

DEKONTAMINACJA CHEMICZNA SYSTEMÓW PIERWOTNEGO OBIEGU CHŁODZĄCEGO W ELEKTROWNIACH JĄDROWYCH

Monika Łyczko, Barbara Filipowicz, Aleksander Bilewicz, Krzysztof Łyczko

Wstęp

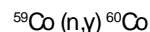
W obiegu chłodzącym reaktora jądrowego panują ekstremalne warunki dla materiałów, z których wykonane są elementy konstrukcyjne, ze względu na połączenie wielu czynników mających wpływ na procesy niszczenia tych materiałów, np. wysoka temperatura, ciśnienie, wysokie naprężenia, agresywne działanie chłodziwa i intensywne promieniowanie. Stopy używane do wykonania elementów konstrukcji w obiegu pierwotnym i wtórnym reaktora są w kontakcie z wodą o wysokiej temperaturze, podlegają ogromnym obciążeniom mechanicznym. Główne elementy pracujące na granicy ciśnienia (zbiornik ciśnieniowy reaktora, generator pary, przewody parowe, turbiny) wykonane są ze stali niskowęglowej lub niskostopowej. Stal nierdzewna austenityczna (Typy 304, 304L, 316, 316L, 321, 347) dominuje w elementach konstrukcyjnych w rdzeniu reaktora. Elementy wymagające dużej wytrzymałości, takie jak sprężyny i łączniki są wykonane ze stopów na bazie niklu. Wybór odpowiednich stopów podyktowany jest ich wytrzymałością, odpornością na wysoką temperaturę i korozję. Podczas pracy reaktora korozja stanowi jednak poważny problem nie tylko ze względu na zużycie materiałów (np. pęknięcia) i uszkodzenia urządzeń, ale też z uwagi na nagromadzenie radioaktywnych produktów korozji.

Nagromadzenie radioaktywnych zanieczyszczeń podczas pracy reaktora jądrowego skutkuje większym narażeniem obsługi na promieniowanie, zwłaszcza podczas wykonywania prac naprawczych lub inspekcji, gdyż niezależnie od stopnia automatyzacji, zawsze istnieje konieczność ingerencji człowieka. Zgodnie z zasadą ALARA (As Low As Reasonably Achievable), narażenie pracowników elektrowni jądrowej powinno być najmniejsze, jak to jest możliwe. W praktyce jest to związane z tym, że procesy dekontaminacji elementów rdzenia reaktora jądrowego nie mogą powodować większego narażenia pracowników, niż w sytuacji, gdyby ich nie przeprowadzano.

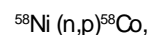
Źródłem radioaktywnych zanieczyszczeń mogą być produkty rozszczepienia oraz aktywacji. Produkty rozszczepienia i transuranowce powstają przez napromienienie neutronami materiałów rozszczepialnych i paliworodnych.

Materiały te mogą być obecne w niewielkiej ilości na zewnętrznej powierzchni elementów paliwowych. W normalnych przypadkach stanowi to niewielki wkład do całkowitego skażenia systemu. Jednak głównym źródłem produktów rozszczepienia i aktywności jest wypłukiwanie ich z uszkodzonych elementów paliwowych.

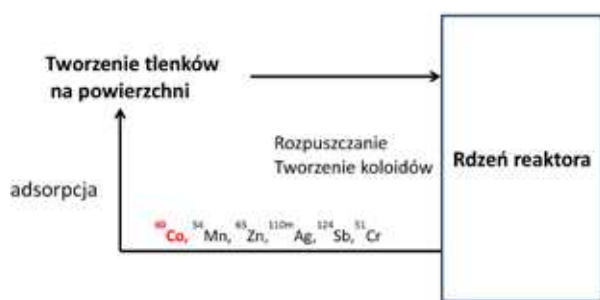
Niemniej większość promieniotwórczych zanieczyszczeń jest spowodowana neutronową aktywacją produktów korozji materiałów użytych do produkcji elementów konstrukcyjnych reaktora oraz obiegu chłodzącego. Ponieważ stalowe elementy konstrukcji reaktora jądrowego ulegają korozji, napromienione produkty korozji mogą oderwać się od tych elementów. Podczas korozji atomy metalu są uwalniane z powierzchni stopu, z którego wykonany jest dany element i wędrują z wodą w okolice rdzenia reaktora, gdzie ulegają napromienieniu. Wśród produktów korozji stanowiących zanieczyszczenie radioaktywne największe znaczenie mają nuklidy długożyciowe takie jak: ^{60}Co , ^{54}Mn , $^{110\text{m}}\text{Ag}$ i ^{65}Zn , a także krócej żyjące ^{58}Co , ^{59}Fe , ^{51}Cr i ^{124}Sb . W reaktorach Light Water Reactor (LWR) największy problem stanowi kobalt-60. Jego źródłem jest naturalny izotop kobaltu ^{59}Co obecny w materiałach konstrukcyjnych obiegu pierwotnego jako zanieczyszczenie na poziomie niskim (~0,2%) oraz na poziomie wysokim (~50%) w stopach, z których wykonane są elementy narażone na zużycie mechaniczne.[2] Korodujące stopy uwalniają kobalt do wody chłodzącej. Kobalt-60 powstaje przez aktywację kobaltu-59 neutronami termicznymi w reakcji:



Natomiast kobalt-58 jest produkowany w reakcji neutronów prędkich z niklem-58:



a nikiel jest głównym składnikiem stopów używanych do konstrukcji elementów obiegu pierwotnego.[3]



Rys. 1. Mechanizm powstawania radioaktywnych zanieczyszczeń

Pozostałe radioaktywne zanieczyszczenia powstają z pierwiastków obecnych w materiałach jako składniki stopu, zanieczyszczenia, dodatki przeciwkorozyjne lub ze spawów. W przypadku zanieczyszczeń radioaktywnych będących produktami korozji stopów, z których wykonane są elementy urządzeń, stężenie tych zanieczyszczeń stale wzrasta, gdyż atomy metalu po napromienieniu w okolicy rdzenia wracają na powierzchnię stopu jako depozyt.

Zanieczyszczenia w reaktorach chłodzonych wodą występują w obiegu w następujących formach:

- rozpuszczonych jonów
- koloidalnych agregatów o różnych strukturach
- makroskopowych agregatów w chłodziwie lub luźno przylegających do ścianek materiałów („CRUD”)
- warstw (filmów), które przylegają mniej lub bardziej do ścianek materiałów. Zwykle mają dobrze określoną strukturę krystaliczną.[4]

Usuwanie produktów korozji wymaga zastosowania odpowiednio opracowanego procesu dekontaminacji mechanicznej, elektrochemicznej lub chemicznej.

Procesy dekontaminacyjne

W latach 50. i 60., kiedy powstawały pierwsze reaktory jądrowe, nie przypuszczano, że kiedykolwiek podczas ich eksploatacji potrzebna będzie dekontaminacja, dlatego konstrukcja większości reaktorów nie była przystosowana do dekontaminacji. Zainteresowanie dekontaminacją wzrosło w latach 70., kiedy konieczna okazała się konserwacja generatora pary w elektrowni Indian Point 1 w Stanach Zjednoczonych, a nieco wcześniej wzrósł poziom radioaktywności wokół elektrowni Douglas Point w Kanadzie. Gdyby w powstającej elektrowni o większej mocy wystąpiło to samo zjawisko, stałoby to poważne zagrożenie radiacyjne.[5] Rozpoczęły się więc prace nad procesem CAN/DECON (Canadian Decontamination) oraz jego modyfikacją procesem CAN/DEREM. W Wielkiej Brytanii zaczęto stosować proces Citrox (Citric and Oxalic acids), a następnie proces LOMI (Low Oxidation State Metal Ions). W Niemczech zastosowano proces APAC (Alkali Permanganate Ammonium Citrate) oraz jego modyfikację MOPAC.[5] Od tamtej pory wprowadzono wiele zmian i ulepszeń do wyżej wymienionych procesów, gdyż produkty korozji będące głównym źródłem radioaktywnych zanieczyszczeń różnią się w zależności od regionu reaktora, z którego pochodzą, a procesy dekontaminacyjne są dostosowywane do konkretnych materiałów, z których zbudowane są poszczególne elementy.

Pomyślnie przeprowadzony proces dekontaminacji ma usunąć z oczyszczanego podłoża warstwy radioaktywnych zanieczyszczeń, nie powodując jednocześnie dalszej korozji materiału. Musi to być proces niezbyt agresywny, aby uniknąć redepozycji zanieczyszczeń i uszkodzenia powierzchni. Dla absolutnej pewności pomyślnego przeprowadzenia dekontaminacji musi być usunięta także wierzchnia warstwa metalu, gdyż zanieczyszczenia mogą sięgać głębiej, pod warstwę tlenków. Wydajność procesu dekontaminacji zazwyczaj jest oceniana na podstawie współczynnika dekontaminacji (DF – decontamination factor), który jest definiowany jako:

$$DF = \frac{\text{natężenie promieniowania przed dekontaminacją}}{\text{natężenie promieniowania po dekontaminacji}}$$

Wartość DF zależy od konkretnego miejsca wybranego do pomiaru oraz od techniki pomiaru, nie jest więc taka sama dla wszystkich radionuklidów. Wartości DF podawane w literaturze muszą się pojawiać z dokładnym opisem procedur doświadczalnych.[4]

