

УДК 621.039.534

Разработка и применение технологии дезактивации оборудования и трубопроводов наземного стенда-прототипа транспортной ЯЭУ

А.М. Алешин, А.А. Змитродан, В.В. Кривобоков

ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова», г. Сосновый Бор Ленинградской области, Россия

Аннотация

В статье рассмотрена технология химической дезактивации, которая была разработана и использована для дезактивации внутренних поверхностей первого контура наземного стенда-прототипа транспортной ядерной энергетической установки. Дезактивация была проведена с целью улучшения условий радиационно-технологического контроля состояния тепловыделяющих элементов вновь загружаемой активной зоны реактора. Представлены данные о радиоактивном загрязнении контурных систем, учтенные при выборе растворов для дезактивации, в качестве которых использованы оксиэтилидендифосфоновая кислота с гидразином и щавелевая кислота с перекисью водорода с концентрацией реагентов $0.1 \div 0.5$ % вес. Приведены данные, характеризующие эффективность рецептур по воздействию на коррозионные отложения и фрагменты топливной композиции. Дано описание этапов проведения дезактивации, при проведении которой использовано оборудование контурных систем.

Отличительной особенностью технологии явилось применение методов ионообменной очистки дезактивирующих растворов от ионов металлов и радионуклидов при проведении дезактивации и после её окончания для доведения качества воды в системах первого контура до нормируемых показателей. Это позволило сократить количество жидких радиоактивных отходов, образующихся при проведении дезактивации. Процессы очистки растворов реализовали с использованием нестандартных «Фильтров-контейнеров» оригинальной конструкции, которые на период проведения работ подключали к системам первого контура на байпасе. Приведены характеристики форм ионитов, загружаемых в фильтры при дезактивации, изменения концентраций химических элементов и активности радионуклидов в растворах в процессе обработки. Представлены результаты, подтверждающие высокую эффективность дезактивации по удалению из контуров остаточных загрязнений продуктов деления и фрагментов топливной композиции.

Ключевые слова: ядерная энергетическая установка, первый контур, радиоактивные загрязнения, дезактивация, дезактивирующие растворы, комплексоны, ионообменная очистка.

UDC 621.039.534

Development and application of a technology for decontamination of piping and equipment of land-based prototypes of naval nuclear reactor plants

A.M. Aleshin, A.A. Zmitrodan, V.V. Krivobokov

FSUE "Alexandrov NITI", Sosnovy Bor, Leningrad region, Russia

Abstract

The paper describes a chemical decontamination technology that was developed and used to clean the internal surfaces of the primary circuit of the land-based naval nuclear reactor

prototype with the end goal to reduce exposure of personnel during maintenance and increase reliability of process radiation monitoring during refueling. Data are given on radiation contamination of the primary system components. These data were used to choose decontamination solutions such as oxyethylidenediphosphonic acid with hydrazine and oxalic acid with peroxide (reagent concentrations of 0.1 - 0.5 wt. %). The paper presents data that show the efficiency of the chosen solutions for removing corrosion deposits and fuel fragments and describes the proposed decontamination technology.

The technology uses ion exchange methods for separating metal ions and radionuclides from decontamination solutions during and after decontamination to obtain the required quality of water. The decontamination solutions were cleaned using specially designed container filters that were installed on the bypass line of the primary circuit for the period of decontamination activities. The characteristics of the ion exchange resins in the filters are given. Variations of the chemical concentrations and radionuclide activities in the solutions during treatment are shown. The authors report results that confirm high efficiency of the developed process for removing residual fission product contaminants and fuel fragments.

Key words: naval nuclear reactor plant, primary circuit, radiation contamination, decontamination, decontamination solutions, chelates, ion exchange treatment.

Введение

В процессе эксплуатации ЯЭУ на энергетических уровнях мощности теплоноситель и внутренние поверхности оборудования и трубопроводов первого контура подвергаются радиоактивному загрязнению продуктами деления (ПД) ядерного топлива и активированными продуктами коррозии (АПК) конструкционных материалов. По мере выработки ресурса активной зоны поступление продуктов деления ядерного топлива в теплоноситель в основном определяется нарушениями герметичности оболочек тепловыделяющих элементов, развитие которых в предельном случае может сопровождаться поступлением в первый контур фрагментов топливной композиции (ТК).

Складывающаяся в процессе эксплуатации ЯЭУ радиационная обстановка диктует необходимость периодического проведения дезактиваций первых контуров, основными задачами которых являются выведение из них радиоактивных загрязнений с целью улучшения радиационной обстановки при выполнении ремонтных работ и повышения информативности радиационно-технологического контроля (РТК) при эксплуатации новых активных зон.

Наиболее эффективными способами дезактивации являются циркуляционные химические обработки внутренних поверхностей контуров и трубопроводов. Радиоактивные загрязнения растворяют в растворах различных химических реагентов и затем вместе с ними выводят из контура [1–4].

Если окончание кампании реактора не сопровождалось поступлением в теплоноситель фрагментов топливной композиции, то радионуклиды продуктов деления, АПК и уран более чем на 90 % аккумулируются отложениями продуктов коррозии (ПК) на поверхностях контуров. В этом случае эффективное растворение отложений обеспечивает выведение из них и основного количества радиоактивных загрязнений.

Фазовый состав отложений ПК зависит от типа реактора, водно-химического режима, состава конструкционных материалов. Отложения включают доминирующие в них по количеству оксиды железа, также хрома, никеля, марганца, титана, циркония и других элементов, входящих в состав конструкционных материалов. Продукты коррозии откладываются на внутренних поверхностях трубопроводов в виде магнетита (Fe_3O_4), гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), магемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), двуокиси титана (TiO_2), двуокиси циркония (ZrO_2), шпинелей железа, например,

$\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{NiO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$, включающих легирующие элементы (Cr, Ni, Mo) в различных соотношениях [2–4].

Поступление в контур фрагментов топливной композиции осложняет достижение необходимой полноты удаления загрязнений, так как эффективное растворение топливной крошки затруднено и требует применения специальных растворов.

Таким образом, основополагающим моментом при разработке технологии химической обработки технологического контура ЯЭУ, подлежащего дезактивации, является определение и учет характера его загрязнения продуктами деления ядерного топлива и фрагментами топливной композиции.

При реализации технологии дезактивирующие растворы выбираются исходя из характера загрязнений. Определяют физико-химические условия проведения процессов растворения загрязнений, концентрации реагентов при обязательном соблюдении условий не превышения допустимых коррозионных воздействий на конструкционные материалы, последовательность проводимых операций химических стадий обработок контура. Предусматривают мероприятия, обеспечивающие снижение объемов жидких радиоактивных отходов (ЖРО) [1, 4, 5].

В данной статье представлен комплексный подход к выбору и обоснованию растворов и процессов химической обработки поверхностей первого контура, разработанный для наземного стенда-прототипа транспортной ЯЭУ, учитывающий изложенные выше требования к технологиям. Приведены результаты проведенной дезактивации.

