



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 44355

(13) C2

(51) 6 G21F9/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) ОРГАНОМІНЕРАЛЬНИЙ ДЕЗАКТИВАЦІЙНИЙ ГЕЛЬ ТА СПОСІБ ДЕЗАКТИВАЦІЇ ПОВЕРХОНЬ

1

2

(21) 98094924

(22) 20 03 1997

(24) 15 02 2002

(46) 15 02 2002, Бюл. № 2, 2002 р.

(31) 96/03517

(32) 21 03 1996

(33) FR

(86) PCT/FR97/00491, 20 03 1997

(72) Барг Стефан, FR, Фав'єр Фредерік, FR, Паскаль Жан-Луї, FR, Лекур Жан-П'єр, FR, Дамерваль Фредерік, FR

(73) STMI-SOC'ETE DE TECHNIQUE AN MILIEU IONISANT, FR

(56) EP-A-0674323

(57) 1 Органомінеральний дезактиваційний гель, утворений колоїдним розчином, до складу якого входять агент в'язкості і активний агент дезактивації, який відрізняється тим, що агент в'язкості поєднує в собі мінеральний агент в'язкості та органічний агент в'язкості (коагент в'язкості), який вибирають серед поліоксидетиленових ефірів формули

$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-1-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_m-\text{OH}$ , де  $n$  - ціле число від 6 до 18, а  $m$  - ціле число від 1 до 23

2 Гель по пункту 1, який відрізняється тим, що мінеральний агент в'язкості вибирається серед кремнеземів та оксидів алюмінію

3 Гель по пункту 1, який відрізняється тим, що мінеральний агент в'язкості є кремнеземом, кількість якого складає від 1% до 7% вагових

4 Гель по пункту 2, який відрізняється тим, що мінеральний агент в'язкості є оксидом алюмінію, кількість якого складає від 1% до 15% вагових

5 Гель по пункту 1, який відрізняється тим, що коагент в'язкості присутній в ньому в кількості від 0,1% до 5% вагових

6 Гель по пункту 2, який відрізняється тим, що активний агент дезактивації має в своєму складі мінеральну кислоту

7 Гель по пункту 6, який відрізняється тим, що мінеральна кислота вибирається серед хлористоводневої кислоти, азотної кислоти, сірчаної кислоти, фосфорної кислоти їх сумішей

8 Гель по пункту 6, який відрізняється тим, що мінеральна кислота присутня в концентрації від 1 до 10 моль/л

9 Гель по пункту 1, який відрізняється тим, що активний агент дезактивації включає в себе

мінеральну основу

10 Гель по пункту 9, який відрізняється тим, що мінеральна основа вибирається серед соди, поташу та їх сумішей

11 Гель по пункту 9, який відрізняється тим, що мінеральна основа присутня в концентрації від 0,1 до 14 моль/л

12 Гель по пункту 1, який відрізняється тим, що активний агент дезактивації має в своєму складі відновний агент

13 Гель по пункту 12, який відрізняється тим, що відновний агент має нормальний окисно-відновний потенціал  $E_0$ , менший за - 600 мВ/НВЕ (нормальний водневий електрод) в сильнолужному середовищі ( $\text{pH} \geq 13$ )

14 Гель по пункту 12, який відрізняється тим, що відновний агент присутній в концентрації від 0,1 до 4,5 моль/л

15 Гель по пункту 13, який відрізняється тим, що відновний агент вибирається серед борогидратів, сульфідів, гідросульфідів, сульфурів, фосфосулфідів, цинку, підрозину та їх сумішей

16 Гель по пункту 13, який відрізняється тим, що активний агент, крім того, має у своєму складі мінеральну основу в концентрації від 0,1 до 14 моль/л

17 Гель по пункту 1, який відрізняється тим, що активний агент дезактивації має в своєму складі окисний агент або відновлену форму цього окисного агента

18 Гель по пункту 17, який відрізняється тим, що окисний агент має нормальний окисно-відновний потенціал  $E_0$ , більший за 1400 мВ/НВЕ (нормальний водневий електрод) в сильноокисному середовищі ( $\text{pH} < 1$ )

