

ХМ 8000 241-252

ИНН-мф-5573

СОВЕТ ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ВЗАИМОПОМОЩИ

ПОСТОЯННАЯ КОМИССИЯ ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ
АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ В МИРНЫХ ЦЕЛЯХ

**ИССЛЕДОВАНИЯ
В ОБЛАСТИ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ
ЖИДКИХ, ТВЕРДЫХ И ГАЗООБРАЗНЫХ
РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ
И ДЕЗАКТИВАЦИИ
ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ**

**Материалы IV научно-технической
конференции СЭВ**

Москва 20-23 декабря 1976

МОСКВА АТОМИЗДАТ



СОВЕТ ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ВЗАИМОПОМОЩИ

**ПОСТОЯННАЯ КОМИССИЯ ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ
АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ В МИРНЫХ ЦЕЛЯХ**

**ИССЛЕДОВАНИЯ
В ОБЛАСТИ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ
ЖИДКИХ, ТВЕРДЫХ И ГАЗООБРАЗНЫХ
РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ
И ДЕЗАКТИВАЦИИ
ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ**

Выпуск IV

**Материалы IV научно-технической
конференции СЭВ
Москва 22-23 декабря 1976**

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДОВ И СРЕДСТВ
ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ РАДИОАКТИВНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ
И ДЕЗАКТИВАЦИИ ОБОРУДОВАНИЯ АЭС, ИССЛЕДОВА-
ТЕЛЬСКИХ ЦЕНТРОВ И УСТАНОВОК ПО ПЕРЕРАБОТКЕ
ЯДЕРНОГО ГОРЮЧЕГО**

МОСКВА · АТОМИЗДАТ · 1978

Исследования в области обезвреживания жидких, твердых и газообразных радиоактивных отходов и дезактивации загрязненных поверхностей. Материалы IV научно-технической конференции СЭВ. Вып. IV. Совершенствование методов и средств предотвращения радиоактивного загрязнения и дезактивации оборудования АЭС, исследовательских центров и установок по переработке ядерного горючего. М., Атомиздат, 1978, с. 1-71.

Четвертый выпуск материалов IV научно-технической конференции СЭВ по проблеме 1-3 посвящен вопросам дезактивации помещений и оборудования АЭС. Помимо общего обзора методов дезактивации, применяемых в исследовательских центрах и на АЭС, сборник содержит ряд докладов, посвященных разработке и испытанию конкретных методов дезактивации различных материалов контуров и съемного оборудования, легкооседающих дезактивирующих и защитных покрытий и разработке отдельных видов технических средств для проведения процессов дезактивации. Материалы представляют интерес для практических работников служб дезактивации АЭС и для исследователей, ведущих работы в этой области.

Рисунков...9, таблиц 20., списки литературы 54. названий.

И 21002 - 232
084 (01) - 78 без объявл.

© АТОМИЗДАТ 1978

МЕТОДЫ ДЕЗАКТИВАЦИИ АЭС, ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ ЦЕНТРОВ И ГОРЯЧЕГО
ОБОРУДОВАНИЯ¹⁾

И.Хирлинг, М.Дзак (ВНР)

Введение

Радиоактивному загрязнению помещений АЭС способствует большая протяженность коммуникаций с "грязным" теплоносителем, проходящих через многочисленные помещения, в которых установлено технологическое оборудование, арматура, различные приборы, необходимые для работы станции, а также проводятся некоторые эксплуатационные и ремонтные работы, при которых может происходить радиоактивное загрязнение поверхностей помещений и наружных поверхностей оборудования [2].

Радиоактивные отложения на внутренних поверхностях оборудования I-го контура образуются в результате контакта с теплоносителем. Появление радиоактивных изотопов в теплоносителе является следствием следующих основных процессов [1]:

1. Активация теплоносителя и его примесей в нейтронно-активной зоне.
2. Поверхностное загрязнение ядерным топливом оболочек твэлов.
3. Микродефекты оболочек твэлов, по которым радиоактивные газы (Kr, Xe) и изотопы мода попадают в теплоноситель.
4. Активация в нейтронном потоке продуктов коррозии конструкционных материалов.

На основании исследования данных по советским и зарубежным АЭС с водным теплоносителем можно заключить, что основными радиоактивными нуклидами, определяющими загрязненность на АЭС, являются радиоактивные продукты коррозии конструкционных материалов (⁶⁰Co, ⁵⁸Co, ⁵⁴Mn, ¹⁰⁹Ag, ⁵⁹Fe, ⁵¹Cr, ⁸⁵Zr, ¹²⁴Sb, ⁹⁵Zr, ⁹⁵Nb) и продукты деления топлива (¹⁴⁰Ce, ¹⁴⁴Ce, ¹⁰³Ru, ¹⁰⁶Rn, ¹⁰⁶Rn, ¹⁴⁰Ba, ¹⁴⁰La, ¹³¹I, ⁹⁵Zr, ⁹⁵Nb).

На блоках ВВЭР в качестве основных конструкционных материалов используются:

- 1) нержавеющая сталь ОХ18Н10Т (основные трубопроводы, трубчатка парогенератора и другое оборудование);
- 2) углеродистые стали 22К (компенсатор объема), 48ТС (корпус реактора, лестницы, площадки обслуживания и т.п.);
- 3) сплав Zr + 1% Nb (оболочки твэлов). Мелкие трубопроводы, особенно идущие к контрольно-измерительным приборам, могут быть выполнены из других материалов, например, медных сплавов. Большую поверхность в дезактивируемых помещениях могут занимать изделия из алюминиевых сплавов, используемые в основном в качестве кожухов теплоизоляции оборудования и горячих технологических трубопроводов.

В целях антикоррозийной защиты и создания условий для максимально быстрого и наиболее экономичного пути по локализации и нормализации радиационной обстановки в загрязненных помещениях все строительные и технологические поверхности покрываются защитными материалами, позволяющими предотвратить проникновение радиоактивного вещества в глубь основного материала.

Эти материалы, применяемые на АЭС, должны отвечать следующим основным требованиям:

- 1) быть устойчивыми к ионизирующему излучению;
- 2) быть легко дезактивируемыми;
- 3) быть устойчивыми к химическому воздействию кислот, щелочей, солей и т.д., используемых в дезактивационных растворах;
- 4) в ряде случаев быть устойчивыми к длительному воздействию воды, высокой температуре, механическим воздействиям.

X/ Доклад 4-1.

в настоящее время на АЭС в качестве покрытий широко применяются различные полимерные материалы, а также в ряде случаев используются покрытия из нержавеющей и углеродистой стали, керамической и кислотостойкой плитки.

Применению каждого из перечисленных материалов должен предшествовать анализ условий эксплуатации с учетом требований радиационной безопасности и технико-экономических показателей. Однако следует учитывать, что в ряде случаев защитное покрытие может быть разрушено, и загрязнению подвергнутся непосредственно конструкционные материалы.

Все это сказывается при выборе способов дезактивации.

Во многих случаях выбор метода и технического средства дезактивации помещения АЭС зависит от размещения по площади и объему оборудования, трубопроводов, арматуры, приборов, различных металлоконструкций.

При изучении компоновки атомных станций было замечено, что помещения, подвергающиеся дезактивации, по степени занятости оборудованием различаются в широких пределах: от пустых проходных коридоров до помещений, на 50-60% объема заполненных оборудованием и трубопроводами. Проанализировав большое количество помещений, где может понадобиться дезактивация, авторы [2] сделали вывод, что их можно разбить на три группы:

- I группа - свободные помещения с "теневым" закрытием строительных поверхностей (пол, стены, потолок) оборудованием, трубопроводами и т.д., а также заполнением объема помещения до 10%. К ним можно отнести коридоры, бассейны приема активных вод, насосные некоторых вспомогательных систем и т.д.
- II группа - помещения со средней степенью занятости оборудованием, с "теневым" закрытием поверхностей и заполнением объема помещения до 20%. К ним можно отнести помещения различных фильтров, помещения теплообменного оборудования, вспомогательных систем и др.
- III группа - помещения с высокой степенью занятости оборудованием, с "теневым" закрытием строительных поверхностей и заполнением объема помещения на 30% и более. К ним можно отнести ряд коридоров "грязных" трубопроводов, парогенераторные и т.д.

Проанализировав и разбив на категории все дезактивируемые помещения, оценив характер и степень загрязненности, определив материалы покрытий и основные конструкционные материалы оборудования, трубопроводов, арматуры и т.п., можно приступить к подбору методов и средств дезактивации [4]. Из постановки задач дезактивации вытекают различия в технологическом оформлении, в составе и концентрации дезактивирующих растворов и необходимость варьировать последовательность растворов реагентов. Переменными факторами технологического процесса служат также время и температура промывки.

Дезактивация поверхностей, загрязненных радиоактивными элементами, осуществляется различными методами: физическими, химическими или физико-химическими в зависимости от характера и уровня загрязнения, необходимой степени очистки, формы и структуры поверхности. Дезактивация различными методами влечет за собой образование большого количества твердых и жидких радиоактивных отходов, требующих последующих переработок и захоронения. Следовательно, при решении вопросов дезактивации наружных поверхностей помещений и установленного в них оборудования в таком сложном комплексе, как АЭС, следует стремиться не только к восстановлению "нормальных" с радиационной точки зрения условий работы персонала, но и к значительному уменьшению получаемых радиоактивных отходов.

Классификация задач дезактивации на АЭС

Рассматривая в целом сложный вопрос дезактивации на АЭС, можно выделить три основных направления:

- I. Дезактивация первого контура без разборки оборудования путем циркуляции десорбирующих растворов.
- II. Дезактивация съемного оборудования, связанная с частичным или полным демонтажом "грязной" системы, проводящаяся на специальных участках дезактивации.
- III. Дезактивация поверхностей помещений, наружных поверхностей оборудования и трубопроводов.

Дезактивация первого контура

Основная часть радиоактивного загрязнения контурного оборудования сосредоточена на его поверхности в прочных пленках коррозионного характера, и лишь незначительная часть активности может находиться в поверхностном слое самого материала оборудования. В связи с этим при дезактивации прежде всего должно обеспечиваться эффективное удаление прочных коррозионных пленок с металлических поверхностей.

Из мощных реагентов наиболее известны и широко применимы вода, пар, мыло, минеральные и органические кислоты. Однако минеральные кислоты вызывают значительную коррозию металлов, что нередко затрудняет их применение. Органические кислоты менее агрессивны по отношению к металлам и благодаря комплексообразующим свойствам обладают высокой дезактивирующей способностью. В практике дезактивации различных поверхностей часто используются щавелевая, лимонная, винная, этилендиаминтетрауксусная кислоты, их соли и ряд других соединений, например, фосфорсодержащие реагенты.

По данным дезактивации петлевого первого контура реактора Райнберговской АЭС, роль щавелевой и лимонной кислоты в составе дезактивационного раствора - растворить наружный, коррозионный слой до такой степени, чтобы следующим реагентом - раствором щелочного перманганата мы могли эффективно окислять нижний слой с высоким содержанием окиси хрома. После этого раствора следует процесс промывки или нейтрализация азотной и щавелевой кислотой. Тут добавка щавелевой или лимонной кислоты служит для растворения остаточного коррозионного слоя. Результаты промывки контролируются анализом промывных вод на содержание металлов (Fe, Ni, Cr), на активность растворенных загрязнителей и устанавливается дезактивационный фактор для системы. Этот метод успешно применяется на Райнберговской АЭС с 1968 г. Здесь необходимо отметить, что применяемые в первом контуре материалы, за исключением хромистых сталей и стеллитов в запорных органах системы управления и защиты (СУЗ) реактора, стойки по отношению к дезактивационным растворам.

В работах [3, I] разработан вариант дезактивации первого контура реакторов типа ВВЭР-440 в сборе с выгруженной активной зоной.

Применяется двухфазный окислительно-восстановительный метод.

Вариант	Состав растворов	Время обработки, ч	t, °C
1	а) 2% KOH + 0,3% $KMnO_4$;	1-1,5	85-90
	б) 0,5% $H_2C_2O_4$	1-2	
2	а) 4% KOH + 0,4% $KMnO_4$;	1-1,5	95-100
	б) 1% $H_2C_2O_4$ + 1% $H_8C_6O_7$	1-2	
3	а) 0,25% $H_2C_2O_4$ + 0,25% $H_8C_6O_7$;	3-9	100-105
	б) 2% KOH + 0,2% $KMnO_4$	2-6	
4	а) 10% NaOH + 3% $KMnO_4$;	2	95-100
	б) 2,5% $H_2C_2O_4$ + 5% $(NH_4)_2H_6C_6O_7$ + ингибитор	3	

Дезактивация вышеуказанными растворами производится обычно в 2-3 цикла. Цикл дезактивации включает 4 последовательные обработки:

1. Щелочная дезактивация.
2. Водная промывка.
3. Кислотная дезактивация.
4. Водная промывка.

В процессе дезактивации производится отбор проб на химический, радиохимический и радиометрический анализ дезактивирующих растворов. По результатам анализов первого цикла дезактивации можно решить вопрос о целесообразности проведения второго и третьего цикла дезактивации.

На стадии кислотной промывки предусматривается очистка дезактивирующего раствора на ионообменных фильтрах.

Отработавшие дезактивирующие растворы сбрасываются в бак хранения, откуда поступают на переработку. Авторами отмечено, что наиболее эффективными являются 2-й и 4-й варианты растворов, но, учитывая высокий солевой состав, чаще используют 1-й и 3-й варианты. Данные дезактивации на ИНВАЭС показывают, что стремление к сокращению объема жидких радиоактивных отходов определило выбор относительно низких концентраций растворов

- а) 10 г/л КОН + 5 г/л $KMnO_4$;
- б) 10 г/л $H_2C_2O_4$ + 1 г/л HNO_3 .

Циркуляция растворов по петле осуществлялась периодическим включением главного циркуляционного насоса. Эффективность данной дезактивации была невысокой - 2-3,25. Одной из причин низкой эффективности являлось значительное понижение температуры (до 70-80°C) за счет подпитки контура холодной питательной водой. Второй причиной можно считать малую скорость слива раствора, так как при замедленном выводе отработавших растворов из контура возникает вероятность интенсивного оседания на поверхности радиоактивных продуктов, находящихся в растворе.

Нельзя считать оптимальным и режим перемешивания растворов с помощью главного циркуляционного насоса, включаемого на 5 мин каждые 30 мин. В трубах парогенератора, где отношение объема к поверхности мало, происходит очень быстрое истощение раствора, а отсутствие перемешивания в значительной мере влияет на эффективность дезактивации.

Определенную роль сыграло и то, что концентрация раствора щелочи была значительно ниже оптимальной, определенной в результате предварительных экспериментов.

Также на ИВАЭС в 1975 г. было проведено изучение различных методов дезактивации оборудования и петли первого контура.

Лучшие результаты показали растворы, в которых оптимальные концентрации щелочи КОН составляли 30-40 г/л, щавелевой кислоты $H_2C_2O_4$ 5-10 г/л, из кислотных растворов для дезактивации контурного оборудования реакторов ВВЭР перспективными являются

- раствор оксигетилдифосфоновой кислоты - 20 г/л,
- раствор щавелевой и лимонной кислот 10 г/л $H_2C_2O_4$ + 10 г/л $H_8C_6O_7$.

Применение ингибиторов коррозии "каптакс" и "катапин" снижает эффективность дезактивирующих растворов в 2 раза.

С понижением температуры в ваннах с 95 до 60-70°C эффективность дезактивации снижается в 2-2,5 раза.

На АЭС фирмы "SEMA" (Франция) с водо-водяным реактором тепловой мощностью 825 МВт после 2400 ч работы на полной мощности потребовался ремонт трубных досок парогенераторов. Мощность дозы составляла 1100-1800 мР/ч, что привело к необходимости проведения дезактивации.

Исследования показали, что основная доля активности парогенераторов обуславливалась активированными продуктами коррозии, находящимися как в тонкой окисной пленке, так и более свободно связанными с поверхностью. Эта пленка, очень близко прилегающая к поверхности, состоит из окислов Fe, Ni, Cr. Радиоактивные нуклиды проникают в глубь окисной пленки настолько, что невозможно удалить загрязнения без удаления всей коррозионной защитной пленки.

Дезактивация проводилась двухфазным окислительно-восстановительным методом:

1-й раствор - 180 г/л КОН + 11 г/л $KMnO_4$ при температуре 95°C в течение 10 ч.

2-й раствор - 45,4 г/л $H_2C_2O_4$ + 6,5 г/л $H_8C_6O_7$ + 13 г/л NH_4OH при температуре 80°C в течение 13 ч.

После каждого растворения проводилась трехкратная промывка водой.

Дезактивация парогенераторов осуществлялась совместно с примываемыми трубопроводами по схеме: главный циркуляционный насос - байпас - парогенератор при закрытых задвижках петли. Объем изолированной петли составлял 9,5 м³.

Основной конструкционный материал петли - нержавеющая сталь, трубчатка парогенератора выполнена из аустенитной стали.

Для осуществления процесса дезактивации использовалось существующее стандартное оборудование блока без установки каких-либо дополнительных аппаратов.

Так, например, подача дезактивирующих реагентов осуществлялась подпиточным насосом. Приготовление дезактивирующих растворов проводилось в баках-хранилищах борной кислоты.

дезактивировались все четыре петли последовательно. Общее время дезактивации Сенской АЭС около 78 ч. В результате проведенной дезактивации уровень радиоактивности снизился от 40 до 200 раз. Объем сбросных вод, включая дезактивирующие растворы, промывочную воду составил около 2800 м³.

Большую работу провели советские ученые по выявлению дезактивирующей способности фосфорорганических соединений [8]. Ими исследовано комплексобразование ди- и моноалкилфосфорных, ди- и моноалкилфосфоновых кислот, а также кислотных эфиров алкилфосфиновых кислот с цезием, кобальтом и стронцием. Наилучшими комплексообразователями из исследованных являются моно- и диалкилфосфорные кислоты. Показано, что для дезактивации нержавеющей и углеродистой стали, латуни и алюминия, загрязненных радионуклидами ⁶⁰Co, ⁸⁹Sr, ¹³⁷Cs, наиболее перспективны из алкилфосфорных кислот моно- и диалкилфосфаты.

Известно, что водорастворимые фосфорорганические кислоты наряду с высокой комплексообразующей способностью обладают и сильными кислотными свойствами, что способствует не только растворению оксидного слоя, но и в некоторой степени поверхности металла. Однако действие на металлы фосфорорганических кислот по сравнению с неорганическими проявляется слабее, и наличие комплексообразования позволяет удерживать в растворе десорбированные радионуклиды и таким образом уменьшать вторичную сорбцию.

Опыты показали, что хотя алкилфосфорные кислоты обладают достаточно сильными кислотными свойствами, однако их агрессивность по отношению к конструкционным материалам ниже, чем у минеральных кислот. В 0,1 М растворах алкилфосфорных кислот коррозия стали-3 в 2-2,5 раза меньше, чем в 0,1 М азотной кислоте при 20°C. При 90°C различие в коррозионном действии еще больше (4-4,5 раза). Для стали-3 наблюдалось уменьшение коррозии с увеличением длины углеводородного радикала алкилфосфорных кислот от этил- и бутыл-. Это согласуется как с кислотными свойствами этих реагентов, так и с данными по дезактивации.

Коррозионная стойкость алюминия А-1 в 0,1 М растворах алкилфосфорных кислот в 50-100 раз выше, чем в 0,1 М ортофосфорной кислоте при 20°C. Алюминий очень стоек в монобутилфосфорной кислоте. При 90°C агрессивное действие алкилфосфорных кислот возрастает - в этих условиях алюминий "пожиженно-стойкий" материал.

В 0,1 М растворах моно- и дибутилфосфорных кислот латунь Л-62 подвергается равномерной коррозии со скоростью в 3-4 раза меньшей, чем в 0,1 М.

В монобутилфосфорной кислоте коррозия латуни выше, чем в дибутилфосфорной.

Коррозионная стойкость нержавеющей стали IX18Ni9Ti во всех исследованных реагентах очень высока (материал "совершенно стойкий").

Дезактивация съемного оборудования, связанная с частичным или полным демонтажом

Для осуществления дезактивации должен быть предусмотрен цех или участок дезактивации, который при проектировании станций с реактором определенного типа может быть оснащен типовым оборудованием.

Погружной метод дезактивации заключается в выдержке дезактивируемых узлов или деталей в растворах химических реагентов при определенной температуре. В целях интенсификации процесса производится перемешивание растворов принудительной циркуляцией при помощи насосов, барботированием или ультразвуком. Определенная группа деталей в процессе дезактивации может обрабатываться последовательно двумя или тремя растворами, поэтому участок дезактивации может быть организован в разных вариантах:

1. Транспортировка деталей между ваннами с различными растворами и промывочной водой.
2. Заполнение ванны с загруженным оборудованием поочередно дезактивирующими растворами и промывочной водой.

От выбранного варианта зависит и конструктивное исполнение погружных ванн, и схема транспортировки дезактивируемых деталей.

В настоящее время в проектах принимается второй вариант, т.е. смена раствора в одной ванне.

Основным оборудованием участка дезактивации погружным методом является ванны для дезактивации, емкости для приготовления, хранения дезактивирующих растворов и слива отработанных растворов, насосы и теплообменники.

целесообразно иметь на участке не менее трех типовых ванн, которые отличаются только размерами.

Для крупногабаритного оборудования ванна должна иметь объем не менее 20 м^3 . Для дезактивации прочего оборудования и арматуры - ванны объемом 2-5 м^3 , а для инструментов и демонтированных деталей - ванны объемом в 1 м^3 и меньше.

Для приготовления растворов реагентов должны быть предусмотрены аппараты с мешалками, в которых производится растворение твердых компонентов дезактивирующих растворов, например, перманганата калия или щавелевой кислоты.

Для дезактивации объемного контурного оборудования авторы предлагают растворы следующих составов:

1. Двухванная композиция (щелочной раствор 3% NaOH + 0,2-0,5% KMnO_4 ; кислотный раствор I-3% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 3605-1% H_2O_2 ; температура растворов 90-95°C, время выдержки в каждом 10-15 мин).

2. Окислительно-восстановительный метод (щелочной раствор 0,1% KMnO_4 + 0,4% $(\text{NaPO}_3)_6$ + I-5% NaOH кислотный раствор 5% HNO_3 + 0,2% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0,2% NaF + 0,5% ПАВ (Na_2CO_3)).

3. Для oily загрязненных поверхностей из углеродистой стали (с ржавчиной) может быть использован I-3%-ный раствор ингибиторов фосфорной кислоты. Время воздействия 30-60 мин, $t = 70^\circ\text{C}$.

4. Для дезактивации оборудования из нержавеющей сталей рекомендуется трехванная композиция (3% NaOH + 0,3% KMnO_4 , $t^\circ\text{C} = 90-95^\circ\text{C}$; 5% HNO_3 + 0,3% KMnO_4 , время выдержки в каждом растворе 10-15 мин; 0,5% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$).

5. Наиболее универсальный раствор для дезактивации слабофиксированных радиоактивных загрязнений оборудования, выполненного из различных конструкционных материалов (0,5-1% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0,5% $(\text{NaPO}_3)_6$ + 0,1% сульфанола, время воздействия 10-20 мин; $t = 50-80^\circ\text{C}$).

Пароэмульсионный метод

Обработка паром является одним из более совершенных и экономичных методов дезактивации [6].

Пароэмульсионное устройство, представляющее собой парожетционный распылитель (ПЖР), предназначено для дезактивации поверхностей технологического оборудования и производственных помещений от радиоактивных загрязнений струей смеси, образующейся при смешении пара и десорбирующего раствора. Дезактивация происходит как за счет химического воздействия раствора, равномерно наносимого на поверхность и имеющего температуру не ниже 50°C , так и за счет гидродинамического действия пароэмульсионной струи. Положительное влияние на дезактивацию оказывает также постоянное обновление раствора на очищаемой поверхности. Устройство может быть использовано практически в любых помещениях, в которых имеются отводы от паровой магистрали с давлением пара от 0,3-0,5 МПа. Кратность воздухообмена в помещении должна быть не менее 10 во избежание запаривания.

Эффективность дезактивации поверхностей пароэмульсионным методом определяется составом моющего раствора, температурой процесса, продолжительностью действия моющего раствора на загрязненную поверхность и наличием наряду с действием раствора механического воздействия на загрязнение.

Для дезактивации нержавеющей сталей рекомендуется применять последовательную обработку поверхностей щелочным окислительным и кислотным восстановительным растворами на основе минеральных кислот и щелочей. В состав растворов полезно вводить поверхностно-активные моющие средства и комплексообразующие агенты. Дезактивацию углеродистых сталей проводят растворами органических кислот (щавелевой, лимонной) с добавлением моющих и комплексообразующих средств.

Дезактивация внутренних поверхностей оборудования, а также помещений компактной струей десорбирующего раствора

Гидродинамическое устройство (гидромонитор), представляющее собой подвесную машинку с вращающимися по сфере соплами, предназначено для механизированной очистки емкостей от различных осадочных отложений, а также для дезактивации емкостного оборудования и производственных помещений. Для очистки и дезактивации с помощью гидромонитора могут использоваться горячая вода или десорбирующие растворы, включая слабо концентрированные растворы щелочей и кислот. Гидромонитор обеспечивает с одной установки дезактивацию поверхностей, в радиусе, достигающем 6 м.

Положительный эффект дезактивации в случае применения гидромонитора обусловливается физическим взаимодействием десорбата с радиоактивными загрязнениями и механическим воздействием компактной струи.

При невысоких уровнях загрязнения десорбирующие растворы можно использовать многократно.

Дезактивация с использованием легкооседающих полимерных покрытий [6, 7]

Широкое применение для защиты поверхностей от загрязнения, для локализации радиоактивных загрязнений и последующей дезактивации поверхностей находят легкооседающие полимерные покрытия, приготовленные на основе латексов, поливинилового спирта или поливинилацетатной эмульсии. Для придания покрытиям нужных свойств в состав пленкообразующих композиций вводят специфичные сорбенты, комплексообразующие вещества, детергенты и наполнители.

Качество легкооседающих покрытий определяется правильным выбором пленкообразующего состава для данного вида загрязнения и характера поверхности; строгим соблюдением технологии приготовления пленкообразующего состава (правильной дозировкой входящих в него компонентов, однородности состава, соблюдением оптимальной температуры) и технологией нанесения покрытия (нанесение поливом, кистью, напылением; регулирование удельного расхода состава, режима сушки, числа слоев).

Необходимое оборудование:

1. Аппарат для приготовления пленкообразующих составов.
2. Переносный бачок для подачи пленкообразующего состава под давлением в пистолет-распылитель.
3. Пистолет-распылитель.

Прочие методы дезактивации

Пенный метод дезактивации

Метод используется для обработки радиоактивно-загрязненных поверхностей в сильно занятых оборудовании помещений, непроходимых трубных коридорах, каньонах, емкостях, облицованных нержавеющей или углеродистой сталью. В качестве технического средства используется пеногенератор.

