вопр. атом. науки и техники. 2016. № 4. С. 61.
9. Широков С.С., Кузнецов А.Ю., Холопова О.В., Широкова Е.В. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 2. С.154.
10. Зимон А.Д. Дезактивация. М.: Атомиздат, 1975. 280 с.
11. Акатов А.А., Романов В.Ю. // Традиции и инновации: Сб. статей по материалам научной конф. Санкт-Петербургский гос. технологический ин-т (технический ун-т), 2018. С. 188.
12. Лебедев Н.М., Коваленко В.Н., Арефьева А.Н., Акатов А.А., Доильницын В.А., Коряковский Ю.С., Черемискин П.И. Патент RU 2635202. 2015 // Б.И. 2017. № 31.
13. Акатов А.А., Коряковский Ю.С., Доильницын В.А., Лебедев Н.М., Арефьева А.Н. // Актуальные вопросы ядерно-химических технологий и экологической безопасности: Сб. статей по материалам научно-практической конф. Севастопольский гос. ун-т, 2016. С. 57.
14. Марков В.К., Виноградов А.В., Елинсон С.В., Клыгин А.Е., Моисеев И.В. Уран, методы его определения. М.: Атомиздат, 1965. 264 с.