

DOI: 10.12737/22250

Павленко В.И., д-р техн. наук, проф.,
Ястребинский Р.Н., канд. физ.-мат. наук, доц.
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

СНИЖЕНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ*

yrndo@mail.ru

В работе представлены результаты экспериментов по сорбции радионуклидов на поверхности легированной и перлитной стали и замечена ее связь с величиной равновесного электрохимического потенциала.

При переводе стали в пассивное состояние путем пассивации в азотной кислоте ($\text{pH}=3$) наблюдается значительное снижение сорбции радионуклидов ^{60}Co , ^{137}Cs (в 7-10 раз) по сравнению с не пассивированной сталью. На нержавеющей стали сорбция ^{137}Cs значительно превосходит сорбцию ^{60}Co , тогда как на поверхности перлитной стали, которая в этих условиях находится в активном состоянии, наблюдается обратная картина – сорбция ^{60}Co превосходит сорбцию ^{137}Cs .

Обработка как легированной, так и перлитной стали золями оксида алюминия позволяет дополнительно снизить сорбцию радионуклидов: а) по ^{137}Cs на легированной стали в 6 раз, а на перлитной стали – в 9 раз; б) по ^{60}Co на легированной стали в 6 раз, а на перлитной стали – в 4 раза.

Ключевые слова: перлитные стали, легированные стали, радионуклиды, сорбция, стационарный потенциал, химическая обработка, снижение радиоактивности.

Введение.

Обеспечение радиационной и технической безопасности на объектах АЭС достигается реализацией комплексного подхода к решению этой сложной проблемы при эксплуатации ядерно-энергетических установок (ЯЭУ). Внутриконтурные процессы в значительной степени определяют характер формирования радиационной обстановки на объектах с ЯЭУ. К таким процессам относятся: коррозионное разрушение металла, сопровождающееся образованием продуктов коррозии (ПК); образование прочно сцепленных с металлом пленок продуктов коррозии и их рыхлых отложений на поверхности металла; переход продуктов коррозии в теплоноситель и их перенос по контуру; формирование вторичных отложений продуктов коррозии на внутриконтурных поверхностях и другие процессы. Интенсивность протекания указанных процессов в значительной степени определяется водно-химическим режимом и состоянием внутриконтурных металлических поверхностей. Снижение скорости коррозии конструкционных материалов приводит к повышению уровня обеспечения радиационной безопасности при эксплуатации ЯЭУ [1–3].

В процессе эксплуатации на внутренних поверхностях контурного оборудования АЭС накапливаются радиоактивные продукты коррозии, причем при длительной работе реактора активность радионуклидов ^{60}Co (в основном долгоживущего ^{60}Co) составляет не менее 90% общей активности отложений. Основным источником радиоактивного кобальта являются про-

дукты коррозии нержавеющей стали, содержащей 10 % никеля, в котором много примесного кобальта. И чем выше коррозионная стойкость конструкционных сталей (которая может быть достигнута за счет пассивирующих обработок), тем меньшее количество продуктов коррозии перейдет в теплоноситель и тем в меньшей степени они будут активироваться в нейтральном поле ядерного реактора.

Улучшить радиационную обстановку можно также за счет снижения сорбции радионуклидов на внутренних поверхностях оборудования. Не сорбированные и находящиеся в теплоносителе радионуклиды будут удаляться из контура на ионообменных фильтрах очистки теплоносителя.

В связи с этим авторами рассмотрены возможные пути снижения сорбции радионуклидов ^{60}Co и ^{137}Cs поверхностью перлитных и легированных сталей с целью снижения их радиоактивности.

Методика.

В работе использованы образцы углеродистой перлитной стали марки Ст20 и хромоникелевой аустеновой стали марки 08X18H10T.