Для приготовления пены может быть использовано два метода: барботажный метод и метод однократного заполнения дезактивируемого объема пеной. В состав десорбирующих растворов, применяемых в пенной дезактивации, должны входить следующие компоненты:

1. Пенообразующее вещество.
2. Химические реагенты, воздействующие на материал дезактивируемой поверхности (на ее окисную пленку).
3. Вещества, преобразующие радиоактивные элементы в комплекс, препятствующий обратной сорбции на поверхность.
4. Водоумягчающие вещества, снижающие жесткость воды, которая может ухудшать условия пенообразования.
5. Вещества, придающие пене требуемые физико-химические свойства (стабилизаторы).

Дезактивация сухими сорбентами

1. Для обработки больших поверхностей полов из нержавеющей стали и пластика применяется "сухой" метод, включающий обработку поверхности небольшим количеством раствора с последующим покрытием поверхности слоем порошкообразного сорбента. Техническое средство - установка нанесения и сбора растворов и сорбента.

2. Дезактивация шлифованием с помощью абразивных паст, содержащих комплексообразующие и ионогенные поверхностно-активные компоненты.

Электрохимический метод дезактивации

Для дезактивации особо загрязненных участков металлических поверхностей можно использовать электрохимический метод дезактивации с применением переносных устройств (типа электролитических щеток).

В качестве дезактивирующих сред применяются электролиты, предназначенные для электрохимической полировки соответствующих металлических материалов.

Выводы

Из литературных данных по дезактивации обнаруживается противоречие между стремлением к понижению концентрации дезактивирующих растворов для облегчения последующего обезвреживания сточных вод и недостаточной дезактивирующей эффективностью, вызванной именно этими низкими концентрациями.

Отсюда вытекает задача специалистов данной области отыскать оптимальные составы дезактивирующих средств и методов дезактивации с учетом специфичности дезактивируемых конструкционных материалов и дальнейших операций обезвреживания образующихся при этом сточных вод.

Список литературы

1. Сопоставление методов, схем для дезактивации первого контура (СССР). Сборник докладов по дезактивации на XI заседании КНТС по теме I-3. Москва, январь 1977, с.34.
2. Исследование и разработка технологии дезактивации наружных поверхностей оборудования и помещений АЭС (СССР). Доклады совещания специалистов по теме I-3.4, IV заседание КНТС. Москва, октябрь 1975. Авт.: Л.Н.Краснов, Л.Н.Зоронезев, В.М.Орехов, Ю.М.Симановский.
3. Разработка методов дезактивации первого контура реакторов типа ВВЭР-440 в сборе (СССР). Сборник докладов по дезактивации на XI заседании КНТС по теме I-3. Москва, январь 1977, с. 30.
4. Леглер Д. Результаты и влияние применения различных вариантов дезактивации первого контура, охлаждаемого водой под давлением. Труды научно-технической конференции, г.Колобжег, 1972, с.134.
5. Разработка типового оборудования для осуществления дезактивации съемных узлов погружным методом. Сборник докладов по дезактивации на XI заседании КНТС по теме I-3. Москва, январь 1977, с.65.
6. Разработка отдельных видов технических средств дезактивации оборудования и помещений АЭС. Сборник докладов по дезактивации на XI заседании КНТС по теме I-3. Москва, январь 1977, с.1. Авт.: В.М.Седов, Ю.М.Симановский, Ю.А.Косарев, В.М.Орехов, И.Н.Власов.
7. Разработка легкосъемных дезактивирующих покрытий на основе пленкообразующих амальгам. Доклады совещания специалистов по теме I-3.4 на IX заседании КНТС по теме I-3, Москва, октябрь 1975, с.68. Авт.: А.И.Белов, Г.Н.Галкин, Л.А.Мамаев, Н.П.Сербаева.
8. Исследование применения комплексобразователей на основе фосфорорганических соединений для дезактивации различных металлических поверхностей. Труды научно-технической конференции, г.Колобжег, 1972, с.173. Авт.: М.В.Угрюмов, Л.А.Мамаев, А.А.Невзорова, А.Н.Каменский.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ДЕЗАКТИВАЦИИ МАТЕРИАЛОВ ПЕРВОГО КОНТУРА АЭС
С РЕАКТОРОМ ВВЭР^{х)}

А.Н.Каменский, Г.С.Москвичев, М.В.Угрюмов (СССР)

Введение

При разработке методов дезактивации контурного оборудования АЭС с реактором ВВЭР одной из основных задач является подбор реагентов, эффективно растворяющих активированные коррозионные отложения на внутренних поверхностях контура.

Применение водных растворов сильных минеральных кислот - азотной, соляной, фтористоводородной [1,2] неизбежно сопровождается значительной коррозией конструкционных материалов. Слабые кислоты как минеральные - *о*-фосфорная [3], так и органические карбоксильного ряда - уксусная, лимонная, шавелевая [4] - широко применяются для дезактивации. Они менее опасны в коррозионном отношении, но иногда недостаточно эффективны. Наличие комплексообразования несколько компенсирует, с точки зрения воздействия на отложения, их слабые кислотные свойства. Можно также выделить и группу нейтральных, но сильных по комплексообразованию реагентов, например, трилон Б [5,6] и композиции *RD 16F ACS* [7]. Их воздействие на окислы осуществляется исключительно за счет комплексообразования и практически полностью исключает опасность наводораживания материала контура.

Тем не менее достаточно полное и экономически целесообразное удаление активированных продуктов коррозии из первого контура требует своего совершенствования. Также не вполне ясен вопрос о роли и взаимосвязи кислотной и комплексообразующей функций реагента в этом процессе. Подчас соединения, показывающие большие константы устойчивости комплексообразования для ионов в водных растворах (например, трилон Б), малоэффективны при растворении окислов. В то же время сильные кислоты, например HNO_3 , только за счет высокой концентрации водородных ионов также не растворяют особо прочных дегидратированных форм окислов $FeO \cdot nH_2O$.

В связи с этим представляет интерес рассмотреть возможность применения для целей дезактивации малоисследованной в этом отношении группы реагентов - водорастворимых фосфорорганических кислот. Такие факторы, как высокая избирательность химического воздействия, значительная комплексообразующая способность, поверхностно-активные и маскирующие свойства позволили широко использовать их малорастворимые в воде аналоги в экстракции, аналитической и прикладной химии.

В настоящей работе рассмотрен ряд одноатомных по фосфору водорастворимых кислот. Взаимодействие этих соединений с ионами переходных элементов (железом, кобальтом, хромом) в водных растворах, а также с их окислами, изучено недостаточно. Наряду с изучением способности фосфорорганических кислот удалять реальные отложения, целесообразно сопоставить комплексообразующие свойства и кислотные свойства этих соединений с их способностью растворять чистые окислы железа.

Комплексообразующие и кислотные свойства исследованных

фосфорорганических соединений
Исследовался ряд разнообразных по своему химическому строению и физико-химическим свойствам фосфорорганических кислот, содержащих один атом фосфора и этильный радикал с различными заместителями ($-OH, CH_2O-, NH_2-, H-$). Известно, что с увеличением длины углеводородного радикала наблюдается увеличение комплексообразующей способности фосфорорганических кислот, но одновременно уменьшается их растворимость в воде. Для фосфорорганических кислот, содержащих радикал C_4H_9- - бутил, растворимость в воде невелика (10-15 г/л). Соединения с этильным радикалом практически неограниченно смешиваются с водой [8], что и определило выбор.

^{х)} Доклад 4-5.

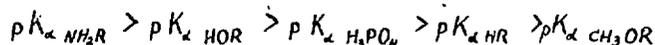
Характеристики чистоты, агрегатное состояние, а также методы синтеза приводились ранее [9]. По своим физическим свойствам это в основном жидкости разной степени подвижности и соответственно разных плотностей от 1,1 до 1,6 г/см³, в чем сказывается влияние увеличения полярности заместителя, приводящее к большей ассоциации молекул соединения.

Таблица I

Плотности и константы кислотной диссоциации исследованных фосфорорганических соединений

№ пп !	Формула кислоты	ρ , г/см ³ !	K_a	pK_a
I	C ₂ H ₅ OPO(OH) ₂	1,181	0,0175±0,005	1,77
2	(C ₂ H ₅ O) ₂ POOH	1,233	0,060±0,005	1,22
3	C ₂ H ₅ O C ₂ H ₅ POOH	1,205	0,0051±0,003	2,29
4	(C ₂ H ₅) ₂ POOH	1,148	0,0003±0,0001	3,10
5	C ₂ H ₅ PO(OH) ₂	Не определена	0,011±0,003	1,96
6	ОНС ₂ H ₄ OPO(OH) ₂	1,605	0,0055±0,0003	2,26
7	(ОНС ₂ H ₄ O) ₂ POOH	1,408	0,016±0,002	1,80
8	(NH ₂ C ₂ H ₄ O) ₂ POOH	Не определена	7,10·10 ⁻⁵ ±3,0·10 ⁶	4,15
9	NH ₂ C ₂ H ₄ OP(OH) ₂	Не определена	3,5·10 ⁵ ±3,0·10 ⁶	4,46
10	CH ₃ O C ₂ H ₄ OPO(OH) ₂	1,394	0,082±0,005	1,50
11	(CH ₃ O C ₂ H ₄) ₂ POOH	1,231	0,075±0,005	1,12
12	CH ₃ OC ₂ H ₄ OPO(OH)(CH ₃)	1,268	0,0069±0,0001	2,16

Кислотные свойства исследованных соединений проявляются сильнее, как по сравнению с о-фосфорной кислотой, производными которой они могут рассматриваться, так и по сравнению со своими карбоксильными аналогами. Наличие заместителей с различным по силе и характеру (+I) индуктивным эффектом изменяет кислотные свойства в довольно широком интервале значений pK_a и составляет следующий ряд:

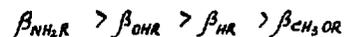


Для подобных кислот карбоксильного ряда (уксусная, гликолевая, метоксиуксусная, имеющих $pK_a=4,75; 3,83; 3,53$ соответственно [10]), характерно образование простых внешнесферных комплексов с умеренными значениями констант устойчивости.

Для амино-этилфосфатов, возможно, имеет место цвитерный (биполярный) характер кислотно-основных свойств (аналогично аминокислоте NH₂CH₂COOH). Это свидетельствует о наличии полидентантного лиганда, что приводит к образованию более прочных внутримолекулярных соединений с ионами металлов.

В табл. 2 приведены константы комплексообразования фосфорорганических кислот с ионами кобальта (II) и железа (III), определенными методом ионного обмена [9, 12]. Для соединений, имеющих монодентатные лиганды, образуются простые внешнесферные комплексы. Для полидентантных лигандов моно- и ди-аминофосфатов форма комплекса не установлена, но, по-видимому, ближе к соединению внутримолекулярного характера.

Строение и константы устойчивости полученных комплексов так же, как и значения констант кислотной диссоциации, в значительной степени зависят от одних и тех же факторов — заместителя и строения самого лиганда. Если, например, рассматривать ряд устойчивости комплексов для двухосновных кислот



то видно, что он идентичен ряду ослабления кислотных свойств в зависимости от типа заместителя. Таким образом, ослабление кислотных свойств приводит к усилению комплексообразования.

Для одноосновных кислот имеем следующий ряд для кобальта (II):



Этот порядок, по-видимому, будет справедлив и для комплексов этих же кислот с железом (II), так как для карбоксикомплексов имеется аналогия комплексообразования для кобальта (II) и железа (II). Например, соответствующие константы составляют для шавелевой кислоты [II] (0,4)

$$\lg \beta_{FeO_4} = \lg \beta_{CoO_4} = 4,7$$

а для аминокислотной [II]

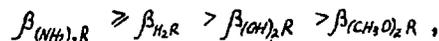
$$\lg \beta_{Fe} \text{ угу}^+ = 4,3; \quad \lg \beta_{Co} \text{ угу} = 4,6$$

Таблица 2

Логарифмы констант устойчивости комплексов железа (III) и кобальта (II) с исследованными фосфорорганическими кислотами (ионный обмен, ионная сила $\mu = 0,1$, $t = 25^\circ\text{C}$)

№/II	Фосфорорганическая кислота	Логарифмы констант устойчивости и вероятные формулы комплексов			
		Двухосновная	$CoHL^{+}$	$CoHL^{\circ}$	$FeHL^{+2}$
I	$C_2H_5OPO(OH)_2$	3,50	-	4,90	(7,60)
2	$C_2H_5PO(OH)_2$	3,00	-	2,90	-
3	$OHC_2H_4OPO(OH)_2$		5,80	-	6,10
4	$CH_3OC_2H_4OPO(OH)_2$	2,60	-	-	4,50
5	$NH_2C_2H_4OPO(OH)_2$		7 - 8		4 - 5
	Одноосновная	CoL^{+}	CoL°	FeL^{+2}	FeL^{+1}
6	$(C_2H_5O)_2POOH$	2,80	-	-	4,70
7	$C_2H_5O C_2H_5POOH$	(3,60)	5,15	-	5,70
8	$(C_2H_5)_2POOH$	4,50	-	-	6,90
9	$(OHC_2H_4O)_2POOH$	(3,70)	5,70	3,50	-
10	$(CH_3OC_2H_4O)_2POOH$	-	5,70	3,00	-
11	$CH_3OC_2H_4OPO(OH)(CH_3)$	-	6,00	6,10	-
12	$(NH_2C_2H_4O)_2POOH$		8 - 9		5 - 6

Для исследованных комплексов железа (III) имеем отличающийся от кобальта (II) ряд



а значения соответствующих констант для заместителей NH_2 - и CH_3O - больше для кобальта (II), чем для железа.

Таким образом, можно заключить, что наличие групп NH_2 - и CH_3O - будет увеличивать комплексообразующую способность лиганда по отношению к двухвалентным ионам элементов по сравнению с трехвалентными. В то же время наличие группы благоприятствует комплексообразованию трехвалентных элементов, особенно для лигандов двухосновных кислот.

Бесспорно, более глубокое изучение комплексообразующей способности фосфорорганических кислот представляет большой теоретический и практический интерес. Цель же настоящего исследования — установить, как полученные закономерности комплексообразования проявятся при изучении растворения окислов железа и коррозионных отложений ядерного энергетического оборудования.

Растворение окислов железа в фосфорорганических кислотах

Были синтезированы окислы, содержащие радионуклид железа-59, по которому, ввиду малых количества растворяющегося окисла, осуществлялся количественный контроль. Синтез водосодержащего и обезвоженного магнетита проводился по Дэвиду и Уэлчу [13]. При окислении обезвоженного магнетита в токе кислорода при 900°C получался гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

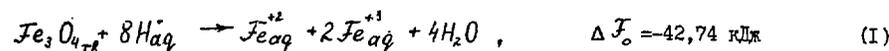
Растворение проводилось в термостатируемых сосудах при перемешивании. Количество растворяющегося окисла определялось по радиоактивности раствора после разделения раствора и осадка по простейшим определенным времени реакции растворения.

В реальном контуре активированные окисные пленки более сложны по химическому составу и кристаллическому строению. Как правило, в них присутствуют смеси окислов, шпинелей по строению, легированных весьма труднорастворимым окислом хрома. Тем не менее, основными компонентами пленки являются различные окислы железа и именно поэтому растворение их изучалось в первую очередь.

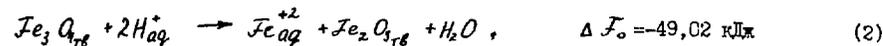
В условиях проведения эксперимента — относительно невысокая температура (до 100°C), атмосферное давление, а также значительный избыток реагента над растворяющимся количеством окисла — процесс растворения необратим, а водная фаза далека от насыщения по железу. Таким образом, экспериментально полученные кинетические данные в значительной степени отражают термодинамический потенциал гетерогенного процесса растворения окисла.

Реакции растворения магнетита и гематита в кислотах при отсутствии комплексообразования имеют следующий вид:

магнетит (Fe_3O_4)



или



гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)



Из термодинамических расчетов (значения свободных энергий для соединений взяты по [14]) следует, что если в случае растворения магнетита изменение свободной энергии отрицательно, то в случае гематита оно положительно. Это свидетельствует о невозможности осуществления последнего процесса (реакция 3) в обычных условиях, то есть при комнатной температуре, незначительной концентрации ионов водорода и отсутствия других, благоприятствующих сдвигу равновесия факторов (например, комплексообразования).

Реакционная способность гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) в несколько раз меньше, чем прокаленного магнетита. Наличие комплексообразования должно способствовать растворению окисла. Для преодоления термодинамического барьера, исходя из значения $\Delta F_0 = 8,25$ кДж, необходимо образование комплекса в процессе растворения с ионом железа (III) с константой устойчивости, по крайней мере, $\lg \beta = 2-3$, а для преодоления энергии активации реакции и того больше. Преодоление энергии активации способствует также повышение температуры. Сочетанием температурного и комплексообразующего действия можно достичь желаемых результатов, хотя необходимо отметить, что повышение температуры не всегда способствует комплексообразованию.

Растворение магнетита может осуществляться по двум механизмам [уравнения (1) и (2)]. Второй механизм термодинамически предпочтительнее при низких концентрациях водородных ионов и отсутствии заметного комплексообразования. В этом случае растворение магнетита сводится к растворению Fe_2O_3 , но уже не в форме гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), а в другой — гидратированной и более реакционноспособной.

Таблица 3

Растворение окислов железа в фосфорорганических кислотах.
 Навеска окисла $0,1 \pm 0,01$ г, температура 80°C , объем
 водной фазы 50 мл

№ п/п	Соединение (0,1 н. водные растворы)	Количество перешедшего в раствор окисла в пересчете на железо, 10^{-4} г				
		$\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Fe_2O_3 (прокаленная)		гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (прокаленный)	
			$\tau = 60$ мин	$\tau = 60$ мин	$\tau = 180$ мин	$\tau = 60$ мин
1	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OPO}(\text{OH})_2$	146	8,7	26,2	6,2	11,2
2	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{POOH}$	151	13,0	39,1	3,1	8,9
3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5\text{POOH}$	61	8,1	24,5	2,9	5,0
4	$\text{C}_2\text{H}_5\text{PO}(\text{OH})_2$	113	7,5	23,5	6,1	15,6
5	$\text{OHC}_2\text{H}_4\text{OPO}(\text{OH})_2$	79	11,0	35,0	5,0	12,1
6	$(\text{OHC}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{POOH}$	53	13,3	41,0	6,5	15,0
7	$\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OPO}(\text{OH})_2$	17	3,2	9,5	2,5	8,0
8	$\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OPO}(\text{OH})_2$	190	15,8	47,5	6,5	13,0
9	$(\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{POOH}$	90	7,2	21,5	5,0	12,0
10	$\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OPO}(\text{OH})(\text{CH}_3)$	198	20,3	61,0	8,0	21,0
11	HNO_3	70	8,0	26,0	3,0	7,0
12	HCl	110	9,1	28,1	4,0	10,0

Из рассмотрения взаимосвязи эффективности растворения и свойств реагентов следует, что концентрации водородных ионов не во всех случаях является решающим фактором. Реагенты с рН 2,5-1,6 стоят по своей эффективности на уровне азотной кислоты (рН 1,03). Известно, что азотная кислота практически не образует комплексов с ионами двух- и трехвалентного железа. Таким образом, многие из исследованных реагентов по своей эффективности выше азотной кислоты за счет комплексобразующей способности.

В этом проявляется общая зависимость эффективности растворения от комплексобразования и кислотной функции реагента, хотя количественной зависимости растворения окисла от этих двух факторов установить не удалось. Чем сильнее комплексобразование на стадии гетерогенной реакции растворения, тем меньшая концентрация водородных ионов требуется для достижения той же эффективности растворения.

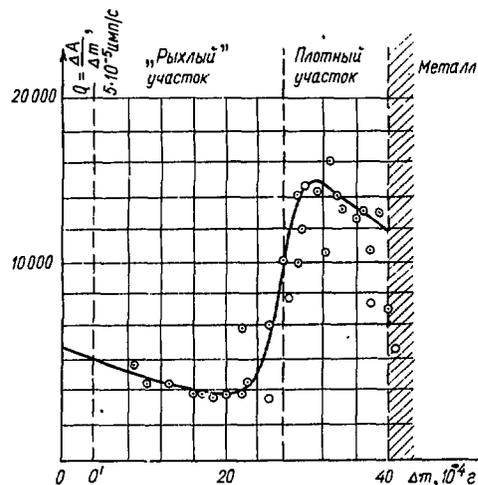
Удаление коррозионных отложений с поверхности реальных образцов
 первого контура АЭС с реактором ВВЭР

В качестве образцов для испытания способности фосфорорганических кислот удалять отложения с внутренних поверхностей трубопроводов I-го контура АЭС использовались вырезки из трубок парогенератора I-го блока Нововоронежской АЭС. Температура водяного потока $270-290^\circ\text{C}$, давление 15 МПа.

Радиоактивное загрязнение окисной пленки в основном определялось кобальтом-60 ($^\circ\text{C}$), железом-59 (30%), а также марганцем-54.

На рисунке представлена кривая распределения радиоактивности по составным частям окисной пленки. При этом необходимо учитывать микроскопическую неравномерность толщины отложений по поверхности и поэтому представляется целесообразным относить активность не к линейным, а к массовым параметрам растворяющегося окисла.

Анализ проводился посредством послойного снятия и определения удельной активности удаленной пленки путем сравнения массовых и радиометрических данных. Послойное снятие пленки осуществлялось смесью моно- и диэтилфосфорных кислот с предварительной окислительной обработкой щелочным перманганатом. Потери массы образца в процессе обработки растворами характеризовали растворение окисной пленки, так как ранее было показано [8] отсутствие взаимодействия этого реагента с нержавеющей сталью.



Распределение активности по компонентам окисной пленки

поверхности металла; удельная активность несколько понижается за счет естественного распада радиоизотопов в течение длительного процесса формирования пленки. Судя по трудности растворения, этот слой содержит значительные количества труднорастворимых дегидратированных шпинелей с повышенным содержанием окислов хрома. Плотный слой, как химически более стабильный, задерживает и накапливает в себе основную радиоактивность за счет хемосорбции радиоизотопов.

Однако ход кривой, представленной на рисунке, можно объяснить, исходя из других предположений. Предположим, что химический состав обоих слоев одинаков, что весьма вероятно, если учесть тот факт, что одним из источников образования плотного слоя и поставщиком в него радиоактивных изотопов является "рыхлый" слой.

Исходя из этого предположения при послойном снятии отложений на этот процесс может накладываться процесс расщепления шпинелей в объеме с переходом в раствор более легко растворимой части аналогично механизму расщепления магнетита согласно уравнению (2). В этом случае по мере обработки реагентом относительно легко растворимые составные части окисла выщелачиваются из пленки, а менее растворимые, содержащие в себе радиоизотопы, остаются, создавая эффект повышения удельной активности оставшегося на поверхности слоя. Учитывая многообразие возможных по составу окислов, можно предположить, что с увеличением эффективности реагента в процессе расщепления будут подключаться все более труднорастворимые окислы. Поэтому первый участок кривой на рисунке соответствует большей массе растворенного окисла с меньшей активностью, а второй — меньшей массе с большей активностью.

Удаление активированной окисной пленки с реальных образцов первого контура производилось посредством вышеописанных фосфорорганических реагентов. Работа проводилась в тех же условиях, что и при изучении растворения чистых окислов. В табл.4 представлены результаты обработки образцов фосфорорганическими кислотами. Растворение пленки и соответственное уменьшение активности наиболее интенсивно происходит в первый час. Последующая выдержка в растворе практически ничего не дает.

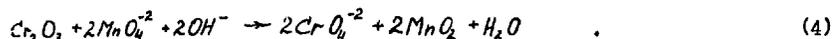
Значения удаленной активности соответствуют активности, содержащейся в "рыхлом" слое отложений, т.е. реагенты затрагивают только внешний слой. Проникновение фосфорорганических кислот в окисную пленку находится в соответствии с различием в их поведении, выявленном при растворении

Кривая имеет два ярко выраженных участка. Первый участок кривой характеризует ту часть отложений, которые относительно легко удаляются без предварительной обработки щелочным перманганатом. Несмотря на значительную пропорцию в общем количестве отложений (более половины по массе) удельная активность их невелика. Этот так называемый "рыхлый" слой, судя по легкости растворения, близка всего по составу к гидратированному магнетиту или другим шпинелям типа $MeO \cdot Me_2O_3$.

Второй участок кривой характеризует другую по составу часть отложений. Удаляется она значительно трудней и только после предварительной окислительной обработки щелочным перманганатом. Удельная активность этой части отложений значительно выше (в 7-10 раз) предыдущего участка пленки. По мере приближения к

чистых окислов, особенно магнетита (табл.3). Растворение всей пленки по кислотному механизму с применением комплексообразователя осуществить не удастся.

Как и следовало ожидать, по мере включения в процесс растворения плотного слоя, содержащего окислы железа и хрома, растворение замедляется, а затем и прекращается совсем. При растворении этого слоя постепенно происходит обогащение поверхностного слоя более прочными и, по-видимому, недоступными для используемых реагентов окислами хрома и кобальта. Для устранения "хромового" барьера применяют обработку окислов щелочным перманганатом. В результате этой обработки происходит окисление хрома(III) в хром(VI), который в виде растворимого иона CrO_4^{2-} уходит в раствор



Одновременно видоизменяется структура окисла железа, который приобретает более гидратированную форму за счет включения в вакансии группы OH^- . Очень плохая растворимость гидроксида $Fe(OH)_3$ в щелочных растворах препятствует полному осуществлению реакции, и при наличии мощных отложений приходится повторять циклы щелочной и кислотной обработки.

В табл.4 приведены результаты экспериментов по применению в двухванном методе в качестве кислотного раствора фосфорорганических соединений.

Очевидно, что после обработки щелочным перманганатом в пленке содержатся лишь окислы трехвалентных металлов. Это соответственно затрудняет растворяющую способность фосфорорганических соединений. Те соединения, которые хорошо зарекомендовали себя при растворении $\alpha-Fe_2O_3$, показали лучшие результаты при двухстадийном способе дезактивации. В случае недостаточно полного снятия окислов железа на первом цикле дезактивации снижается эффективность проведения последующей обработки щелочным раствором. Это существенный недостаток некоторых из исследованных фосфорорганических реагентов.