Характер радиоактивного загрязнения основного оборудования ЯЭУ

Необходимо отметить, что технологические особенности конструкции стендовой ЯЭУ не позволяли провести дезактивацию всех систем, относящихся к первому контуру, одновременно. Поэтому было принято решение о проведении дезактивации контура отдельными замкнутыми участками. Были выделены три секции первого контура А, В и С, внутри которых были обеспечены условия для реализации их циркуляционной дезактивации (замкнутый контур, наличие насосного оборудования, возможность поддержания температуры, давления, контроля и пр.). Из них секции А и В, относящиеся к системам безопасности и периодически вводимые в действие при необходимости снижения мощности реактора, менее загрязнены по сравнению с контурной секцией С.

Оценка коррозионного состояния и характера радиоактивного загрязнения внутренних поверхностей первого контура перед проведением дезактивации была проведена на основании результатов обследования поверхностей фрагментов оборудования, вырезанных из парового и водяного участков секции С контура. Выбор данной секции контура в качестве «реперной» для оценки степени загрязнения всего контура связан с конструктивными особенностями ЯЭУ, определяющими возможности вырезки из секций представительных образцов оборудования, а также с тем, что секция С наиболее загрязнена.

Полученная информация свидетельствовала о том, что внутренние поверхности трубопроводов загрязнены не только продуктами деления урана и АПК, но и фрагментами топливной композиции. В табл. 1 приведены результаты определения относительного содержания металлов в составе коррозионных отложений, отобранных методом кислотного мазка [6] с поверхностей трубопроводов секции С из нержавеющей стали и сплава титана. Результаты свидетельствуют, что основными элементами, определяющими состав ПК на поверхностях трубопроводов, являются компоненты сплавов, из которых они изготовлены.

Таблица 1

Содержание металлов в коррозионных отложениях на внутренних поверхностях фрагментов трубопроводов секции С

Материал трубопровода	Металл, % отн.					
	Fe	Mn	Ni	Ti	Zr	Cr
Нержавеющая сталь	71.7	–	3.3	ост.	–	23.3
Сплав титана	6.6	1.2	1.2	90.3	0.2	–

Содержание элементов в отложениях, отобранных с поверхностей трубопроводов из сплава титана, представлены в табл. 2, из которой следует, что содержание элементов на единицу площади отложений в верхней и нижней частях обследованного трубопровода значительно различается и изменяется в диапазоне от 3 до 50 мкг/см².

Таблица 2

Загрязнение поверхностей трубопроводов из сплава титана элементами, входящими в состав коррозионных отложений

Участок трубопровода	Элемент, мкг/см ²			
	Fe	Mn	Cr	Ni
Верхняя поверхность	3.3	0.4	0.2	1.2
Нижняя поверхность	50.0	1.3	1.3	3.7

Содержание элементов топливной композиции и элементов конструкционных материалов в мазках коррозионных отложений, взятых с площади 100 см² внутренних поверхностей трубопроводов секции С, суммарные значения альфа- и бета-активности отложений приведены в табл. 3.

Таблица 3

Химический и элементный состав отложений на внутренних поверхностях парового и водяного участков трубопроводов секции С

№	Участок трубопровода	Содержание в отложениях, мкг			Количество, мг (в пересчете на оксиды)			Плотность отложений, мг/см ²			Суммарная активность отложений, кБк	
		Fe	Ti	U	Fe ₃ O ₄	TiO ₂	U ₃ O ₈ (мкг)	Fe ₃ O ₄	TiO ₂	Всего	β	α
1	паровой участок	530	–	30	2.19	–	106	0.022	–	0.0220	170	0.016
2		353	13	2.4	1.13	0.021	8.4	0.015	0.0003	0.0153	560	0.122
3		350	–	388	1.45	–	1370	0.015	–	0.0150	310	0.47
4		485	14	11.7	2.01	0.023	41.5	0.020	0.0002	0.0202	490	0.051
5		420	26	3.6	1.73	0.043	12.8	0.017	0.0004	0.0174	400	0.117
6	водяной участок	660	–	1.6	2.73	–	5.6	0.027	–	0.0270	8.4	0.001
7		1265	40	13.1	5.22	0.068	46.5	0.053	0.0007	0.0537	455	0.041
8		1095	41	26.1	4.53	0.069	92.7	0.045	0.0007	0.0457	505	0.025
9		1150	–	1.7	4.75	–	–	0.048	–	0.0480	9.7	0.001
10		370	17.6	20.6	1.52	0.028	73.0	0.016	0.0004	0.0164	375	0.073

Из представленных в табл. 3 результатов следует, что состав отложений наиболее загрязненных участков контура определяется оксидами железа (97÷99) % и титана (1÷3) %.

Загрязнение исследованных поверхностей контурной секции С ураном характеризовалось значительной неравномерностью, что указывало на наличие включений в виде частичек различной величины. Для парового участка трубопроводов частички имели массу до 30 мкг. В среднем загрязнение поверхностей отвечало диапазону от 0.078 до 0.94 мкг/см² в пересчете на U₃O₈. Максимальное загрязнение по U₃O₈ составило 13.7 мг/см².

Для водяного участка трубопроводов диапазон усредненного загрязнения поверхностей частицами продуктов размыва был определен границами от 0.056 до 0.94 мкг/см² в пересчете на U₃O₈, и практически находился в том же интервале, что и для парового участка.

Суммарное бета- загрязнение отложений составило: для парового участка от 400 до 550 кБк, для водяного участка от 370 до 500 кБк. Это соответствовало практически одинаковому удельному загрязнению поверхностей: 4.0÷5.5 кБк/см² парового участка и 3.7÷5.0 кБк/см² водяного участка.

Суммарное загрязнение отложений альфа- радионуклидами составило для парового участка от 50 до 120 Бк и для водяного участка – от 25 до 70 Бк, что соответствует загрязнению поверхностей трубопроводов 0.5÷1.2 Бк/см² для парового участка и 0.25÷0.70 Бк/см² для водяного участка. Мощность амбиентной дозы гамма-излучения (МАД) от участков трубопроводов секции С характеризовалась величинами 0.45÷1.2 мкЗв/ч. Загрязнение их поверхностей определялось нуклидами ¹³⁷Cs, ^{141,143}Ce, ⁹⁵Zr – ⁹⁵Nb, ^{58,60}Co, ¹⁴⁰La, ⁵⁴Mn и ¹⁰³Ru.

Данные обследования внутренних поверхностей оборудования и трубопроводов секции С подтвердили, что для соблюдения требований по информативности РТК при продолжении испытаний стендовой ЯЭУ необходимо проведение дезактивации. Для выведения из контура радиоактивных загрязнений с необходимой полнотой должны быть использованы два типа растворов, один из которых эффективен по растворению оксидов переходных металлов, определяющих состав продуктов коррозии, и переводу в раствор ассоциированных с ними радионуклидов, другой – по растворению фрагментов топливной композиции. Исходя из этого, в качестве базовых для дезактивации на стенде-прототипе были выбраны растворы (рецептуры), которые используют в технологиях дезактивации первых контуров транспортных ЯЭУ:

- восстановительный раствор оксиэтилендифосфоновой кислоты (ОЭДФ) с гидразином, обеспечивающий эффективное растворение ПК и рекомендованный для дезактивации первых контуров ЯЭУ в сборе по малоотходной технологии [6, 7];
- раствор щавелевой кислоты и перекиси водорода с последовательным вводом реагентов в контур, используемый в технологиях дезактивации первых контуров транспортных ЯЭУ, эффективно переводящий в раствор как отложения продуктов коррозии, так и фрагменты топливной композиции [4, 8].

