

8. **Chemical Durability and Related Properties of Solidified High-Level Waste Forms.** Final Report of Coordinated Research Programme on the Evaluation of Solidified High-Level Waste Forms. Vienna: IAEA, 1985.
9. **Отходы радиоактивные. Метод измерения химической устойчивости отвержденных радиоактивных отходов посредством длительного выщелачивания.** ГОСТ 29114-91. М., Комитет стандарт. и метрологии СССР, 1992. 10 с.
10. **Адамов Е.О., Ганев И.Х., Лопаткин А.В. и др.** Обращение с высокоактивными отходами при развитии, работе и выводе из действия крупномасштабной ядерной энергетики России: Препринт НИКИЭТ ЕТ-97/35, 1997. 63 с.

Поступила в Редакцию 23.09.02

УДК 621.039.5

## **СОРБЦИЯ И ДЕСОРБЦИЯ РАДИОНУКЛИДОВ НА КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ ЯЭУ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К АЭС С РБМК В ПЕРИОД ОСТАНОВА**

*Лысенко А.А., Прозоров В.В. (Сосновоборский гос. проектно-изыскательский ин-т ВНИПИЭТ), Дошлыцын В.А. (СПб гос. технол. ин-т)*

В настоящей работе изучены закономерности взаимодействия радионуклидов с поверхностью конструкционных материалов в стояночных режимах эксплуатации энергоблоков. В период останова блока изменяются характеристики теплоносителя (температура, гидродинамический режим). В этот период значительно возрастает содержание в теплоносителе активирующих коррозию ионов, кислорода и пероксида водорода, концентрация которого достигает 10 мг/кг. За счет окислительно-восстановительного потенциала водной среды происходит окисление двухвалентного железа до трехвалентного и его гидролиз. Следствием такого процесса является снижение адгезии наносных продуктов к поверхности и их постепенный переход в теплоноситель. Переход радиоактивных продуктов коррозии с наиболее загрязненных участков поверхности в теплоноситель и разнос по контуру приводят к значительному ухудшению радиационной обстановки энергетической установки в целом. Опыт эксплуатации показывает, что после промывок КМПЦ водой при 60—65 °С с содержанием кислорода 6—10 мг/кг — такая обработка проводилась на Ленинградской и Чернобыльской АЭС с коэффициентом дезактивации, равным 2, мощность  $\gamma$ -излучения оборудования на 7—10 сут после дезактивации превышала первоначальный уровень.

Нами было изучено влияние добавок активирующих коррозию ионов и окислителя на коррозию и десорбцию радионуклидов с поверхности различных конструкционных материалов. Предварительно образцы выдерживали в загрязняющем растворе, содержащем  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{144}\text{Ce}$ — $^{144}\text{Pr}$  и  $^{51}\text{Cr}$  в равных количествах суммарной активностью  $2 \cdot 10^8$  Бк/кг при 270 °С в течение 150 ч. Для создания рыхлых отложений на поверхности образцы из стали 08Х18Н10Т предварительно выдерживали на воздухе при 1050 °С в течение 10 мин. Радиометрические измерения проводили на радиометре БДБС-3-1еМ в комплекте с детектором СБТ10А с пересчетным прибором ПСО-2-4.  $\gamma$ -Спектрометрический анализ радиоактивных растворов и образцов выполняли с помощью анализатора импульсов АИ-4096-3М-В-100 и полупровод-

никового детектора ДГДК 80Б. Десорбцию радионуклидов с образцов в раствор определяли по отношению остаточной активности образца, выдержанного в заданном растворе, к его первоначальной активности. Растворы деаэрировали посредством пропускания аргона через кипящий раствор в течение 1—5 мин. Концентрацию кислорода в воде определяли химическим методом с помощью индикатора метиленового голубого или иодометрическим методом. Скорость коррозии образцов в исследуемых растворах определяли гравиметрическим способом. Температурный режим поддерживали посредством помещения колб в сушильный шкаф с поддержанием требуемой температуры с погрешностью  $\pm 2^\circ\text{C}$ . Для приготовления растворов использовали химреактивы марки «ч.д.а» или «х.ч».