19 Гель по пункту 17, який відрізняється тим, що окисний агент присутній в концентрації від 0,1 до 2 моль/л

20 Гель по пункту 18, який відрізняється тим, що окисний агент вибирається серед  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Ag}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{III}}$  та їх сумішей

21 Гель по пункту 20, який відрізняється тим, що  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  знаходиться у формі нітрату церію, сульфату церію або гексантратоцерату діамонію

22 Гель по пункту 18, який відрізняється тим, що він має в своєму складі, крім відновленої форми окисного агента, сполуку, яка здатна окислювати відновлену форму цього окисного агента

(13) C2

(11) 44355

(19) UA

23 Гель по пункту 22, який відрізняється тим, що сполукою, яка здатна окислювати відновлену форму окисного агента, є персульфат лужного металу

24 Гель по пункту 18, який відрізняється тим, що активний агент має в своєму складі, крім того, окисний агент, мінеральну кислоту або мінеральну основу в концентрації від 1 до 10 моль/л

25 Гель по пункту 24, який відрізняється тим, що мінеральна кислота вибирається серед  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  та їх сумішей

26 Гель по пункту 18, який відрізняється тим, що він утворений колоїдним розчином, в склад якого входять

- 0,6 - 1 моль/л, переважно 1 моль/л  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  або  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ ,

- 2 - 3 моль/л, переважно 2,88 моль/л  $\text{HNO}_3$ ,

- 4 - 6 % (вагових), переважно 5% (вагових) кремнезему,

- 0,2 - 2 % (вагових), переважно 1% (ваговий) поліоксиетиленового ефіру

27 Спосіб дезактивації металічної поверхні, в якому на поверхню, що підлягає дезактивації, наносять гель, а потім видаляють, який відрізняється тим, що в якості геля наносять гель по будь-якому з пунктів від 1 до 26 і витримують його на поверхні протягом часу, потрібного для дезактивації

28 Спосіб по пункту 27, який відрізняється тим, що гель наносять розбризкуванням пістолетом

29 Спосіб по пункту 27, який відрізняється тим, що гель витримують на поверхні протягом часу, тривалість якого складає від 10 хвилин до 24 годин

30 Спосіб по пункту 27, який відрізняється тим, що гель є кислотним окисним гелем, і що його витримують на поверхні від 2 до 5 годин

31 Спосіб по пункту 27, який відрізняється тим, що гель видаляють з поверхні промиванням

32 Спосіб по пункту 27, який відрізняється тим, що гель наносять на поверхню в кількості від 100 г до 2000  $\text{г/м}^2$

Об'єктом даного винаходу є органомінеральний дезактиваційний гель, який використовується для дезактивації радіоактивних поверхонь, зокрема металічних

Дезактивацію ділянок, забруднених радіоактивними елементами, можна виконувати або механічною, або хімічною обробкою

Методи, які називають механічною обробкою, є незадовільними, у зв'язку з тим, що призводять до більш або менш важливої модифікації поверхні ділянки, і, крім того, важкі для використання на поверхнях складної форми

Методи обробки за допомогою замочування в основному складаються з видалення радіоактивних елементів, зафіксованих на поверхні ділянки, за допомогою придатних розчинів активних агентів дезактивації, зокрема  $\text{Ce}(\text{IV})$ , стабілізованого в середовищі сильно концентрованої кислоти, такої як азотна або сірчана. Це є незручним при приготуванні потрібних об'ємів розчинів для промивання, оскільки наступна обробка, особливо концентрованими розчинами, є дуже дорогою

Крім того, методи замочування з використанням розчинів, завдають певні проблеми при обробці ділянок значних розмірів, які важко занурювати і повністю замочувати в розчині реактивів

Таким чином, розчини для дезактивації дозволяють обробляти замочуванням лише пересувні металічні поверхні обмеженого розміру, тобто, такі розчини на практиці не можуть бути застосованими ніде, крім як в рамках демонтажу радіоактивного обладнання