W procesach dekontaminacyjnych należy brać pod uwagę możliwość zniszczenia materiałów poprzez stosowane procedury. W zależności od rodzaju osadów i miejsca ich występowania stosuje się mniej lub bardziej agresywne metody usuwania zanieczyszczeń. W przypadku, gdy materiały mają kontakt z cieczą o niższej temperaturze, czyli elementy takie jak np. stalowa okładzina basenu z wypalonym paliwem, warstwy aktywowanych produktów korozji są luźno związane z powierzchnią materiału. Takie osady mogą być usuwane za pomocą technik mechanicznej dekontaminacji, np. poprzez szorowanie, ultradźwięki czy wymycie wodą pod ciśnieniem. Jednakże aktywowane osady ściśle związane z podłożem występujące na powierzchni urządzeń z obiegu pierwotnego reaktora w elektrowniach PWR lub BWR, wymagają bardziej wyszukanych sposobów dekontaminacji. Takim sposobem może być dekontaminacja chemiczna.[6]

Dekontaminacja chemiczna

Skład chemiczny oraz struktura warstwy tlenków na powierzchni materiału w obiegu pierwotnym zależy od typu reaktora oraz historii pracy elektrowni. Optymalny proces dekontaminacyjny powinien być odpowiednio dobrany i dopasowany do konkretnego reaktora. Jeśli poszczególne elementy są wykonane z materiałów o różnym składzie, proces dekontaminacji musi być bardziej agresywny.[6]

Płyny stosowane w procesach dekontaminacji chemicznej

Zastosowanie płynów dekontaminacyjnych do usuwania radioaktywnych produktów korozji z powierzchni elementów reaktora musi być przemyślane i dostosowane do warunków pracy reaktora oraz do rodzaju użytych materiałów. Projektując proces dekontaminacji bierze się pod uwagę nie tylko rodzaj materiału oraz warunki, w których jest on używany, ale też możliwość zniszczenia materiału przez sam proces dekontaminacji. Należy się też liczyć z techniczną stroną zastosowania konkretnych procesów, możliwością cyklicznej pracy, kosztami dekontaminacji oraz czasem jej trwania.

Obecnie w większości przypadków jako płyny dekontaminacyjne stosuje się chelatujące związki organiczne. Zazwyczaj dodatkowo w kąpielach dekontaminacyjnych znajdują się utleniacze takie jak $KMnO_4$ lub $K_2Cr_2O_7$, których rola po

lega na utlenieniu Co(II) do Co(III) i Fe(II) do Fe(III), które tworzą silniejsze kompleksy. W korzystnych warunkach w takich roztworach tlenki metali rozpuszczają się w stopniu wystarczająco wysokim do zastosowań praktycznych. Procesy tego typu stosuje się w starszych elektrowniach BWR, gdzie używa się głównie niskostopowych stali. Zwykle wystarcza wtedy zastosowanie procesu jednostopniowego.[6]

Proces APAC

(Alkali Permanganate Ammonium Citrate) to opracowany w 1970 r. dwustopniowy proces ze stopniem preoksydacji za pomocą jonów manganianowych(VII) oraz z wykorzystaniem roztworu cytrynianu amonu. Ulepszeniem procesu APAC jest MOPAC (Modified APAC), w którym stosuje się roztwór szczawianowo-cytrynianowy oraz dodaje się mrończanu żelaza jako inhibitora.[6] Utlenianie za pomocą jonów manganianowych(VII) jest stosowane także w innych procesach jako pierwszy krok, wtedy przed nazwą procesu widnieje odpowiedni skrót - AP (Alkali Permanganate), NP (Nitric acid Permanganate) lub HP (Permanganate Acid HMnO₄).

Proces CAN-DECON™

opracowany został w Kanadzie przez Atomic Energy of Canada Limited (AECL) na potrzeby reaktorów typu HWR (CANDU - PHWR), a później BWR i PWR. W procesie tym w skład roztworu dekontaminacyjnego wchodzi EDTA, kwas cytrynowy i kwas szczawowy w stosunku molowym wynoszącym ok. 2: 1: 1. Często stosowany jest z użyciem jonów manganianowych(VII) w środowisku alkalicznym (AP CAN-DECON™).[7] Roztwór cyркуluje w układzie reaktora, a proces jest prowadzony w zakresie temperatur 85 - 120°C przez 24-72 h. Jednocześnie roztwór jest stale regenerowany, a kobałt i inne rozpuszczone kationy metali są zatrzymywane na żywicy jonowymiennej. W latach 1979 - 1984 prowadzono dekontaminację tą metodą w 5 reaktorach PWR i 19 BWR.[8] Proces ten był szeroko testowany w celu określenia stopnia korozji materiałów komponentów reaktora pod wpływem stosowanych w nim reagentów, zwłaszcza pod kątem możliwości działania na sieć wewnątrzkrystaliczną (IGA - intergranular attack) i pęknięć spowodowanych korozją wewnątrzkrystaliczną (IGSC - intergranular stress corrosion cracking). Badania wykazały, że proces CAN-DECON™ nie przyczynia się znacząco do ogólnej korozji elementów układu BWR. Okazało się jednak, że stale węglowe są najbardziej podatne na takie typy korozji pod wpływem procesu. Próbkę nieświatłoczułych materiałów z BWR nie wykazywały wzrostu wrażliwości na IGSC w wyniku dekontaminacji tą techniką. Jednakże światłoczułe materiały z BWR w kontakcie z reagentami procesu przez 500 h wykazały znaczny wzrost IGSC, gdy roztwór nie zawierał żadnych jonów Fe³⁺. W związku z tym obecność jonów żelaza podczas procesu dekontaminacji z CAN-DECON™ jest konieczna.[9] Z uwagi na szkodliwe działanie kwasu szczawowego na stal nierdzewną SS304 i stal węglową, proces CAN-DECON™ został zmodyfikowany poprzez eliminację kwasu szczawowego. Owocem tej modyfikacji jest proces CAN-DEREM. Jest to proces mniej agresywny i może być stosowany bez obaw przed korozją zarówno na stali nierdzewnej, jak i na powierzchni ze stali węglowej.[10]