Следует признать, что щавелевая кислота, взятая для сравнения, является наиболее эффективным реагентом для удаления окисных отложений железа. Она легко растворяет "рыхлую" составляющую активированных отложений, и, судя по удаляемой радиоактивности, частично взаимодействует с плотным слоем. Это можно объяснить как ее значительной комплексообразующей способностью по отношению к железу (III), так и различием в механизме взаимодействия с окислом. Исходя из восстановительных

Таблица 4

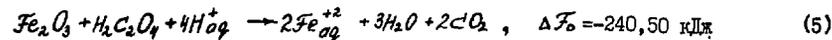
Результаты дезактивации натуральных образцов фосфорорганическими кислотами (объем водной среды 25 мл, температура 90°C)

№ п/п	Соединение (0,1 н. растворы)	Активность образца, ИМД/с	Время обработки		
			$\tau = 60$ мин	$\tau = 120$ мин	$\tau = 180$ мин
<u>Без предварительной обработки перманганатом</u>					
1	$C_2H_5O PO(OH)_2$	152000	1,30	1,40	1,40
2	$(C_2H_5O)_2 POOH$	175700	2,00	2,60	2,60
3	$C_2H_5 C_2H_5OPOOH$	320900	1,50	1,60	1,60
4	$C_2H_5 PO(OH)_2$	231400	1,90	1,90	1,90
5	$OH C_2H_4O PO(OH)_2$	220900	2,10	2,25	2,25
6	$H_2C_2H_4OPO(OH)_2$	591000	1,60	1,60	1,60
7	$(H_2C_2H_4O)_2POOH$	85310	1,70	1,80	1,85
8	$CH_3OC_2H_4OPO(OH)_2$	489000	2,60	2,15	2,20
9	$H_2C_2O_4$	94000	2,30	2,40	2,40

Продолжение табл.4

№ пп	Соединение (0,1 н. раствора)	Активность образца, ИМП/с	Время обработки		
			$\tau = 60$ мин	$\tau = 120$ мин	$\tau = 180$ мин
С предварительной обработкой 4% КОН+0,3% КМпО ₄					
10	C ₂ H ₅ O PO(OH) ₂	199000	2,10	2,80	3,00
11	(C ₂ H ₅ O) ₂ POOH	323000	2,00	2,50	2,80
12	C ₂ H ₅ O C ₂ H ₅ POOH	144000	2,60	3,50	4,00
13	C ₂ H ₅ PO(OH) ₂	214000	2,20	2,40	2,50
14	(H ₂ C ₂ H ₄ O) ₂ POOH	222000	1,80	2,50	2,60
15	ОНС ₂ H ₄ ОРО(OH) ₂	154000	5,14	5,80	6,50
16	(ОН ₃ ОС ₂ H ₄ О) ₂ POOH	239500	6,00	8,00	10,3
17	(ОН ₃ ОС ₂ H ₄ О)РО(OH)(ОН ₃)	172000	2,80	3,50	4,10
18	H ₂ C ₂ O ₄	104500	6,20	8,00	10,6

свойства шавелевой кислоты весьма вероятен окислительно-восстановительный механизм растворения гематита



Сравнение изменения свободной энергии кислотно-комплексобразующего и окислительно-восстановительного механизма, легко убедиться в термодинамических преимуществах осуществимости последнего. Одновременно образование труднорастворимого оксалата железа (II) - FeC₂O₄ на стадии растворения Fe₂O₃ замедляет, а затем и прекращает взаимодействие шавелевой кислоты с оксидами железа. Растворение оксида хрома Cr₂O₃ в шавелевой кислоте также недостаточно. Тем не менее, сочетание воздействия шавелевой кислоты с обработкой щелочным перманганатом позволяет получить более глубокую очистку за одно и то же количество циклов, чем для фосфорорганических реагентов, именно за счет различий в механизме взаимодействия с оксидами железа.

Заключение

Изучение ряда фосфорорганических кислот, одноатомных по фосфору, показало, что они являются как более сильными кислотами, так и лучшими комплексообразователями по отношению к ионам железа (III) и кобальта (II) в водных растворах, чем их карбоксильные аналоги.

Сопоставление результатов растворения оксидов железа с данными по кислотным и комплексообразующим свойствам фосфорорганических кислот показало, что взаимосвязь этих факторов имеет сложный характер. Пренебрегая с точки зрения равновесия и кинетики растворения оксида важную роль концентрации диссоциированных, подвижных ионов водорода, взаимодействующих с кислородом оксида, нельзя не учитывать тот вклад, который осуществляет комплексообразующий агент, особенно при наличии прочного моновалентного взаимодействия с ионом металла растворяемого оксида. Важное значение имеют также такие факторы, как размеры и стереостроение фосфорорганических кислот и образующихся комплексов.

Результаты по растворению оксидов железа и удалению "рыхлой" части окисной пленки с поверхности реальных контурных образцов показали эффективность некоторых из исследованных соединений. Это прежде всего метокси-производные алкилфосфорных кислот. Тем не менее, плотная часть окисных соединений, содержащих основные количества радионуклидов, изоморфно замещающих ионы железа и хрома в окисной пленке, недоступна для указанных реагентов. Применение их в качестве кислотного

раствора в двухванном окислительно-восстановительном методе показало для лучших соединений сравнимые со щавелевой кислотой результаты.

Список литературы

1. Длугогы З. Проблемы дезактивации в ядерной технике. Труды научно-технической конференции. г. Колобжег, 2-7 октября 1972, доклад 6/1, с. III.
2. Ляглер Д. Результаты и влияние применения различных вариантов дезактивации I контура, охлаждаемого водой под давлением. Труды научно-технической конференции, г. Колобжег, Польша, октябрь 1977, т. II, с. I34.
3. Aulfunger W. Dekontamination nuklearer Anlagenteile. - Chem. Kraft. vortz, 1971, S. L. 41-46.
4. Дезактивация оборудования и поверхностей помещений, загрязняемых при эксплуатации атомных энергетических установок с водным теплоносителем. IV Международная конференция ООН по использованию атомной энергии в мирных целях. Женева, Швейцария, 6-18 сентября 1971, доклад A(49/P/799). Авт.: В.М. Седов, Ю.М. Симановский, В.В. Смирнов, М.В. Угрюмов.
5. Alfano S. МК G21F, 9/00, 1961.
6. D'Muhala T.F. Nuclear System Decontamination With a Neutral Agent. - In: Proceedings of the First Conference on Decontamination of the Atomic Materials. Harwell, Great Britain, May, 1964, p. 133.
7. Маргулова Т.Х. Применение комплексон в теплоэнергетике. М., "Энергия", 1973, с. 150-153.
8. Исследование применения комплексобразователей на основе фосфорорганических соединений для дезактивации металлических поверхностей. Труды научно-технической конференции по дезактивации и обезвреживанию радиобактивных отходов. г. Колобжег, Польша, 2-7 октября 1972, доклад 6/1 с. I73. Авт.: М.В. Угрюмов, Л.А. Мамаев, А.А. Невзорова, А.Н. Каменский, Н.П. Сербасова.
9. Угрюмов М.В., Каменский А.Н. Исследование возможности применения фосфорорганических соединений для дезактивации материалов первого контура АЭС с реактором ВВЭР. Протокол IX заседания КНТС по проблеме I-3 (приложение 7). Москва, октябрь 1975, с. I приложения.
10. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.-Л., "Химия", 1964, с. 21-22.
11. Справочник химика. Т. II. М.-Л. "Химия", 1964, с. 153.
12. Шуберт Дж. "Ионный обмен". Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1951, с. 175.
13. David L., Welch A.G. The oxidation of magnetite and related spinels. - Trans. Far. Soc., 1956, v. 52, N 12, p. 1042.
14. Латмер В. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1954, с. 228-229.

ДЕЗАКТИВАЦИЯ ПОМЕЩЕНИЙ И ОБОРУДОВАНИЯ ПЕРВОГО КОНТУРА
ПОСЛЕ АВАРИЙНОЙ УТЕЧКИ ГАЗА⁴⁾

Л.Томик, В.Груйбер (ЧССР)

Ход аварии

5 января 1976 г. при замене кассеты твэлов на остановленном реакторе от давления углекислого газа произошел выброс свежезагрязненной кассеты твэлов. В результате выброса кассеты образовалось отверстие диаметром 126 мм. Давление в течение получаса понизилось от 4,2 до 0,2 - 0,3 МПа, то есть из первого контура ушла практически вся углекислота (около 40 т). В результате этой утечки CO₂ из реактора в рабочую атмосферу реакторного зала и постепенно в другие окружающие помещения в главный корпус попал углекислый газ, содержащий радиоактивные вещества, главным образом, радиоактивные газы и находящиеся в первом контуре в виде аэрозолей или отложений на стенках радиоактивные продукты деления и коррозии. Примерно через час удалось частично уплотнить реактор. Полная герметизация осуществилась примерно через 6 ч, когда путем подпитки газа давление в реакторе было повышено до требуемого уровня и путем циркуляции было обеспечено безопасное расхолаживание реактора.

Радиационная обстановка после аварии

Газ из реакторного зала постепенно проник и в другие помещения главного здания, из которых он был постепенно удален системой вентиляции в заводскую трубу. По результатам последующего контроля загрязненности только незначительная часть радиоактивных газов и аэрозолей попала в чистые помещения главного здания. Максимальная концентрация газов и аэрозолей в заводской трубе наблюдалась приблизительно через полтора часа после начала аварии и составляла около $6,0 \cdot 10^{-9}$ Ки/л, или же $5 \cdot 10^{-11}$ Ки/л. Скорость утечки газов в это время составляла около 3 Ки/ч, а аэрозолей примерно $2,5 \cdot 10^{-2}$ Ки/ч. Суммарно за сутки было выброшено в атмосферу около 9,1 Ки инертных газов и 0,12 Ки аэрозолей. Допустимые значения для выпуска в атмосферу радиоактивных отходов у газов составляют 100 Ки/сутки и 0,1 Ки/сутки у аэрозолей, отсюда следует, что несмотря на факт выброса в рабочую атмосферу практически всего объема газового теплоносителя из первого контура, радиоактивность выброшенных за день газов достигала всего около 9% допустимого уровня и только радиоактивность аэрозолей была выше на 20%.

В подтверждение сказанного можно привести тот факт, что при контроле гамма-фона непосредственно после аварии, а также спустя несколько дней, на территории электростанции и ее окрестностей не было обнаружено повышенного уровня гамма-активности. По расчетам доза излучения от выброшенных в атмосферу инертных газов составляла 10^{-6} бэр/чел до расстояния 25 км. Согласно принятому законодательными органами постановлению, допустимая доза в год составляет 0,5 бэр. На отобранных пробах снега, почвы и трав не было отмечено повышенных значений радиоактивности.

Самая высокая загрязненность на электростанции была в реакторном зале (место утечки газа). В процессе утечки газа мощность дозы гамма-излучения, измеряемая стабильными дозиметрическими приборами, превысила значение 10 мР/ч (допустимое значение равно 2,7 мР/ч), концентрация радиоактивных газов составляла примерно $3,8 \cdot 10^{-9}$ Ки/л, допустимое значение составляет $2 \cdot 10^{-9}$ Ки/л.

Изменение радиационной обстановки в реакторном зале демонстрируется в следующей таблице. Концентрация радиоактивных газов в реакторном зале составляет

⁴⁾ Доклад 4-6.

Допустимое значение	4.1.76 (за день до аварии)	12,15 ч	5.1.76 (день аварии)	20.00 ч
$20 \cdot 10^{-9}$ Ки/л	20,4 $5,5 \cdot 10^{-10}$	1 400 $3,8 \cdot 10^{-8}$	114 $3,1 \cdot 10^{-9}$	74 $2 \cdot 10^{-9}$

Максимальная загрязненность полов наблюдалась в реакторном зале в пределах примерно от 100 до 3 мКи/см². В других помещениях контролируемой зоны максимальное загрязнение наблюдалось на участках, через которые двигался уходящий газ, и колебалось в пределах 100-400 пКи/см². В нижних ярусах загрязнение в помещениях для обслуживающего персонала составляло 10-50 пКи/см². В чистой зоне были наиболее загрязнены кабельные пространства, где в некоторых местах было измерено 300-400 пКи/см². В других чистых помещениях загрязнение наблюдалось на тех участках, которые непосредственно связаны с контролируемой зоной и не герметизированы от последней. Загрязнение колебалось в пределах 10-20 пКи/см². Эти участки после первой очистки были дезактивированы примерно до 2-3 пКи/см², причем эта активность определялась продуктами коррозии и прочими отходами, которые остались в первом контуре после монтажных работ. Это загрязнение на первом этапе стиралось опилками, пропитанными раствором следующего состава (%):

Синтетическое поверхностно-активное вещество	5
Na_3PO_4	5
Синтрон	5
Ловоса	3

Таким образом проводилась дезактивация некоторых полов в кабельном пространстве.

Для дезактивации труднодоступных и сильно загрязненных мест (кабели и кабельные пространства) использовался дезактивирующий раствор следующего состава: 5% поверхностно-активного вещества; 1-2% ловоса.

Для дезактивации технологического оборудования главного здания электростанции использовалось в основном сочетание щелочного дезактивационного раствора и кислого дезактивирующего раствора № 2. Состав щелочного дезактивирующего раствора следующий: 0,1% NH_4OH ; 0,5% синтрона; 0,5% гексаметафосфата; 0,2% Na_3PO_4 ; 0,2% KJ ; 0,2% поверхностно-активного вещества (УНИ).

Для более загрязненных радиоактивными веществами недемонтируемых частей технологического оборудования (трубопроводы, арматура, приборы КИП) был использован более агрессивный кислый дезактивирующий раствор № 3 следующего состава (%):

Шавелевая кислота	2
Аммониевая соль лимонной кислоты	2
Азотная кислота	1
H_3PO_4	1
Тиомочевина	0,2
Поверхностно-активное вещество (УНИ)	2

Кроме указанного, для дезактивации некоторых узлов оборудования главного корпуса электростанции (узлы управления грузочной машины) был использован дезактивирующий нейтральный раствор состава (%):

Синтрон	0,5
Гексаметафосфат	0,2
Na_3PO_4	0,2
KJ	0,1
Аммониевая соль лимонной кислоты	0,3
Шавелевая кислота	0,1
Синтетическое поверхностно-активное вещество (УНИ)	0,1

pH указанного раствора доводился аммиаком до 7,5.

Демонтируемые узлы оборудования, которые можно было перенести в центр дезактивации, выполнялись с помощью растворов, подготовленных непосредственно в этом центре. Это были в основном кислые и щелочные дезактивирующие растворы.

Оценка дезактивации

На первом этапе для очистки был использован дезактивирующий раствор, подготовленный из имеющихся в наличии химических реактивов. Позднее постепенно в зависимости от обеспечения поставок других химических веществ менялся также и состав дезактивирующих растворов. В работу пошли более эффективные и более подходящие растворы. Эффективность дезактивации для отдельных применяемых дезактивирующих растворов приводится ниже (%):

Кислый дезактивирующий раствор № 1	70-80
Кислый дезактивирующий раствор № 2	90
(в отдельных случаях)	98
Специальный дезактивирующий раствор с опилками	
Загрязнение реакторного зала уменьшалось на 2-3 порядка	
Щелочной и кислый дезактивирующий раствор № 2	90
Кислый дезактивирующий раствор № 3	80-90
Нейтральный дезактивационный раствор	60-70

Раствор, содержащий 5% поверхностно-активного вещества и 1-2% ловосы (карбоксиметилцеллюлозы), был использован в качестве закрепляющего раствора для фиксации загрязнения на недоступных местах. Эффективность дезактивирующих растворов, используемых в дезактивационном центре, составляла 90% и выше.

Работы по дезактивации были очень трудоемкими. Оказалось необходимым подвергнуть дезактивации более 5 000 м² полов, стен и поверхностей оборудования. Несмотря на то, что работы осуществлялись систематически в направлении от санпродпускника и чистых поверхностей к источнику максимального загрязнения - реакторному залу, многие участки поверхностей подвергались дезактивации несколько раз или в целях получения требуемой чистоты, или же, что было более часто, по причине повторного загрязнения. Общая эффективность дезактивации оказалась высокой. На дезактивируемых поверхностях наблюдалось уменьшение радиоактивности до значений от единиц до десятков пКи/см². Так как дезактивацию некоторых недоступных мест не оказалось возможным провести в достаточной степени, в настоящее время суммарное загрязнение помещений для обслуживающего персонала несколько выше и колеблется в пределах примерно до 50 пКи/см².

Экономическая оценка использованных в процессе дезактивации материалов и химических средств

Дезактивация помещений и технологического оборудования осуществлялась с 5 января 1976 г. по 16 апреля 1976 г. Самые интенсивные работы велись в период с 5.1.1976 г. по 15.2.1976 г. В период дезактивации было израсходовано следующее количество нижеуказанных растворов (л):

Кислый дезактивирующий раствор № 1	3 300
Кислый дезактивирующий раствор № 2	4 500
Кислый дезактивирующий раствор № 3	400
Щелочной дезактивирующий раствор	1 500
Нейтральный дезактивирующий раствор	2 000
"Специальный" дезактивирующий раствор	2 000

Химических реактивов в общем было израсходовано (кг):

Азотная кислота 60% (техническая)	550
80%-ная Н ₃ Р ₄ (чистая)	111
Лимонная кислота (техническая)	510
Щавелевая кислота (техническая)	310
Na ₃ Р ₄ (техническая)	432
К ₂ С ₂ О ₈ (чистый для анализа)	13
Индикатор I (технический)	5
Гексаметилентетрамин для анализа	5

Синтрон (технический)	118
Гексаметафосфат (технический)	12
Аммиак (технический)	10
NaOH 40% (техническая)	450
Аммониевая соль лимонной кислоты для анализа	18
Перекись водорода (чистая)	30
Тиамоочевина (техническая)	16
Ловоса	60
Синтетическое поверхностно-активное вещество УНИ	146

Указанное количество реактивов в общей сложности соответствует сумме около 30 тыс.крон. Кроме того, было израсходовано около 2 200 перчаток, более 1 000 шт. тряпок, большое количество мешочков из поливинилхлорида, галаш, бумаги и пр., общей стоимостью около 40 тыс.крон. Суммарные расходы на израсходованный материал и химические реактивы составляют 70-80 тыс.крон.

Положение на сегодня

Электростанция работает с 20 июня, вначале в течение нескольких суток работали лишь два блока при электрической мощности 70 МВт. После проверки надежности отдельных эксплуатационных комплексов эксплуатация АЭС продолжается.

ДЕЗАКТИВАЦИЯ ОБОРУДОВАНИЯ ОСНОВНОГО ЦИРКУЛЯЦИОННОГО КОНТУРА
ВМЕСТЕ С АКТИВНОЙ ЗОНОЙ КИПЯЩЕГО ЯДЕРНОГО ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО
РЕАКТОРА КАНАЛЬНОГО ТИПА^{*)}

Н.И.Груздев, Г.А.Шапов, В.П.Скляр, Г.В.Мацкевич (СССР)

При проведении дезактивации оборудования первых контуров АЭС желательно совмещать ее с процессом промывки от отложений активной зоны реактора, так как в этом случае значительно увеличивается срок работы оборудования с улучшенной радиационной обстановкой.

Дезактивация оборудования первого контура без активной зоны будет малоэффективна, поскольку в дальнейшем при эксплуатации оборудования от непромытой активной зоны за счет процессов массообмена и часопереноса на промытых поверхностях контура быстро восстановятся (примерно через один месяц работы) первоначальные поля гамма-излучений. Это достигается смывом радиоактивных продуктов коррозии с твэлов активной зоны реактора и последующим их осаждением по контуру.

Впервые эксплуатационная промывка от железистых отложений и дезактивация оборудования основного циркуляционного контура АЭС совместно с активной зоной была проведена на блоках Белоярской АЭС с кипящим энергетическим реактором канального типа. Основой для разработки режимов и технологии дезактивации послужили экспериментальные данные по составу отложений на оборудовании данного промышленного объекта и выбору эффективных дезактивирующих растворов, проверенных на этом оборудовании.

В основу процесса был положен двухванный окислительно-восстановительный метод с попеременным использованием щелочного раствора перманганата калия и шавелевой кислоты при температуре 90°C. Исходя из результатов применения этого метода на Белоярской АЭС были выбраны следующие концентрации моющих растворов: 5% NaOH + 0,8 KMnO₄ и (1,5-2)% H₂C₂O₄.

На завершающей стадии дезактивации в случае возможного выделения оксалатов двухвалентного железа предусматривался ввод в контур дезактивации перекиси водорода 0,2 - 0,5 г/л.

Основной отличительной особенностью процесса дезактивации было использование штатных катионитовых фильтров конденсатоочистки второго блока, загруженных смолой КУ-2 для очистки кислотных растворов на всех этапах дезактивации от концентрированной радиоактивности в виде шлама и радиоактивного изотопа кобальта-60, вымываемых из активной зоны и оборудования контура. Такая очистка обуславливалась необходимостью предотвращения осаждения высокоактивного шлама в многочисленных застойных и тупиковых участках промываемого контура исходя из данных по дисперсному составу радиоактивных изотопов в дезактивирующих растворах. Для выхода на дистиллятный режим использовалась цепочка последовательно включенных катионитового и анионитового фильтра, загруженного смолами катионитом КУ-2 в H⁺ и анионитом АВ-17 в OH⁻ формах.

Для периодического контроля режимов дезактивации и работы фильтров на кислотных этапах дезактивации на входе и выходе фильтров с интервалом 20-30 мин отбирались пробы растворов для химического и радиометрического анализа. Для постоянного контроля накопления радиоактивности на фильтрах в целях предотвращения проскока были установлены перемещающиеся по высоте дозиметрические детекторы с дистанционным управлением. Измерение уровней гамма-излучения у оборудования первого контура в процессе дезактивации осуществлялось двумя способами:

- 1) измерения стационарными дозиметрическими детекторами с выводом информации на самописцы;
- 2) периодические контрольные измерения переносными гамма-дозиметрами.

Дезактивации был подвергнут полностью первый контур реактора АМБ-1 с активной зоной, кроме трубной части испарителей, которые на период промывки отсекались задвижками на паровых и конденсатных паропроводах (рис.1).

*/ Доклад 4-7.

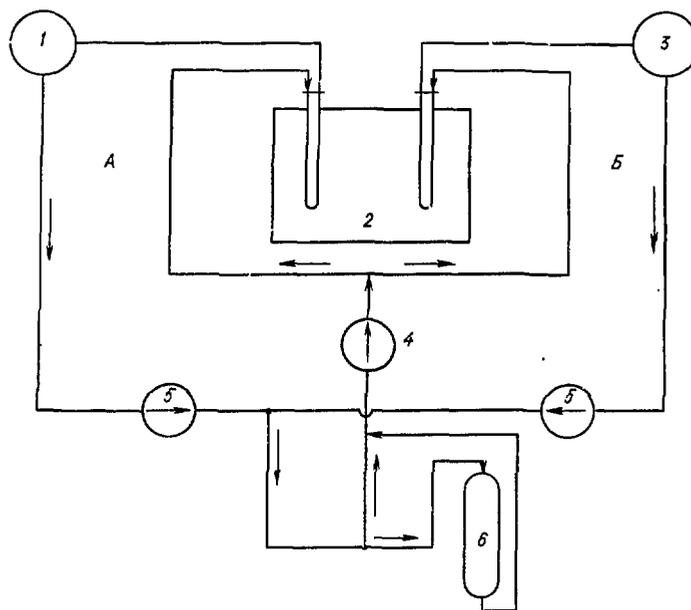


Рис.1. Принципиальная технологическая схема дезактивации:
 1 - сепаратор А; 2 - реактор; 3 - сепаратор Б; 4 - насос;
 5 - ГЦН; 6 - фильтр очистки

Циркуляция осуществлялась с помощью вновь смонтированных промывочных насосов типа 8НД-В, включенных в дополнительную схему промывки вместе с фильтрами очистки.

Напорная часть дополнительного циркуляционного промывочного контура врезалась с помощью тройника в напорную линию главных циркуляционных насосов (ГЦН-1А и ГЦН-1Б) между насосом и обратным клапаном, а сливная часть вместо обратного клапана на напорных линиях ГЦН-1В - ГЦН-1Г через тройник.

Общий расход при промывке всего контура (обеих половин А, Б) с подключенными фильтрами очистки составлял 700-800 т/ч, при этом линейная скорость через активную зону реактора не превышала 0,7 м/с.

Смонтированная схема позволяла осуществлять также промывку только отдельных участков с оборудованием первого контура с помощью незначительных переключений.

В процессе промывки оборудование промывалось по основной схеме вместе с активной зоной обеих сторон контура А и Б, только одной из сторон контура А или Б с активной зоной реактора и только узел главных циркуляционных насосов (ГЦН) без активной зоны.

Общий объем контура составлял 120 м³, в том числе объем основного циркуляционного контура 100 м³ и одного фильтра конденсатоочистки с системой вспомогательных коммуникаций 20 м³. Общая поверхность контура дезактивации составляла 6300 м², из которых поверхность вспомогательного контура из углеродистой стали 120 м², поверхность активной зоны 900 м².

Время обработки щелочным раствором перманганата калия на первом этапе дезактивации составило 7 ч, причем из-за выхода из строя циркуляционного насоса щелочение производилось в течение 6 ч без циркуляции раствора по контуру. Несмотря на отсутствие циркуляции раствора, эффективность щелочения на первом этапе была удовлетворительной, удельная активность щелочного раствора по нуклиду хром-51 достигла достаточно высокого значения 10⁻⁴ Ки/л.

в результате первого щелочного этапа из контура было удалено (по нуклидам) (Ки):

Хром-51	7,5
Кобальт-60	0,13
Цинк-65	0,5
Марганец-54	0,2

Суммарное количество хрома (в пересчете на Cr_2O_3), выведенного из контура, составило 5,8 кг. После окончания дренажирования щелочного раствора контур был заполнен водой, после чего начался первый этап кислотной обработки.

Циркуляция кислотного раствора по контуру осуществлялась с непрерывной очисткой его на катионитовом фильтре с расходом 250-350 т/ч при общем расходе по контуру $650 \text{ м}^3/\text{ч}$. Удельная активность кислотного раствора перед фильтром составляла $2,7 \cdot 10^{-3}$ Ки/л по нуклиду кобальту-60, что свидетельствовало о высокой моющей способности щавелевой кислоты.

Эффективность очистки фильтром кислотного раствора поддерживалась достаточно высокой. Необходимо отметить тот факт, что в основу определения режимов работы фильтров был положен принцип максимальной очистки моющего раствора от радиоактивного нуклида кобальта-60, как определяющего радиоактивность отложений и уровни гамма-излучений у оборудования. Очистка раствора от химического железа и других радиоактивных изотопов в расчет не принималась.

Эффективность работы фильтра на первом кислотном этапе представлена на рис.2 и табл.1.