З іншого боку, дезактивація на місці радіоактивного обладнання за допомогою викиду водних розчинів створює великі кількості радіоактивних стоків, необхідних для забезпечення ефективності процесу дезактивації, оскільки час контакту з поверхнею є незначним

У зв'язку з цим запропоновано підвищити в'язкість розчинів дезактивації, які включають в себе

активний агент, за допомогою агентів в'язкості/гелеутворення, зокрема, подрібнених до маленьких уламків твердих тіл з великою специфічною поверхнею та хімічно інертних

Серед твердих речовин, які відповідають цим вимогам, - мінеральні носії, такі як оксид алюмінію та кремнезем, що є у продажу. Крім іншого, вони представляють велику різноманітність характеристик, таких як гідрофобність, гідрофільність, рН, що робить їх найкращим засобом підвищення в'язкості/гелеутворення розчинів

Розбризкування таких гелей, в протилежність розчинам, може дозволити проводити на місці дезактивацію важких металевих поверхонь, які не обов'язково мають бути горизонтальними, а можуть бути і похилими, і навіть вертикальними

Дезактиваційні гелі можуть, таким чином, бути визначені як колоїдні розчини, що містять агент в'язкості, який звичайно є мінералом, таким як оксид алюмінію або кремнезем, та активний агент дезактивації, наприклад, кислоту або основу, окисний або відновний агент, або їх суміш. Активний агент вибирають з урахуванням природи забруднення та поверхні

Так, лужний гель для нержавіючої або непегованої сталі буде мати властивості засобу для обезжирення для видалення нефіксованого забруднення

Окисний гель для нержавіючої сталі дозволяє видаляти забруднення, фіксовані в гарячих умовах та на холоді. Відновний гель буде використовуватись, скоріш за все, як доповнення до окисного гелю і іншим чином для розчинення оксидів, що утворилися в гарячих умовах, наприклад, в первинному контурі реакторів закритого типу (РЗТ)

Нарешті, кислотний гель для непегованих сталей дозволить видалити забруднення, фіксовані на холоді

Використання гелей для дезактивації радіоактивного забруднення ділянок детально описане в

документі FR-A-2 380 624

Як описано в цьому документі, гель, що використовується для дезактивації, складається з колоїдного розчину органічної або мінеральної сполуки, до якої доданий при необхідності дезактивуєчий продукт, такий як хлористоводнева кислота, хлорид опова, оксид та/або фторид натрію

Хоча ці гелі забезпечують задовільний результат, в той же час вони є незручними у зв'язку з неможливістю видалення інкрустованого радіоактивного забруднення на ділянці з поверхнею невеликої товщини, наприклад, приблизно 1мкм

Документ FR-A-2 858 949 описує окисний дезактивуєчий гель, який дозволяє видаляти радіоактивні елементи, що відклалися на деталях, а також радіоактивні елементи, інкрустовані в поверхню

Цей дезактивуєчий гель утворений колоїдним розчином, що складається з

а) 8 - 25% (вагових) мінерального агента гелеутворення, перевага надається пірогенному кремнезему або оксиду алюмінію,

б) 3 - 10моль/л мінеральної основи або мінеральної кислоти, та

в) 0,1 - 1моль/л окисного агента, такого як  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Co}^{\text{III}}$  або  $\text{Ag}^{\text{I}}$ , у яких нормальний окисно-відновний потенціал  $E_0$  вищий за 1400мВ/НВЕ (нормальний водневий електрод) в сильноокислому середовищі (рН<1) або відновлену форму цього окисного агента

В останньому випадку гель має у своєму складі, крім того, 0,1 - 1моль/л сполуки г), здатної клявувати відновлену форму цього окисного агента

В дезактивуєчому гелі, описаному вище, наявність складових б) та в) дозволяє забезпечити видалення радіоактивних відкладень, сформованих на поверхні деталі, та видалення інкрустованої радіоактивності, що виконується за допомогою контрольованої ерозії поверхні, що підлягає дезактивації

Окисний гель не має, в той же час, достатньої ефективності проти прилиплих металічних окалин, що знаходяться на поверхні сплавів, таких як аустенитові сталі Inconel 600 і Incoloy