Из представленных в табл. 1 данных видно, что в статических условиях в обессоленной деаэрированной воде ( $[\text{O}_2] \leq 0,05$  мг/кг,  $\alpha = 0,1\text{—}0,3$  мксм/см) скорость коррозии и десорбция радионуклидов с исследуемых образцов минимальные. По мере повышения концентрации кислорода (или пероксида водорода) и ухудшения качества воды как коррозия, так и десорбция радионуклидов резко увеличивается. Наибольшие значения они приобретают при выдержке образцов в аэрированной воде (или с пероксидом водорода) с добавкой хлорид-ионов. Во всех случаях скорость коррозии и десорбция радионуклидов с поверхности стали 20 выше, чем с нержавеющей стали. Наибольшей коррозионной стойкостью и наименьшей десорбцией радионуклидов обладают образцы из циркониевого сплава.

При выдержке образцов из стали 20 в аэрированной воде при  $20^\circ\text{C}$  в течение 500 ч происходит почти полный переход радионуклидов с поверхности в воду, с нержавеющей стали — наполовину. Повышение температуры, как и увеличение в воде концентрации хлорид-ионов, способствует более быстрому коррозионному разрушению образцов и переходу радионуклидов в теплоноситель. Так, в насыщенной кислородом воздуха воде и при содержании хлорид-ионов 50 мг/кг почти полный переход радионуклидов с поверхности стали 20 при  $60^\circ\text{C}$  происходит уже за первые 100 ч, первые признаки коррозии — налет ржавчины проявляются в этих условиях в первые 15—20 мин выдержки.

Таким образом, на десорбцию радионуклидов и скорость коррозии исследуемых материалов наибольшее влияние оказывает одновременное присутствие в воде активирующих коррозию ионов и кислорода или пероксида водорода, и в зависимости от условий эксперимента указанные характеристики могут иметь значения, отличающиеся в 100 раз. Деаэрирование водных растворов позволяет значительно уменьшить коррозионные потери и десорбцию радионуклидов в теплоноситель. Однако из-за трудности или невозможности глубокой деаэрации на реальных объектах вследствие радиолитического разложения теплоносителя или разгерметизации оборудования при остановках этот метод не может быть взят за основу при останове блоков и консервации оборудования. Так как количество десорбированных радионуклидов коррелирует со скоростью коррозии металлов, то можно предположить, что при уменьшении скорости коррозии металлов за счет введения в водную среду ингибиторов произойдет существенное снижение десорбции радионуклидов. Были выполнены эксперименты по изучению коррозии и десорбции радионуклидов при добавлении в воду ингибиторов коррозии. В табл. 2 приведена минимальная концентрация ингибиторов, начиная с которой наблюдается подавление коррозии и предотвращается десорбция радионуклидов с образцов в обессоленную воду. Видно, что

Т а б л и ц а 1. Переход радионуклидов с поверхности образцов в обессоленную воду, % (числитель) и скорость коррозии металла, г/(м<sup>2</sup>·сут) (знаменатель) в зависимости от содержания в воде кислорода, пероксида водорода и хлорид-ионов