Для снижения объемов и активности ЖРО в процессе дезактивации было предложено использовать «нештатные» ионообменные фильтры очистки, подключаемые к контуру на время проведения работ.

Ниже приведены основные характеристики и отличительные особенности процессов химической обработки с использованием указанных растворов, принятые во внимание при разработке технологии дезактивации, обсуждаемой в настоящей статье.

Малоотходная технология дезактивации с использованием восстановительного раствора оксиэтилендифосфоновой кислоты

В малоотходных технологиях используют приемы организации «низко-концентрационных» способов дезактивации первых контуров ЯЭУ растворами комплексонов с концентрацией от 0.1 до 0.5 % вес. Возможность снижения концентраций комплексонов при растворении ПК, обеспечиваемая устойчивостью соединений комплексообразующих кислот с ионами металлов, позволяет уменьшить коррозионные воздействия на конструкционные материалы и сократить объем ЖРО. Последнее достигается путем замены операций дренажей водных сред (для выведения реагентов из контуров) ионообменными способами очистки растворов [1, 5, 9]. Сорбционное выведение радионуклидов и ионов металлов из растворов улучшает полноту удаления радиоактивных загрязнений с поверхностей, снижает активность ЖРО и, в итоге, улучшает технико-экономические показатели работ [2, 7].

Ранее во ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова» [7] при дезактивации оборудования транспортной ЯЭУ использовали восстановительный раствор оксиэтилендифосфоновой кислоты (ОЭДФ) с гидразином (N_2H_4). Для растворения ПК, отвечающих форме магнетита, было обосновано применение растворов состава $1 \div 5$ г/дм³ ОЭДФ + $0.25 \div 1.5$ г/дм³ N_2H_4 с начальной величиной рН в контуре $3.5 \div 4.0$ и в процессе дезактивации в диапазоне $3.5 \div 6.0$ при температурах $60 \div 90$ °С. Для циркуляции, разогрева и поддержания температуры в контуре при растворении радиоактивных отложений использовали его собственные циркуляционные насосы.

С целью повышения эффективности растворения радиоактивных отложений использовали нештатные ионообменные фильтры, временно подключаемые к контуру на байпасе. Форма ионитов, загружаемых в фильтры, обеспечивала очистку растворов от ионов металлов, практически от всех радионуклидов (за исключением $^{134,137}Cs$) и поддержание концентрации ОЭДФ в процессе дезактивации на постоянном уровне. Это достигалось применением комплексообразующих ионитов (комплекситов). В качестве комплекситов использовали сильноосновные аниониты, на которых ионообменным способом сорбировали комплексообразующие кислоты. Комплексоны, закрепленные на анионитах подобным образом, сохраняют способность к образованию комплексных соединений с ионами переходных металлов с участием свободных координационных групп. Это обеспечивает возможность сорбционного извлечения ионов металлов и радионуклидов из растворов по комплексообразующему механизму [12].

Возможность очистки дезактивирующих растворов ОЭДФ + N_2H_4 на комплекситах была подтверждена экспериментально ранее [13]:

- ёмкость анионита марки АВ-17-8 чС в ОЭДФ-форме по ионам Fe^{2+} составляет не менее 15 г/л;
- объёмные коэффициенты распределения ионов переходных металлов (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Mn^{2+} и др.), радионуклидов АПК ($^{60}Fe^{2+}$, $^{60}Fe^{3+}$, $^{63}Ni^{2+}$, $^{51}Cr^{3+}$, $^{58}Co^{2+}$, $^{60}Co^{2+}$, $^{54}Mn^{2+}$, $^{95}Zr^{2+}$ и др.) и нелетучих ПД (^{141}Ce , ^{144}Ce , ^{103}Ru , ^{106}Ru и др.) между анионитом в ОЭДФ-форме и раствором ОЭДФ + N_2H_4 соответствуют диапазону $10^3 \div 10^4$.

После завершения процесса растворения ПК, совмещаемого с очисткой растворов на фильтре с анионитом в ОЭДФ-форме, ёмкость анионитов в OH^- -форме по самому комплексоному позволяет вывести его из контура без дренажа раствора. Подключение к контуру следующего фильтра с анионитом в OH^- -форме без прекращения циркуляции растворов также предотвращает возможность осаждения взвесей ПК из растворов.

Окончательно качество воды в контуре доводилось до норм на фильтре со смешанной загрузкой (анионит в OH^- -форме, катионит в NH_4^+ или H^+ -форме) при одновременном удалении радионуклидов $^{134,137}\text{Cs}$, которые ОЭДФ-формой анионита не сорбируются.

Применение фильтров ионообменной очистки позволило значительно сократить объем и активность ЖРО, а также избежать отрицательных последствий обратного оседания взвешенных продуктов коррозии на поверхностях контура, которые протекают во время дренажей растворов и, в конечном итоге, приводят к увеличению перепада давления теплоносителя на активных зонах после дезактиваций [3].

Технология дезактивации первых контуров транспортных ЯЭУ

Исследованиями эффективности растворения радиоактивных загрязнений при использовании различных рецептур было показано, что восстановительные растворы ОЭДФ, обеспечивающие растворение основной части коррозионных отложений, малоэффективны по отношению к фрагментам топливной композиции. Поэтому было предложено дополнительно с дезактивацией контура растворами комплексона провести обработку поверхностей растворами более эффективными по отношению к ТК, которые широко применяют в технологиях дезактивации первых контуров и оборудования ЯЭУ в атомной энергетике [4]. Данные технологии основаны на последовательной химической обработке внутренних поверхностей контуров окислительными и восстановительными растворами. Обработка оборудования включала этапы ввода концентратов реагентов в контур, циркуляцию растворов, проведение операций дренажа растворов из контуров и их заполнение водой высокой чистоты для снижения концентраций ранее введенных реагентов до уровней, допускающих ввод концентрата следующего раствора. Указанные операции заканчивают либо повторяют, в зависимости от требуемой полноты удаления радиоактивных загрязнений. После их удаления из контура с дренируемыми растворами, качество воды в нем доводится до норм [3, 4].

При дезактивации транспортных ЯЭУ применяют двухванный окислительно-восстановительный метод, основанный на чередовании воздействий на загрязнения контура оксалатно-фосфатно-перекисных (восстановительных) и щелочно-перманганатных (окислительных) растворов. На первой стадии осуществляют растворение эпитактической («рыхлой») части коррозионных отложений, отвечающей форме магнетита и одновременный перевод в раствор находящихся в составе отложений АПК и ПД, а также частиц ядерного топлива (ЯТ). Процесс проводят до достижения максимальных значений контролируемых параметров раствора (активности отдельных радионуклидов, концентрации железа, урана и пр.). Следующая обработка поверхностей контура щелочным раствором приводит к растворению амфотерных металлов (или их оксидов) из состава ЯТ. Растворение железооксидных отложений в щелочном растворе незначительно. Основное действие раствора направлено на окисление оксидов хрома плотной пленки шпинельных отложений, трансформацию их в хроматы, что облегчает последующее растворение в кислотном оксалатном растворе плотной пленки, содержащей до 50 % радионуклида ^{51}Cr , входящего в перечень радионуклидов, осложняющих радиационную обстановку.