При изучении сорбции радионуклидов радионуклидов ^{60}Co и ^{137}Cs образцы стали, представлявшие собой продольно распиленные пополам трубки парогенератора длиной 50 мм с площадью поверхности 50 см^2 , помещали в стеклянные стаканчики с водной средой, содержащей указанные радионуклиды. Удельная активность водной среды составляла $(2-5) \cdot 10^6$ Бк/л. Выдержка образцов проводилась при 20–

25 °С и при периодическом перемешивании в течение времени, достаточного для достижения сорбционного равновесия. Соотношение объем раствора/площадь поверхности образцов поддерживали равным 10/1 см³/см². По достижении сорбционного равновесия образцы извлекали из водной среды, промывали дистиллированной водой, высушивали на воздухе и радиометрировали. Измерение активности проводили на установке, включающей блок детектирования РАДЭК БДЭГ2-СП и пересчетный прибор РА-

ДЭК БПВН-2000-12. Для перехода от относительной активности к абсолютной, проводили калибровку измерительной аппаратуры по стандартным мерам активности с учетом геометрии образцов.

Основная часть.

В табл. 1 представлены результаты экспериментов по сорбции радионуклидов и замечена ее связь с величиной равновесного электрохимического потенциала.

Таблица 1

Влияние условий обработки стали 08X18H10T на величину равновесного электрохимического потенциала РЭХП и на сорбцию радионуклидов ⁶⁰Co и цезия-¹³⁷Cs

№ п/п	Способ обработки поверхности образца	Сорбция радионуклидов Бк/см ²	Величина стационарного равновесного потенциала, мВ (отн. н.в.э.)
1	Механическая зачистка образца наждачной бумагой № 2–3, промывка дистиллятом	¹³⁷ Cs 1627 ⁶⁰ Co 276	+ (130–140)
2	Механическая зачистка образца наждачной бумагой № 2–3, промывка дистиллятом с последующей обработкой образца концентрированной (разбавление дистиллятом 1:1) соляной кислотой в течение 10 минут при 20–25 °С с окончательной промывкой образца дистиллятом.	¹³⁷ Cs 2019 ⁶⁰ Co 576	+80 с постепенным повышением в течение 20–25 минут до стационарного значения +135
3	Механическая зачистка образца наждачной бумагой № 2–3, промывка дистиллятом. Обработка образца в течение 3 час. при 90–100 °С в 3 % растворе щавелевой кислоты. Промывка образца дистиллятом после кислотной обработки.	¹³⁷ Cs 1811 ⁶⁰ Co 309	+ (150–160)
4	Механическая зачистка образца наждачной бумагой № 2–3, промывка дистиллятом. Обработка образца в течение 3 час. при 90–100 °С в 3 % растворе щавелевой кислоты, содержащем 0,1 % пероксида водорода. Промывка образца дистиллятом после кислотно-пероксидной обработки.	¹³⁷ Cs 1738 ⁶⁰ Co 301	+ (170–172)
5	Механическая зачистка образца наждачной бумагой № 2–3, промывка дистиллятом. Обработка образца в течение 3 час. при 90–100 °С в 3 % растворе щавелевой кислоты. Пассивация в 10 ⁻³ моль/л растворе азотной кислоты в течение 4 час. при 90–100 °С. Промывка запассивированного образца дистиллятом.	¹³⁷ Cs 1524 ⁶⁰ Co 254	+ (160–165)
6	Механическая зачистка образца наждачной бумагой № 2–3, промывка дистиллятом. Обработка образца в течение 3 час. при 90–100 °С в 3 % растворе щавелевой кислоты. Пассивация в 10 ⁻³ моль/л растворе азотной кислоты с добавкой нитрата алюминия (золь Al ₂ O ₃ -А(20мг/л в пересчете на алюминий) в течение 4 час. при 90–100 °С. Промывка запассивированного образца дистиллятом.	¹³⁷ Cs 1103 ⁶⁰ Co 87	+ (188–190)

Примечания:

1. Образцы имели форму полуцилиндров (распиленная на две части парогенераторная трубка) высотой около 50 мм с площадью поверхности 21–25 см² (первая партия образцов) и сегменты парогенераторной трубки (вторая партия образцов) с высотой около 50 мм и площадью поверхности 8–9 см².
2. При обработке образцов растворами поддерживали соотношение $Vp-pa/Собразца = 10/1$ мл/см².
3. Равновесный стационарный потенциал определяли, помещая образец в боратный буферный раствор.