| Материалы         | Содержание, мг/кг |                       |                  | Темпера-<br>тура, °С | Время выдержки, ч |         |          |          |
|-------------------|-------------------|-----------------------|------------------|----------------------|-------------------|---------|----------|----------|
|                   | кислорода         | пероксида<br>водорода | хлорид-<br>ионов |                      | 50                | 100     | 300      | 500      |
| Ст20              | 0,05              | —                     | 0,1              | 20                   |                   | 5/0,05  |          | 10/0,04  |
|                   |                   | —                     | 0,1              | 60                   |                   | 6/0,05  |          | 18/0,08  |
|                   |                   | —                     | 0,5              | 20                   |                   | 9/0,05  |          | 12/0,05  |
|                   |                   | —                     | 0,5              | 60                   |                   | 18/0,08 |          | 26/0,10  |
|                   |                   | —                     | 50               | 20                   |                   | 12/0,07 |          | 32/0,10  |
|                   |                   | —                     | 50               | 60                   |                   | 25/0,11 |          | 47/0,014 |
|                   | 0,5               | —                     | 0,1              | 20                   |                   | 12/0,13 |          | 37/0,11  |
|                   |                   | —                     | 5                | 20                   |                   | 32/0,29 |          | 65/0,24  |
|                   |                   | —                     | 50               | 20                   |                   | 41/0,54 |          | 87/0,42  |
|                   | 6—8               | —                     | 0,1              | 20                   | 20/2,2            | 47/2,0  | 84/1,8   | 95/1,7   |
|                   |                   | —                     | 0,1              | 60                   | 67/5,4            | 89/4,2  | 99,5/3,9 | 99,5/2,9 |
|                   |                   | —                     | 5,0              | 20                   | 62/4,7            | 91/4,3  | 99,5/4,0 | 99,7/3,3 |
|                   |                   | —                     | 50               | 20                   | 75/4,9            | 96/4,7  | 99,7/4,2 | 99,7/3,9 |
|                   |                   | 10                    | 0,1              | 20                   | 18/2,1            | 44/1,8  | 76/1,6   | 92/1,5   |
|                   |                   | 10                    | 5                | 20                   | 65/4,6            | 88/4,3  | 99/4,0   | 99,6/3,3 |
|                   |                   | 10                    | 50               | 20                   | 74/5,0            | 97/4,8  | 99,5/4,3 | 99,7/4,0 |
|                   |                   | —                     | ≤0,1             | 60                   | 10/0,3            | 16/0,24 | 28/0,22  | 49/0,2   |
| 08X18H10T         | 6—8               | —                     | ≤0,1             | 60                   |                   |         |          |          |
|                   | 0,05              | —                     | ≤0,1             | 20                   |                   | 5/0,05  |          | 6/0,03   |
|                   | 0,5               | —                     | ≤0,1             | 20                   |                   | 5/0,05  |          | 11/0,05  |
|                   | 6—8               | —                     | ≤0,1             | 20                   | 5/0,2             | 9/0,17  | 14/0,16  | 24/0,13  |
|                   |                   | —                     | 5                | 20                   | 12/0,4            | 27/0,3  | 38/0,25  | 50/0,22  |
|                   |                   | —                     | 5                | 60                   | 30/0,9            | 52/0,7  | 76/0,48  | 84/0,31  |
|                   |                   | —                     | 50               | 20                   | 16/0,6            | 31/0,4  | 42/0,27  | 54/0,24  |
|                   |                   | —                     | 50               | 60                   | 37/1,1            | 59/0,8  | 81/0,5   | 88/0,37  |
|                   |                   | 10                    | ≤0,1             | 20                   | 7/0,2             | 10/0,18 | 13/0,15  | 22/0,12  |
|                   |                   | 10                    | 5                | 20                   | 11/0,35           | 24/0,25 | 33/0,22  | 44/0,20  |
|                   |                   | 10                    | 50               | 20                   | 17/0,6            | 50/0,7  | 74/0,4   | 79/0,35  |
| Сплав<br>циркония | 0,05              | —                     | ≤0,1             | 20                   |                   |         |          | ≤5/≤0,05 |
|                   | 0,5               | —                     | 5                | 20                   | ≤5/≤0,05          | 7/0,05  | 9/0,04   | 10/0,03  |
|                   |                   | —                     | 5                | 60                   | 6/≤0,05           | 9/0,05  | 11/0,04  | 12/0,04  |
|                   |                   | —                     | 50               | 20                   | 7/0,07            | 12/0,06 | 14/0,05  | 15/0,04  |
|                   |                   | —                     | 5                | 60                   | 10/0,08           | 14/0,07 | 18/0,06  | 22/0,05  |
|                   | 6—8               | —                     | 50               | 60                   | 11/0,09           | 16/0,07 | 19/0,06  | 24/0,06  |
|                   |                   | —                     | 50               | 60                   |                   |         |          |          |