Данные технологии обеспечивают наибольшую полноту удаления радиоактивных загрязнений из контуров и снижение мощности дозы излучения от оборудования. Однако, их недостатком является образование значительных объемов ЖРО, что связано с проведением промежуточных промывок контура водой высокой чистоты (ВВЧ) при замене в нем несовместимых кислотных и щелочных растворов.

Разработка технологии дезактивации первого контура стендовой ЯЭУ

Учитывая преимущества и недостатки отмеченных малоотходной «низко-концентрационной» и двухванной химических технологий, для дезактивации первого контура стенда-прототипа транспортной ЯЭУ была предложена комплексная технология, объединившая принципы организации обработок контура с использованием растворов ОЭДФ с гидразином и растворов щавелевой кислоты с перекисью водорода с использованием методов ионообменной очистки для снижения объема и активности ЖРО. Для очистки растворов в процессе дезактивации контура был разработан и изготовлен «Фильтр-контейнер» с объемом загрузки ионитами около 90 дм³.

Оригинальная конструкция фильтра, материалы, из которых он изготовлен, допускают его подключение к контурным системам при тепло-гидравлических и физико-химических условиях проведения химических стадий обработки поверхностей оборудования и обеспечивают соблюдение норм радиационной безопасности при его эксплуатации и передаче в качестве контейнера с отработанными ионитами на региональный пункт захоронения радиоактивных отходов. Как показала практика, использование таких фильтров обеспечивает повышение эффективности дезактивации растворами с пониженной концентрацией, снижение объемов и активности ЖРО [7, 8]. Фильтрация растворов через фильтры, подсоединяемые к контурным системам на байпасе на время проведения работ, производится с напора циркуляционных насосов контуров.

Комплексной технологией было предусмотрено поочередное подключение к дезактивируемой секции контура трех «Фильтров-контейнеров» с различной загрузкой для:

- очистки восстановительных растворов ОЭДФ с гидразином от ионов переходных металлов и радионуклидов и одновременной регенерации комплексообразующей кислоты в процессе обработки поверхностей [12] на фильтре с анионитом, переведенном в форму оксиэтилидендифосфоновой кислоты;
- выведения из контура остаточных количеств ОЭДФ и щавелевой кислоты после завершения последовательно проводимых обработок контура растворами данных реагентов на фильтре с анионитом в OH^- -форме;
- завершающей очистки воды (теплоносителя) в контуре до норм после завершения дезактивации на фильтре со смешанной загрузкой, состоящей из анионита в OH^- -форме и катионита в H^+ -форме в объемном соотношении 2:1.

Окончательно технология дезактивации первого контура стендовой ЯЭУ была разработана после уточнения параметров и режимов применения дезактивирующих растворов на основании результатов экспериментов с использованием реальных образцов оборудования контура. Оптимизация параметров использования растворов (концентраций, температуры) была проведена с учетом характера загрязнений и технологических возможностей обеспечения работ с максимальным использованием оборудования, входящего в состав систем транспортной ЯЭУ.

Результаты экспериментальных исследований по растворению коррозионных отложений, характерных для первого контура транспортной ЯЭУ, в растворах $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ и $\text{OЭДФК} + \text{N}_2\text{H}_4$ представлены на рис. 1–3.

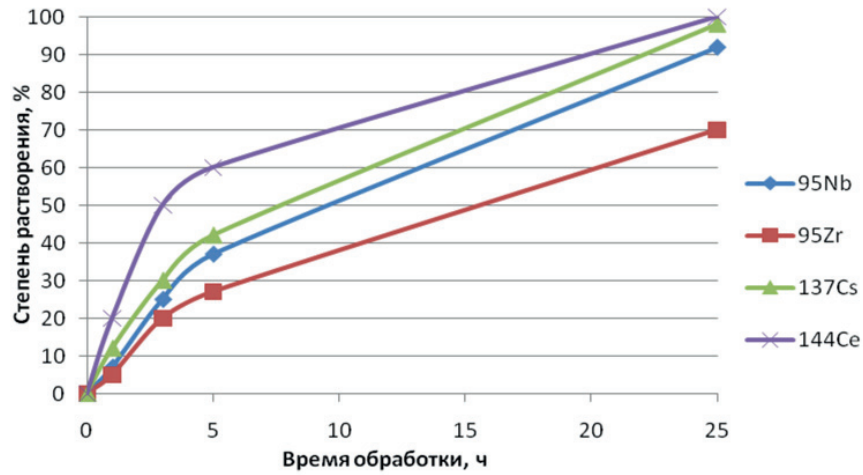


Рис. 1. Степень растворения (%) радионуклидов ПД из образца коррозионных отложений в растворе 5 г/дм³ H₂C₂O₄ + 5 г/дм³ H₂O₂; T_{обrab.} = 18 °C

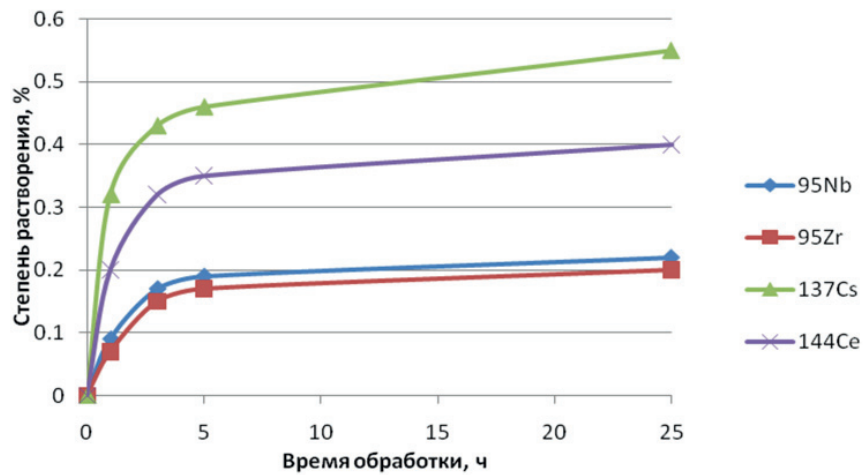


Рис. 2. Степень растворения радионуклидов ПД из образца коррозионных отложений в растворе 5 г/дм³ ОЭДФК + 1.25 г/дм³ N₂H₄ · H₂O с величиной pH = 3.8; T_{обrab.} = 18 °C