Документ FR-A-2 895 839 описує, таким чином, відновний дезактивуєчий гель, який дозволяє видалити ці прилипли металічні окалини, і який складається з

а) 20 - 30% (вагових) мінерального агента гелеутворення, переважно на базі оксиду алюмінію,

б) 0,1 - 14моль/л мінерального лугу, такого як NaOH та KOH, та

с) 0,1 - 4,5моль/л відновного агента, який має окисно-відновний потенціал  $E_0$  нижчий за - 600 мВ/НВЕ в сильнолужному середовищі (рН  $\geq$  13), яке вибирають серед боргидратів, сульфідів, гідросульфідів, сульфідів, гіпофосфітів, цинку та гідрозину

Нанесення гелей на поверхню, наприклад, на металічну поверхню, з метою дезактивації виконується переважно за допомогою пістолета, наприклад, під тиском від 50 до 160бар і навіть більше. До розбризкування гель слід вздовжати для гомогенності. Якщо дія виконана правильно, гель промивається викидом води, після чого отримані ріди

відходи (ефлюенти) оброблюються, наприклад, нейтралізацією, відстоюванням та фільтрацією,

Всі описані вище гелі - кислі, лужні, відновні та окисні, мають інші, крім описаних вище, переваги, такі як здатність обробляти поверхні складної форми, простота застосування, невелика кількість хімічних реактивів, які використовуються при розбризкуванні на одиницю поверхні, у зв'язку з чим утворюється незначна кількість продуктів змиву після промивання нанесеного гелю, визначений час контакту з поверхнею для її повної дезактивації і пов'язана з цим можливість контролювання ерозії під час дезактивації. З іншого боку, при розбризкуванні геля з відстані, дози, які абсорбуються агентами радіоактивної очистки з наповнювачем, значно зменшуються

Типові гелі з описаних вище були комерціалізовані Компанією FEVDI під назвою «FEVDIRAD»

В документі EP-A-0 674 323 описані гель та спосіб для захисту від забруднення та дезактивації радіоактивних поверхонь. Зазначений гель являє собою водний колоїдний розчин і має від 2,5 до 15% (мас.) гелеутворюючого агента і від 5 до 15% (мас.) плівкоутворювача, який містить  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{FeO}$  і  $\text{K}_2\text{O}$ . Водний розчин, крім того, може додатково містити консервант з бактеріостатичним ефектом та/або антистатик, та/або акриловий співполімер, та/або барвник, та/або адсорбент. Для дезактивації"1" гель наносять на забруднену поверхню, а потім видалюють промиванням водою.

Всі описані вище гелі - кислі, лужні, відновні та окисні - однаковим чином, особливо окисні гелі, мають значну корозивну здатність

На жаль, вони не підтримують великі швидкості зрізання, які передбачаються розбризкуванням, що є найбільш класичним методом нанесення цих гелей

Дійсно, всі гелі, що мають у своєму складі мінеральний агент підвищення в'язкості, зокрема кремнезем, який може бути гідрофільним, гідрофобним, основним або кислим і має реологічні властивості, що характеризуються тиксотропною поведінкою, в'язкість зменшується під зрізом під час викиду, потім допомагає реструктуризації геля після припинення зрізання за допомогою адгезії на поверхні. Реограма в гістерезисі характеризує поведінку такої рідини

Контроль цієї тиксотропії є фундаментальним для проведення викиду і оптимального прилипання гелю до оброблюємої поверхні. Швидкість відбудови гелей, або часткове чи повне відновлення структури, складає основне поняття для його викиду

Дійсно, відновлення структури означає повернення до гелеутворення, або адгезію на поверхні, а короткий час відбудови (репрізи) характеризує швидке відновлення достатньої в'язкості геля після викиду всього матеріалу

Що стосується наповнювача мінерального агента в'язкості гелей, описаних вище, які на сьогодні є комерціалізованими, їх час репрізи є надто великим. Наприклад, різні заряди в Cab-O-Sil M5, який є кремнеземним пірогенним гідрофільним та кислотним, комерціалізованим компанією DE-GUSSA, час репрізи завжди вищий за 5сек, що є занадто великим