Proces CITROX

(Pac Nuclear) oparty jest na roztworach kwasu szczawowego i cytrynianu amonu, z dodatkiem FeSO₄ i dietylotio mocznika jako inhibitorów.

Roztwór CITROX zawiera kombinację organicznych związków chelatujących - kwasów (2,5% kwasu szczawowego, 5% dwuzasadowego cytrynianu amonu i 2% azotanu(V) żelaza(III)). W przypadku dekontaminacji stali węglowych dodawany jest też inhibitor korozji dietylotiomocznik (0,1%). Zasada działania jest podobna do CAN-DECON™ i innych procesów, następuje rozpuszczanie osadów i kompleksowanie kationów metali. Stosunek kwasu szczawowego do cytrynianu musi być mniejszy lub równy 0,5, co przeciwdziała powtórnemu osadzaniu osadów. Proces CITROX zazwyczaj trwa ok. 8 godzin i jest prowadzony w temperaturze 80°C.[7]

Proces LOMI

Technologia LOMI (Low Oxidation State Metal) została opracowana, aby zmniejszyć ilość niebezpiecznych ciekłych odpadów, zredukować korozję, a przy tym zwiększyć skuteczność usuwania radioaktywnych zanieczyszczeń. Proces został opracowany w latach 80. XX w. dla Electric Power Research Institut (EPRI).[7] W procesie LOMI wykorzystuje się roztwory kwasu pikolinowego jako chelatora oraz mrończanu wanadu(II) jako reduktora. Alternatywą dla działania kwasów organicznych na powłokę Fe₂O₃ jest tu dodatek reduktora, mrończanu wanadu(II), który redukuje Fe(III) do Fe(II), powodując rozpuszczanie osadu, a następnie rozpoczyna się chelatowanie za pomocą kwasu pikolinowego. Proces był stosowany z powodzeniem do dekontaminacji SGHWR. Minusem jest tu niestabilność wanadu(II) oraz zbyt duża zawartość Cr(III) w osadzie, gdyż mrończanu wanadu nie redukuje Cr(III). Dlatego w tych przypadkach, gdy zawartość Cr(III) w osadzie przekracza 15%, szybkość rozpuszczania osadu w tym procesie była zbyt niska. Rozwiązaniem jest dodanie etapu preoksydacji (AP lub NP) i utlenienia Cr(III) do Cr(VI).[6]

Proces LOMI został usprawniony m.in. również w ten sposób, że zaproponowano zmniejszenie stężeń substancji w roztworze LOMI oraz użycie mniejszej ilości żywicy i regenerację roztworu kwasu pikolinowego. Proces obejmuje wstępne wstrzykiwanie rozcieńczonego roztworu LOMI: mrończanu wanadu, kwasu pikolinowego i wodorotlenku sodu do systemu, który ma być zdekontaminowany, następnie roztwór jest przepuszczany przez żywicę kationowymienną. Kationit służy do usuwania metali w podobny sposób, jak w innych procesach dekontaminacji, ale w tym przypadku roztwór kwasu pikolinowego jest zwracany do roztworu LOMI. Ponieważ stężenie składników jest znacznie mniejsze niż w przypadku konwencjonalnych procesów LOMI, ilość żywicy kationowymiennnej jest również znacznie mniejsza, zmniejsza się więc ilość radioaktywnych odpadów.[11]

Proces DCD

(Dilute Chemical Decontamination) opiera się na użyciu roztworu zawierającego kwas cytrynowy, szczawowy i EDTA (w stężeniu 0,1 g/l) oraz inhibitora, osiągnięte w testach laboratoryjnych współczynniki dekontaminacji wynoszą ok. 10. Najlepsze wyniki osiąga się z użyciem kroku peroksydacji. Niewątpliwie do zalet procesu należy:

- użycie niskich stężeń rozpuszczalników
- możliwość ich dodania wprost do wody chłodzącej

- przeprowadzenie dekontaminacji tydzień po wyłączeniu reaktora
- proces zajmuje tylko trzy dni
- proces generuje tylko stałe odpady radioaktywne na żywicy jonowymiennnej.