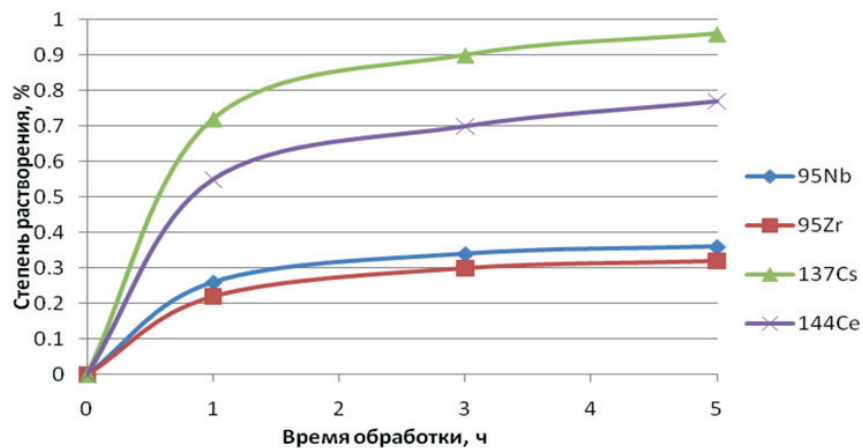


Рис. 3. Степень растворения радионуклидов ПД из образца коррозионных отложений в растворе 5 г/дм³ ОЭДФК + 1.25 г/дм³ N₂H₄ · H₂O с величиной pH = 3.8; T_{обrab.} = 70 °C

Как видно из рис. 1, в дезактивирующий раствор состава $5 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 5 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ при температуре обработки $18 \text{ }^\circ\text{C}$ за 24 часа перешло практически 100 % активности радионуклидов, определяющих радиоактивное загрязнение исходного образца. За исключением радионуклида ^{95}Zr (70 %). Дальнейший нагрев растворов до $70 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1–2 часов позволил довести выход ^{95}Zr до 100 %. Последующая обработка образца в растворе азотной кислоты с перекисью водорода подтвердила практически полное удаление радиоактивных загрязнений раствором щавелевой кислоты.

Из представленных данных видно, что степень растворения суммы радионуклидов ПД в растворах ОЭДФ не превысила 0.3 % при температуре $18 \text{ }^\circ\text{C}$ и 0.5 % при температуре $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Максимальная степень растворения наблюдается у радионуклидов цезия и церия (до 0.5 % при $18 \text{ }^\circ\text{C}$). Повышение температуры до $70 \text{ }^\circ\text{C}$ привело к увеличению выхода всех нуклидов в раствор примерно в 2 раза.

Степень растворения урана в оксалатно-перекисном дезактивирующем растворе составила 100 %, в растворе ОЭДФ и гидразина – менее 0.1 %. Степень извлечения альфа- нуклидов в раствор $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ составила более 95 %, а в растворе ОЭДФ и гидразина – менее 15 %.

Результаты проведенных исследований подтвердили:

- наличие урана в образцах радиоактивных загрязнений, извлеченных из участков трубопроводов первого контура транспортной ЯЭУ;
- высокую эффективность растворения урана и ПД в растворе $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ при низких температурах (до 100 % за сутки обработки при $18 \text{ }^\circ\text{C}$);
- правильность отказа от окислительной щелочно-перманганатной обработки без ущерба для эффективности растворения топливных загрязнений и продуктов коррозии;
- относительно низкую эффективность дезактивирующего раствора ОЭДФ с гидразином по отношению к фрагментам ТК.

По сравнению с двухванной технологией, применяемой для дезактивации первых контуров транспортных ЯЭУ, в технологии, разработанной для стенда-прототипа транспортной ЯЭУ, были обоснованы изменения, включающие отказ от применения фосфорной кислоты, снижение концентраций щавелевой кислоты и перекиси водорода до 1–5 г/л (в базовом варианте до 10 г/л). Снижение концентраций реагентов было использовано с целью уменьшения коррозионного воздействия растворов на конструкционные материалы контура и количества водных промывок перед заключительной очисткой воды в контуре на ионообменных фильтрах.

Для улучшения полноты выведения радиоактивных загрязнений из дезактивируемых контурных систем и снижения количества и объемной активности ЖРО к ним подсоединяли «Фильтры – контейнеры» с различной загрузкой ионитов, в качестве которых использовали катионит марки ТОКЕМ – 145-10 NR (H^+) и анионит марки ТОКЕМ – 845-10 NR (OH^- , ОЭДФ).

В конечном итоге, разработанная технология дезактивации первого контура стендовой ЯЭУ включила следующие четыре этапа циркуляционной обработки каждой из выделенных секций контура (А, В и С) при температуре растворов $60\text{--}70 \text{ }^\circ\text{C}$.

Этап № 1 – внутриконтурная дезактивация раствором $1\text{--}5 \text{ г/дм}^3 \text{ ОЭДФК} + 0.25\text{--}1.25 \text{ г/дм}^3 \text{ N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при величине $\text{pH} = 3.5\text{--}4.0$ с одновременной байпасной очисткой раствора от ионов ПМ и радионуклидов на фильтре № 1 с анионитом в ОЭДФ-форме.

Концентрация ОЭДФ в растворах при дезактивации каждого контура на этапе № 1 соответствовала указанному диапазону. Точное значение начальной концентрации комплексона рассчитывалось с учетом объема контура, сорбционной емкости анионита в OH^- -форме по

комплексону и объема анионита в фильтре. Корректировку начальных концентраций ОЭДФ производили для гарантированного эффективного выведения комплексона из контура при проведении второго этапа дезактивации после замены фильтра с анионитом в ОЭДФ-форме на очередной фильтр № 2 с анионитом в OH^- -форме.

Этап № 2 – байпасная очистка отработанного раствора в контуре от комплексона и эксплуатационных загрязнений на фильтре № 2 с анионитом в OH^- -форме.

Этап № 3 – внутриконтурная циркуляционная дезактивация раствором щавелевой кислоты и перекиси водорода с концентрацией реагентов в диапазоне 1–5 г/л с последовательным вводом концентратов реагентов, заменой воды в контурных системах после завершения обработки. Замену воды в дезактивируемых контурах, проводимую путем их осушения и заполнения ВВЧ, производили с целью уменьшения концентрации щавелевой кислоты до уровней, позволяющих далее вывести ее остаточные количества на ионообменном фильтре.

Начальную концентрацию щавелевой кислоты на этапе № 3 корректировали перед вводом концентрата кислоты в конкретный контур, исходя из его объема и степени последующего разбавления отработанного раствора ВВЧ. При этом, для гарантированного выведения остатков кислоты из дезактивируемого контура на очередном фильтре при проведении заключительного этапа дезактивации также учитывали сорбционную емкость анионита в OH^- -форме по оксалат ионам и объем анионита в фильтре № 3.

Этап № 4 (заключительный) – байпасная очистка разбавленного в конце этапа № 3 дезактивирующего раствора от остатков реагентов и радионуклидов на «Фильтр-контейнере» № 3 со смешанной загрузкой (катионит в H^+ -форме и анионит в OH^- -форме) с доведением качества водной среды до требуемых норм.

Окончание этапов № 1, № 2 и переход к очередному этапу № 3 не предусматривал дренажей растворов и прекращения их циркуляции.

Дренажи растворов были запланированы только после окончания этапов № 3 с целью уменьшения концентрации щавелевой кислоты до уровней, позволяющих вывести ее на ионитах. В отдельных случаях по результатам анализов проб растворов принималось решение о дополнительном частичном дренировании растворов.