Таблица I

Степень очистки кислотного раствора фильтром на первом этапе дезактивации

Время работы фильтра, мин	Коэффициент очистки по радиоактивным нуклидам		
	Кобальт-60	Хром-51	Железо-59
5	21	-	-
25	68	-	-
70	40	1,1	-
100	13	1,04	1,9

Циркуляция щавелевой кислоты на первом этапе дезактивации продолжалась 4 ч с непрерывной очисткой кислотного раствора, после чего контур был сдренирован и промыт водой, по результатам химического и радиометрического анализа проб раствора было определено количество радиоактивных и химических элементов, вымытых из контура на первом кислотном этапе:

Радионуклиды	(Ки):
Кобальт-60	1590
Хром-51	50

Химические элементы в пересчете на окислы (кг):

Железо (Fe_2O_3)	202
Хром (Cr_2O_3)	2,3
Никель (NiO)	4,4

Второй цикл дезактивации по своей технологии не отличался от первого цикла, за единственным исключением, что щелочение проводилось при постоянной циркуляции щелочного раствора перманганата калия по контуру с расходом 400-500 т/ч. Как следствие этого, активность кобальта-60 в щелочном растворе резко возросла за счет гидродинамического срыва пленки отложений, содержащей нерастворимый в щелочном растворе кобальт-60.

Активность щелочного раствора составляла по нуклиду хром-51 $(5-7) \cdot 10^{-4}$ Ки/л, по кобальту-60 $(6 \cdot 10^{-4})$ Ки/л, что свидетельствовало о хорошей эффективности щелочной очистки.

Общее количество химических элементов и радиоактивных нуклидов, удаленных из контура дезактивации за II щелочной этап, составило:

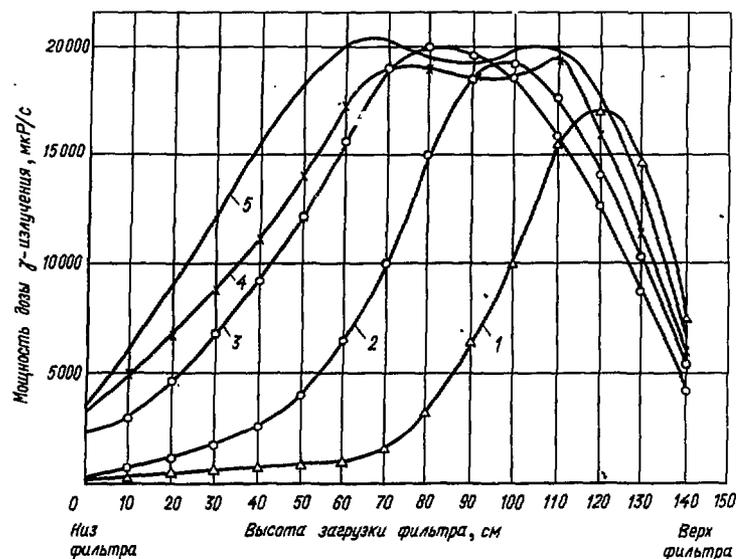


Рис.2. Эффективность работы фильтра по очистке от радиоактивных примесей на первом кислотном этапе дезактивации:
 1 - через 40 мин работы фильтра; 2 - 70 мин; 3 - 85 мин;
 4 - 100 мин; 5 - 320 мин

Радионуклиды	(Кл)
Кобальт-60	80
Хром-51	60
Цинк-65	II,4

Последовавший за щелочением второй этап кислотной промывки показал уменьшение доли нерастворимого радиоактивного шлама в дезактивирующем растворе по сравнению с первым этапом.

Распределение активности по высоте фильтра на втором этапе промывки (рис.3) носило ярко выраженную тенденцию перемещения слоя максимальной поглощенной активности к основанию фильтра.

Такое распределение определенным образом указывало на уменьшение доли шламовой активности в кислотном растворе по сравнению с первым этапом. Действительно, если поглощенная активность на фильтре в первом этапе распределялась по всей высоте загрузки от верха до низа, то на втором этапе слой поглощенной активности перемещался сверху вниз за счет вытеснения его другими катионами, главным образом, катионами двухвалентного железа (рис.2,3). Следует отметить, что увеличение доли растворенных радиоактивных продуктов в растворе на втором кислотном этапе снижает общую емкость (с учетом шлама) фильтров по активности. Сравнивая кривую 8 рис.2 и кривую 5 рис.3, можно отметить, что при примерно одинаковых пиковых значениях (20000 мкР/с) коэффициент заполнения фильтра рис.2 выше, чем фильтра рис.3.

На втором этапе средний коэффициент очистки фильтром кислотного раствора по кобальту-60 составил $k = 2$.

Общее количество радионуклидов и химических элементов, удаленных из контура дезактивации на втором кислотном этапе, составило:

Радионуклиды	(Кл):	Хром-51	20
Кобальт-60	275	Железо-59	0,4

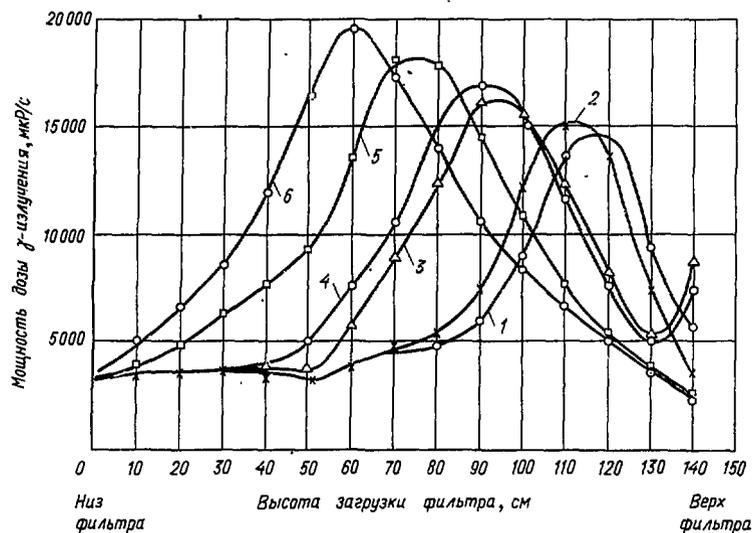


Рис.3. Эффективность работы фильтра по очистке от радиоактивных примесей на втором кислотном этапе дезактивации:
 1 — через 20 мин работы фильтра; 2 — 30 мин; 3 — 90 мин;
 4 — 115 мин; 5 — 135 мин; 6 — 180 мин

Химические элементы в пересчете на окислы:

Fe_2O_3 64,7 кг
 Cr_2O_3 3,1 кг
 NiO 3,4 кг

Уровни гамма-излучения, измеренные в контрольных точках у оборудования, после проведения второго кислотного этапа снизились в 3-7 раз по сравнению с исходным.

Активность раствора в процессе III щелочного этапа по нуклидам хром-51, кобальту-60 и др. составила 10^{-4} - 10^{-5} Ки/л. Уровни излучения у оборудования в процессе этапа и после его завершения практически не менялись, что свидетельствовало о значительном снижении в растворе крупнодисперсных продуктов коррозии.

В результате III щелочного этапа из контура дезактивации было выведено (Ки):

Кобальт-60	71
Хром-51	50
Марганец-54	7
Железо-59	2,4
Кобальт-58	10
Количество Cr_2O_3 составляло	3,8 кг

III кислотный этап в значительной степени определял общий эффект дезактивации и промывки рабочих каналов реактора от железистоокисных отложений. Данные поглощения фильтром радиоактивности на III заключительном этапе кислотной промывки (рис.4) показали полное отсутствие в кислотном растворе крупнодисперсных частиц, вся радиоактивность практически находилась в растворенной форме.

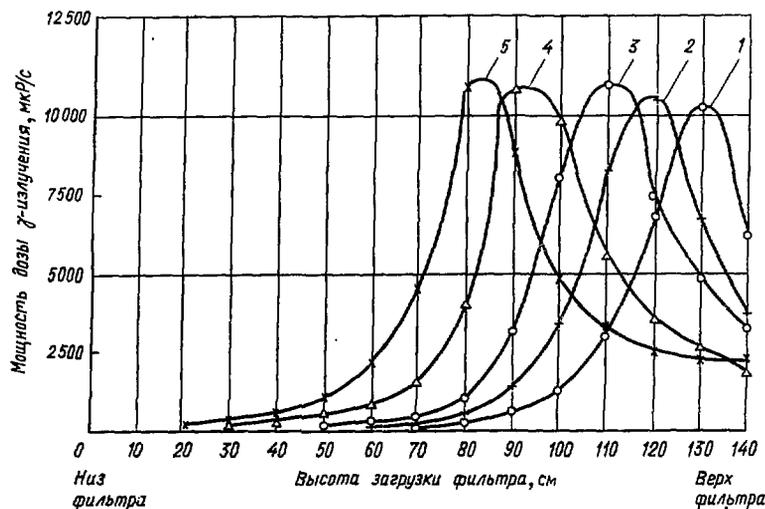


Рис.4. Эффективность работы фильтра по очистке от радиоактивных примесей на третьем кислотном этапе дезактивации:
 1 - 55 мин работы фильтра; 2 - 85 мин; 3 - 130 мин; 4 - 205 мин;
 5 - 270 мин

Коэффициент очистки фильтром кислотного раствора по определяющему на эффект дезактивации нуклиду кобальту-60 был достаточно высок (табл.2).

Таблица 2

Коэффициент очистки фильтром кислотного раствора от радионуклидов на III этапе дезактивации

Время работы фильтра, мин	Коэффициент очистки по нуклидам		
	Кобальт-60	Хром-51	Железо-59
10	28	1,5	4,4
30	10,5	1,1	1,85
60	5,6	1,0	1,25
90	5,8	1,0	1,5
130	3,6	1,0	1,3
175	3,2	1,0	1,5

Наличие в кислотном растворе значительных количеств нуклида железа-59 показало, что активная зона реактора практически полностью отмыта от отложений и начался процесс растворения чистого металла рабочих каналов реактора. Этот факт и резко возросшие уровни дозы гамма-излучения по всему контуру показали, что начался процесс осаждения оксалатов железа вместе с сорбированной радиоактивностью на чистую поверхность промываемого контура.

Поэтому после дренажирования кислотного раствора контур был заполнен слегка подкисленной водой (содержание щавелевой кислоты составляло 0,15-0,2%). В этот раствор дозировалась перекись водорода в концентрации 200 мг/л. При введении перекиси водорода оксалаты двухвалентного железа переходили в растворимый оксалатный комплекс трехвалентного железа и легко были выведены из контура при дренажировании. Кроме того, перекисный раствор способствовал пассивации чистой поверхности металла в контуре и в активной зоне реактора.

Общее количество радиоактивных продуктов коррозии и химических элементов, удаленных из контура дезактивации в процессе III кислотного этапа и кислотно-перекисной промывки, составило:

Радионуклиды (Ки):	
Кобальт-60	226
Хром-51	37
Железо-59	53
Марганец-54	4
Кобальт-58	5

Химические элементы в пересчете на окислы (кг):

Fe_2O_3	53,4
Cr_2O_3	4,1
NiO	1,2

Окончательное удаление остатков щавелевой кислоты из контура и выход на дистиллятный режим осуществлялись путем водной промывки контура с очисткой на катионитовом и анионитовом фильтрах в течение 4 ч.

В результате проведения эксплуатационной промывки от железистых отложений и дезактивации оборудования первого контура вместе с активной зоной реактора было получено значительное снижение мощности дозы гамма-излучения от промышленного оборудования.

Коэффициенты дезактивации по контрольным точкам, замеренные непосредственно в боксах и помещениях, представлены в табл.3.

Таблица 3

Коэффициент дезактивации оборудования первого контура по контрольным точкам

	Контрольные точки по стационарным датчикам							
	Главный циркуляционный насос ^{x/} (ГЦН)				Сепараторы		Трубопроводы	
	1	2	3	4	1	2	1	2
Общий коэффициент дезактивации	12,3	28	13,8	26,2	5,6	4,9	10,7	10,0

^{x/} Расшифровка контрольных точек:

- ГЦН: т.1 - напорный трубопровод ГЦН-1А;
 т.2 - напорный трубопровод ГЦН-1Б;
 т.3 - всасывающий трубопровод ГЦН-1В;
 т.4 - всасывающий трубопровод ГЦН-1Г.
 Сепараторы: т.1 - сепаратор стороны А
 т.2 - сепаратор стороны Б
 Трубопроводы: т.1 - трубопроводы стороны А
 т.2 - трубопроводы стороны Б

Измерения мощности дозы у съемного оборудования, замеренной в чистых помещениях, показали более высокие коэффициенты дезактивации, которые в среднем составили $K=50-425$.

Внутренние поверхности осмотренного оборудования и рабочих каналов реактора после дезактивации имели светлый матовый цвет чистого металла практически без отложений и окисной пленки.

За все циклы дезактивации из контура вместе с активной зоной было удалено значительное количество отложений и радиоактивных нуклидов, продуктов коррозии. Результаты представлены в табл. 4 и 5.

Общая продолжительность дезактивации составила 122 ч, из которых непосредственно на проведение технологических операций затрачено около 100 ч. Для проведения процесса израсходовано химических реагентов:

Таблица 4

Количество радиоактивных продуктов коррозии, удаленных из первого контура при дезактивации

Циклы дезактивации	Этапы	Удаленная радиоактивность, Ки					
		Кс-60	Хром-51	Марганец-54	Железо-59	Кобальт-58	Цинк-65
I	Щелочной	0,13	7,5	0,1	Нет	Нет	0,5
	Кислотный	1590	50	Нет	Нет	Нет	Нет
	Водные промывки	38	8,6	Нет	Нет	Нет	0,8
II	Щелочной	80	60	Нет	Нет	Нет	11,4
	Кислотный	275	20	Нет	0,4	Нет	Нет
	Водные промывки	31	35	Нет	3,3	Нет	Нет
III	Щелочной	72	20	7	2,4	10	Нет
	Кислотный	200	17	Нет	50	35	Нет
	Кислотно-перекисная промывка	26	20	4	2,8	5	Нет
	Водные промывки	25	7,4	1	6,3	Нет	Нет
Итого удалено		2340	275	12	65	50	13
Ожидалось по расчету		2400	-	-	-	-	-

Таблица 5

Количество химических элементов, удаленных из первого контура при дезактивации

Циклы дезактивации	Этапы	Химические элементы в пересчете на окислы, кг		
		Железо (Fe_2O_3)	Хром (Cr_2O_3)	Никель (NiO)
I	Щелочной	-	3,8	-
	Кислотный	201,6	2,3	4,4
	Вспомогательный контур	16,4	-	-
II	Щелочной	-	6,7	-
	Кислотный	64,7	3,1	3,4
	Вспомогательный контур	8,3	-	-
III	Щелочной	-	3,8	-
	Кислотный	55,4	4,1	1,2
	Вспомогательный контур	33,2	-	-
Итого	Основной контур	321,7	23,8	9,0
	Ожидалось по расчету	300,0	-	-
	Вспомогательный контур	57,9	-	-

Щавелевой кислоты	6000 кг
Щелочи	12000 кг
Перманганата калия	1000 кг
Перекиси водорода (33%)	80 л.

Общее количество дренажных вод, сброшенных в емкость для переработки, составило 1900 м³.

Выводы

1. Разработанная и внедренная на блоках Белоярской АЭС технологии промывки и дезактивации оборудования циркуляционных контуров с непрерывной очисткой дезактивирующего раствора указала на возможность проведения дезактивации оборудования вместе с активной зоной ядерных энергетических реакторов.

2. Дезактивация на блоке Белоярской АЭС по новой технологии с непрерывной очисткой дезактивирующего раствора позволила:

- а) практически полностью удалить металлоокисные отложения с твэлов и тем самым повысить надежность работы испарительных каналов;
- б) значительно сократить затраты на проведение дезактивации и выход на дистиллятный рабочий режим по сравнению с обычной технологией без очистки дезактивирующего раствора на жонтовых фильмах;
- в) улучшить радиационную обстановку на блоке;
- г) сократить объем дренажных и обмывочных вод, идущих на переработку.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ОКСИДОВ КОБАЛЬТА (II) И ГИДРОЛИЗ ИОНОВ КОБАЛЬТА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ^{x)}

П.Г. Огульник, Г.С. Москвичев, Л.А. Мамаев (СССР)

Как неоднократно отмечалось ранее [1-3], накопление радиоактивного кобальта в продуктах коррозии, образующихся на внутренних поверхностях первого контура энергетических реакторов, может происходить в результате различных процессов: адсорбции, ионного обмена, коагуляции, электрохимического осаждения и т.д. Однако в большинстве работ, посвященных механизму взаимодействия кобальта с поверхностью окисной фазы, по существу не учитывается состояние кобальта в теплоносителе первого контура.

Между тем хорошо известно [4], что поведение вещества, находящегося в водных растворах и микроконцентрациях, в значительной мере определяется его химическим состоянием в растворе.

Элементы группы железа (в том числе и кобальт) в водных растворах при высоких значениях pH подвергаются сильному гидролизу, степень которого возрастает с увеличением температуры. Однако количественная характеристика роли гидрокомплексов кобальта в процессах переноса теплоносителем и взаимодействий с поверхностью не может быть сделана из-за отсутствия значений констант образования гидрокомплексов при повышенной температуре.

В докладе приводятся результаты экспериментального определения растворимости оксидов кобальта (CoO) и констант гидролиза ионов кобальта в водных разбавленных растворах KOH (в интервале pH 8-14) при температуре до 300°C.¹⁾

Методика эксперимента

Определение растворимости оксидов кобальта проводилось в титановом стакане, помещенном в автоклав из нержавеющей стали. Препараты окиси кобальта готовились путем термического разложения гидроокиси кобальта [5], осажденной гидроокисью калия из водного раствора азотнокислого кобальта, содержащего кобальт-60.

Термическое разложение гидроокиси проводилось в автоклаве при температуре 300°C.

Титановый стакан с исходной навеской CoO заполнялся разбавленным раствором KOH с заданным значением pH при 25°C (рН₀). Для приготовления исходных растворов использовался бидистиллят с электропроводностью 0,1 ом⁻¹.см⁻¹ и концентрацией кислорода менее 0,02 мг/л. Перед нагреванием автоклав вакуумировался и затем заполнялся аргоном, свободным от кислорода. При всех температурах опыта избыточное давление в автоклаве поддерживалось постоянным и равным 110 ± 5 кгс/см².

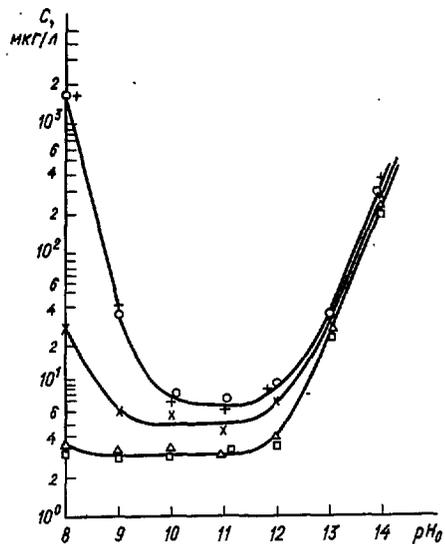
Периодически из раствора, находящегося в титановом стакане, отбирались пробы при температуре опыта. Концентрация кобальта в растворе определялась радиометрически с помощью кристаллического детектора NaJ(Tl). Время установления равновесного состояния при температуре опыта фиксировалось по постоянству концентраций кобальта в растворах. При температуре до 150°C продолжительность опытов составляла 75-80 ч, а при 250-300°C 50-60 ч. В течение этого времени растворы в стакане перемешивались.

^{x/} Доклад 4-8.

¹⁾ Исследуемые растворы не содержали бор-ионов в целях упрощения изучаемой химической системы (CoO-K₂O-H₂O), позволяющей выявить закономерности процессов гидролиза в зависимости только от температуры и pH раствора.

Полученные результаты

На рис. I графически изображена зависимость растворимости CoO от pH₀ раствора. Количественное определение концентраций различных ионных форм кобальта в растворе проводилось путем решения уравнений материального баланса, связывающих общую концентрацию кобальта в растворе с концентрациями кобальта, присутствующего в виде различных форм:



$$[C_o]_{\text{общ}} = \frac{K_{\text{TB}}^{\circ}(\omega) \cdot f_1^2 \cdot [H^+]^2 + \beta_{1,0} \cdot K_{\text{TB}}^{\circ}(\omega) \cdot [H^+] + \beta_{2,0} \cdot K_{\text{TB}}^{\circ}(\omega) + \frac{\beta_{3,0} \cdot K_{\text{TB}}^{\circ}(\omega) \cdot K_i^{\circ}}{f_1^2 [H^+]}}{K_i^{\circ}} \quad (1)$$

где

$$[C_o^2] = \frac{K_{\text{TB}}^{\circ}(\omega) \cdot f_1^2 \cdot [H^+]^2}{K_i^{\circ} \cdot f_2} \quad ; \quad (2)$$

$$[C_o(OH)^+] = \frac{\beta_{1,0} \cdot K_{\text{TB}}^{\circ}(\omega) \cdot [H^+]}{K_i^{\circ}} \quad ; \quad (3)$$

$$[C_o(OH)_2^{\circ}] = \beta_{2,0}^{\circ} \cdot K_{\text{TB}}^{\circ}(\omega) \quad ; \quad (4)$$

$$[C_o(OH)_3^-] = \frac{\beta_{3,0} \cdot K_{\text{TB}}^{\circ}(\omega) \cdot K_i^{\circ}}{f_1^2 [H^+]} \quad (5)$$

Рис. I. Растворимость CoO в зависимости от температуры и pH₀ раствора:
 O - 25°C; + - 100°C; x - 200°C; Δ - 250°C;
 □ - 300°C

Коэффициенты уравнения (1), а также уравнений (2), (3), (4), (5) являются термодинамическими константами реакций растворения окисла кобальта (CoO) в водных растворах

$$K_{\text{TB}}^{\circ} = [Co^{2+}][OH^-]^2 \quad ; \quad (6)$$

$$K_i^{\circ} = [H^+][OH^-] \quad ; \quad (7)$$

$$\beta_{1,0}^{\circ} = \frac{[CoOH^+]}{[Co^{2+}][OH^-]} \quad ; \quad (8)$$

$$\beta_{3,0}^{\circ} = \frac{[Co(OH)_3^-]}{[Co^{2+}][OH^-]^3} \quad ; \quad (9)$$

Константы равновесия реакций в системе $\text{CoO-K}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$
в интервале температур 25-300°C I)

№ п/п	Реакция	$\lg K_T^\circ$						
		25	50	100	150	200	250	300
1	$\text{Co}(\text{OH})_2(\text{тв}) = \text{Co}^{2+}(\text{р-р}) + 2 \text{OH}^-(\text{р-р})$	-16,5	-16,3	-16,3	-16,9	-17,7	-18,8	-20,0
2	$\text{Co}^{2+}(\text{р-р}) + \text{OH}^-(\text{р-р}) = \text{CoOH}^+(\text{р-р})$	4,2	4,0	3,8	3,9	4,4	4,9	5,5
3	$\text{Co}^{2+}(\text{р-р}) + 2 \text{OH}^-(\text{р-р}) = \text{Co}(\text{OH})_2^\circ(\text{р-р})$	9,6	9,4	9,4	9,8	10,6	11,5	12,7
4	$\text{Co}^{2+}(\text{р-р}) + 3 \text{OH}^-(\text{р-р}) = \text{Co}(\text{OH})_3^-(\text{р-р})$	10,9	10,5	10,5	11,0	11,9	12,8	14,0
5	$\text{Co}(\text{OH})_2^\circ(\text{тв}) + [\text{H}_2\text{O}(\text{ж})]^\pm = \text{CoOH}^+(\text{р-р}) + \text{OH}^-$	-12,3	-12,3	-12,5	-13,0	-13,3	-13,9	-14,5
6	$\text{Co}(\text{OH})_2^\circ(\text{тв}) + [\text{H}_2\text{O}(\text{ж})]^\pm = \text{Co}(\text{OH})_2^\circ(\text{р-р})$	-6,9	-6,9	-6,9	-7,1	-7,1	-7,3	-7,3
7	$\text{Co}(\text{OH})_2^\circ(\text{тв}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + \text{OH}^-(\text{р-р}) = \text{Co}(\text{OH})_3^-(\text{р-р})$	-5,6	-5,8	-5,8	-5,9	-5,8	-6,0	-6,0
8	$\text{Co}^{2+}(\text{р-р}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = \text{CoOH}^+(\text{р-р}) + \text{H}^+$	-9,8	-10,0	-10,2	-10,1	-9,6	-9,1	-8,5
9	$\text{CoOH}^+(\text{р-р}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = \text{Co}(\text{OH})_2^\circ(\text{р-р}) + \text{H}^+$	-8,6	-8,6	-8,4	-8,1	-7,8	-7,4	-6,8
10	$\text{Co}(\text{OH})_2^\circ(\text{р-р}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = \text{Co}(\text{OH})_3^-(\text{р-р}) + \text{H}^+$	-12,7	-12,9	-12,9	-12,8	-12,7	-12,7	-12,7

I) Значения констант равновесия, приведенные в таблице, определены с погрешностью 0,1-0,2 единицы $\lg K_T^\circ$.

Константы образования гидроксидов кобальта, определенные в настоящей работе, позволяют рассчитать ионный состав и состояние кобальта в теплоносителе реактора при любых температурах и pH_0 в изученном интервале. Для каждой конкретной реальной контурной системы необходимо знать только концентрацию кобальта в теплоносителе в любой момент времени работы энергетической установки.

Выводы

1. Изучена растворимость CoO в разбавленных водных растворах в интервале $\text{pH}_0 = 8-14$ при температурах 25, 50, 100, 150, 200, 250 и 300°C.
2. Показано, что с увеличением температуры растворимость уменьшается. Увеличение pH_0 с 8 до 10 приводит к уменьшению растворимости закиса кобальта, в интервале pH_0 10-12 растворимость не изменяется, а при $\text{pH}_0 > 12$ растворимость возрастает.
3. Определены термодинамические константы образования гидроксидов кобальта $\text{Co}(\text{OH})_n^{2-n}$ произведение растворимости $\text{Co}(\text{OH})_2$ и константы гидролиза ионов кобальта при повышенных температурах.
4. Показано, что в исследуемых условиях, кобальт существует в виде следующих гидроксидов: Co^{2+} , CoOH^+ , $\text{Co}(\text{OH})_2^\circ(\text{р-р})$, $\text{Co}(\text{OH})_3^-$, $\text{Co}(\text{OH})_2^\circ(\text{тв})$. Область преобладания той или иной формы существования кобальта можно определить количественно, пользуясь конкретными значениями pH_0 и температуры теплоносителя данной энергетической установки, а также содержанием кобальта в теплоносителе в данный момент времени.
5. Методика исследования, изложенная в настоящем докладе, может быть применена для изучения состояния в воде при высоких температурах любых других элементов, представляющих интерес для химии воды энергетических реакторов.

Список литературы

1. Коэн П. Технология воды энергетических реакторов. Пер. с англ. М., Атомиздат, 1973, с.328.
2. Ayres J.A. Decontamination of Nuclear Reactor and Equipment. N.Y., The Ronald Press Company, 1970, p.54-133.
3. Вывос и отложения продуктов коррозии реакторных материалов. М., Атомиздат, 1975, с.279.
4. Старик И.Е. Основы радиохимии. Л., "Наука", 1969, 647 с.
5. Hazell J.F., Irving J.R. The Thermal Decomposition of Iron (II), Cobalt (II) and Nickel (II) Hydroxides. - Journal of Chem. Soc. (A), 1966, v.6, p.666.
6. Батлер Дж.Н. Ионные равновесия. Пер. с англ. Л., "Химия", 1973, с.448.