Podczas zastosowania tego procesu do oczyszczania elementów obiegu pierwotnego reaktora PWR w Indiach pojawiło się kilka trudności, np.: EDTA było usuwane przez żywicę, przez co jego stężenie podczas prowadzenia procesu zmniejszało się, wartości DF były za niskie na powierzchniach innych niż stal węglowa, występowała elucja kobaltu i używano kationitu, a pojemność jonowymienna była niewielka dla Cu^{2+} i Ni^{2+} . Z tego powodu rozpoczęto prace nad znalezieniem zamiennika EDTA i okazało się, że lepszą alternatywą może być kwas nitrylotrioctowy (NTA). [12]

Proces CORD

(Chemical Oxidation Reduction Decontamination) opracowany przez Siemens KWU jest udoskonaleniem procesu MOPAC. Po raz pierwszy w wersji podstawowej zastosowany został w 1986 r., modyfikowany później i stosowany jako CORD UV (CORD Ultra Violet Light) (1994) oraz CORD FC (CORD Family Concept) (2000). [5] Aktualnie wszystkie modyfikacje procesu rozwija AREVA NP GmbH. Jest to wieloetapowy, niskostężeniowy proces, który zaczyna się od utleniania tlenków zawierających Cr^{3+} za pomocą HMnO_4 , po czym następuje redukcja kwasu manganianowego(VII) i dekontaminacji z użyciem kwasu szczawowego. Proces jest prowadzony w 95°C i może być przeprowadzany w dowolnej ilości cykli. [6,7]

Podsumowując można stwierdzić, że większość stosowanych płynów dekontaminacyjnych bazuje na roztworach kwasów szczawowego i cytrynowego lub szczawianów i cytrynianów. Różnego rodzaju dodatki, takie jak inhibitory czy utleniacze są zwykle stosowane by usprawnić proces, a jednocześnie zapobiec zwiększeniu narażenia na korozję dekontaminowanych materiałów. Czasem do związania kationów metali wykorzystuje się inne chelatory, jak np. EDTA. W wielu procesach stosuje się preoksydację jako metodę ułatwiającą rozpuszczanie osadów, np. tlenku chromu. Wtedy w roztworze utleniającym znajdują się jony manganianowe(VII) w środowisku NaOH (AP), HNO_3 (NP) lub HMnO_4 (HP). Dekontaminacja chemiczna jest skuteczna, ale posiada także szereg istotnych wad.

Zalety dekontaminacji chemicznej

- Dekontaminacja chemiczna jest stosunkowo łatwa i relatywnie tania, nie wymaga stosowania dodatkowego wyposażenia.
- Przy odpowiednim doborze odczynników chemicznych możliwe jest usunięcie praktycznie wszystkich radionuklidów z zanieczyszczonej powierzchni.
- Dekontaminacja chemiczna może także usunąć radioaktywność z powierzchni wewnętrznych.
- Chemiczne procesy powodują stosunkowo niewielkie zanieczyszczenia powietrza, podobnie jak w przypadku systemu zamkniętego.

Wady dekontaminacji chemicznej

- Główną wadą dekontaminacji chemicznej jest generowanie dużych ilości wtórnych odpadów ciekłych, znacznie większych objętości niż w przypadku np. metod elektrochemicznych. Należy zatem stosować odpowiednie procedury do regeneracji tych roztworów.
- Zazwyczaj roztwory dekontaminacyjne muszą być podgrzewane do temperatury $70-90^\circ\text{C}$ żeby poprawić kinetykę procesu dekontaminacji.
- Toksyczne i powodujące korozję roztwory muszą być przetwarzane.
- Chemiczna dekontaminacja nie jest zbyt efektywna na powierzchniach porowatych. [10]

Należy jednak zwrócić uwagę, że w porównaniu z początkiem rozwoju technik dekontaminacyjnych (np. MOPAC), obecnie ilości wtórnych odpadów ciekłych są kilkakrotnie mniejsze (np. CORD i modyfikacje). [5]

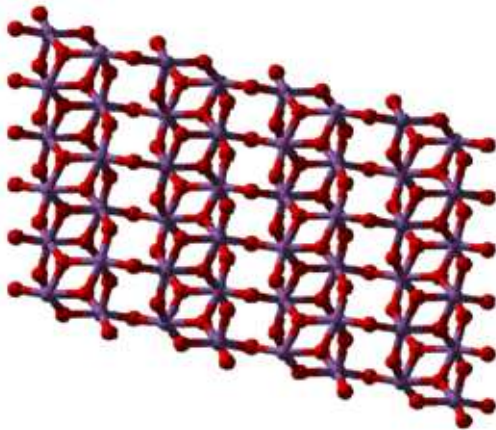
Usuwanie radionuklidów z płynów dekontaminacyjnych