Практическая реализация технологии дезактивации первого контура стенда-прототипа транспортной ЯЭУ

Как отмечалось выше, дезактивация оборудования первого контура стендовой ЯЭУ осуществлялась посекционно. Были выделены три независимых друг от друга секции первого контура: А, В и С. Диапазоны концентраций в растворах применяемых рецептур ($\text{OЭДФ} + \text{N}_2\text{H}_4$), ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$) корректировались по мере получения результатов в пределах диапазонов разработанной технологии. Так, при дезактивации секции А начальная концентрация оксиэтилендифосфоновой кислоты соответствовала 2.7 г/дм³ величина рН растворов ~3.5. Данная концентрация в процессе растворения радиоактивных загрязнений сохранялась на постоянном уровне за счет регенерации комплексона в растворе, обеспечиваемой сорбцией ионов переходных металлов и радионуклидов на анионите в ОЭДФ-форме загруженного в «Фильтр-контейнер» на первом этапе дезактивации.

Поскольку динамическая сорбционная емкость фильтра в ОЭДФ-форме на первом этапе дезактивации секции А не была исчерпана полностью, было принято решение о продолжении использования этого же «Фильтра-контейнера» на первом этапе при дезактивации секции В. Начальная концентрация комплексона при обработке поверхностей секции В была снижена до 1.4 г/дм³.

При этом «Фильтр-контейнер» обеспечивал сохранение оптимальных условий проведения дезактивации (концентрация комплексона и pH растворов, степень сорбции ПМ и радионуклидов) в течение всего этапа обработки поверхностей восстановительным раствором ОЭДФ.

По причине экономической целесообразности, при дезактивации секции В на втором этапе, при выведении из системы комплексона, использовали «Фильтр-контейнер», который ранее был применен на этапе 4 дезактивации секции А (завершающее доведение качества воды в контуре до нормируемых показателей).

В отличие от секций А и В, дезактивацию секции С выполняли без этапов № 1 и № 2. Данное решение было принято на основании анализа результатов, полученных в процессе дезактивации секций А, В.

Обработку секции С вели раствором $1 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ с последующим вводом в него H_2O_2 до концентрации 1 г/дм^3 . После дренажа раствора и последующего заполнения системы ВВЧ очистку воды в контуре от остатков реагентов и доведение качества воды до норм проводили на «Фильтре-контейнере» со смешанной загрузкой, состоящей из катионита в H^+ и анионита в OH^- -форме при их объемном соотношении 1 к 2.

Такие решения, основанные на анализе результатов контроля процессов дезактивации, позволили уменьшить количество первоначально планируемых к использованию «Фильтров-контейнеров» и более полно использовать их сорбционные возможности.

Использование «Фильтров-контейнеров» на этапах № 1 и № 2 дезактивации позволило вывести из растворов в процессе обработки поверхностей контурной секции А около 3 кБк альфа-излучающих нуклидов и 1.6 ГБк бета-излучающих радионуклидов, а в процессе обработки поверхностей секции В – около 1.2 ГБк бета-излучающих радионуклидов.

За счет использования «Фильтров-контейнеров» № 1 и № 2 на этапах № 1 и № 2 в процессе растворения коррозионных отложений с поверхностей секции А на фильтрах было выведено около 30 % железа, а в процессе обработки поверхностей секции В – около 33 % железа от всего количества, выведенного из систем контура к окончанию дезактивации.

На рис. 4–9 представлены последовательность проведения технологических операций дезактивации, изменение в растворах концентраций химических элементов, удельной активности радионуклидов АПК и ПД.

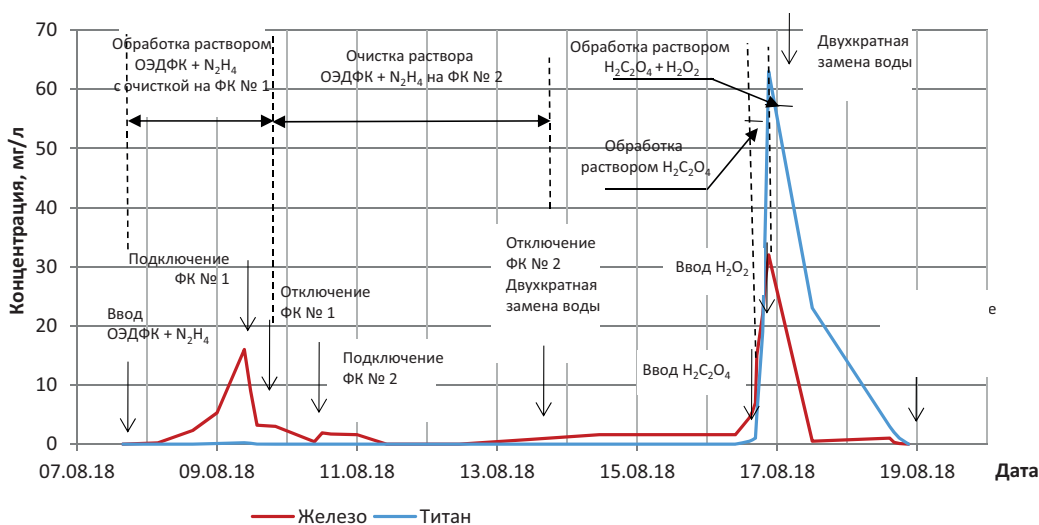


Рис. 4. Изменение концентраций железа, титана в растворах при дезактивации контура А

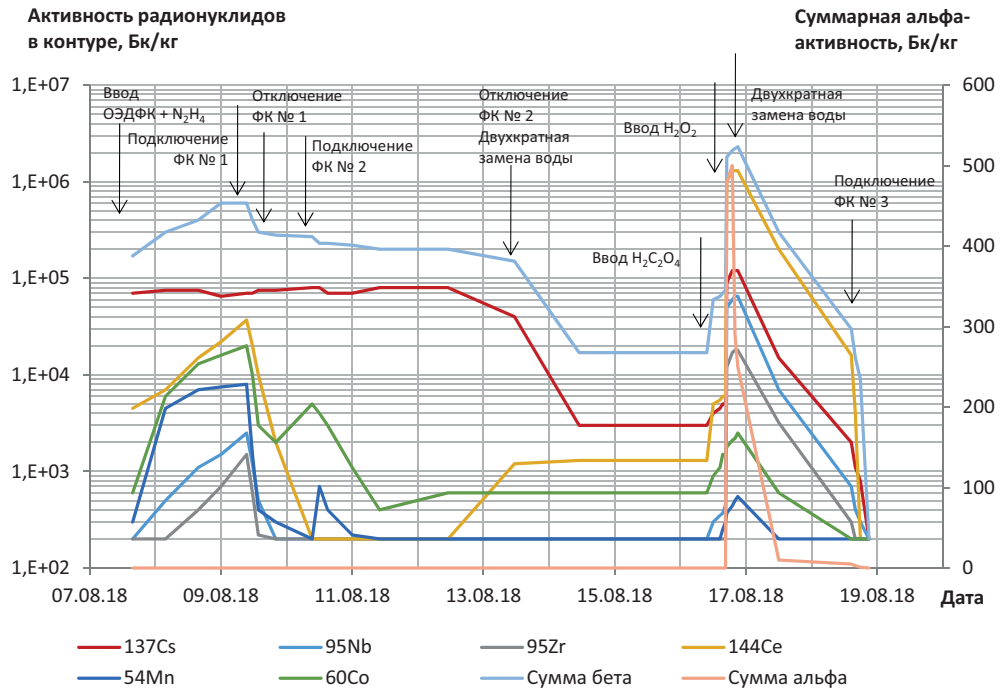


Рис. 5. Изменение удельной активности радионуклидов в растворах при дезактивации контура А