ИСПЫТАНИЯ МЕТОДОВ ДЕЗАКТИВАЦИИ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ И УГЛЕРОДИСТОЙ
СТАЛЕЙ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К СЪЕМНОМУ ОБОРУДОВАНИЮ АЭС
С РЕАКТОРОМ ВВЭР^{х)}

Г.М.Дергунова, В.К.Назаров, А.Б.Озолин, Л.М.Смирнов,
В.П.Стельмашук, Е.И.Кликов, И.Н.Власов (СССР)

Деактивация нержавеющей стали

Возрастающие требования по улучшению радиационной обстановки и санитарно-гигиенических условий труда на атомных электростанциях приводят к необходимости усовершенствования известных и разработки новых методов деактивации оборудования.

В настоящем докладе приведены результаты испытаний по деактивации нержавеющей стали окислительно-восстановительными методами, а также результаты по деактивации углеродистой стали растворами на основе павелевой, лимонной и фосфорной кислот.

Исследования эффективности окислительно-восстановительной обработки проводились на образцах нержавеющей стали, вырезанных из труб, отводящей теплоноситель в системе ГКО водо-водяного реактора. Внутренняя поверхность труб была покрыта окисными отложениями с мощностью дозы гамма-излучения 140-180 мкР/с.

Удаление активных загрязнений до мощности дозы 2-5 мкР/с первым и вторым методами (табл. I) проходило за 4-5 циклов обработки, для остальных за 10 и более циклов.

Таблица I

Сравнение эффективности окислительно-восстановительных методов
деактивации нержавеющей стали ($\frac{1}{S_{акт}} = 10 \text{ мл/см}^2$,
 $t = 80-90^\circ\text{C}$)

№ пп способа	Составы деактивирующих растворов	τ ! мин	Начальная ! мощность дозы, ! мкР/с	Коэффициент деактивации		
				! 3 цикла	! 5 циклов	! 7 циклов
I.	1. 2% КОН + 0,3% KMnO_4	10	160	55	94	-
	2. 5% HNO_3 + 0,3% KMnO_4	10				
	3. 0,5% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	10				
II.	1. 5% HNO_3 + 0,3% KMnO_4	10	155	23	32	-
	2. 0,5% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	10				
III.	1. 2% КОН + 0,3% KMnO_4	20	160	6	9	II
	2. 0,5% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0,5% $(\text{NaPO}_3)_6$	20				
IV.	1. 3% КОН + 0,3% KMnO_4	10	141	3,5	5	8
	2. 5% HNO_3 + 2% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	10				
I.	1. 1% КОН + 0,3% KMnO_4	10	152	3,3	4,5	9
	2. 3% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	10				

х) Доклад 4-9.

Из данных табл. I следует, что по эффективности второй метод несколько уступает первому, но он проще в исполнении и поэтому был выбран для дальнейших исследований.

В целях выявления оптимального режима было проверено влияние продолжительности операций отмывки, кислотности раствора перманганата калия и других параметров на полноту удаления радиоактивных загрязнений.

Приведенные в табл. 2 данные показывают, что увеличение времени обработки на первой и второй операциях с 10 до 15-30 мин приводит к повышению эффективности отмывки.

Таблица 2

Влияние продолжительности операций на полноту дезактивации образцов нержавеющей стали
(I раствор: 5% HNO_3 + 0,3% KMnO_4 ,
II раствор: 0,5% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; $t = 80-100^\circ\text{C}$; $v/s = 10 \text{ мл/см}^2$)

№ опыта п/п	Продолжительность операции, мин		Начальная мощность дозн. мкР/с	Коэффициент дезактивации		
	I раствор	II раствор		I цикл	II цикл	III цикл
I	10	10	155	3,3	8,2	23
2	15	15	157	4,2	9,1	103
3	30	10	150	6,0	21	50
4	30	20	150	7,0	30	55
5	30	30	150	9,3	35	57

Исследования по выяснению влияния температуры, скорости перемешивания и отношения объема раствора к поверхности обрабатываемого материала проводились с другой партией образцов, изготовленных из отрезка трубы I контура реактора ВВЭР. Как показали исследования, наиболее существенное влияние на эффективность процесса оказывают температура и отношение поверхности обрабатываемого материала к объему дезактивирующего раствора.

Таблица 3

Влияние температуры на эффективность дезактивации нержавеющей стали (I раствор: 5% HNO_3 + 0,3% KMnO_4 ; $\tau = 15 \text{ мин}$,
II раствор: 0,5% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; $\tau = 10 \text{ мин}$; $v/s = 5 \text{ мл/см}^2$)

$t, ^\circ\text{C}$	Начальная актив- ность образца, $10^4 \text{ имп/(мин.см}^2)$	Коэффициент дезактивации			ΣK_d за три цикла
		I цикл	II цикл	III цикл	
40	3,95	1,03	1,23	1,13	1,43
60	8,06	1,24	1,94	1,33	4,4
80	5,5	1,7	2,5	2,7	11,3
85	7,8	1,9	3,1	3,0	17,6
95	9,3	1,95	2,7	3,3	17,2
100	7,6	2,3	3,4	2,4	18,4

Низкая эффективность дезактивации при значениях $v/s < 1 \text{ мл/см}^2$ объясняется заметным снижением концентрации перманганата калия и азотной кислоты в окислительном растворе в течение опыта. Например, в условиях первого опыта перманганат-ион восстанавливается на 80-90%, а концентрация азотной кислоты снижается в 1,5-2,0 раза.

Таблица 4

Влияние отношения объема дезактивирующих растворов к поверхности образца на эффективность отмытки стали
(I раствор: 5% HNO_3 + 0,3% KMnO_4 ; $\tau_r = 15$ мин,
II раствор: 0,5% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; $\tau_d = 10$ мин, $t = 85^\circ\text{C}$)

v/s , л/см ²	Начальная активность об- разца, 10^4 имп/(мин.см ²)	Коэффициент дезактивации			ΣK_d за три цикла
		I цикл	II цикл	III цикл	
0,8	$9,8 \cdot 10^4$	1,1	1,4	1,5	2,3
0,7	$2,2 \cdot 10^4$	1,1	1,3	2,0	2,9
2,4	$3,4 \cdot 10^4$	1,3	2,7	2,4	8,5
5,4	$8,6 \cdot 10^4$	1,9	3,1	3,0	17,6

Касаясь механизма процесса дезактивации с использованием азотнокислого раствора KMnO_4 , следует отметить, что участие перманганата калия в нем не ограничивается лишь окислительной функцией, в частности, окислением Cr_2O_3 и последующим переводом образовавшихся при этом растворимых соединений шестивалентного хрома в раствор. Не менее важным является побочный процесс образования двуокиси марганца, для которой известно несколько кристаллических и аморфных модификаций, обладающих различной дисперсностью и сорбционной способностью [1].

Двуокись марганца образуется не только на поверхности окисной пленки, но и в более глубоких слоях, проникая туда за счет микротрещин, пор и дефектов в структуре пленки, что приводит к разрушению (рыхлению) плотных окисных образований на поверхности металла. В этом побочном процессе азотная кислота выступает как один из наиболее активных агентов, влияющих на структуру и скорость образования MnO_2 .

Дезактивация углеродистой стали

Испытания эффективности некоторых растворов, используемых для дезактивации углеродистой стали, проводились на образцах, которые находились в контакте с теплоносителем в течение 4700 ч (сталь-3). Основное внимание было уделено испытанию растворов лимонной, щавелевой и фосфорной кислот.

Во всех опытах сталь подвергалась двукратной обработке: на первой стадии - одним из основных растворов (остав в табл.5), на второй - раствором состава (осветляющий раствор):

10 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 5 г/л $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 10 г/л H_2O_2 ($\tau_d \approx 1$ ч). Таблица 5

Дезактивация углеродистой стали растворами щавелевой, лимонной и фосфорной кислот (сталь-3; $v/s = 1$ мл/см²,
 $t = 4$ ч)

№ пп	Состав растворов	pH раствора	t , °C	K_d	Скорость коррозии, мм/ч	Примечание
1	10 г/л $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	2,1	90	25	1,1	Без корректировки pH
2	15 г/л $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	3,0	90	78	1,2	Нейтрализация аммиаком
3	20 г/л $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	3,0	90	135	1,2	"-
4	30 г/л $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	3,0	70	65	0,5	"-
5	20 г/л H_3PO_4	3,0	90	5,0	14,6	"-

Продолжение табл.5

№ п/п	Состав растворов	pH раствора	t, °C	K _л	Скорость коррозии, мм/ч	Примечание
6	15 г/л H ₂ C ₆ O ₇ , 5 г/л трилон Б	3,0	90	108	1,3	Нейтрализация аммиаком
7	20 г/л H ₂ C ₆ O ₇ , 5 г/л трилон Б	3,0	90	165	6,1	"-
8	20 г/л H ₂ C ₆ O ₇ , 2 г/л H ₃ PO ₄	3,0	90	43	8,0	"-
9	20 г/л H ₃ PO ₄ , 1,5 г/л уротропин, 1 г/л тиомочевина	-	70	10	2,3	Без корректировки pH
10	10 г/л H ₂ C ₆ O ₇ , 2 г/л H ₃ PO ₄ , 2 г/л H ₂ C ₂ O ₄	3,0	90	123	0,13	Нейтрализация аммиаком

Многие из проверенных методов показали достаточно высокую эффективность. В частности, при дезактивации стали лимонной кислотой и осветляющим раствором коэффициент дезактивации достигал 25-165. Во избежание образования труднорастворимых осадков цитрата и оксалата двухвалентного железа процесс дезактивации целесообразно проводить при pH раствора 3-4.

На практике обычно используют аммонийные соли кислот, либо кислоты частично нейтрализованые аммиаком [2].

Хорошей эффективностью обладают растворы лимонной кислоты с добавкой трилона Б, который, как известно, образует устойчивые комплексные соединения со многими катионами и тем самым способствует повышению эффективности растворов, используемых в целях дезактивации.

Логическим продолжением настоящей работы является дальнейшее испытание органических кислот и комплексообразователей для дезактивации съемного оборудования АЭС.

Список литературы

1. Вольхин В.В., Леонтьева Т.В., Онорин С.А. Сорбционные свойства двуокиси марганца. - "Химия и химическая технология" 1974, т.17, № 5, с.695-698.
2. Bell W.E. Aspects Corrosion and Chemistry in the Citrosolv Process. - Combustion, 1964, v.35, N 11, p.25-28.

КРИТЕРИИ ВЫБОРА МАТЕРИАЛОВ ЗАЩИТЫ ПОВЕРХНОСТЕЙ
ДЛЯ ПОМЕЩЕНИЙ АЭС ^{х)}

Н.Бозеиус (ГДР)

Введение

К оборудованию АЭС, находящемуся в контакте с радиоактивной средой, предъявляются особые требования за счет плотности и герметичности. Тем не менее при настоящем состоянии техники не может быть исключено, что даже в нормальных условиях эксплуатации возникают утечки. Вследствие этого радиоактивные вещества могут попасть в помещения контролируемой части АЭС. Другими причинами загрязнения являются, например, ремонтные работы и работы, проводимые над загрязненными узлами оборудования.

Чтобы лучевая нагрузка персонала осталась минимальной, все поверхности помещений и оборудования, подвергаемые опасности радиоактивного загрязнения, должны быть обработаны так, чтобы при превышении допустимого поверхностного загрязнения соответствующие работы по дезактивации могли бы быть проведены с минимальными затратами времени и рабочей силы. Качество поверхностей помещений должно предотвратить проникновение радиоактивных веществ в бетон и воспрепятствовать связанному с этим неконтролируемому распространению загрязнений, чтобы сохранилось предпринятое подразделение помещений на зоны. Наряду с функциями, связанными с радиационной безопасностью, покрытия поверхностей должны обеспечить защиту от коррозии, вызванной проникновением активных сред, а также они должны удовлетворять требованиям промышленной эстетики. На основе условий эксплуатации на Рейнсбергской АЭС и ожидаемых на сооружаемых в будущем в ГДР атомных электростанциях выводятся требования к материалам защиты поверхностей на базе пластмасс, используемых в помещениях контролируемой части станций.

Критерии выбора материалов защиты поверхностей

Дезактивируемость

При рассмотрении документации по дезактивации на Рейнсбергской АЭС за 4 года получена средняя степень активации

$$2,5 \cdot 10^{-10} \text{ Ки/см}^2$$

Данное значение определялось методом мазков. Оно представляет собой среднее значение удаляемой активности для помещений, доступных во время работы реактора. Активность поверхностей помещений состоит из удаляемой и неудаляемой частей. По этой причине требования к дезактивируемости должны относиться к предельным значениям удаляемой и неудаляемой активностей.

Предельное значение для удаляемой активности, которая может остаться на поверхностях без того, чтобы создалась недопустимая радиологическая нагрузка для персонала, может быть выведено на основе средней степени загрязнения, определенной на Рейнсбергской АЭС.

Исходя из предписанного запаса значения для удаляемого загрязнения поверхностей помещений контролируемой части АЭС, доступных без ограничений, получается

$$DF = \frac{2,5 \cdot 10^{-10} \text{ Ки/см}^2}{5 \cdot 10^{-11} \text{ Ки/см}^2} = 5$$

Выражая это же значение в долях остаточного (неудаляемого) загрязнения $R_{ка}$, получаем

$$R_{ка} = \frac{1}{DF} \cdot 100 = 20\%$$

^{х)} Доклад 4-10.

При определении предельного значения неудаляемого загрязнения следует исходить из следующих предположений:

1. Полная мощность дозы в помещениях, доступных без ограничений, может составить максимум

$$P = 1,2 \text{ мбэр/ч}.$$

2. При расчете было допущено, что полное поверхностное загрязнение помещения может составить 10% полной мощности дозы. Это соответствует 0,12 мбэр/ч, а значение 0,12 мбэр/ч, в свою очередь, соответствует активности $1,4 \cdot 10^{-9}$ Ки/см² по отношению к нуклиду кобальт-60, который является главным источником поверхностного загрязнения. Предельно допустимое значение для удаляемого поверхностного загрязнения в помещениях, доступных без ограничения, равно $5 \cdot 10^{-11}$ Ки/см². Тем самым для неудаляемого загрязнения остается максимум $1,35 \cdot 10^{-9}$ Ки/см².

3. Значение неудаляемого загрязнения, ожидаемое для АЭС за срок службы материалов покрытия, т.е. за 5-10 лет, было оценено на основе измерений для материалов покрытия полов на Рейнсбергской АЭС. Были отобраны пробы материалов покрытия полов различного химического состава из помещений контролируемой части АЭС с высокой частотой посещения и дезактивации. Удаляемая часть загрязнения была удалена количественным методом - результаты измерения приведены ниже в табл. 1.

Таблица I

Определение неудаляемого загрязнения для материалов покрытия полов на Рейнсбергской АЭС

Материалы	Нуклиды	Удельная активность, Ки/см ²	Полная мощность дозы, мР/ч
Покрытие на основе поливинилацетата	Цезий-137	$1,75 \cdot 10^{-12}$	
	Кобальт-60	$3,65 \cdot 10^{-11}$	
Покрытие на основе поливинилацетата с покраской на базе эпоксидных смол	Цезий-137	$6,15 \cdot 10^{-10}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$ $4 \cdot 10^{-2}$
	Кобальт-60	$5,17 \cdot 10^{-10}$	
Покрытие на основе поливинилацетата	Кобальт-60	$2,5 \cdot 10^{-11}$	
Покрытие на основе эпоксидных смол	Кобальт-60	$9,7 \cdot 10^{-12}$	
	Цезий-137	$1,35 \cdot 10^{-11}$	

Самое высокое значение, измеренное для 8-летнего срока службы, составляет около $6 \cdot 10^{-10}$ Ки/см². Это соответствует мощности дозы

$$P = 4 \cdot 10^{-2} \text{ мбэр/ч}$$

в пересчете на нуклид кобальт-60. Из этого следует, что измеренное значение $6 \cdot 10^{-10}$ Ки/см² соответствует около 45% предельно допустимого значения $1,35 \cdot 10^{-9}$ Ки/см².

Поскольку в условиях Рейнсбергской АЭС для рассмотренных материалов после 8-летнего срока службы было достигнуто только около 45% допустимого значения для неудаляемого загрязнения после дезактивации, то это значение для пластмасс, применяемых в будущем, может быть превышено в 2-2,5 раза. Другими словами, поскольку эти материалы по стандартному методу контроля достигли остаточной (неудаляемой) активности $R_{kf} = 0,8 - 2,5\%$, то предельное значение для неудаляемого загрязнения, определенное стандартным методом контроля после однократной дезактивации, может составлять $R_{kf} = 5\%$ без того, чтобы возникла недопустимо высокая внешняя лучевая нагрузка персонала.

Все требования, относящиеся к дезактивируемости материалов защиты поверхностей помещений контролируемой части АЭС, доступных без ограничений, имеют также место для материалов, применяемых в помещениях, частично доступных во время работы реактора. Эксплуатационный опыт показал, что эти помещения посещаются чаще, чем предусмотрено проектом.

В случае помещений, недоступных во время работы реактора на мощности, на первый план выступают другие требования к материалам защиты поверхностей. В этих помещениях находится оборудование первого контура и трубопроводы с активными средами. Здесь покрытия поверхностей прежде всего должны обеспечить надежную защиту от проникновения активных вод, чтобы воспрепятствовать неконтролируемому распространению активности в другие помещения. Для этой цели требуются материалы защиты поверхностей стенок и полов, не пропускающих влагу и не образующих трещин.

Поскольку для пластмасс была установлена связь между низкой способностью к поглощению воды и высокой дезактивируемостью, то для последней области применения выбираются прежде всего только такие материалы, которые кроме других свойств обладают хорошей дезактивируемостью. Кроме того, следует отметить, что эти помещения во время работы реактора посещаются только в короткое время для проведения ремонта высокоактивного оборудования, находящегося в этих помещениях. Это означает, что опасность внутреннего облучения персонала в первую очередь обусловлена наличием высокоактивного оборудования и высоким уровнем излучения в этих помещениях. Опасность, вызванная загрязнением поверхностей, мала по отношению к названным источникам активности. При проведении ремонта персонал все равно должен использовать соответствующие средства защиты от внутреннего облучения и тем самым одновременно обеспечивается защита от имеющегося удаленного загрязнения поверхностей помещений. На основе этого можно сделать вывод: в случае материалов защиты поверхностей, которые применяются для уплотнения помещений от проникновения активных вод, дополнительное доказательство дезактивируемости не требуется. Воздействие механических, химических, тепловых нагрузок и воздействие высокоэнергетического излучения может сказываться на дезактивируемости. Условия воздействия, которому подвергаются применяемые материалы защиты поверхностей, зависят от соотношения помещений к одной из трех возможных категорий по их доступности, которая определяется в зависимости от характера технологических процессов размещенного там оборудования и от характера и степени возможных загрязнений. Воздействие водных и в некоторых случаях загрязненных или активных водных сред вызвано разными причинами. Чаще всего это связано с дезактивацией, когда используется вода или водные растворы, а также с разуплотнением насосов и арматуры и с заполнением помещений, в которых находятся емкости. В зависимости от химического состава материалов покрытия, воздействие воды сказывается по-разному на их дезактивируемости вследствие процессов рапухания или пластификации. Для разных пластмасс, предназначенных для покрытия полов, была определена способность к поглощению воды согласно ТМ 21414 погружением соответствующих образцов в дистиллированную воду (28 дней, 100 мл на образец). Непосредственно после извлечения из воды определялась дезактивируемость образцов. Результаты, представленные в табл. 2, показывают связь между способностью к поглощению воды и дезактивируемостью. Было

Таблица 2
Дезактивируемость пластмасс до и после воздействия воды^{x/}

Материал	Способность к поглощению воды, %	Остаточное (неудаляемое) загрязнение в процентах нанесенной активности после указанного числа циклов "загрязнение-дезактивация" ^{a/}		
		1	2	3
Покрытие на основе эпоксидных смол	0,45	0,8	0,6	0,4
		3,7	3,5	3,5
Полуретан V 84II	2,48	0,1	0,4	0,9
		1,9	2,0	2,2
Полуретан V 84IO	2,2	0,6	0,7	0,9
		1,7	1,0	4,1
Поливинилацетат PVAC - F6	16,9	0,1	2,3	3,7
		18,2	26,9	35,0

^{x/} Испытание аналогично ТМ 21414.

^{a/} Первая цифра - значение R_{kf} для образцов, выдержанных на воздухе, а вторая - значение R_{kf} для образцов, выдержанных в воде.

доказано, что при поглощении воды примерно до 2,5 % недопустимого влияния на дезактивируемость не наблюдается. При воздействии водных загрязненных сред на материалы защиты поверхностей помещений может возникать неудаляемое загрязнение, степень которого зависит от химических и физических свойств этих материалов, в частности от способности к поглощению воды. Для разных пластмасс при помещении соответствующих образцов на 28 дней в дистиллированную воду, содержащую $7,5 \cdot 10^{-4}$ Ки цезия-137 на 1 л было определено поглощение воды и значение мощности дозы неудаляемого загрязнения. Результаты, приведенные в табл.3, позволяют сделать заключение, согласно которому поглощение воды и неудаляемое загрязнение пропорциональны между собой.

Таблица 3

Связь между способностью к поглощению воды и неудаляемым загрязнением для пластмасс^{X/}

Материал	Способность к поглощению воды, %	Загрязнение образцов, Ки/см ²		
		Верхняя сторона	Нижняя сторона	Среднее значение
Покрyтие из эпоксидных смол	0,48	0,005	0,009	0,007
Полуретан V 84 I O	2,24	0,08	0,05	0,06
Полуретан V 84 II	2,59	0,01	0,03	0,02
Поливинилацетат PVAC-F6	16,3	1,69	1,88	1,56

X/ Помещение образцов в дистиллированную воду, содержащую $3,5 \cdot 10^{-4}$ Ки цезия-137 на 1 л.

В предположении, что загрязненные водные среды с такой же удельной активностью и временем воздействия до 28 дней образуются только в недоступных во время работы реактора помещениях, для допустимого полного загрязнения (10% мощности дозы в помещении обусловлено гамма-излучением загрязнения) получается значение

$$2,8 \text{ мэр/ч} = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ Ки/см}^2 \text{ (для цезия-137).}$$

Значение допустимой мощности дозы удаляемого поверхностного загрязнения в этих помещениях составляет

$$5 \cdot 10^{-10} \text{ Ки/см}^2.$$

Тем самым для допустимой мощности дозы неудаляемого загрязнения остается доля

$$1,55 \cdot 10^{-7} \text{ Ки/см}^2 = 2,6 \text{ мр/ч (цезий-137).}$$

При вышеописанных экстремальных условиях данное значение превышает только поливинилацетатом PVAC-F6-материалом с очень высокой способностью к поглощению воды (16,3%)

TES-F6	0,007 Ки/см ²	= 0,123 мр/ч (цезий-137)
V-84 I O	0,06 "	≅ 1,05 "
V-84 II	0,02 "	≅ 0,35 "
PVAC-F6	1,53 "	≅ 26,9 "

Наряду с ограниченной способностью к поглощению воды, не превышающей 2,5%, материалы защиты поверхностей должны обладать соответствующей механической прочностью, чтобы обеспечить необходимую дезактивируемость. Покрyтия полов постоянно доступных помещений, которые подвергаются механической нагрузке вследствие частого посещения, сильно изнашиваются, особенно на участках скользящего кручения в области дверей. Следствием этого является образование шероховатых поверхностей и связанное с этим ухудшение дезактивируемости. Для этой области применения допускаются, прежде всего, только материалы, обладающие высокой стойкостью к истиранию, которые за весь срок службы (5-10 лет) в условиях истирания не превышают требуемых значений $R_{ка}$ порядка 20% и $R_{кп}$ порядка 5%.

Чтобы исследовать влияние шероховатости, возникающей в условиях эксплуатации, на дезактивируемость, необходимо моделировать условия истирания, соответствующие средней нагрузке в условиях

эксплуатации. Для этой цели была использована машина для испытания по скользящему и крутящему истиранию по Бгнеру. Были определены соответствующие условия истирания, средства истирания, длительность воздействия нагрузки и другие показатели. Материалы, которые в этих условиях испытания показывают истирание порядка 10-30 мг/см², могут быть использованы в качестве покрытия полов, в особенности в постоянно доступных помещениях контролируемой части АЭС. Проверка дезактивируемости материалов этой области применения должна быть произведена на образцах, которые подвергались указанным модельным условиям изнашивания. Другие требования к механической прочности материалов покрытия полов вытекают из возможных сжимающих нагрузок, которые достигают максимального значения 5 кгс/см² и вызваны, например нагрузками при ремонте. Связанная с этим прочность на сжатие материалов должна быть обеспечена даже в условиях повышенных температур, которые в постоянно или частично доступных помещениях могут достигать максимум до +40°C.

Воздействие высокоэнергетического излучения для постоянно или частично доступных помещений практически не имеет значения. Было доказано, что лучевая нагрузка меньше 10⁴ рад/10 лет, реализующаяся в этих помещениях, не влияет на дезактивируемость, на механические свойства и на способность применяемых пластмасс к поглощению воды. Однако если ожидается более высокая доза облучения, то следует провести требуемые испытания на соответствующим образом облученных образцах. Другие факторы, которые могут сказываться на дезактивируемости пластмасс, как например, ровность поверхностей и равномерная структура поверхностей (без углублений и трещин), определяются исключительно технологией изготовления, а не свойствами самих материалов.

Плотность поверхностей

Защита поверхностей в помещениях, недоступных при работе реактора на мощности, как уже сказано, должна обеспечить надежное уплотнение бетона, не пропускающее радиоактивных вод при утечке. Согласно действующим законам применяемые материалы в условиях эксплуатации должны обладать достаточной водонепроницаемостью. Это общее требование должно быть уточнено путем введения соответствующих материальных параметров, которые позволяют судить о плотности материалов.

Свойства пластмасс по отношению к радиоактивным водным средам в первом приближении могут быть охарактеризованы с помощью таких параметров, как способность к поглощению воды, изменение размеров и проникновение активности. Материалы, которые в этих испытаниях, вследствие высокой способности к поглощению воды, образуют недопустимо высокое неудаляемое загрязнение, не годятся для защиты бетона от проникновения радиоактивных вод (например, PVAE). Испытания, описанные в предыдущем разделе, при которых образцы полностью помещаются в воду, не позволяют сделать выводы о пропускающих свойствах материалов. Материалы защиты поверхностей, которые при испытаниях с полным помещением образцов в воду показали удовлетворительные свойства, впоследствии должны быть проверены на пропускающие свойства, чтобы можно было судить о том, удовлетворяют ли они требованиям "достаточной водонепроницаемости" в условиях эксплуатации. Зная коэффициент пропускания влаги, можно сделать выводы об их непроницаемости по отношению к радиоактивным водным средам. Для определения предельных значений коэффициента пропускания влаги для пластмасс в разных условиях их применения необходимо провести методические исследования о влиянии проникновения радиоактивных растворов в строительные материалы на мощность дозы гамма-излучения в помещениях контролируемой части АЭС.