Przez lata prowadzono liczne badania nad otrzymywaniem nowych nieorganicznych wymiennaczy jonowych, które pozwoliłyby na bardziej efektywne usuwanie radionuklidów średnio i wysokoaktywnych, z odpadów dekontaminacyjnych. Nieorganiczne wymiennacze jonowe są związkami o dużej stabilności chemicznej, jak również odporne radiacyjnie i termicznie. Do tej grupy należą, m.in. tlenki metali, kwaśne sole wielowartościowych metali, zeolity czy żelazocyjaniany metali przejściowych. [13] Najbardziej pożądaną cechą nieorganicznych wymiennaczy jonowych jest selektywność, na którą składa się szereg czynników, takich jak: specyficzne oddziaływania, grupy funkcyjne, efekt sitowy oraz solwatacja jonów. [14]

Największą grupę nieorganicznych jonitów stanowią zeolity. Są to krystaliczne, uwodnione glinokrzemiany metali grup I i II układu okresowego (Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba), w których rozmiar porów ($0,3-1$ nm) zależy od rodzaju struktury zeolitu. W zeolitach naturalnych stosunek molowy krzemu do glinu Si/Al w sieci krystalicznej leży w granicach $1:6$. Dolną granicę wyznacza reguła Loewensteina, zgodnie z którą tetraedry AlO_4 nie mogą łączyć się z innymi tetraedrami AlO_4 wspólnym atomem tlenu, natomiast mogą łączyć się jedynie w sieci krystalicznej z tetraedrami SiO_4 , tetraedry krzemowe mogą łączyć się bezpośrednio ze sobą. Szkielet tworzą występujące na przemian tetraedry AlO_4 i SiO_4 przy stosunku $\text{Si/Al}=1$. Tetraedryczne atomy krzemu w syntetycznych zeolitach mogą być zastąpione przez fosfor, a atomy glinu przez gal, chrom i żelazo. Dzięki ich właściwościom jonowymiennym, zeolity są szeroko rozpowszechnionymi sorbentami stosowanymi podczas procesów usuwania izotopów będących produktami rozszczepienia uranu z odpadów promieniotwórczych, jak również produktów korozji urządzeń w reaktorze jądrowym. Zeolity cechuje również wysoka pojemność jonowymienna i selektywność, co jest niezbędne podczas rozwiązywania technologicznych problemów wyodrębniania, rozdzielania i zatażania radionuklidów. Dlatego też materiały te znalazły zastosowanie jako doskonałe wymiennacze jonowe (kationity). Jako przykład może tu posłużyć klinoptiolit, który sorbuje niemal wszystkie radionuklidy będące produktami korozji w elektrowni jądrowej. Szczególnie wysoką efektywność usuwania uzyskuje się w odniesieniu do jonów: Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} oraz Mn^{2+} . Badania dotyczące usuwania kobaltu z płynów dekontaminacyjnych wykazały, że najlepsze właściwości wy-

kazują zeolity A, X oraz Y. Natomiast znacznie gorsze rezultaty uzyskano dla erionitu i ZSM-5.

Do usuwania radionuklidów takich jak ^{51}Cr , ^{60}Co , ^{125}Sb , ^{65}Zn , ^{54}Mn , $^{110\text{m}}\text{Ag}$, mogą posłużyć tlenki wielowartościowych metali (MnO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 itd.).[15] Otrzymano różne formy krystaliczne i amorficzne tlenków, które wykazują powinowactwo do kationów metali, głównie przejściowych.[16] W badaniach nad usuwaniem nuklidów promieniotwórczych używano m.in. tlenku manganu (IV), uzyskiwanego w reakcji redoks między MnSO_4 i KMnO_4 . Z dużej ilości odmian krystalicznych tego związku Marton i współpracownicy wyselekcjonowali jedną formę o powierzchni właściwej $701,63 \text{ m}^2/\text{g}$ i wielkości ziaren $1,3 \mu\text{m}$ selektywną względem jonów Ag^{+17} . Wiele uwagi w literaturze poświęcono badaniom właściwości sorpcyjnych tlenku cyrkonu (ZrO_2). Jego właściwości jonowymienne po raz pierwszy zostały opisane przez Krausa i współpracowników.[18] Forma krystaliczna ZrO_2 jest otrzymywana przez alkalizację soli cyrkonowych roztworami zasad, a następnie jest ogrzewany w środowisku zasadowym. Jego właściwości jonowymienne pozwoliły na zastosowanie go do wydzielania anionów (I^- , Br^- , Cl^-) oraz wielowartościowych kationów (Ru, Sc, V, Mo). Następnym bardzo dobrze przebadanym tlenkiem pod względem jego właściwości jonowymiennych jest tlenek antymonu (Sb_2O_5). Posiada on regularną, tunelową sieć krystaliczną o strukturze rutylu (rys.2). Sb_2O_5 jest kationitom o silnie kwaśnych grupach funkcyjnych.