Час повернення в'язкості до такої, що гель буде здібним адгезуватися на поверхні, може бути безумовно знижений, але це в той же час потребує обов'язкового збільшення кількості мінерального наповнювача

В'язкість при збівтуванні до викиду є, таким чином, більшою і розбризкування буде складнішим. Більш того, ця збільшена кількість мінерального наповнювача вимагає необхідного збільшення об'єму рідини для промивання та кількості твердих залишків, які потребують обробки

Наприклад, на сьогодні 20 кг гелю дають після обробки за допомогою фільтрації рідких відходів від промивання об'єм радіоактивних залишків, що відповідає бочці в 200 літрів

Існує необхідність покращення реологічних властивостей існуючих гелей, які мають у своєму складі агент гелеутворення / в'язкості, обов'язково на основі кремнезему чи оксиду алюмінію, особливо для отримання більш короткого часу репризи, а також для підвищення здібності геля до відновлення його структури зі збереженням системи, яка при збівтуванні повинна зберігатися достатньо рідкою, щоб дозволити викид

Ці поліпшення повинні бути отриманими при зменшенні кількості мінерального наповнювача, однозначно нижчого, ніж в сучасних гелях, з метою отримання мінімальних об'ємів твердих відходів

Нарешті, ці вдосконалення реологічних властивостей повинні проводитись без впливу на корозивні властивості та інші якості цих гелей дезактивації

Отримані фактори дезактивації повинні бути принципово ідентичними до таких, що є у існуючих гелей

Задачею даного винаходу є, таким чином, створення дезактиваційного геля з поліпшеними реологічними властивостями, з нижчою ніж в сучасних гелях кількістю мінерального наповнювача, і який серед інших властивостей, має набір необхідних характеристик, описаних вище

Згідно з винаходом, ця та інші цілі можуть бути досягнутими використанням органомінерального дезактиваційного геля, який складається з колоїдного розчину, що має у своєму складі

а) агент в'язкості

б) активний агент дезактивації,

який відрізняється тим, що агент в'язкості а) є комбінацією мінерального агента в'язкості та органічного агента в'язкості (коагент в'язкості), вибраний серед водорозчинних органічних полімерів та поверхнево-активних речовин

Згідно з винаходом, включення в агент в'язкості а) геля дезактивації крім мінерального агента в'язкості органічного агента в'язкості (який називається коагент в'язкості) дозволяє неймовірно сильно поліпшити реологічні властивості геля та значно зменшити кількість мінерального наповнювача цих гелей, при цьому корозивні властивості та інші якості цих гелей не будуть уражені

Зменшення кількості мінерального наповнювача тягне за собою, відповідно, зменшення кількості твердих залишків

Отримані за допомогою гелей згідно даного винаходу фактори дезактивації можна порівняти (дивись вище) з аналогічними гелями попередньо-

го складу, тобто з гелями, що утримують той же агент дезактивації, але без коагента в'язкості

Ефективність агента дезактивації, що використовується, абсолютно не змінюється в присутності коагента в'язкості в гелях згідно з даним винаходом

Наприклад, корозивні властивості гелей, які в винаході далі називають «кислотними окисними гелями», абсолютно не погіршуються при додаванні коагента в'язкості

В той же час, ці гелі зберігають свою характеристичну структуру значно довше, їх значно легше видалити, наприклад, промиванням, при цьому знов має місце зменшення об'ємів рідини для промивання

Нарешті, реактиви, які використовуються, є доступними, і їх вартість незначна, що робить можливим виробництво гелей згідно з даним винаходом у великому масштабі і по промисловому плану

Гель згідно з даним винаходом отримують при додаванні до водного розчину складової а) - тобто, агента в'язкості / гелеутворення, який є комбінацією мінерального агента в'язкості та органічного агента в'язкості

Мінеральний агент в'язкості звичайно є мінеральним агентом в'язкості, нечутливим до окислення, стійким до активних складових дезактивації б), та переважно має збільшену специфічну поверхню, наприклад, більшу за  $100\text{ м}^2/\text{г}$