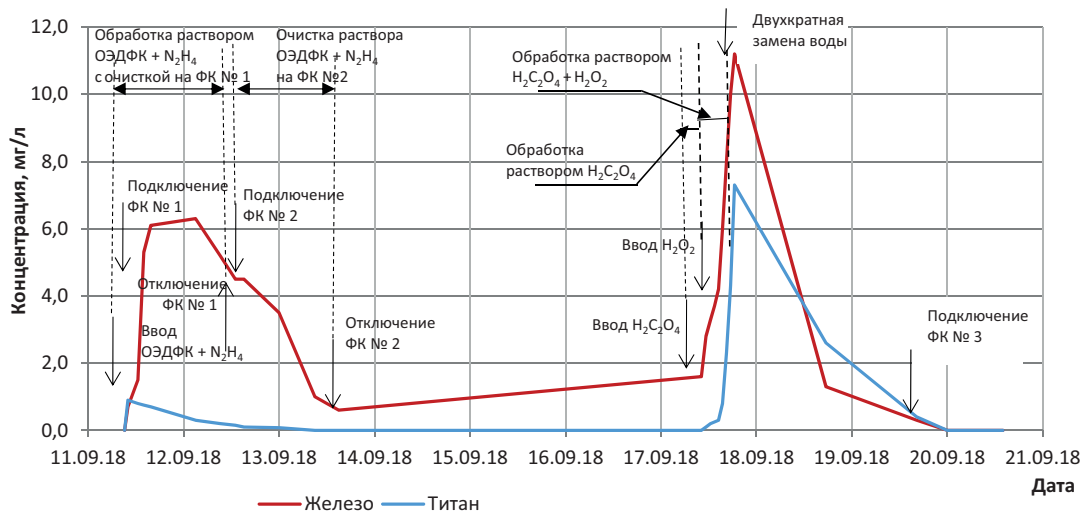


Рис. 6. Изменение концентраций железа и титана в растворах при дезактивации контура В

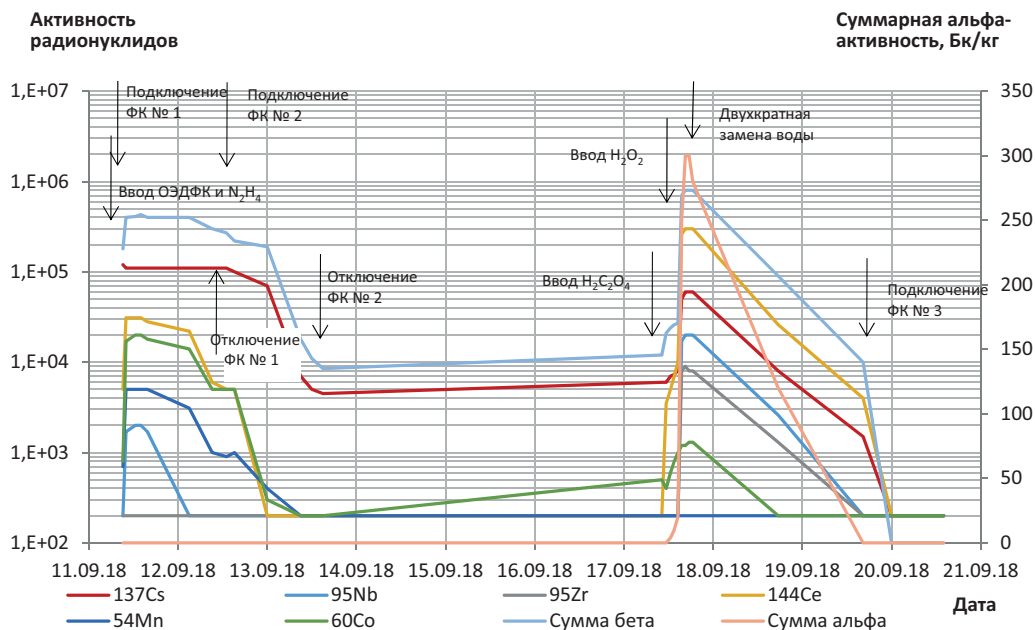


Рис. 7. Изменение удельной активности радионуклидов в растворах при дезактивации контура В

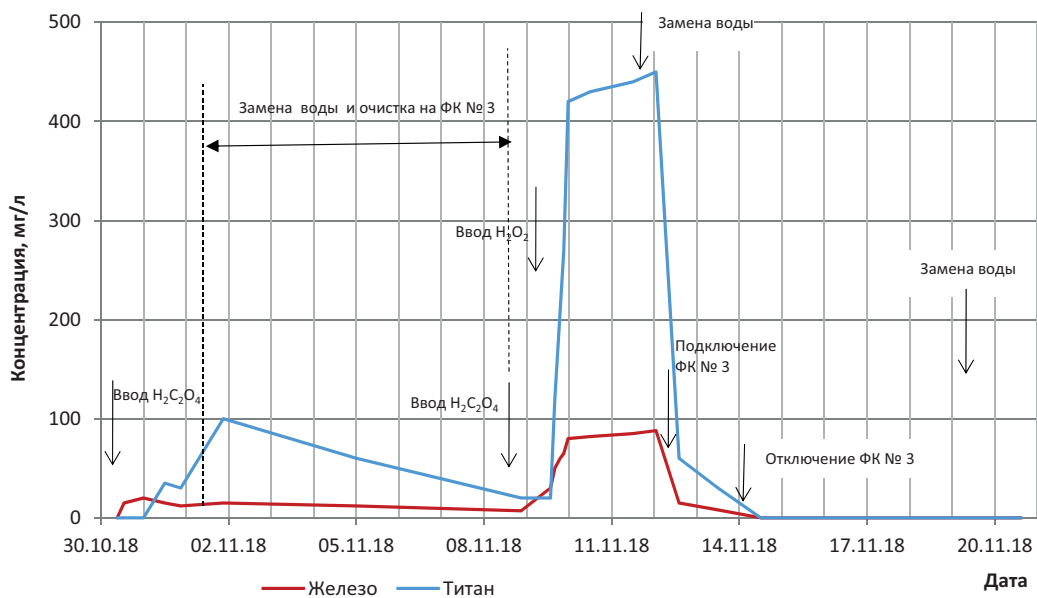


Рис. 8. Изменение концентраций железа и титана в растворах при проведении дезактивации контура С