Видно, что чем выше РЭХП, тем ниже сорбция. Наибольшая она на стали, обработанной соляной кислотой, где стационарный потенциал минимальный, а наименьшая – на образ-

цах, обработанных раствором нитрата алюминия с азотной кислотой, где электрохимический потенциал наибольший (рис. 1–2).

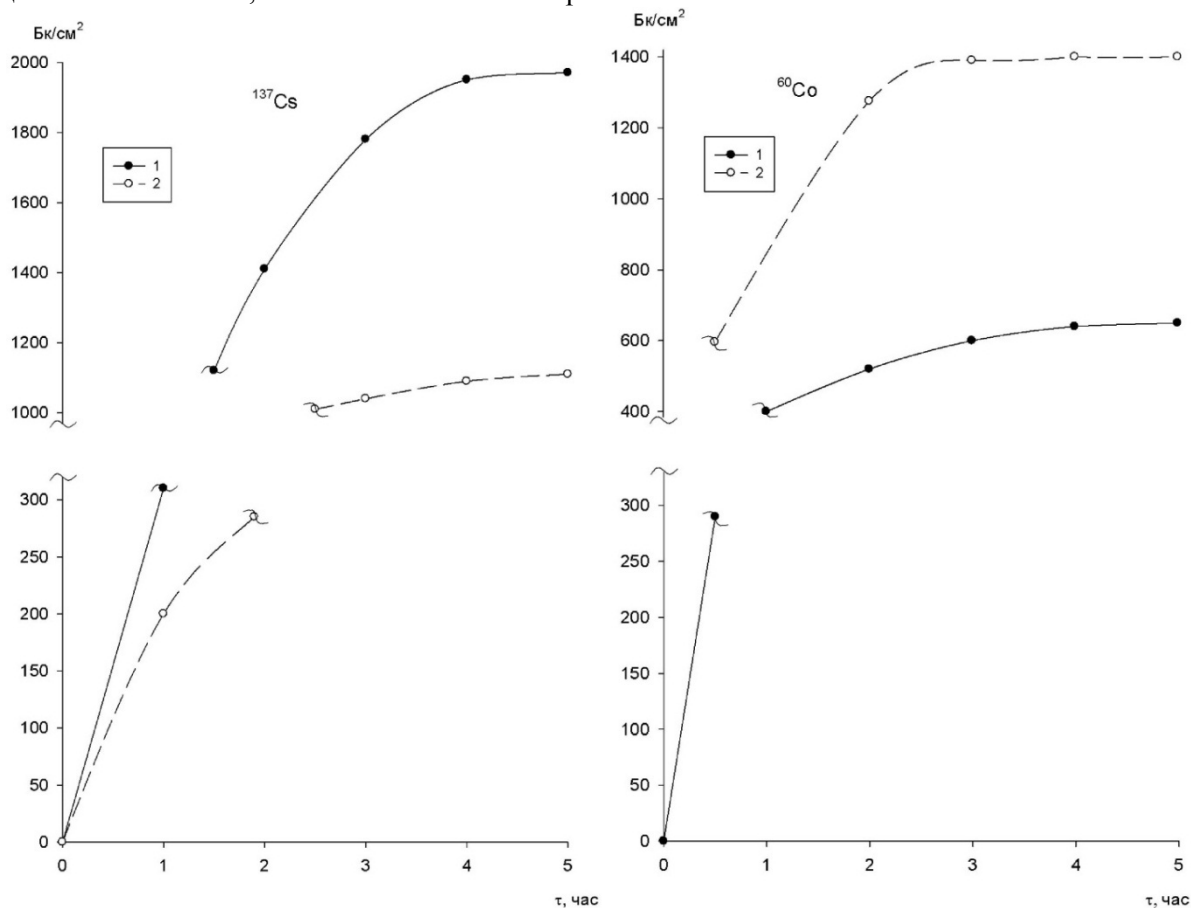


Рис. 1. Кинетика сорбция радионуклидов ^{137}Cs и ^{60}Co на поверхности стали после пассивации в азотной кислоте (50мг/л, рН=3): 1 - легированная сталь 08X18H10T; 2 - перлитовой стали Ст20

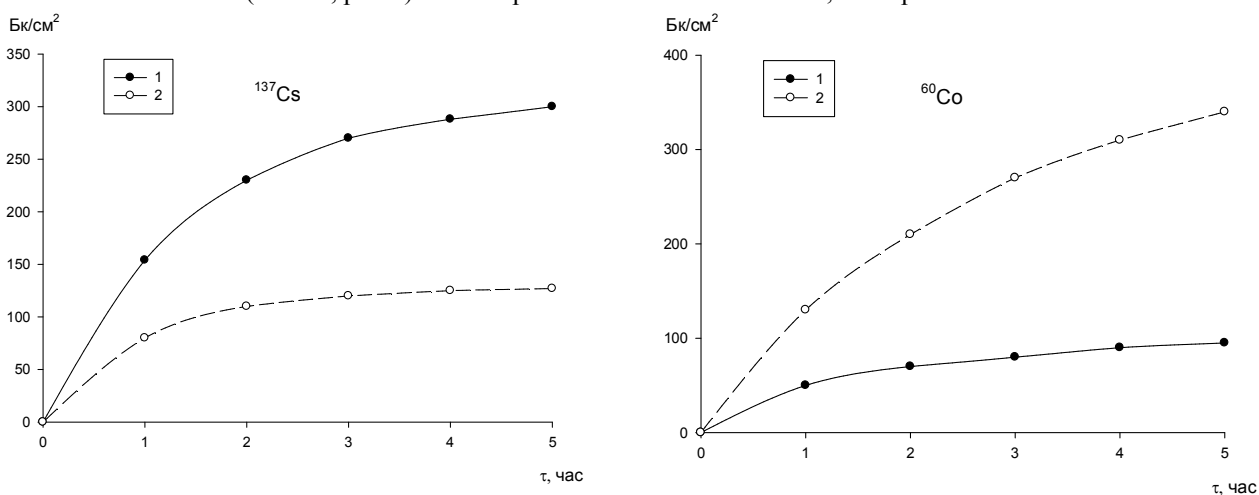


Рис. 2. Кинетика сорбция радионуклидов ^{137}Cs и ^{60}Co на поверхности стали после пассивации в азотной кислоте (50мг/л, рН=3) + гидрозоле Al_2O_3 (В) (10мг/л) + обработка нитритом натрия (10мг/л): 1 – легированная сталь 08X18H10T; 2 – перлитовой стали Ст20

Сорбция цезия-137 почти на порядок выше сорбции кобальта-60.

Объяснение полученного эффекта простое: чем положительнее заряжена поверхность металла, тем в большей степени происходит оттал-

кивание от нее положительных ионов и, как следствие, сорбция снижается. Более положительные ионы Co^{2+} отталкиваются от положительно заряженной поверхности в большей степени, чем ионы Cs^+ [4–5].

Интересно, что на поверхности перлитной стали, которая в этих условиях находится в активном состоянии, наблюдается обратная картина – сорбция ^{60}Co значительно превосходит сорбцию ^{137}Cs (рис. 2).

Как перлитная сталь СТ-3, так и легированная сталь 08X18H10T, подвергнутые обработке золей Al_2O_3 (В) в 7–10 раз снижает сорбцию радионуклидов ^{60}Co и ^{137}Cs (рис. 2).