Для обеспечения надежного покрытия бетона применяемые материалы защиты поверхностей наряду с ограниченной способностью к поглощению и пропусканию воды должны обладать достаточной способностью к растяжению, чтобы предотвратить образование трещин.

Трещины в бетоне могут возникать вследствие воздействия динамических нагрузок, разности температур и усадки бетона. Применением соответствующих технологических мер склонность бетона к образованию трещин может быть уменьшена. Но несмотря на это, образование трещин, например, вследствие постоянного или временного воздействия разности температур, не может быть исключено.

В проекте строительной части следует привести сведения об ожидаемом образовании трещин, полученные на основе расчета статистики и определения размеров. В зависимости от этого могут быть получены требования по растяжимости материалов для перекрытия трещин определенного размера. Способность перекрытия трещин определенного размера является показателем степени растяжения материалов покрытия до образования разрыва при возникновении трещин в бетоне. Например, для материалов на основе эпоксидных смол или PAVC, применяемых в настоящее время, трещины в бетоне до 0,2 мм не приводят к образованию трещин в материале покрытия поверхности.

Мощность дозы излучения в помещениях, недоступных во время работы реактора на мощности, может принимать значение порядка $10^2 - 10^{10}$ Р/10 лет. По этой причине все материальные параметры, которыми материалы защиты поверхностей должны обладать для обеспечения необходимой плотности поверхностей (способность к поглощению воды, коэффициент пропускания, степень растяжения), следует определять на соответствующих облученных образцах. Наряду с полем излучения в этих помещениях на материалы одновременно могут воздействовать повышенные температуры до $+60^\circ\text{C}$, а в случае аварии до $+80^\circ\text{C}$.

Вследствие разности в коэффициентах термического расширения материалов защиты поверхностей и материала основания (бетона) могут возникать напряжения, которые в свою очередь могут привести к уменьшению прилипающей способности и, тем самым, к ухудшению общих свойств, в частности, механических.

Для исследования поведения материалов при повышенной температуре следует определять коэффициент термического расширения, коэффициент теплопроводности и модули упругости на соответствующих образцах, подвергаемых воздействию облучения.

Химическая стойкость материалов имеет второстепенное значение. Она сказывается только в условиях эксплуатации в основном при воздействии реактивов, применяемых для дезактивации помещений. Поскольку существует большое число реактивов, применяемых для дезактивации, то следует выбрать их в зависимости от химической стойкости материалов.

Если в некоторых специальных случаях ожидается особенно сильное химическое воздействие, например, в емкостях с кислотами, то необходимо выбрать специальные материалы, стойкие по отношению к соответствующим реактивам.

Наряду с решением вопроса о применимости материалов с точки зрения техники безопасности защиты от излучения, при выборе материалов защиты поверхностей существенную роль играют экономические показатели. Стоимость материалов и технология изготовления играют такую же роль, как и работы по обслуживанию и ремонту, которые могут быть осуществлены только ограниченным кругом лиц при соблюдении соответствующих мер техники безопасности. В общем ожидаемый объем работ по ремонту должен находиться в разумных пределах по отношению к требованиям качества и связанным с этим сроком службы материалов защиты поверхностей.

Список литературы

1. Verordnung über den Schutz vor der schädigenden Einwirkung ionisierender Strahlenschutzverordnung GBl. II Nr. 99, Anlage 3 der 1. DB, Tabelle 1.
2. Санитарные нормы для проектирования АЭС, № 38/3-68, Москва, 1968.
3. Санитарные нормы для работы с радиоактивными веществами и другими источниками ионизирующего излучения ОСП-72, № 950-72, Министерство здравоохранения СССР.
4. Richtlinien für Bau und Ausrüstungen von Räumen für den Umgang mit radioaktiven Stoffen und von Anlagen für den Betrieb von Strahleneinrichtungen Mitteilg., 1972, d.SZS 9, Nr.1.

РАЗРАБОТКА ЛЕГКОСЪЕМНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ И ДЕЗАКТИВАЦИИ
РАБОЧИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ЗАЩИТНЫХ КАМЕР^х)

Г.А.Галкин, Л.А.Мамаев, Г.И.Масленников, Н.П.Сербьева,
А.А.Шканов, Е.И.Юликов (СССР)

В настоящее время в атомной промышленности нашли широкое применение различные водные дезактивирующие растворы на основе минеральных и органических кислот и щелочей с добавками комплексонов, окислителей и восстановителей.

Однако использование жидкостных методов дезактивации рабочих поверхностей камер и оборудования связано с образованием большого количества жидких радиоактивных отходов, требующих дальнейшей переработки или захоронения; и оно не всегда возможно из-за специфики технологических процессов и оборудования.

Наибольшую опасность для персонала представляют "нефиксированные" загрязнения, прочно связанные с подложкой. Вследствие вероятного отрыва этих загрязнений возможно появление вторичных загрязнений воздуха (что особенно опасно) и поверхностей.

В последнее время ведутся разработки новых эффективных способов дезактивации, лишенных указанных недостатков. Одним из перспективных методов в этом отношении является метод "сухой" дезактивации с применением полимерных материалов.

Возрастающее с каждым годом использование полимерных покрытий в атомной технике объясняется тем, что они способны выполнять многочисленные функции защиты от воздействия агрессивных сред, радиоактивных загрязнений и т.п. Благодаря различным сорбентам и комплексообразователям полимерные покрытия, образуя пленку на загрязненной поверхности, связывают радиоактивные элементы в нелетучие соединения. Кроме того, пленочные покрытия обладают и эффективной дезактивирующей способностью.

Из полимерных покрытий наиболее известны и широко применяются в промышленности эпоксидные, полиэфирные, первинилхлоридные, кремнийорганические, фторпластовые [1-2]. Однако большинство из вышеперечисленных покрытий наряду с положительными качествами имеют и ряд недостатков. Поэтому работы по созданию новых рецептур полимерных покрытий, обладающих эффективными защитными и дезактивирующими свойствами, интенсивно продолжаются.

В качестве пленкообразователей для получения покрытий могут быть использованы поливинилацетатная эмульсия (ПВАЭ), поливиниловый спирт (ПВС), органические сополимеры (типа винилхлорида с этиленом), натуральные каучуки и многие другие [3].

Учитывая относительную неустойчивость и склонность к коагуляции большинства эмульсий (каучук, ПВА и др.), значительную адгезию их по отношению к субстрату, что затрудняет использование их в качестве легкосъемных покрытий, нами были исследованы композиции на основе ПВС, сополимера винилхлорида с этиленом и химически стойких лаков ХС-567 и АК-535.

В наших исследованиях учитывались следующие основные требования, предъявляемые к покрытиям:

- а) надежность и простота приготовления и эксплуатации;
- б) легкосъемность;
- в) радиационная стойкость;
- г) покрытия должны обеспечивать надежное экранирование поверхностных загрязнений (защитные покрытия) и полностью удалять "нефиксированные" загрязнения (дезактивирующие покрытия).

Лабораторные эксперименты проводились следующим образом: образцы из нержавеющей стали (20x20) загрязнялись азотнокислыми растворами (10^{-3} - 10^{-4} Ки/л при pH 2-3) или сухими плесивидными препаратами радионуклидов с последующим замером уровня их загрязненности датчиком УСИ-1 и ре-

^х/ Доклад 4-11.

гистрацией прибором ПП-12. Исходная пленкообразующая композиция наносилась на образцы наливом, выдерживалась на них до образования твердой пленки, после чего пленка удалялась. Эффективность дезактивации определялась соотношением уровней загрязненности подложки до нанесения покрытия и после его удаления.

Защитные свойства покрытий исследовались путем выдержки таких же образцов с нанесенным на них покрытием в условиях защитных камер в течение определенного времени с последующим замером уровня загрязненности подложки после удаления покрытия.

Экспериментально было установлено, что введение в раствор поливинилового спирта нейтральных комплексообразователей незначительно сказывается на дезактивации образцов, загрязненных радиоактивными веществами, тогда как дезактивирующие композиции с добавками минеральных и органических кислот достаточно эффективны по отношению к загрязненным металлическим поверхностям.

В наших опытах в качестве активных добавок использовались азотная, щавелевая, оксиэтиллендифосфоновая кислоты, трилон Б (от I до 5 %).

Ниже приводятся результаты этих исследований. Из табл. I видно, что композиция на основе ПВС с добавкой азотной кислоты обладает более эффективными дезактивирующими свойствами по отношению ко всем исследованным радионуклидам.

Известно, что всякий процесс дезактивации связан с временем контактирования агрессивного агента с загрязненной поверхностью. На эффективности метода "сухой" дезактивации также сказывается время работоспособности введенного в рецептуру активного реагента, которое определяется временем, необходимым для образования твердого покрытия. Поэтому дезактивирующая способность композиций на основе быстросохнущих лаков ХС-567 и АК-535 (время их высыхания 2-3 ч) значительно ниже, чем в случае композиции на основе ПВС, когда для образования твердой пленки необходимо 12-24 ч.

Данные, полученные в лабораторных условиях, послужили основанием для проведения испытаний дезактивирующих покрытий в защитных камерах НИИАР.

Дезактивация столешниц камер, в которых ранее проводились операции по перегрузке и обработке облученных твэлов, проводилась с помощью следующего раствора: ПВС + 5% глицерина + 1% азотной кислоты.

До нанесения дезактивирующего покрытия и после его удаления на поверхности столешницы в контрольных точках были произведены замеры уровней "мазковой" альфа- и гамма-загрязненности.

Результаты этих испытаний приведены в табл. 2.

Таблица I

Значения коэффициентов дезактивации для некоторых рецептур легкоосъемных покрытий

Дезактивирующая композиция	Время полного высыхания, ч	Радионуклид	Результаты замеров		Кдз
			До нанесения покрытия	После удаления покрытия	
ПВС + азотная кислота	24	Плутоний	$8 \cdot 10^5$ расп/мин	$6 \cdot 10^3$ расп/мин	120
СВЭЛ + ОЭЛФ	24	"	$7 \cdot 10^5$ "	$7,8 \cdot 10^4$ "	9,6
ХС-567 + щавелевая кислота	3	"	$5 \cdot 10^4$ "	$2,5 \cdot 10^4$ "	2,0
АК-535 + щавелевая кислота	12	"	$6 \cdot 10^4$ "	$3,5 \cdot 10^4$ "	1,7
АК-535 + лимонная кислота	12	"	$4 \cdot 10^4$ "	$3,1 \cdot 10^4$ "	1,3
АК-535 + трилон-Б	12	"	$5 \cdot 10^4$ "	$6,6 \cdot 10^3$ "	7,6
ПВС + азотная кислота	24	Уран	7500 "	90 "	85
СВЭЛ + ОЭЛФ	24	"	870 "	67 "	13
ХС - 567 + щавелевая кислота	3	"	500 "	310 "	1,6
АК2535 + щавелевая кислота	12	"	380 "	240 "	1,6
АК-535 + лимонная кислота	12	"	440 "	244 "	1,8
АК-535 + трилон-Б	12	"	560 "	112 "	5,0
АК-535 + трилон-Б	12	"	560 "	112 "	5,0
ПВС + азотная кислота	24	Стронций-90	$3 \cdot 10^3$ кмп/с	$4,4 \cdot 10$ кмп/с	68

Продолжение табл. I

Деактивирующая композиция	Время полного высыхания, ч	Радионуклид	Результаты замеров		K _{дез}
			До нанесения покрытия	После удаления покрытия	
СВЭД-03Дж	24	Стронций-90	$1 \cdot 10^3$ дмп/с	$3,2 \cdot 10$ дмп/с	31
ХС-567 + савелевая кислота	3	"	$2,8 \cdot 10^3$ "	$1,85 \cdot 10^3$ "	1,5
АК-535 + савелевая кислота	12	"	$4 \cdot 10^3$ "	$2,86 \cdot 10^3$ "	1,4
АК-535 + лимонная кислота	12	"	$1,8 \cdot 10^3$ "	$0,9 \cdot 10^3$ "	2,0
АК-535 + тримлен-Б	12	"	$6,0 \cdot 10^3$ "	$8,6 \cdot 10^3$ "	7,0

Примечание: "неудаляемых" загрязнений на образцах после удаления пленок обнаружено не было.

Как было указано выше, полимерные покрытия могут быть использованы для защиты чистых поверхностей от проникновения загрязнений из внешней среды. Очень часто для этих целей применяются покрытия на органической основе. В частности, покрытия на основе винилхлорида отличаются высокой радиационной стойкостью, продолжительностью службы в агрессивных средах, они эффективны при защите сооружений и оборудования в атомной технике.

В качестве такого покрытия нами исследован легкосъемный химически стойкий лак ХС-567.

Лак ХС-567 представляет собой раствор сополимера винилхлорида с винилацетатом в смеси органических растворителей с добавлением пластификаторов. Предназначается лак для нанесения съемных покрытий, защищающих изделия на период монтажных и сборочных работ, хранения и транспортировки их. Нанесение пленки лака производится краскораспылителем, кистью или наливом. Пленка лака образуется в течение 15 мин, практическое высыхание - в течение двух часов при температуре 18-20°C. С изолированной поверхности высохшая пленка очень легко снимается с помощью манипулятора или вручную.

В целях выяснения возможности использования данного лака в качестве защитного покрытия для камер нами проведены радиохимические испытания его в сочетании с некоторыми добавками. Испытаны четыре варианта покрытий на основе лака в зависимости от различных факторов, воздействующих на них в процессе эксплуатации:

- 1) лак ХС-567;
- 2) лак с ингибирующей добавкой (аккор-1);
- 3) лак с добавкой алюминиевой пудры.

Таблица 2

Результаты испытаний дезактивирующего покрытия в камерах

Назначение камер	Контрольные точки	Уровень гамма-загрязненности, мкР/с		Уровень альфа-загрязненности, расп/(мин·см ²)	
		До нанесения покрытия	После удаления покрытия	До нанесения покрытия	После удаления покрытия
Камера для перегрузки различных радиоактивных материалов	1	760	-	-	-
	2	1000	5	-	-
	3	160	2	-	-
	4	280	20	-	-
	5	160	18	-	-
Камера для обработки твэлов	1	1000	0	600	17
	2	1000	50	600	17
	3	1000	80	600	17
	4	1000	0	600	17
	5	1000	0	600	10

Одним из основных требований, предъявляемых к подобным защитным покрытиям, является радиационная стойкость. В наших условиях испытания радиационной стойкости пленок лака (без добавок) проводились путем выдержки их в зоне Co -источника. Доза облучения составляла $1,2 \cdot 10^8$ рад.

Облученные пленки подвергались радиохимическим исследованиям, результаты которых приведены в табл.3. Для сравнения в таблице представлены данные радиохимических испытаний необлученных пленок. Из табл.3 видно, что доза облучения, равная $1,2 \cdot 10^8$ рад, не влияет на защитные свойства покрытий.

В последующих опытах изучался вопрос длительности защитного действия этих покрытий по отношению к радиоактивным веществам. Для этого металлические образцы с нанесенным на их поверхность покрытием выдерживались в условиях защитных камер в течение 1, 5, 10, 20 и 30 суток. После окончания каждого опыта пленка удалялась и производился замер уровня загрязненности подложки. Данные этих опытов представлены в табл.4 и 5.

Из представленных в табл.4 и 5 данных следует, что покрытия на основе лака XC-567 в течение месяца защищают поверхность от проникновения альфа- и бета-радиоактивных веществ.

Покрытие на основе лака XC-567 с добавкой алюминиевой пудры обладает хорошими прочностными свойствами, удаление отработанного покрытия производится без труда. Кроме того, указанное покрытие отвечает требованиям технической эстетики.

Таблица 3

Испытания защитных свойств лака XC-567
до облучения и после

Пленка	До облучения						После облучения						
	Воздействующий фактор												
	HNO_3	HCl	HF	α -нуклиды	^{137}Cs	^{90}Sr	^{60}Co	HNO_3	HCl	HF	α -нуклиды	^{137}Cs	^{90}Sr
Время защитного действия													
Лак XC-567 (толщина 250 мкм)	Следы кислоты обнаружены через 4 суток	В течение 7-10 суток активность на подложке не была обнаружена	Следы кислоты обнаружены через 5 суток	В течение 10-15 суток следы кислоты обнаружены	В течение 7-10 суток активность на подложке не была обнаружена								

Таблица 4

Защитные свойства покрытий по отношению к альфа-активным загрязнениям (Pu)

Состав исходной композиции	Уровень альфа-загрязнений, расп/мин							
	Через сутки		Через 5 суток		Через 10 суток		Через 30 суток	
	Покрытие	Подложка	Покрытие	Подложка	Покрытие	Подложка	Покрытие	Подложка
	10^6 расп/мин	10^6 расп/мин	10^6 расп/мин	10^6 расп/мин	10^6 расп/мин	10^6 расп/мин	10^6 расп/мин	10^6 расп/мин
Лак XC-567	3,5	Менее 15	2,8	Менее 15	1,4	Менее 15	4	Менее 15
	1,2	"	3,2	"	3,8	"	2,5	"
	0,9	"	3,6	"	2,6	"	3,1	"
XC-567	5,4	Менее 15	2,6	Менее 15	3,5	Менее 15	3,8	Менее 15
ингибированный	3,8	"	4,5	"	3,3	"	4,3	"
	4,1	"	5,4	"	5,0	"	5,5	"
XC-567 с алюминиевой пудрой	3,8	Менее 15	5,6	Менее 15	5,1	Менее 15	4,3	Менее 15
	3,6	"	4,8	"	6,1	"	4,9	"
	4,0	"	4,9	"	4,8	"	5,6	"

x/ В качестве ингибитора использовалась добавка 5% аккора-1.

Таблица 5

Защитные свойства покрытий по отношению к бета-активным
загрязнениям (^{90}Sr)

Состав исходной композиции	Уровень бета-загрязнений, имп/100 с					
	Через 10 суток		Через 20 суток		Через 30 суток	
	Покрытие, 10^2 имп/с	Подложка	Покрытие, 10^2 имп/с	Подложка	Покрытие, 10^2 имп/с	Подложка
Лак ХС-567	16	10	18	Менее 5	9	15
	11	Менее 5	15	50	9	9
	8	"	9	Менее 5	12	Менее 5
ХС-567 ингибированный	6	Менее 5	9	Менее 5	8	10
	4	50	9	"	6	Менее 5
	5	15	10	"	9	"
ХС-567 с алюминиевой пудрой	8	Менее 5	6	Менее 5	4	Менее 5
	1	"	7	"	6	"
	5	"	10	"	9	"

Выводы

1. В лабораторных условиях проведены исследования по подбору легкоосъемных покрытий для защиты и дезактивации защитных камер.

2. Проведены испытания дезактивирующего покрытия на основе 10%-ного раствора поливинилового спирта с добавкой глицерина и 1% азотной кислоты в защитных камерах НИИАР.

3. Проведены исследования защитного действия покрытия на основе химически стойкого лака ХС-567. Полученные данные дают основание рекомендовать данное покрытие для рабочих поверхностей защитных камер.

Список литературы

1. Рейрман А.И. Защитные лакокрасочные покрытия в химических производствах. М., "Химия", 1968.
2. Реформатский И.А. Горячие и изотопные лаборатории. М., Атомиздат, 1971.
3. Техомиров В.Б. Полимерные покрытия в атомной технике. М., Атомиздат, 1965.

ОСНОВНЫЕ ВОПРОСЫ ТЕХНОЛОГИИ КОМПЛЕКСНОЙ ДЕЗАКТИВАЦИИ ПОВЕРХНОСТЕЙ АЭС^{*)}

Ю.М.Симановский, Л.Н.Воронезев, Н.М.Данилова, Н.В.Листопадава (СССР)

Во всех странах, где эксплуатируются атомные электрические станции, решению вопросов дезактивации технологического оборудования АЭС уделяется большое внимание. Это обусловлено главным образом необходимостью создания радиационно-безопасных условий для обслуживающего персонала при эксплуатации и ремонтах.

Со времени начала эксплуатации АЭС были разработаны десятки методов дезактивации, в которых используются различные химические вещества и их сочетания, а также многочисленные технические средства для проведения дезактивации. До недавнего времени основной упор в области дезактивации во всех странах делался на поиск новых методов и технических средств, наиболее эффективных в конкретных условиях.

Однако уже сейчас становится очевидным, что без систематизации, унификации и типизации разработанных методов и технических средств проведения дезактивации невозможно создать примерную типовую технологию комплексной дезактивации поверхностей для вновь проектируемых АЭС. Такая технология могла бы служить отправной при разработке комплексной технологии дезактивации для конкретного типа АЭС с определенным набором конструкционных материалов, степенью и характером загрязнения, требуемой степенью очистки и т.п., лишив этим вопрос свойственного ему в настоящее время элемента случайности и неопределенности.

Объем дезактивационных работ на АЭС можно более или менее четко распределить на следующие три целевые группы:

- а) дезактивация внутренних поверхностей радиационно-опасных контуров и систем без демонтажа оборудования;
- б) дезактивация съемного технологического оборудования;
- в) дезактивация поверхностей технологических помещений.

К первой группе можно также отнести дезактивацию отдельно стоящих емкостей хранения, если таковая потребуется, а ко второй — дезактивацию снятых с контуров арматуры и датчиков КИП. Третья группа может включать в себя дезактивацию наружных поверхностей оборудования, установленного в подлежащих дезактивации технологических помещениях.

Радиоактивные загрязнения на АЭС с реакторами типа ВВЭР

Радиоактивные отложения на внутренних поверхностях оборудования первого контура образуются в результате контакта с теплоносителем. Появление радиоактивных изотопов в теплоносителе является следствием следующих основных процессов:

1. Активация теплоносителя и его примесей в нейтронном потоке активной зоны.
2. Поверхностное загрязнение ядерным топливом оболочек твэлов.
3. Микродефекты оболочек твэлов, по которым радиоактивные благородные газы (криптон, ксенон) и изотопы йода поступают в теплоноситель.
4. Активация в нейтронном потоке активной зоны конструкционных материалов продуктов коррозии.

Изотопный состав радиоактивных продуктов коррозии в отложениях определяется теми химическими элементами, которые входят в конструкционные материалы первого контура. На блоках ВВЭР основными конструкционными материалами являются:

^{*)} Доклад 4-12.

- нержавеющая сталь ОХ18Н10Т (основные трубопроводы, трубчатка парогенераторов и другое оборудование);

- углеродистые стали 22 К (компенсатор объема), 48 ТС (корпус реактора);

- сплав Zr + 1%Nb (оболочки твэлов).

Экспериментальное определение удельной поверхностной активности отложений на оборудовании первого контура показало, что на блоках с реакторами типа ВВЭР-440 (I блок Кольской атомной электростанции (КАЭС), III и IV блоки Нововоронежской атомной электростанции (НВАЭС) в отложениях на внутренних поверхностях оборудования первого контура обнаружены радиоактивные продукты коррозии ^{60}Co , ^{54}Co , ^{54}Mn , $^{110\text{m}}\text{Ag}$, ^{59}Fe , ^{51}Cr , ^{65}Zn , ^{124}Sb , ^{95}Zr , ^{95}Nb и продукты деления ^{141}Ce , ^{144}Ce , ^{103}Ru , ^{106}Ru , ^{106}Rh , ^{140}Ba , ^{140}La , ^{131}I , ^{95}Zr - ^{95}Nb .

Удельная активность отложений продуктов на оборудовании первого контура I, III и IV блоков НВАЭС и I блока КАЭС приведены в табл. I.

После первой кампании на I блоке КАЭС и IV блоке НВАЭС основной вклад в облучение персонала вносили нуклиды ^{60}Co , ^{54}Co , $^{110\text{m}}\text{Ag}$, ^{54}Mn (до 90%), причем на долю $^{110\text{m}}\text{Ag}$ приходится до 30-35%.

Таблица I

Удельная поверхностная активность продуктов коррозии на оборудовании I контура блоков НВАЭС и I блока КАЭС (мКи)

Оборудование	^{141}Ce	^{144}Ce	^{103}Ru	^{131}I	^{95}Zr	^{95}Nb	^{60}Co	^{58}Co	^{54}Mn	^{59}Fe	^{51}Cr	$^{110\text{m}}\text{Ag}$
НВАЭС ГЦН	$7 \cdot 10^{-8}$ $-5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-8}$ $2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-8}$ $4 \cdot 10^6$		$7 \cdot 10^{-9}$ $-1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-7}$ $2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-8}$ $7 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-8}$ $2 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-8}$ $7 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-8}$ $1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-8}$
Парогенератор	$8 \cdot 10^{-8}$ $2 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-8}$ $5 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$ $1 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-7}$ $2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$ $4 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-7}$ $1 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-8}$ $2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-7}$ $4 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-8}$ $1 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-8}$ $2 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-9}$ $3 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-9}$ $1 \cdot 10^{-7}$
Компенсатор объема	$7 \cdot 10^{-10}$ $-3 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-9}$ $-2 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-8}$		$4 \cdot 10^{-9}$ $-1 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-9}$ $-3 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-9}$ $3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-8}$ $4 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-8}$ $6 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-9}$
КАЭС ГЦН	$8 \cdot 10^{-10}$ $-3 \cdot 10^{-7}$				$1 \cdot 10^{-8}$		$3 \cdot 10^{-9}$ $3 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-8}$		$3 \cdot 10^{-8}$
Компенсатор объема	$1 \cdot 10^{-9}$		$3 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-9}$			$2 \cdot 10^{-8}$
СУЗ	$3 \cdot 10^{-8}$		$1 \cdot 10^{-8}$	$7 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$			$2 \cdot 10^{-7}$

Учитывая, что нуклид $^{110\text{m}}\text{Ag}$, образующийся по реакции $^{109}\text{Ag}(n,\gamma)$, является радиоактивным продуктом коррозии не основного конструкционного материала первого контура, необходимо при проектировании будущих АЭС принять меры по его удалению из первого контура блока с реакторами типа ВВЭР.

Методы дезактивации и рецептуры дезактивирующих растворов

Изучение процесса дезактивации и выбор реагентов для систем с водо-водяными реакторами начались более 15 лет назад.

Исследования имели целью разработку методов удаления с поверхности металлов коррозионной пленки, образующейся при высоких температурах, и сведение к минимуму коррозии металла в процессе дезактивации.

Основные трудности, которые возникают при дезактивации реакторного оборудования, связаны прежде всего с тем, что при проектировании реакторов недостаточно учитываются требования к их будущей дезактивации: возможность быстрого заполнения и дренирования растворов, уменьшение количества застойных зон и щелей, где могут концентрироваться химические вещества.