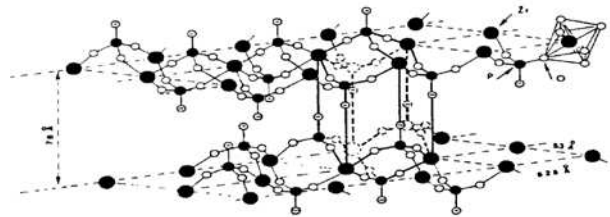


Rys. 2. Sieć krystaliczna Sb_2O_5

Zarówno w środowisku kwaśnym, jak i obojętnym jonit wykazuje powinowactwo względem jonów ^{90}Sr będącym jednym z produktów rozszczepienia uranu w elektrowni jądrowej.[19]

Kolejnym bardzo szeroko rozpowszechnionym ze względu na cenę i łatwość w otrzymywaniu wymienniczym jonowym jest tlenek tytanu (TiO_2). Dwutlenek tytanu jest najpowszechniejszym i najtrwalszym tlenkiem tytanu. Jest to biały proszek o temperaturze topnienia ok. 1830°C i temperaturze wrzenia ok. 2500°C . Tlenek tytanu (IV) występuje naturalnie w trzech odmianach polimorficznych: jako minerały rutyl i anataz o strukturze tetragonalnej, oraz rombowy brykit. Anataz i brykit powyżej temperatury $800\text{--}900^\circ\text{C}$ przechodzą w najtrwalszą odmianę alotropową TiO_2 – rutyl. Warunki syntezy TiO_2 mają znaczący wpływ zarówno na skład, strukturę, jak również własności jonowymienne tlenku, o zdolności jonowymiennej decyduje także rodzaj kationu w wodoroctlenku użytym do syntezy tlenku tytanu.

W Instytucie Chemii Dalekowschodniego Departamentu Rosyjskiej Akademii Nauk, we Władywostoku, w Federacji Rosyjskiej, przeprowadzono badania nad dostępnym handlowo tlenkiem tytanu(IV) w postaci Degussa P25 oraz TiO_2M , dotyczące unieszkodliwiania wysoko i średnioaktywnych odpadów promieniotwórczych. Zaobserwowano wzrost powinowactwa do jonitów wraz ze wzrostem promienia jonowego sorbowanego kationu, zarówno wśród kationów metali grupy I, jak i grupy II układu okresowego[2]. Do badań stosowano roztwory symulujące wysokoaktywne odpady, zawierające środki kompleksujące, t.j. siarczany(VI), szczawiany, węglany i manganiany(VII). Wykazano, że konwencjonalne selektywne sorbenty, takie jak zeolity czy tlenek manganu (IV), były dla tych roztworów nieefektywne.[20] Rosiková i współpracownicy, podczas badań nad oczyszczaniem płynów dekontaminacyjnych powstałych po procesie AP-CITROX, użyli dużej grupy kationitów nieorganicznych: fosforanu cyrkonu ($\text{ZrP}_2\text{PAN/SF}$)[21,22], tytanianu sodowego ($\text{NaTiO}_2\text{PAN/SF}$), syntetycznego zeolitu (NaY), mordentu (M315), siarczku żelaza (FeS), tlenku cyrkonu (ZrO) i tlenku tytanu (TiO_2M , użytego również jako fotokatalizator). Uzyskane wyniki wskazują na potencjalnie duże możliwości wykorzystania ZrP i NaTiO_3 podczas oczyszczania płynów dekontaminacyjnych z nuklidów promieniotwórczych.[23]



Rys. 3. Dwuwarstwowa struktura α -fosforanu zyrkonu (ZrP_2^{22})

W ostatnich latach pojawiły się doniesienia literaturowe o nowych nanoformach tlenku tytanu(IV) i tytanianów, które ze względu na rozbudowaną powierzchnię i większą porowatość, pozwoliłyby na wykorzystanie ich jako nowy rodzaj nanowymieniacza jonowego kationów i ewentualnego ich zastosowania do usuwania radionuklidów z płynów dekontaminacyjnych.[21]

Praca powstała w ramach zadania Nr 8 pt. „Analiza procesów zachodzących przy normalnej eksploatacji obiegów wodnych w elektrowniach jądrowych z propozycjami działań na rzecz podniesienia poziomu bezpieczeństwa jądrowego” w ramach strategicznego projektu badawczego pt. „Technologie wspomagające rozwój bezpiecznej energetyki jądrowej” finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.

dr Monika Łyczko,
mgr Barbara Filipowicz,
prof. dr hab. Aleksander Bilewicz,
dr Krzysztof Łyczko,
Centrum Radiochemii i Chemii Jądrowej,
Instytut Chemii i Techniki Jądrowej,
Warszawa