наилучшими защитными свойствами по отношению к стали обладают нитриты. Так, добавка в обессоленную воду всего 10—15 мг/кг NaNO<sub>2</sub> позволяет предотвратить коррозионное разрушение стали с имеющимися на ней радиоактивными загрязнениями и тем самым предотвратить выход радионуклидов в теплоноситель. Эффективность остальных рассмотренных ингибиторов значительно ниже. Следовательно, с помощью ингибиторов можно надежно и эффективно предотвратить коррозионное разрушение металлов с имеющимися на их поверхности радиоактивными отложениями.

**Т а б л и ц а 2. Минимальная концентрация ингибиторов, необходимая для подавления коррозии стали в обессоленной воде ( $\bar{x} \approx 1$  мкСм/см,  $\tau = 200$  ч,  $t = 20$  °С) и предотвращения выхода радионуклидов в воду, мг/кг**

| Ингибитор                                        | Сталь 20 | Сталь 08Х18Н10Т |
|--------------------------------------------------|----------|-----------------|
| NaNO <sub>2</sub>                                | 15       | 10              |
| NaOH                                             | 55       | 50              |
| NH <sub>4</sub> OH                               | 75       | 60              |
| K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>                  | 90       | 60              |
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                  | 2000     | 1500            |
| Na <sub>4</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>    | 1500     | 1250            |
| Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>                 | 2200     | 1800            |
| NH <sub>4</sub> (VO <sub>3</sub> )               | 1000     | 800             |
| (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N  | 700      | 600             |
| (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH | 600      | 500             |
| K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]            | 1500     | 1300            |

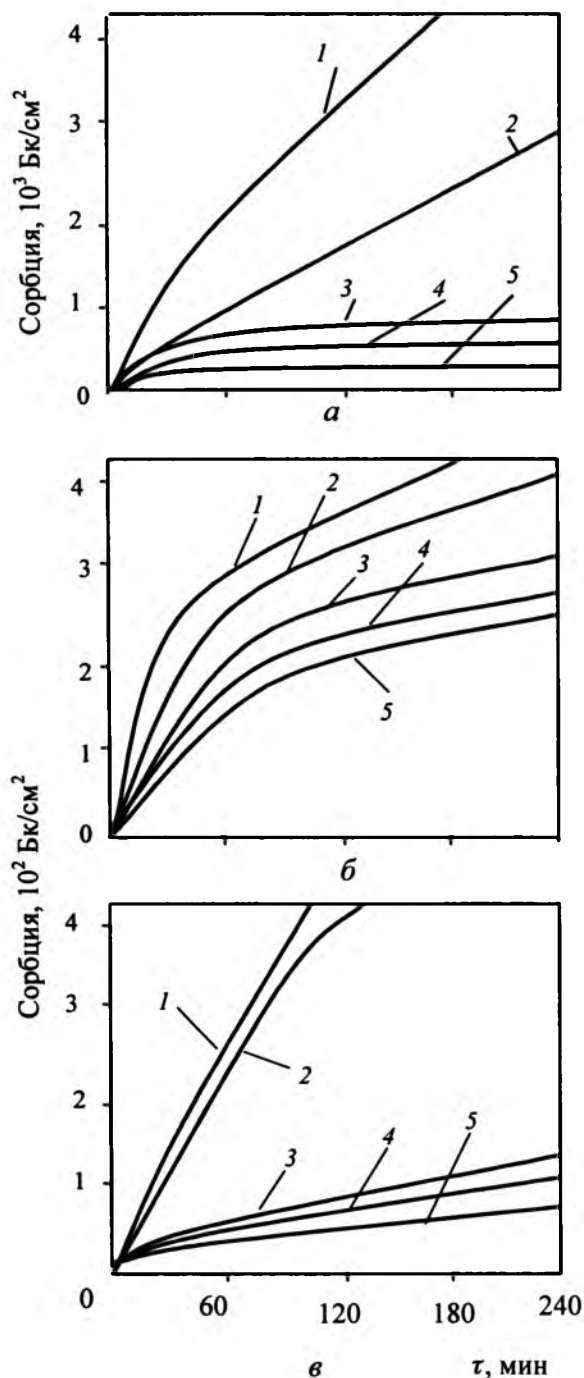
Известно, что под действием излучения происходит радиолиз водного теплоносителя. Продукты радиолиза, обладающие окислительными свойствами, могут взаимодействовать с ингибиторами, добавленными в теплоноситель, и изменять их защитные свойства. При исследовании влияния ионизирующего излучения растворы нитрита натрия, хромата калия, гидроксидов натрия и аммония концентрацией 100 мг/кг облучали в стеклянных пробирках с притертыми пробками на установке РХМ-γ-20 в течение 45 сут при мощности дозы около 200 рад/с. Температура в зоне облучения составляла  $38 \pm 2$  °С. После облучения растворы анализировали на концентрацию находящихся в них ингибиторов.