Другая трудность обусловлена необходимостью одновременной дезактивации различных конструкционных материалов, из которых изготовлено оборудование. Исходя из вышесказанного, дезактивирующие композиции должны выбираться с учетом их эффективности и безопасности.

В литературе имеется значительное количество публикаций по разработке методов дезактивации реакторного оборудования [3-6].

Выбор способа дезактивации в большой степени зависит от конструкционных материалов. Реакторы и элементы оборудования из углеродистой стали можно дезактивировать горячими кислотами (например, ингибированной 8%-ной сульфаминовой кислотой при 85°C в течение 2 ч).

Однако таким реагентом нельзя удалить пленки с поверхностей из нержавеющей стали. Это можно сделать **двухэтапным** способом, который заключается в промывке стали щелочным перманганатом ($\text{NaOH} + \text{KMnO}_4$) с последующей тщательной водной промывкой и **обработке** двухосновным цитратом аммония или цитроксом (буферная смесь лимонной и шавелевой кислот с добавкой аммиака при pH 3-4).

В зарубежной практике наибольшее распространение получили дезактивирующие растворы с перекисью водорода [3-5]. Однако применение таких растворов осложнено нестабильностью системы и необходимостью строго выдерживать рекомендованные технологические параметры: концентрацию реагентов, pH растворов, температурный режим. Даже небольшие отклонения от рекомендованных режимов могут привести к попаданию в коррозионно-опасную область.

В практике дезактивации различного оборудования АЭС, в том числе и оборудования первого контура, находят применение отдельные органические кислоты. Так, например, шавелевая кислота является эффективным реагентом для удаления отложений с нержавеющей стали, а лимонная кислота и ее аммонийные соли применяются для дезактивации углеродистой стали. Находят применение также различные по составу смеси этих кислот с добавками трилона Б, гидразина и других реагентов. В последнее время в литературе стали появляться сведения об использовании фосфорорганических соединений.

Некоторые рецепты дезактивирующих растворов, применяемые для дезактивации первого контура АЭС, представлены в табл.2.

Таблица 2

Рецепты дезактивирующих растворов для дезактивации первого контура АЭС

Вариант	Состав растворов	Время обработки, ч	T, °C
I.	1. 2% KOH + 0,3% KMnO_4	I-1,5	85-90
	2. 0,5% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	I-2	
II.	1. 4% KOH + 0,4% KMnO_4	I-1,5	95-100
	2. 1% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 1% $\text{H}_2\text{C}_6\text{O}_7$	I-2	
III.	1. 0,25% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0,25% $\text{H}_2\text{C}_6\text{O}_7$	3-9	100-105
	2. 2% KOH + 0,2% KMnO_4	2-6	
IV.	1. 10% NaOH + 0,3% KMnO_4	2	95-100
	2. 2,5 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 5% $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{C}_6\text{O}_7$ + ингибитор	3	

Фирма "Беттис" (США) пыталась использовать разбавленные растворы щелочного перманганата "AP" (1,5%) и цитрата аммония (раствор аммониевой соли лимонной кислоты "AC") для дезактивации

реактора типа PWR Шиппингпортской АЭС. При этом удалось только удалить пленку с металлических поверхностей, но не растворить ее.

Технологически дезактивацию можно осуществить либо методом заполнения, либо методом подачи раствора на проток.

Из этих двух методов для энергетического реактора практическое применение нашел только второй.

Учитывая, что в настоящее время мало систематизированных данных по исследованиям методов дезактивации оборудования с реакторами ВВЭР, на НВАЭС в 1975 г. были проведены лабораторные эксперименты по изучению различных методов дезактивации оборудования и петли первого контура. Лучшие результаты показал раствор, содержащий 20 г/л ОЭДЖ, а также омеов шавелевой и лимонной кислот.

Были также опробованы методы с применением последовательной обработки образцов двумя кислотными растворами:

- I вариант:
ЦИТРОКС-I
- а) 2% $H_2C_2O_4$ + 2% $H_3Cit + NH_4OH$
при pH = 3-4;
 - б) 1,5% $(NH_4)_2C_2O_4 + 0,5\% H_2C_2O_4$
+ 1% H_2O_2
- II вариант:
ЦИТРОКС-II
- а) 2% $H_2C_2O_4$ + 0,4% $H_3Cit + NH_4OH$
при pH=3-3,5;
 - б) 1,5% $(NH_4)_2C_2O_4$ + 0,5% $H_2C_2O_4$
+ 1% H_2O_2

Температура раствора была 90-95°C.

Для этих растворов наблюдается рост эффективности дезактивации в процессе всего времени обработки (5-6 ч). Второй раствор с добавкой перекиси водорода, применяемого в качестве осветляющего раствора, также дает некоторый дополнительный эффект. Тем не менее, за 8 ч эффект сравнительно невелик ($K_p=10-13$).

Наилучшие результаты были получены при применении двухванного окислительно-восстановительного метода и дальнейшие исследования были направлены на уточнение и оптимизацию режимов его применения.

Исследования позволили сделать следующие выводы:

1. Оптимальные концентрации щелочи и кислоты - 30-40 г/л КОН и 5-10 г/л $H_2C_2O_4$.
2. Из кислотных растворов для дезактивации контурного оборудования реакторов ВВЭР перспективными являются:
 - а) раствор оксидилендифосфоновой кислоты - 20 г/л;
 - б) раствор шавелевой и лимонной кислот - 10 г/л.
3. Применение ингибиторов коррозии "каптакс" и "катапин" снижает эффективность дезактивирующих растворов в 2 раза.
4. С уменьшением температуры в обемных ваннах с 95 до 60-70°C эффективность дезактивации снижается в 2-2,5 раза.

Дезактивация обемного технологического оборудования

Вследствие значительной радиоактивной загрязненности, обусловленной наличием на поверхностях оборудования отложений бета- и гамма-активных продуктов коррозии, ремонт оборудования в условиях производственных помещений атомной электростанции в значительной мере затруднен, а подчас даже невозможен.

Дезактивация контура в сборе существенно улучшает радиационную обстановку, однако она далеко не всегда предшествует ремонту оборудования и не может обеспечить полного удаления активности. Замена вышедшего из строя до полной выработки ресурса дорогостоящего оборудования на новое экономически нецелесообразна, тем не менее, при проведении ремонта энергетической установки часто

дефицитное оборудование направляется на захоронение и возникает необходимость в дополнительных поставках нового оборудования.

Предварительная дезактивация аварийного контурного оборудования перед ремонтом существенно снижает стоимость ремонтных работ и позволяет повторно использовать дорогостоящее дефицитное оборудование.

По имеющимся данным затраты на дезактивацию составляют с учетом переработки радиоактивных отходов приблизительно 20-25% стоимости нового оборудования.

Характеристики демонтируемого оборудования, поступающего на дезактивацию

Опыт эксплуатации ряда атомных электростанций показал, что основным оборудованием, требующим дезактивации перед ремонтом являются:

- циркуляционные насосы первого контура и их узлы;
- главные запорные задвижки первого контура и их узлы;
- детали механизмов системы управления защиты реактора;
- захваты для кассет;
- узлы перегрузочного оборудования;
- вентили вспомогательных коммуникаций и пр.

При эксплуатации одноконтурных АЭС, например, с реактором кипящего типа, в дезактивации будет нуждаться оборудование турбинного зала:

- роторы цилиндров низкого давления;
- роторы цилиндров высокого давления;
- детали системы парораспределения и пр.

Кроме того, на дезактивацию должно поступать оборудование вспомогательных цехов, например, цеха водоочистки, цеха переработки радиоактивных отходов.

Большую группу оборудования, которое требует периодической проверки и ремонта, представляют датчики контрольно-измерительных приборов.

Отличительной особенностью съемного контурного оборудования является большое многообразие конструкционных материалов [7, 8].

В табл.3 приводится краткий перечень конструкционных материалов, примененных в реакторах типа ВВЭР.

Таблица 3

Конструкционные материалы оборудования первого контура реакторной установки типа ВВЭР

Конструкционные материалы	Узлы первого контура, в которых они применяются
Нержавеющая сталь марок 1Х18Н9Т 0Х18Н10Т 1Х18Н10Т	Корпусные детали ГЦН, трубчатка парогенераторов, трубопроводы, наплавка корпуса реактора, оболочка твэлов, арматура
Нихром марки ЭИ-435	Статорная герметичная перегородка (толщиной 0,4 мм) ГЦН
0Х18Н9Т	Статорная герметичная перегородка ГЦН (толщиной 0,4 мм)
Специальная пластмасса К-4	Вкладыши радиально-опорных и осеупорных подшипников скольжения ГЦН
Наплавка бескобальтовым сплавом ЦН-12	Вторая трущаяся пара в радиально-опорных подшипниках ГЦН с вкладышами из К-4
Стеклит марки В-Эк	-"-
2Х17Н2 (ЭИ-210)	-"-
Хромоникелевый сплав ВЭЛ-2	Вторая трущаяся пара в радиально-опорных подшипниках ГЦН с вкладышами из ЭИ-1000-3п
1Х17Н	Ротор ГЦН
Высоколегированная хромоникелевая сталь ЭИ-954	Корпусные детали ГЦН
1Х18Н22В2Т2	-"-

Конструкционные материалы	Узлы первого контура, в которых они применяются
3Х13	Детали механизмов СУЗ (системы управления защиты реактора)
3Х13	Штоки скальчатых подпиточных насосов
Вр.ОЦС-6-6-3	Детали в гидравлической части некоторых подпиточных насосов

В установках других типов используются в основном нержавеющие стали марок Х18Н10Т, 07Х25Н13, Х18Н41А, а также хромистые стали 2Х13, 4Х13 и стали углеродистые ст.20, ст.25 и, чугуны. Ряд деталей оборудования выполнен из медных сплавов, например БРФ-10-1, хромоникелевого сплава ВМЛ-2, баббита Б-83, стеллита ВЖ и т.д.

Из перечисленных материалов контурного оборудования наибольший удельный вес приходится на нержавеющую и хромистые стали. Общей чертой, присущей большинству контурного оборудования, является наличие в его конструкции деталей, выполненных из разнородных материалов. Следует отметить, что при увеличении мощности реакторной установки в контурных материалах увеличивается удельный вес углеродистых сталей.

Основной вклад в загрязнение внутренних поверхностей съемного контурного оборудования вносит наведенная активность компонентов конструкционных материалов: изотопы кобальта-58, кобальта-60, марганца-54, железа-59, обладающие жестким проникающим гамма-излучением высоких уровней, которые в ряде случаев могут достигать в районе расположения основного контурного оборудования значений, существенно превышающих предельно допустимые уровни (9).

Так, на первом блоке Белоярской атомной электростанции (электрическая мощность 100 МВт) мощность дозы вблизи оборудования первого контура, измеренная при остановке реактора через 1180 эффективных суток работы, составила 2-200 мкР/с, а около оборудования второго контура 0,1-2,2 мкР/с. Мощность дозы около оборудования циркуляционной части контура второго блока БАЗС (мощность реактора 140 МВт) при остановке через 530 эффективных суток работы составила 2-100 мкР/с, а около оборудования конденсатопитательного тракта 0,6-2,0 мкР/с [10].

Аналогичные данные получены при измерении дозы от оборудования первого контура на реакторе РВР Шиншинпортской АЭС. Вблизи теплообменников системы очистки мощность дозы гамма-излучения составляла 400 мкР/ч, вплотную к парогенераторам 200 мкР/ч, а внутри парогенераторов 3000 мкР/ч [11].

Основная часть радиоактивного загрязнения контурного оборудования сосредоточена на его поверхности в прочных пленках коррозионного характера и лишь незначительная часть активности может находиться в поверхностном слое самого материала оборудования. В связи с этим разрабатываемые методы дезактивации прежде всего должны обеспечивать эффективное удаление с металлических поверхностей прочных пленок коррозионного характера на основе магнетита.

Методы и технологии дезактивации

Существующие в настоящее время методы дезактивации оборудования основаны, как правило, на применении растворов окислительно-восстановительного действия. Наибольшее применение получил метод, который основан на переводе радиоактивных веществ, сорбированных на металлических поверхностях, в различные сорбционные осадки в момент их образования в водных растворах. В качестве сорбционно-активных осадков чаще всего берется двуокись марганца в момент ее образования [12]. Механизм этих реакций установлен не окончательно.

Другой метод, который используется для дезактивации оборудования, а также поверхностей помещений, загрязненных радиоактивными веществами, связан с применением поверхностно-активных веществ (ПАВ) совместно с растворяющими и комплексообразующими веществами, связывающими радиоактивные ионы.

Примером такого дезактивирующего раствора может быть раствор следующего состава, который получил весьма широкое распространение: 0,5% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0,5% $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_6$ + 0,1% сульфанола [13].

В настоящее время в литературе приводятся и применяется на практике очень большое количество различных рецептур дезактивирующих растворов, основанных на указанных выше принципах, которые отличаются различной степенью коррозионного воздействия на конструкционные материалы.

При выборе рецептур для применения на участках дезактивации следует исходить не только из дезактивирующей емкости раствора, определяемой количеством удерживаемой активности в единице раствора и степенью его коррозионного воздействия, но также из условия, что растворы не должны образовывать вторичных трудноудаляемых осадков и удалять радиоактивные отложения без образования значительных количеств шлама.

Количество образующихся в результате дезактивации радиоактивных отходов должно быть по возможности минимальным. При хранении жидких отходов нежелательно образование больших объемов примесей, твердой фазы во взвешенном состоянии, особенно при смешении различных растворов, а также пенообразование.

Для проведения дезактивации объемного контурного оборудования в настоящее время при проектировании АЭС предусматривается специальный цех. В задачи цеха дезактивации входит:

- централизованное приготовление, хранение и транспортировка к местам потребления дезактивирующих растворов;
- дезактивация демонтированного оборудования без разборки или отдельных крупных узлов и агрегатов (например, ротора главных и вспомогательных циркуляционных насосов) на специальных стендах;
- разборка оборудования;
- дезактивация оборудования в ваннах и при помощи различных технических средств;
- дезактивация датчиков контрольно-измерительных приборов;
- сбор жидких и твердых радиоактивных отходов и транспортировка их на переработку и захоронение.

В соответствии с задачами цех дезактивации должен быть оборудован аппаратами с мешалками для приготовления растворов, баками для их хранения, насосами для подачи растворов к местам потребления, теплообменниками и пр.

Стенды для дезактивации циркуляционных насосов должны предусматривать возможность подсоединения их к системе циркулирующих дезактивирующих растворов, в которой обеспечивается их подогрев и подпитка (укрепление).

Основной объем работ по дезактивации выполняется в ваннах, которые заполняют дезактивирующими растворами. Так как универсальных дезактивирующих растворов, пригодных для обработки оборудования с разной степенью загрязнения и выполненного из различных конструкционных материалов, в настоящее время не существует, могут быть применены растворы самых разнообразных составов.

Определенная группа деталей в процессе дезактивации может обрабатываться последовательно двумя или тремя растворами. Поэтому участок дезактивации оборудования в ваннах может быть организован в разных вариантах:

- с транспортировкой деталей между ваннами с различными растворами и промывочной водой;
- с заполнением ванн с загруженным оборудованием поочередно дезактивирующими растворами и промывочной водой.

Выбор варианта зависит от принятого метода дезактивации (состава раствора и количества ванн), эффективности метода, который определяется числом циклов обработки деталей и программой работы по дезактивации при проведении ремонтов контурного оборудования.

Конструкция ванн для дезактивации должна предусматривать возможность нагрева растворов и поддержания нужной температуры, перемешивание с помощью насоса или барботажа. Ванна должна быть герметична и иметь вытяжку в спецвентиляцию.

Для интенсификации процесса в отдельных случаях целесообразно применять ультразвуковую очистку в дезактивирующих растворах. Чаще всего она эффективна для дезактивации малогабаритного сложного оборудования.

Интерес представляет метод дезактивации с помощью перегретого пара, активированного химическими реагентами [14].

Этот метод применим для дезактивации закрытых объемов, например, контейнеров для транспортировки радиоактивных отходов, различных аппаратов, баков, боксов и т.п.

Сухой насыщенный пар с давлением 3-10 кгс/см² перегревают до 250-500°C, затем впрыскивают в него десорбирующий раствор в количестве нескольких граммов на 1 кг пара. Полученную паровую

смесь при температуре 150–250° вводят в замкнутый объем, где пар конденсируется. Образующаяся пленка конденсата эффективно растворяет отложения.

Существляется этот метод с помощью передвижного стенда, в состав которого входит электрические печи для создания перегретого пара, насос-дозатор, камера смешения, емкости для растворов, каплеотбойник, приборы контроля и регулирования.

Достоинством этого метода является значительное (в 20–30 раз) уменьшение объема жидких радиоактивных отходов по сравнению с методом заполнения оборудования дезактивирующими растворами. Перечень методов дезактивации контурного оборудования может быть продолжен, так как известно много оригинальных и представляющих собой варианты приведенных выше способов, но все они широкого распространения в настоящее время не нашли.

Для удешевления дезактивации съемного контурного оборудования требуется усовершенствование имеющихся методов дезактивации; увеличение производительности и эффективности технологических средств дезактивации и нахождение оптимальных вариантов дезактивирующих сред, отвечающих требованиям, перечисленным выше.

Дезактивация поверхностей технологических помещений

Площади производственных помещений атомной электростанции, которые загрязняются радиоактивными веществами при нормальной их эксплуатации и в аварийных случаях, имеют значение порядка сотен и тысяч квадратных метров.

Проведение дезактивации таких больших площадей встречает трудности технического и организационного характера. В связи с этим проектом станции должна быть предусмотрена программа проведения дезактивации производственных помещений и техническая возможность ее осуществления.

При разработке строительной части здания должен учитываться ряд необходимых требований. Чтобы исключить попадание дезактивирующих сред в помещения, находящиеся на более низких отметках покрытия полов рабочих помещений делаются герметичными. Предусматривается уклон в сторону трапных стоков. Покрытия полов, стен и потолков должны быть устойчивыми к ионизирующему излучению, легкодезактируемыми, устойчивыми к химическому воздействию дезактивирующих растворов. Используются в настоящее время на АЭС в качестве покрытий поверхностей специальные краски и лаки, нержавеющая сталь, кислотоустойчивая плитка отвечают этим требованиям.

При разработке технологической части проекта должна быть предусмотрена возможность централизованного приготовления необходимого количества реагентов для дезактивации, возможность подачи их по трубам или в переносных емкостях к местам потребления, сбора жидких и твердых радиоактивных отходов, образующихся при дезактивации и транспортировки их на захоронение или переработку.

В настоящее время разработано и внедрено на АЭС довольно много разнообразных методов дезактивации поверхностей производственных помещений и наружных поверхностей оборудования.

Наибольшее распространение получил жидкостной метод дезактивации. Для нанесения растворов дезактивирующих веществ используются различные технические средства, парожетонные распылители струйные машинки, гидромониторы, находящие применение при дезактивации каньонов, трубных коридоров, бассейнов выдержки тепловыделяющих сборок.

Основным недостатком жидкостного метода дезактивации является образование большого количества жидких радиоактивных отходов, переработка и обезвреживание которых обходится дорого.

В последнее время получили распространение изолирующие и аккумулирующие покрытия, которые наносятся на поверхность, чтобы предохранить ее от загрязнения, предотвратить распространение радиоактивных веществ с загрязненной поверхности или сорбировать радиоактивные вещества в целях дезактивации.

Кроме того, известен метод "сухой" дезактивации, суть которого заключается в следующем. На загрязненные поверхности наносится слой сыпучего материала, который сорбирует активность и через определенное время удаляется.

Перспективным является пенный метод дезактивации. Очистка поверхностей производится пеной дезактивирующих растворов. Основная задача в настоящее время для обеспечения дезактивации поверхностей помещений АЭС заключается в разработке эффективных высокопроизводительных технических средств, которые обеспечили бы осуществление приведенных выше методов на практике.

Выводы

1. Вопросы дезактивации контура в сборе, демонтированного оборудования и загрязненным поверхностям помещений должны быть комплексно решены при проектировании АЭС.
2. В проекте АЭС должна быть предусмотрена возможность дезактивации первого контура, т.е. конструкционные материалы должны допускать их дезактивацию и, кроме того, возможность приготовления и подачи дезактивирующих растворов в контур, циркуляции их, подогрева, слива в промежуточные емкости и переработки отходов после дезактивации.
3. На АЭС проектом предусматривается узел дезактивации демонтированного оборудования, в задачи которого входит приготовление и подача дезактивирующих растворов и для проведения дезактивации помещений.
4. Для дезактивации помещений в зданиях АЭС должна быть предусмотрена разводка трубопроводов для подачи дезактивирующих растворов.
5. Наличие больших площадей, которые могут быть загрязнены радиоактивными веществами, требует применения на АЭС высокопроизводительных технических средств и эффективных методов дезактивации.
6. Методы и технология дезактивации должны обеспечивать образование минимального количества радиоактивных отходов.

Список литературы

1. Кузнецов Ю.В., Шибетковский В.Н., Трусов А.Г. Основы дезактивации воды. М., Атомиздат, 1968, 306 с.
2. Александров А.П., Булкин Ю.М. Физический и энергетический пуск первого блока Ленинградской АЭС им.В.И.Ленина. - "Атомная энергия", 1974, т.37, вып.2.
3. Divine I.R. Decontamination of Plutonium-contaminated thermal reactor systems. - Nuclear technology, 1973, v.18, N 2.
4. Meservay A.B. Progress report, 1959-1962, ORNL-3308.
5. Ayres J.A. Decontamination of Nuclear Reactors and Equipment. N.V., - The Ronald Press Company, 1970, p.149.
6. Roland D. Werd Rastic harthwert Lab., Richland. BNWL-711.
7. Сивев Н.М., Удовиченко П.М. Герметичные водяные насосы атомных энергетических установок. М., Атомиздат, 1967, 371 с.
8. Маргулова Т.К. Атомные электрические станции. М., "Высшая школа". 1969.
9. Нормы радиационной безопасности НРБ-69. М., "Атомиздат, 1972.
10. Аспекты радиационной безопасности при проектировании и эксплуатации канальных энергетических реакторов. - "Атомная энергия", 1971, т.30, вып.2. Авт.: А.П.Веселкин, Н.В.Бескrestнов, Э.Э. Хандамиров, Я.И.Яшиков.
11. Сивинцев Ю.В. Радиационная безопасность на ядерных реакторах. М., Атомиздат, 1967.
12. Зимон А.Д. Дезактивация. М., Атомиздат, 1975.
13. Исследование и разработка технологии дезактивации наружных поверхностей оборудования и помещений АЭС. Совещание специалистов по теме. I-3.4, 9-е заседание КНТС, Москва, октябрь 1975, с.35. Авт.: Л.Н.Воронев, В.М.Орехов, Ю.М.Симановский, Л.Н.Краснов.
14. Седов В.М., Орехов В.М., Пермяков А.А. Дезактивация с помощью перегретого пара. Труды научно-технической конференции, Колобжег, Польша, 2-7 октября 1972, том 2, с.150-156.

РАЗРАБОТКА ОТДЕЛЬНЫХ ВИДОВ ТЕХНИЧЕСКИХ СРЕДСТВ
ДЕЗАКТИВАЦИИ ОБОРУДОВАНИЯ И ПОМЕЩЕНИЙ АЭС^{х)}

В.М.Седов, Ю.М.Симановский, Ю.А.Косарев, В.М.Орехов,
И.Н.Власов (СССР)

Нормальная эксплуатация атомных электростанций неразрывно связана с дезактивацией поверхностей оборудования и помещений, загрязняемых радиоактивными веществами при проведении ремонтных работ и при некоторых аварийных ситуациях. Ликвидация последствий загрязнений производится различными методами с помощью устройств и установок дезактивации.

В настоящее время ставится задача о создании комплексной технологии дезактивации АЭС, которая бы учитывала своевременное и полное удаление любых видов радиоактивных загрязнений с производственных поверхностей.

Комплексная технология дезактивации, связанная с созданием соответствующих методов и средств, наряду с реализацией эффективных мер по предотвращению радиоактивных загрязнений призвана полностью решить проблему радиационной безопасности на АЭС.

В настоящем докладе рассматриваются отдельные технические средства, которые могут быть положены в основу разрабатываемой комплексной технологии дезактивации.

Принцип действия этих устройств основан на использовании различных физико-химических и механических явлений в сочетании с химическим воздействием дезактивирующих растворов.

Используются такие факторы, как подогрев дезактивирующего раствора, механическое воздействие струи раствора, перегрев смеси пара и дезактивирующего раствора и тому подобное.

Применение подобных устройств позволяет значительно интенсифицировать процесс дезактивации, значительно сократить количество жидких радиоактивных отходов и максимально механизировать процесс дезактивации.

В настоящее время в Советском Союзе разработан и находится в стадии разработки целый комплекс устройств, способных обеспечить дезактивацию практически всех поверхностей помещений и оборудования атомных электростанций.

Для дезактивации наружных поверхностей оборудования и помещений все более широкое применение находит парожетонный распылитель. Принцип действия этого устройства основан на том, что в струю насыщенного пара, истекающего из сопла, подсабывается дезактивирующий раствор, который в нужном соотношении смешивается с паром. Парожетонная смесь выходит из устройства в виде расходящегося конусом сплошного факела.

Парожетонный распылитель имеет следующие технические характеристики:

Производительность по раствору, л/мин	1,0-1,5
Расход пара, кг/мин	0,5-0,7
Максимальная высота подъема при эжектировании раствора, м	3
Допустимое давление раствора на входе в устройство, МПа	0,25
Оптимальное расстояние от среза сопла до обрабатываемой поверхности, м	0,2
Температура раствора на входе в устройство, °С	5-70
Температура парожетонной смеси на расстоянии 0,2 м от среза сопла, °С	Более 50
Площадь поперечного сечения факела на расстоянии 0,2 м от среза сопла, см ²	80

х) Доклад 4-13.

Масса, кг 2,25

Эффективность дезактивации поверхностей при помощи парожеткционного распылителя определяется составом моющего раствора; температурой процесса; продолжительностью действия моющего раствора на загрязненную поверхность; наличием наряду с действием раствора механического воздействия на загрязнение.

Для дезактивации нержавеющей сталей рекомендуется применять последовательную обработку поверхностей щелочным окислительным и кислотным восстановительным растворами на основе минеральных или органических кислот и щелочей. В состав растворов полезно вводить поверхностно-активные моющие средства и комплексообразующие агенты. Дезактивацию углеродистых сталей проводят растворами органических кислот (щавелевой, лимонной), также с добавлением моющих и комплексообразующих средств. Поверхности неметаллических материалов дезактивируют растворами детергентов с добавлением, как правило, неорганических активаторов моющего действия.