В заключении следует еще раз отметить, что добавка коллоидного раствора - золя Al_2O_3 в пассивирующие кислые азотнитратные растворы позволяет значительно повысить защитные свойства образовавшихся покрытий и предотвратить развитие местных видов коррозии (язв, питтингов, растрескивания и т.п.). Ионы алюминия необходимы для инициирования образования защитных покрытий на тех участках поверхности металла, где нет центров кристаллизации оксидов, т.е. на активных участках.

Выводы.

Представлены результаты экспериментов по сорбции радионуклидов на поверхности легированной и перлитной стали и замечена ее связь с величиной равновесного электрохимического потенциала.

При переводе стали в пассивное состояние путем пассивации в азотной кислоте (рН=3) наблюдается значительное снижение сорбции радионуклидов ^{60}Co , ^{137}Cs (в 7–10 раз) по сравнению с не пассивированной сталью. На нержавеющей стали сорбция ^{137}Cs значительно превосходит сорбцию ^{60}Co , тогда как на поверхно-

сти перлитной стали, которая в этих условиях находится в активном состоянии, наблюдается обратная картина – сорбция ^{60}Co превосходит сорбцию ^{137}Cs .

Обработка как легированной, так и перлитной стали золями оксида алюминия позволяет дополнительно снизить сорбцию радионуклидов: а) по ^{137}Cs на легированной стали в 6 раз, а на перлитной стали - в 9 раз; б) по ^{60}Co на легированной стали в 6 раз, а на перлитной стали - в 4 раза.

**Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ, проект №14-41-08067.*

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Малышев А.Б. О развитии ядерной энергетики в Российской Федерации // Бюллетень по атомной энергии. 2007. №8, С.17-19.
2. Radiation resistance of structural radiation-protective composite material based on magnetite matrix / R. N. Yastrebinskii, G. G. Bondarenko, V. I. Pavlenko // Inorganic Materials: Applied Research, 2016, Vol. 7, No. 5, pp. 718–723.
3. Морозова И.К., Громова А.И., Герасимов В.В. и др. Вынос и отложения продуктов коррозии реакторных материалов. Атомиздат. М., 1975, 190 с.
4. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: 1975, 235 с.
5. Шаталов А.Я. Электрохимические основы теории коррозии металлов. Воронеж., 1971. 220 с.

Yastrebinsky R. N., Pavlenko V.I.

DECREASE IN RADIOACTIVE POLLUTION OF THE SURFACE OF STEEL STRUCTURES

In work results of experiments on sorption of radionuclides on the surface of the alloyed and perlitny steel are presented and her communication with the size of equilibrium electrochemical potential is noticed.

At transfer of steel to a passive state by passivation in nitric acid (pH =3) considerable decrease in sorption of radionuclides ^{60}Co , ^{137}Cs (at 7-10 times) in comparison with not passivated steel is observed. On stainless steel sorption ^{137}Cs considerably surpasses sorption ^{60}Co whereas on the surface of perlitny steel which in these conditions is in an active state the return picture is observed – sorption ^{60}Co surpasses sorption ^{137}Cs .

Processing as alloyed, and perlitny steel of a zolyama of oxide of aluminum allows to reduce sorption of radionuclides in addition: a) on ^{137}Cs on the alloyed steel by 6 times, and on perlitny steel - by 9 times; b) on ^{60}Co on the alloyed steel by 6 times, and on perlitny steel - by 4 times.

Key words: *perlitny became, alloyed became, radionuclides, sorption, stationary potential, chemical processing, decrease in radioactivity*

Павленко Вячеслав Иванович, доктор технических наук, директор химико-технологического института. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.
Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.
E-mail: belpavlenko@mail.ru

Ястребинский Роман Николаевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.
Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.
E-mail: yrndo@mail.ru