Из данных, приведенных в табл. 3, видно, что нитриты в радиационных полях неустойчивы из-за перехода в нитраты, являющиеся, как известно, активаторами коррозии. В этих условиях система металл—раствор устойчива в растворах хроматов или гидроксидов щелочных металлов и менее устойчива в растворе гидроксида аммония. Некоторое уменьшение конечной концентрации гидроксида натрия, скорее всего, можно объяснить поглощением углекислоты в процессе приготовления раствора и выщелачиванием силикатов из стекла в процессе эксперимента. Следует не забывать, что при разгерметизации системы гидроксид натрия энергично поглощает углекислый газ из воздуха и теряет свои защитные свойства.

**Т а б л и ц а 3. Концентрация ингибиторов после облучения растворов на установке РХМ-γ-20 суммарной дозой  $7,7 \cdot 10^8$  рад**

| Ингибитор                       | Концентрация, мг/кг |          |
|---------------------------------|---------------------|----------|
|                                 | Начальная           | Конечная |
| NaNO <sub>2</sub>               | 108                 | 2        |
| K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> | 102                 | 100      |
| NaOH                            | 106                 | 84       |
| NH <sub>4</sub> OH              | 103                 | 34       |

Таким образом, при длительном останове блока на капитальный ремонт, снятии станции с эксплуатации, а также хранении отработавших твэлов в бассейне вы-



Зависимость сорбции на конструкционных материалах из загрязняющих растворов  $^{60}\text{Co}$  (а),  $^{137}\text{Cs}$  (б),  $^{51}\text{Cr}$  (в) от времени выдержки и физико-химического состояния поверхности при 20 °С: 1, 2, 3 — образец стали 20 после обработки дезактивирующим раствором, механической обработки и добавки 0,5 г/л хромата калия соответственно; 4 — образец стали 08X18H10T; 5 — сплав циркония 110

держки для предотвращения перехода радионуклидов с поверхности оборудования в теплоноситель целесообразно использовать хромат калия, при кратковременном — нитрит натрия (калия).

Поскольку в период останова энергетической установки за счет изменения физико-химических свойств теплоносителя радионуклиды могут переходить с наиболее загрязненных участков поверхности в теплоноситель, разноситься по контуру и сорбироваться на менее загрязненных участках поверхности, было исследовано влияние предварительной обработки и добавок ингибиторов на сорбционные свойства радионуклидов на конструкционных материалах. Для экспериментов готовили загрязняющие растворы  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{51}\text{Cr}$  активностью  $2 \cdot 10^8$  Бк/кг. В качестве образцов использовали сталь 20, 08X18H10T и циркониевый сплав 110 в исходном состоянии (зачищенные наждачной бумагой), после обработки дезактивирующим раствором (обработка щавелевой кислотой 10 г/кг,  $90 \pm 2$  °С,  $\tau = 5$  ч, затем раствор 20-кратно разбавляли, вводили 1 г/кг  $\text{H}_2\text{O}_2$  и обработку продолжали при 60 °С в течение 2 ч), а также сталь 20, запассивированную в растворе  $\text{HNO}_3$  (0,1 г/кг,  $98 \pm 2$  °С,  $\tau = 3$  ч).