Для дезактивации внутренних поверхностей изолированных производственных помещений и емкостей разработаны специальные струйные устройства - гидромониторы. Принцип действия гидромонитора заключается в создании компактной струи дезактивирующего раствора, истекающей под большим давлением из сопла и перемещающейся по отмываемой поверхности или какой-либо ее части по определенному закону, обеспечивая отмывку поверхности.

В настоящее время нашли применение два типа гидромонитора; гидромонитор сферического действия и гидромонитор направленного действия.

Гидромонитор сферического действия предназначен для дезактивации всех поверхностей отмываемого объема (сферы), гидромонитор направленного действия - для дезактивации либо верхней части емкости, либо нижней ее части, а также боковых стен. Он может также выполнять и функции гидромонитора сферического действия.

По своей конструкции гидромониторы имеют много общего и имеют практически одинаковую техническую характеристику:

Рабочее давление моющего раствора перед входом в гидромонитор, МПа	0,3-0,6
Температура жидкости, °С	10-90
Расход моющего раствора, м ³ /ч	8-10
Число сопел, шт.	2
Расстояние от среза сопел до отмываемой поверхности, м	1-6
Продолжительность цикла промывки, мин	5-30

Под циклом промывки понимается время, за которое все отмываемые поверхности полностью промываются.

Масса, кг:	
гидромонитора сферического действия	10
гидромонитора направленного действия	15

При дезактивации поверхностей с помощью гидромонитора происходит сочетание воздействия механической энергии струи раствора с его химической активностью, что позволяет достигать высокой степени очистки поверхностей от радиоактивных веществ за достаточно короткое время.

Состав растворов для очистки емкостей гидромониторами может быть различным и определяется конкретными условиями.

При очистке поверхностей, с которыми загрязнения связаны преимущественно силами адгезионного взаимодействия, применяют обработку водой или растворами поверхностно-активных синтетических моющих средств, например препарат МЛ или сульфол.

При наличии химического взаимодействия загрязнений с поверхностью, последние обрабатывают щелочным или кислотными растворами, содержащими комплексообразующие агенты и детергенты, например, препарат СХ-3.

Для дезактивации внутренних поверхностей емкостей, имеющих окисные пленки, накипи и другие прочные фиксированные загрязнения, с успехом могут быть применены установки перегретого пара, активированного химическими агентами.

Способ дезактивации с помощью перегретого пара заключается в следующем: насыщенный пар под давлением 0,3-1 МПа из паровой магистрали поступает в пароперегреватель, перегревается до 300-500°C и поступает в камеру смешения. Химические реагенты в расчетном количестве из бачков насосом-дозатором подаются в камеру смешения и смешиваются с перегретым паром, переходя при этом в паровую фазу. Парогазовая смесь с температурой 150-200°C поступает в замкнутый объем и конденсируется на отмываемых поверхностях. Конденсат из отмываемой емкости постоянно или периодически сливается или подается в сборник отходов. Дезактивация может производиться без создания и с созданием избыточного давления внутри отмываемой емкости.

Разработана и испытана передвижная установка, имеющая следующие технические характеристики

Мощность пароперегревателя, кВт	12
Подача по парогазовой смеси, кг/ч	100
Подача насоса - дозатора, кг/ч	10

Установка предназначена для дезактивации емкостей объемом до 10 м³ с внутренней поверхностью до 25 м².

В настоящее время разрабатывается более мощная экспериментальная установка для дезактивации емкостей.

При ремонтах атомных энергетических установок также целесообразно применение легкоослезающих полимерных покрытий, приготовленных на основе латексов, поливинилового спирта или поливинилацетатной эмульсии. Для придания покрытиям нужных свойств в состав пленкообразующих композиций вводят специфические сорбенты, комплексообразующие вещества, детергенты и наполнители.

Как правило, покрытия наносятся перед проведением ремонтных работ на окружающие поверхности и служат защитой их от возможных радиоактивных загрязнений. После окончания ремонтных работ обычно наносится второй слой покрытия для надежной фиксации загрязнений. Использованное покрытие удаляется с поверхности и подлежит захоронению как твердый отход производства. С помощью этих покрытий также возможна эффективная дезактивация как металлических, так и неметаллических поверхностей.

Применение таких покрытий дает возможность отказаться от жидкостной дезактивации, приводящей к образованию больших количеств жидких отходов. В отдельных случаях, когда неизбежно применение водных сред, этот способ дезактивации является основным.

Приготовление и нанесение на поверхности пленкообразующей композиции осуществляется с помощью установки, состоящей из аппарата для приготовления составов, переносного бачка для подачи состава под давлением в пистолет-распылитель и пистолета-распылителя.

Установка имеет следующие технические характеристики:	
Производительность, м ²	50-500
Объем приготовляемой композиции, л	25
Полезный объем переносного бачка, л	12,5
Потребляемая мощность, кВт	6,12
Давление сжатого воздуха, МПа	0,5
Давление пара, МПа	До 5
Вязкость пленкообразующей композиции, П	15-200
Температура, °С	20-90
Масса "сухой" установки, кг	60
Масса "сухого" бачка нанесения с пистолетом-распылителем, кг	20

Большой проблемой на атомных электростанциях является дезактивация полов, требующих ежедневной влажной уборки. Очистка полов осуществляется, как правило, вручную при помощи тряпок и швабры смоченных дезактивирующим раствором.

В настоящее время разработана и проверена в натуральных условиях "сухая" дезактивация полов при помощи порошкообразных сорбентов (гранулированного торфа, силикагеля и др.), заключающаяся в увлажнении поверхностей дезактивирующим раствором с последующим нанесением на них сорбента. В Советском Союзе начаты работы по созданию макета уборочной машины, которая позволит полностью механизировать процесс "сухой" очистки полов производственных помещений.

Таким образом, с помощью рассмотренных технических средств можно производить эффективную дезактивацию любого оборудования и поверхностей помещений АЭС во всех необходимых случаях, которые могут возникнуть при эксплуатации и ремонте.

Разработанными техническими устройствами целесообразно оснащать участки дезактивации АЭС как основными средствами механизации дезактивационных работ.

Освоение и внедрение указанных средств дезактивации, применяемых наряду с уже имеющимися, позволит во многом решить задачу создания комплексной технологии дезактивации атомных станций.

Список литературы

1. Дезактивация оборудования и поверхностей помещений, загрязняемых при эксплуатации атомных энергетических установок с водяным теплоносителем. Доклад на 4-й Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1971, № 49/P/799. Авт.: В.М.Седов, Ю.М.Симановский, В.В.Смирнов и др.
2. Труды научно-технической конференции СЭВ. Польша, Колобжег, 1972.
3. Седов В.М., Симановский Ю.М. Разработка отдельных видов технических средств дезактивации оборудования и помещений АЭС. Доклад на совещании специалистов 9 заседания КНТС по теме I.3.4. Москва, 1975.

ДЕЗАКТИВАЦИЯ РАДИОАКТИВНО-ЗАГРЯЗНЕННОГО ОБОРУДОВАНИЯ
И ПОВЕРХНОСТЕЙ НА КОЗЛОДУЙСКОЙ АЭС *

Генчев Г., Георгиев Б., Хитов Г., Георгиев Н. (НРБ)

Введение

Проблема эффективной дезактивации радиоактивно-загрязненных поверхностей оборудования и помещений первого контура АЭС и надежной переработки и захоронения жидких и твердых отходов весьма актуальна для развития ядерной энергетики. Козлодуйская АЭС находится в регулярной эксплуатации уже два года. Серьезным испытанием для проведения дезактивационных работ и годности системы дезактивации была перегрузка первого реактора. В проекте I и II энергетических блоков имеется система дезактивации, которая состоит из оледукщих основных частей:

I. Реагентное хозяйство, которое состоит из:

- а) двух баков емкостью по 30 м^3 каждый, снабженных мешалками с электродвигателем, для приготовления дезактивирующих растворов;
- б) двух насосов с подачей $40 \text{ м}^3/\text{ч}$;
- в) трех теплообменников для начального подогрева дезактивирующих растворов и чистого конденсата.

Реагентное хозяйство расположено в спецкорпусе - в монтажном зале.

2. Трубопроводы для подачи растворов до узлов дезактивации и арматуры Ду-50 из нержавеющей стали.

Узел дезактивации приводов САР

Проектное исполнение узла оказалось недостаточным. Была смонтирована только одна ванна с подогревом реагентов, подогреваемая паром и с воздухом для барботирования. Ванна смонтирована в шахте ревизий АРК на II блоке в центральном зале.

Обычно во время перегрузки лимитирующими средствами для срочного завершения перегрузки реактора является осмотр и возможный ремонт приводов АРК, ГЦН и его деталей. Отсюда вытекает и необходимость в безотказной работе узла дезактивации приводов АРК. Для этой цели ванна была усовершенствована. Смонтированы были дополнительно уровнемеры и сигнализаторы уровня, термометр, электропривод дренажного вентиля. Узел работал очень хорошо. Все семь приводов АРК были дезактивированы на сутки раньше предусмотренного по графику времени.

Монтаж еще одной ванны будет надежной гарантией работы узла в будущем.

Узел дезактивации крупного оборудования

Узел представляет собой помещение, расположенное в центральном зале и состоящее из четырех секций, стены помещения облицованы нержавеющей сталью. К каждой секции подаются дезактивирующие растворы кислоты, щелочи, чистого конденсата и воздуха для барботирования.

Подвод греющего пара осуществляется из коридора у цита аппаратного отделения.

В таком виде слезная мойка оказалась неудобной и неуниверсальной. Не хватает ступеней для статора и для ротора ГЦН, площадок для обслуживания подъемного крана при опускании или вытаскивании деталей из узла дезактивации. В одной секции можно дезактивировать только одну деталь. Для полной дезактивации ГЦН необходимы десятки манипуляций подъемного крана. Не контролируется

* Доклад 4-14.

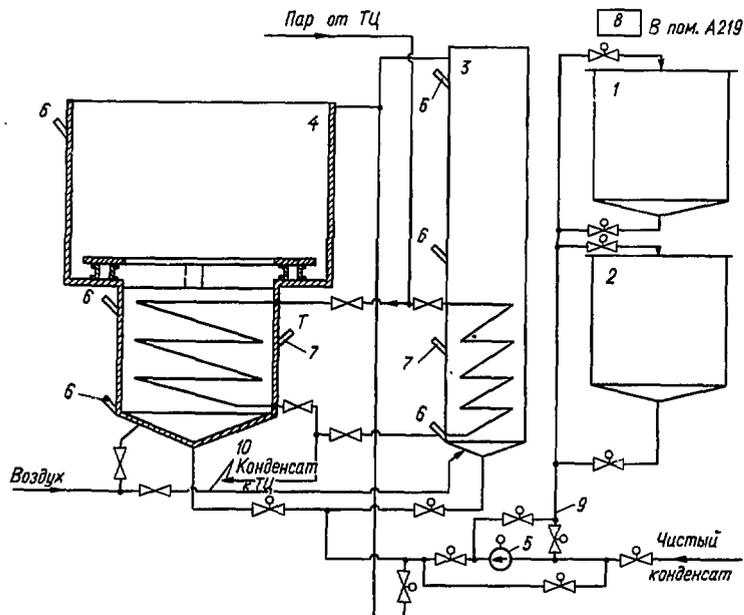


Рис.1. Узел дезактивации корпуса и ротора ГЦН с автономной подачей реагентов и дистанционным управлением:

1 - резервуар для щелочи, $V = 3 \text{ м}^3$ из нержавеющей стали; 2 - резервуар для кислоты $V = 3 \text{ м}^3$ из нержавеющей стали; 3 - ванна для дезактивации ротора с паровым подогревателем из нержавеющей стали; 4 - ванна для дезактивации корпуса с паровым подогревателем из нержавеющей стали; 5 - насос для подачи кислоты и чистого конденсата; 6 - показатель уровня; 7 - термомпары; 8 - щит управления; 9 - трубопроводы диаметром 38 мм; 10 - трубопроводы диаметром 28 мм; ∇ - вентили с электроприводом; \times - вентили с ручным приводом

температура дезактивирующих растворов. Отсутствует прямая связь между узлом дезактивации в главном корпусе, с одной стороны, и вентилями для подогревающего пара и реагентным хозяйством со спецкорпусом, с другой.

Для усовершенствования необходимо установить две ванны с автономной подпиткой дезактивирующими растворами с помощью двух маленьких баков емкостью 3 м^3 для приготовления раствора кислоты и щелочи и насоса подачи растворов в ванны и его возвращения в баки для вторичного употребления. Одна из ванн предназначена для дезактивации статора, рабочего колеса и направляющего аппарата ГЦН, а вторая ванна - для дезактивации ротора ГЦН. Подобный узел находится в эксплуатации на НВАЭС в СССР.

Методы дезактивации оборудования 1 контура и помещений зоны строгого режима АЭС

После пуска 1-го энергоблока Козлодуйской АЭС до сих пор применялся наряду с предусмотренным по проекту химическим методом дезактивации и парожакционный метод. В процессе изучения и экспериментирования находится электрохимический метод дезактивации.

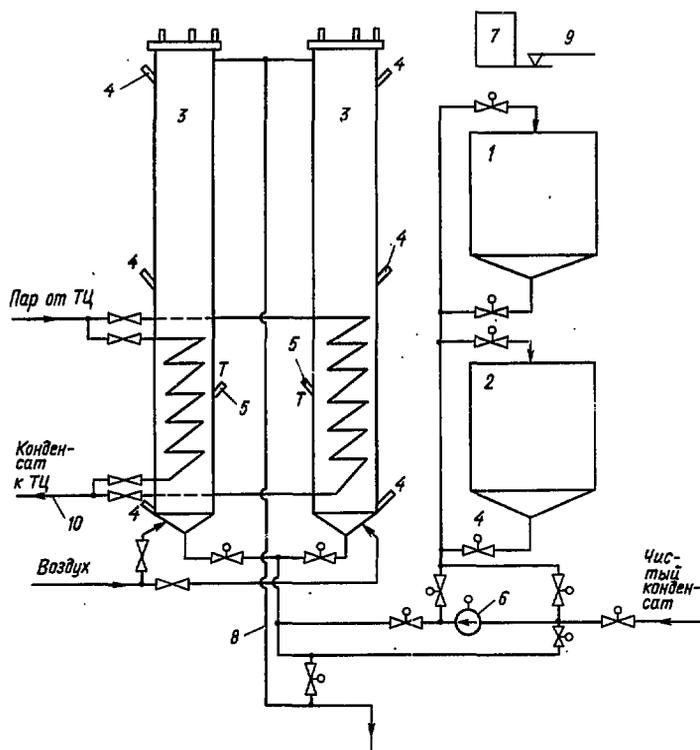


Рис.2. Узел дезактивации приводов СУЗ с автономной подачей реагентов и дистанционным управлением:

1 - резервуар для щелочи $V = 0,5 \text{ м}^3$; 2 - резервуар для кислоты $V = 0,5 \text{ м}^3$; 3 - ванны с фланцем и паровыми нагревателями для дезактивации приводов СУЗ; 4 - показатели уровня; 5 - термопары; 6 - насос для подачи кислоты, щелочи и чистого конденсата; 7 - щит дистанционного управления; 8 - трубопроводы из нержавеющей стали диаметром 28 мм; 9 - трубопроводы из стали 3 диаметром 28 мм;
 ⚙ - вентили с электроприводом; ▽ - вентили с ручным приводом из чугуна

Химический метод дезактивации

Метод применяется для дезактивации помещений, загрязненных радиоактивными веществами свыше допустимых правилами норм, для дезактивации съемного крупного оборудования первого контура, как приводы АРК, статор ГЦН, ротор, направляющий аппарат, инструменты.

Для осуществления этого метода дезактивации созданы описанные выше узлы дезактивации. Более характерные результаты, полученные при применении этого метода, приведены в табл. I.

Таблица I

Режим работы и вид покрытия		Использование дезактивирующих средств				Техническое обеспечение метода дезактивации	Коэффициент дезактивации $K = \frac{A_{до}}{A_{после}}$	
		Химический реагент	Концентрация, г/л	T, °C	Время, мин			
Поверхности полов и стен помещений	Пол пробортборной камеры (эпоксидная смола)	а) КОН	50	40	20-30	Механические средства обработки	10	
		КМnO ₄	5					
		б) H ₂ C ₂ O ₄	30					
		H ₂ O ₂	2					
Поверхности помещений и коридоров	Коридор (эпоксидная смола)	а) КОН	50	40	30	Механические средства	15	
		КМnO ₄	5					
			б) H ₂ C ₂ O ₄	30	20	30		
			H ₂ O ₂	2				
	Центральный зал (нержавеющая сталь)	МЕП-3		20	30	Механические средства	10	
	Палуба ГЦН (углеродистая сталь)	МЕП-3			20-30	Механические средства	8	
	Бокс парогенератора (углеродистая сталь)	МЕП-3			20-30	Механические средства	10	
Снимаемое оборудование первого контура	Привод АРК	а) КОН	30	70-80	60	Ванна для дезактивации приводов и реактивного хозяйства	25	
		КМnO ₄	5					
			б) H ₂ C ₂ O ₄	20				
			Лимонная кислота	"	"	"		
		"	"	"	"	"	"	20
		"	"	"	"	"	"	10
	"	"	"	"	"	"	20	
6 шланг реактера	а) КОН	40	20-30	60	Механические средства	20		
		КМnO ₄					5	
			б) H ₂ C ₂ O ₄	20	"	30		
			Лимонная кислота	20	"	"		
	Ступени ГЦН	"	"	"	"	"	12,5	

Парозжектонный метод дезактивации

Этот метод не предусмотрен по проекту для проведения дезактивационных работ зоны строгого режима АЭС, но существуют ситуации, когда химический метод дезактивации является неприменимым

для некоторых отдельных деталей внутрикорпусного устройства реактора, например, дезактивации блока защитных труб, которую мы осуществили в шахте ревизии верхнего блока с помощью парозжектора. Этот метод был использован и для дезактивации ГЦН и деталей. Метод применялся на базе знаний, которые дает литература и опубликованные материалы совещаний КНТС. Опыт его применения невелик. Некоторые данные проведенных дезактивационных работ по этому методу приведены в табл.2.

Таблица 2

Вид оборудования	Использованные средства дезактивации				Коэффициент дезактивации	Период проведения дезактивации
	Химические средства	Концентрация, г/л	Температура, °C	Время, мин		
Захват преципитанга (нержавеющая сталь)	а) КОН	60	50-60	30	12	Перегрузка реактора
	КМnO ₄	3				
	б) Н ₂ С ₂ О ₄	50				
	Н ₂ О ₂	3				
Ротор ГЦН-3	"	"	"	"	6	"
Бассейн перегрузки	"	"	"	"	6	"
Штанга перегрузочной машины	"	"	"	"	10	"
Блок защитных труб	"	"	"	"	6	"
2 захвата перегрузочной машины	а) КОН	30	"	"	I-й захват	15 "
					II-й захват	12 "

Электрохимический метод дезактивации

Серьезным испытанием для созданной системы дезактивации и применяемых методов дезактивации является перегрузка реактора, так, например, пришлось дезактивировать консоль аппарата. Применение химического метода путем механического стирания и употребления дезактивирующего раствора не эффективно. Применение парозжектора с соблюдением требований химического режима воы в реакторе также оказалось недостаточно эффективным. Пришлось опробовать метод электрохимической дезактивации.

Метод применим в двух вариантах:

1. Погружение дезактивируемой детали в электролит или выливание электролита в деталь; в данном случае к детали подсоединяется положительный полюс источника постоянного тока (аппарат для сварки), причем деталь становится анодом, а к катоду подается отрицательный полюс источника. В целях лучшей дезактивации рекомендуется форму катода приблизить к конфигурации дезактивируемой поверхности. Длительность обработки от одной до пяти минут.

2. Использование подвижного катода. Во избежание короткого замыкания необходимо катод изолировать подходящим материалом - войлоком, хлопчатобумажной или шерстяной тканью, в зависимости от используемого химического реагента. Этот материал непрерывно увлажняется через периферийную поверхность подвижного катода с помощью подходящей системы подачи дезактивирующего раствора. Кроме дезактивации консоли аппарата, с помощью этого метода мы дезактивировали стены бассейна перегрузки и приспособления для налаживания шлифовки гнезд кассет.

Используемый дезактивирующий раствор имеет следующий состав (концентрация в г/л):

Щавелевая кислота	20
Серная кислота	1
Хлорид аммония	0,1
Коэффициент дезактивации следующий:	
При дезактивации консоли аппарата	8
-"- бассейна перегрузки	15
-"- приспособлений	10-15

Считаем, что этот метод перспективен и для дезактивации коллектора горячей и холодной нитей парогенераторов. При применении этого метода используются растворы в минимальном количестве, в связи с чем количество сточных вод для переработки спецстановками небольшое.

Интерес представляет применение предохранительной пасты "биологические перчатки" - "дермофил" (производство НРБ), используемой для предохранения от радиоактивного загрязнения кожи рук ремонтного и эксплуатационного персонала, особенно во время перегрузки реактора. Применение пасты не требует усилий, она легко впитывается в кожу, не раздражает ее и имеет приятный запах. Руки должны быть сухими. Они мажутся два раза, после чего через одну-две минуты на поверхности кожи образуется гибкий, плотноприлипающий слой, который проникает глубоко в поры кожи рук. После этого надевают обычные хлопчатобумажные перчатки.

При работе с радиоактивно-загрязненным оборудованием руки иногда сильно загрязняются радиоактивными веществами. Для устранения радиоактивного загрязнения кожи рук достаточно вымыть руки один раз обычной водой. Единственный недостаток препарата "Дермофил" состоит в том, что руки во время работы с радиоактивно-загрязненным оборудованием нельзя мочить. В условиях работы с сухим оборудованием предохраняющий эффект пасты очень хороший.

Выводы и рекомендации

Из методов дезактивации оборудования и помещений первого контура, использованных в нашей практике, лучшие результаты показал химический метод дезактивации. в сочетании с хорошей работой узла дезактивации приводов АРК. По нашему мнению, необходимо устранить следующие недостатки узла:

- 1) отсутствует прямая оперативная связь между ванной для дезактивации приводов и реагентным хозяйством;
- 2) нет возможности повторно использовать дезактивирующий раствор; это ведет к значительным материальным расходам и увеличению количества сточных вод для переработки.

Метод электрохимической дезактивации перспективен и усилия должны быть направлены на использование этого метода.

Хорошие дезактивирующие свойства при минимальном расходе химических реагентов и минимальном количестве сточных вод показывает болгарский препарат МЕН-3 - в нем сочетаются комплексобразующие свойства фосфористой кислоты и сильно выраженные поверхностно-активные свойства пленкообразующих реагентов. Эксперименты с употреблением МЕН-3 с помощью обычного прибора для чистки полов показали хорошие результаты при дезактивации пола центрального зала.

Опыт работы системы дезактивации помещений и оборудования первого контура и опыт НВАЭС дает нам возможность предложить следующую систему дезактивации:

- 1) реагентное хозяйство, которое создано в настоящий момент, с дополнительным монтажом эжектора, позволяющего приготавливать более концентрированные растворы дезактивирующих средств и разбавлять до желаемой концентрации;
- 2) прямая трубная связь между реагентным хозяйством и первым контуром для дезактивации контура и некоторых помещений, которые чаще всего загрязняются;
- 3) отдельный узел дезактивации приводов АРК с автономной подпиткой дезактивирующими реагентами двух ванн, оснащенных необходимыми приборами;
- 4) отдельный узел дезактивации ГЦН, состоящий из двух ванн - одна для дезактивации ротора и вторая для дезактивации статора, направляющего аппарата и рабочего колеса ГЦН.

СОДЕРЖАНИЕ

Хирлинг И., Деак М. Методы дезактивации АЭС, исследовательских центров и горячего оборудования . . .	3
Каменский А.Н., Москвичев Г.С., Угрюмов М.В. Исследование возможности применения фосфорорганических соединений для дезактивации материалов первого контура.	11
Томик Л., Груйбер В. Дезактивация помещений и оборудования первого контура после аварийной утечки газа	20
Груздев И.И., Шапов Г.А., Скляров В.П., Мыцкевич Г.Б. Дезактивация оборудования основного циркуляционного контура вместе с активной зоной кипящего ядерного энергетического реактора канального типа.	24
Огульник П.Г., Москвичев Г.С., Маммаев Л.А. Исследование растворимости оксидов кобальта (II) и гидролиз ионов кобальта в водных растворах при повышенной температуре.	33
Дергунова Г.М., Назаров В.К., Озолин А.Б., Смирнов Л.М., Стельмащук В.П., Кликов Е.И., Власов И.Н. Испытания методов дезактивации нержавеющей и углеродистой сталей применительно к съемному оборудованию АЭС с реактором ВВЭР.	38
Бозцкус Н. Критерии выбора материалов защиты поверхностей для помещений АЭС.	42
Гелкин Г.А., Маммаев Л.А., Масленников Г.И., Сербяева Н.П., Шханов А.А., Кликов Е.П. Разработка легкосъемных покрытий для защиты и дезактивации рабочих поверхностей за- щитных камер.	48
Симановский Ю.М., Воронежев Л.Н., Данилова Н.М., Листопадская Н.В. Основные вопросы технологии комплексной дезактивации поверхностей АЭС.	53
Седов Е.М., Симановский Ю.М., Косарев Ю.А., Орехов В.М., Власов И.Н. Разработка отдельных видов технических средств дезактивации оборудования и помещений АЭС.	62
Гениев Г., Георгиев Б., Хитов Г., Георгиев Н. Дезактивация радиоактивно-загрязненного оборудования и поверхности на Козлодуйской АЭС	66

ВНИМАНИЮ ЧИТАТЕЛЕЙ!

В 1978 г. Атомиздат выпускает книгу

КРИПТОН-85 В АТМОСФЕРЕ. Накопление, биологическое значение и способы контроля. США, 1975. Пер. с англ. М., Атомиздат, 1978.

Приведены данные о содержании криптона-85 в атмосфере, о накоплении его к 2000 г. Значительный интерес представляют материалы по расчету дозы, кумулируемой в легких и во всем организме. Большой научный и практический интерес имеют сведения о возможном канцерогенном эффекте криптона-85.

В книге содержится ценная научная информация, мало известная советскому читателю.

Книга, представляющая большой практический интерес, предназначена широкому кругу специалистов, работающих в области радиационной защиты, радиозологии, радиационной гигиены и охраны внешней среды.

Заказы на книгу направляйте в Издательство по адресу:
103031 Москва К-31, ул. Жданова, 5
Атомиздат, Отдел рекламы и сбыта.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ЖИДКИХ, ТВЕРДЫХ И ГАЗООБРАЗНЫХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ И ДЕЗАКТИВАЦИИ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Выпуск IV

Подписано к печати 23.06.1978 г.	Т-12906	Формат 60×90/8
Бумага офсетная № 1	Уч.-изд. л. 7,47	Тираж 300 экз.
Цена 75 к.	Зак. изд. 77—747.	Зак. тип. 2336.

Атомиздат, 103031 Москва К-31, ул. Жданова, 5

Цена 75 коп.