Literatura

- [1] S.J. Zinkle, G.S. Was, Materials challenges in nuclear energy, *Acta Materialia* 61 (2013) 735–758
- [2] Man Sung Yim, Howard Ocken, "Radiation Dose Management in Nuclear Power Plants", *Progress in Nuclear Energy*, Vol. 39, No. 1, pp. 31–51, 2001
- [3] E. McAlpine, W.H. Hocking, Corrosion Product Release in Light Water Reactors, NP 3460 Research Project 2008.1, Interim Report, March 1984
- [4] Decontamination of Operational Nuclear Power Plants, Report of a Technical Committee Meeting on the Procedures for Decontamination of Operating Nuclear Power Plants and Handling of Decontamination Wastes organized by the International Atomic Energy Agency and held in Mol, Belgium, 23–27 April, 1979, A Technical Document Issued By The International Atomic Energy Agency, Vienna, 1981
- [5] Rolf Riess, Suat Odar, Jan Kysela, Decontamination and Steam Generator Chemical Cleaning, *Advanced Nuclear Technology International*, Krongjutarvägen 2C, SE730 50 Skultuna, Sweden, October 2009
- [6] K.H. Neeb, *The Radiochemistry of Nuclear Power Plants with Light Water Reactors*, Berlin, New York, 1997
- [7] Petri Kinnunen, Research Report, R-00299-08, ANTIOXI Decontamination techniques for activity removal in nuclear environments, 2008
- [8] R.A. Speranzini, R. Voit, M. Helms, Decontamination Of Beaver Valley Steam Generators Using The Can-Derem Process, Atomic Energy of Canada Limited, Chalk River, Ontario K0J 1J0, 1991
- [9] Compilation of corrosion data on CANDECON™ process, Vol. 3: Influence of CANDECON™ on stress corrosion cracking – 1984 Constant extension rate tests, EPRI report NP4222, 1987.
- [10] Vinod Kumar, Rajeev Goel, Raman Chawla, M. Slambaran, and Rakesh Kumar Sharma, Chemical, biological, radiological, and nuclear decontamination: Recent trends and future perspective, *Pharm. Bioallied Sci.* 2010 Jul-Sep; 2(3): 220–238.
- [11] Daniel. D. Wasil, Regenerative LOMI decontamination process, US Patent 5805654, 1998
- [12] S. Velmurugan, A.L. Rufus, V.S. Sathyaseelan, V. Subramanian, V.K. Mittal, S.V. Narasimhan, Experience with Dilute Chemical Decontamination in Indian Pressurized Heavy Water Reactors, *Energy Procedia*, 00 (2010) 000–000, <http://www.igcar.ernet.in/events/anup2010/SVelmurugan.pdf>
- [13] Y. Park; Y.C. Lee; W.S. Shin; S.J. Choi; Removal of cobalt, strontium and cesium from radioactive laundry wastewater by ammonium molybdophosphate polyacrylonitrile (AMP-PAN); *Chem. Eng. J.* 2010, 162, 685–695.
- [14] K. Dorfner: Ion exchangers, properties and applications; Ed. by Andree Fe Coers. [3d Ed.]; Ann Arbor Science, 1972
- [15] J. R. Wiley; Decontamination of Alkaline Radioactive Waste by Ion Exchange; *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1978, 17, 67–71
- [16] O.J. Heinonen, J. Lehto, J.K. Miettinen; Sorption of strontium (II) and radio strontium ions on sodium titanate, *Radiochim. Acta*, 1981, 28, 93
- [17] Gy. Marton, T. Szanya, L. Hanak, G. Smon, J. Hideg, J. Makai, *J. Schunk Chem. Eng. Sc.* 1996, 51, 2655–2660
- [18] A. Dyer w: *Inorganic Ion Exchangers in chemical analysis*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1991, M. Quereshi and K.G. Varshney (Eds)
- [19] A. Clearfield, *Inorganic ion exchangers, past, present, and future Solvent Extraction. Ion Exchange*, 2000, 18, 655
- [20] IAEA TECDOC 1273; Decommissioning techniques for research reactors; Final report of a coordinated research project 1997–2001, February 2002
- [21] L. Baetslé, D. Huys; Ion exchange properties of zirconyl phosphates—II: Ion exchange equilibria on zirconyl phosphate; *J. In. Nucl. Chem.*; 1961, 21, 133–140
- [22] United States Patent, Kolarik et al. Patent Number: 4,839,101 Date of Patent: Jun. 13, 1989,
- [23] K. Rosíková, J. John, Šebesta F. Separation of radionuclides from chemical and electrochemical decontamination wastes, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2003, 255, 397–402
- [24] R. Chakraborty, B. Sen, S. Chatterjee, P. Chattopadhyay, *Radiochim. Acta*, DOI 10.1524/ract.2013.1991