Эксперименты показали, что сорбция радионуклидов зависит от вида материала, из которого изготовлены образцы (см. рисунок). Наибольшая сорбция отмечена на перлитной стали, наименьшая — на сплаве циркония. Обработка образцов дезактивирующим раствором приводит к химической

активации поверхности и увеличению сорбции. Действие ингибитора коррозии противоположное — в их присутствии сорбция уменьшается. Сорбция  $^{60}\text{Co}$  на стали 20 почти в 100 раз превышает сорбцию  $^{137}\text{Cs}$ , причем влияние предварительной обработки или присутствие ингибитора сказывается на сорбции  $^{60}\text{Co}$  в большей степени. При добавке ингибитора в загрязняющий раствор нивелируется влияние вида конструкционного материала и радионуклида на сорбцию. Объяснение механизма сорбции простое: при введении в систему анодных ингибиторов коррозии потенциал поверхности металла сдвигается в положительную сторону и подход к поверхности положительно заряженных радиоактивных ионов затруднен.

На основании исследований сделаны следующие выводы:

при останове ЯЭУ и эксплуатации в стояночном режиме количество десорбируемых радионуклидов с внутренних поверхностей оборудования контура коррелирует со скоростью коррозии металлов;

добавка в водный теплоноситель ингибиторов анодного типа снижает как коррозию, так и десорбцию радионуклидов с конструкционных материалов;

посредством пассивации поверхностей оборудования ЯЭУ и добавок в теплоноситель ингибиторов коррозии можно значительно снизить загрязнение оборудования радионуклидами.

Поступила в Редакцию 16.10.02

УДК 543.544: 546.718

## СОРБЦИЯ $\text{Tc(VII)}$ ВОЛОКНИСТЫМИ СОРБЕНТАМИ

*Медведева И.Б., Кузнецова Н.А., Ровный С.И. (ФГУП ПО «Маяк»)*

$^{99}\text{Tc}$  как осколочный элемент образуется в результате переработки отработавшего ядерного топлива и поступает в окружающую среду в результате сброса с радиохимического производства, локализуясь преимущественно в водных объектах. До сих пор не предложено эффективных способов его фракционного выделения и утилизации. Повышенный интерес к нему обусловлен как недостаточностью данных о содержании в водных объектах в связи с трудностями анализа низкой концентрации  $\text{Tc(VII)}$  обычными радиохимическими и радиометрическими методами, так и высокой миграционной способностью вследствие нахождения в легкорастворимой форме в виде пертехнетат-аниона  $\text{TcO}_4^-$  [1, 2].

Известно, что  $\text{Tc(VII)}$  в виде пертехнетат-иона  $\text{TcO}_4^-$  обнаруживает большое сродство с различными анионообменными смолами. Коэффициент распределения анионитами уменьшается в ряду АВ-17 > АВ-18 > ЭДЭ-10П > АВ-16 [3, 4]. Замещение азота на мышьяк или фосфор увеличивает сорбционную способность, что подтверждается данными об извлечении технеция с помощью сильноосновного анионита ЧФО (с четвертичными фосфониевыми основаниями). Сорбция анионитами ЧФО и АВ-17 максимальна в нейтральной среде (при pH 5—8 коэффициент распределения для ЧФО и АВ-17 составляет более  $1 \cdot 10^5$  и  $3 \cdot 10^4$  соответственно) [4]. Целью настоящей работы было исследование сорбционных свойств нового класса волокнистых сорбентов по отношению к  $\text{Tc(VII)}$  из водных растворов различного состава.