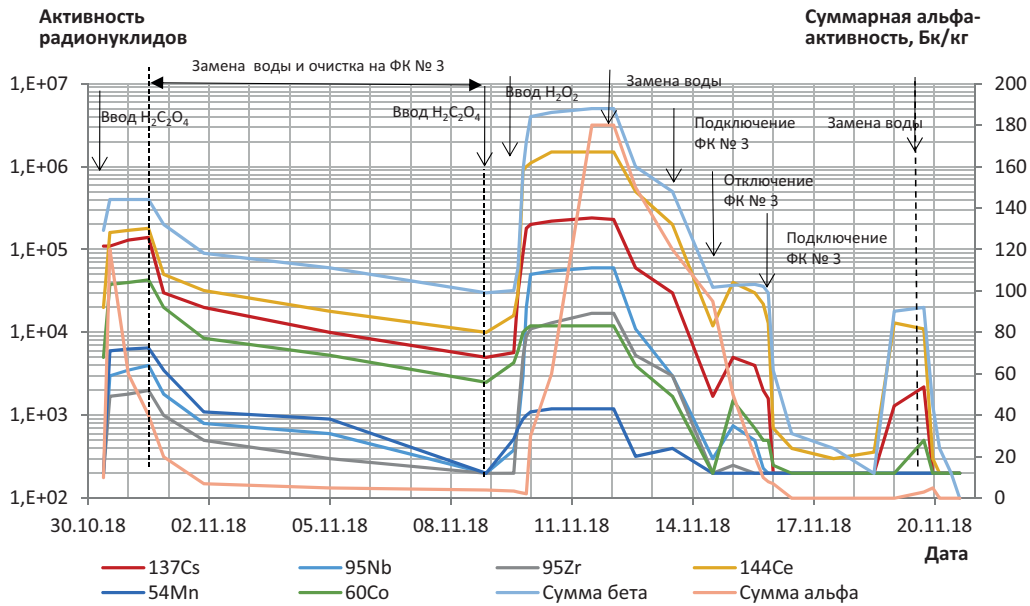


Рис. 9. Изменение удельной активности радионуклидов в растворах при проведении дезактивации контура С

Выводы

- В результате дезактивации оборудования и трубопроводов секций А, В и С из всех систем первого контура стендовой ЯЭУ было выведено:
 - ~ 41.3 ГБк бета-излучающих радионуклидов;
 - ~ 4.8 МБк альфа-излучающих радионуклидов;
 - ~ 8.3 г урана;
 - ~ 3.0 кг оксидов железа (в пересчете на магнетит);
 - ~ 5.0 кг диоксида титана.
- Качество теплоносителя в контурных системах после дезактивации соответствовало нормам. Концентрация урана и альфа-активность находились на уровне пределов обнаружения методик измерений. Суммарная удельная бета-активность воды не превысила 100 Бк/кг, что является свидетельством достижения необходимой полноты и степени очистки контура от радиоактивных загрязнений, отвечающей требованиям по обеспечению информативности РТК состояния активной зоны при продолжении эксплуатации установки.
- Подтверждена высокая эффективность использования при дезактивации разработанных нештатных фильтров ионообменной очистки («Фильтров-контейнеров») для очистки и регенерации восстановительных дезактивирующих растворов, содержащих оксиэтилидендифосфоновую кислоту, на этапах растворения радиоактивных загрязнений, также для последующего выведения реагентов из контурных систем и окончательного доведения качества теплоносителя до нормируемых показателей.
- Использование «Фильтров-контейнеров» на этапах № 1 и № 2 дезактивации позволило вывести из растворов в процессе обработки поверхностей секции А около 3 кБк альфа-излучающих нуклидов и 1.6 ГБк бета-излучающих радионуклидов, а в процессе обработки поверхностей секции В – около 1.2 ГБк бета-излучающих радионуклидов.

5. На «Фильтр-контейнерах» на этапах № 1 и № 2 в процессе растворения коррозионных отложений с поверхностей секции А было сорбировано около 30 % железа, а в процессе обработки поверхностей секции В – около 33 % железа от всего количества, выведенного из систем контура к окончанию дезактивации.
6. Применение «Фильтров-контейнеров» обеспечило значительное снижение объема и активности ЖРО. Объем низкоактивных жидких радиоактивных отходов, образовавшихся при дезактивации контура, не превысил 30 м³, в то время, как по опыту применения стандартных технологий, в которых смены растворов и этапы доведения качества воды до норм предусматривают многократное осушение и заполнение контуров ВВЧ, объем ЖРО составил бы не менее 200 м³. Причем около 10 % из них составили бы жидкие радиоактивные отходы среднего уровня активности.

Литература

1. Decontamination of Nuclear Facilities to Permit Operation, Inspection, Maintenance, Modification or Plant Decommissioning. International Atomic Energy. Technical Reports Series. – VIENNA, 1985. – № 249.
2. *Pick M.* Chemical Decontamination of water Reactors. CEGB Developments and International Scene / М. Pick, М. Segal // Nuclear Energy. – 1983. – V. 22, № 6. – P. 433–444.
3. Дезактивация АЭС и ЯЭУ с водным теплоносителем. Вып. 2. / В.Г. Крицкий, Ю.А. Родионов, П.С. Стяжкин, С.А. Матвеев. – М.: Буки Веди, 2016. – 475 с.
4. Химическая технология теплоносителей ядерных энергетических установок / В.М. Седов, А.Ф. Нечаев, В.А. Доильницын, П.Г. Крутиков. – М.: Энергоатомиздат, 1985.
5. Decommissioning of Nuclear facilities: decontamination, disassembly and waste management. Technical Reports Series. – IAEA, Austria, 1983. – № 230.
6. НП–053-16. Правила безопасности при транспортировании радиоактивных материалов: утверждены приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 15.09.2016, № 388.
7. Малоотходная технология химической дезактивации первых контуров ядерных энергетических установок с водным теплоносителем с использованием ионообменных методов очистки дезактивирующих растворов / Л.Н. Москвин, А.К. Андрианов, В.В. Кривобоков, А.А. Ефимов // Радиохимия. – 2010. – Т.52, № 6. – С. 491–496.
8. *Москвин Л.Н.* Малоотходная технология дезактивации первых контуров ТЯЭУ / Л.Н. Москвин, В.В. Кривобоков // Химические проблемы атомной энергетики. Том 2. Радиохимический анализ и радиохимические технологии. – СПб.: Изд. ВВМ, 2013.
9. Химические очистки теплоэнергетического оборудования / под ред. Т.Х. Маргуловой. – М.: Энергия, 1978.
10. *Маргулова Т.Х.* Применение комплексонов в теплоэнергетике. – М.: Энергоатомиздат, 1986.
11. *Дятлова Н.М.* Комплексоны и комплексонаты металлов / Н.М. Дятлова, В.Я. Темкина, К.И. Попов. – М.: Химия, 1988. – 544 с.
12. *Салдадзе К.М.* Комплексообразующие иониты (комплекситы) / К.М. Салдадзе, В.Д. Копылова-Валова. – М.: Химия, 1980 – 336 с.
13. Патент № 2458418 РФ. Способ удаления ионов переходных металлов и радионуклидов из растворов, содержащих комплексообразующий агент / Л.Н. Москвин, В.В. Кривобоков. – Опубл. 10.02.2012, бюл. № 22.