Введення в агент в'язкості а) органічного агента в'язкості, згідно з винаходом, дозволяє завдяки синергічному ефекту між двома агентами в'язкості (мінеральний агент в'язкості та коагент в'язкості) ефективно зменшити кількість мінерального агента в'язкості, необхідного для забезпечення утворення геля, що матиме в'язкість, достатню для утримання у вигляді плівки на поверхні ділянки, яка не є обов'язково горизонтальною, а може бути вертикальною або похилою

Звичайно перевага надається в'язкості геля від  $10^{-3}$  до  $10^{-1}$  Па сек, де перевага в момент використання надається  $10^{-2}$  Па сек, тобто при значному зрізанні, для забезпечення легкого нанесення на поверхню ділянки, наприклад викидом з пістолету

Згідно з винаходом та в протилежність до гелів попереднього рівня техніки, в яких агент в'язкості складався лише з мінерального агента в'язкості, кількість цього мінерального агента в'язкості звичайно може бути зменшена, наприклад, менше ніж до 20% (вагових), наприклад, до 1 - 15% (вагових), переважно 1 - 8% (вагових), ще більш переважно, до 1 - 7% (вагових), наприклад, від 4 до 6% (вагових), особливо 5% (вагових)

У випадку оксиду алюмінію кількість мінерального агента в'язкості може бути зменшена, наприклад, до 1 - 15% (вагових), переважно 1 - 8% (вагових), переважно 1 - 7% (вагових), наприклад, від 4 до 6% (вагових), особливо 5% (вагових) розчину

У випадку кремнезему кількість мінерального агента в'язкості може складати, наприклад, менше ніж 8%, наприклад, 1 - 7% і звичайно 4 - 6%, наприклад, 5% (вагових) розчину

Ця кількість дається тільки для відомості і за-

лежить, зокрема, від мінерального агента в'язкості та активного агента дезактивації, які використовуються

Для аналогічного геля кількість мінерального наповнювача геля згідно з винаходом завжди значно зменшена в порівнянні з таким же гелем, який не має в своєму складі мінерального агента в'язкості

Мінеральний агент в'язкості / гелеутворення може бути на основі оксиду алюмінію  $Al_2O_3$ , або може бути отриманий гідролізом при підвищеній температурі. Як приклад використовуємого мінерального агента в'язкості / гелеутворення можна назвати продукт, що продається під комерційною назвою «Alumine C»

Мінеральний агент в'язкості / гелеутворення може також бути на основі кремнезема. Цей кремнезем може бути гідрофільним, гідрофобним, основним, як кремнезем, що продається під назвою «Tixosil 73» компанією РОН-ПУЛЕНК, або кислотним, як кремнезем, що продається під назвою «TIXOSIL 331» та «TIXOSIL 38AB» компанією РОН-ПУЛЕНК

Серед кислотних кремнеземів можна назвати кремнеземи у формі рідини, що мають комерційні назви «SNOWTEX O» і «SNOWTEX OL» компанії «Societe Nissan Chemical Industries», та кремнеземи, що продаються під загальною назвою «Cab-O-Sil» компанією «Societe Degussa», такі як кремнеземи «Cab-O-Sil» M5, «Cab-O-Sil» H5, «Cab-O-Sil» EH5

Серед кремнеземів перевагу має пірогенний гідрофільний та кислотний кремнезем «Cab-O-Sil» M5 зі специфічною поверхнею  $200m^2/g$ , він дає найкращі результати тобто, в'язкісні властивості є максимальними при мінімальній кількості мінерального наповнювача, особливо коли він використовується в гелях, які називають «окисними гелями»

Згідно з важливими характеристиками винаходу, агент в'язкості а) містить крім мінерального агента в'язкості, який описаний вище, органічний агент в'язкості

Цей органічний агент в'язкості, який ще називають «коагент в'язкості», головним чином вибирають серед розчинних у воді полімерів та поверхнево-активних речовин

Переважно, цей полімер або цей поверхнево-активний агент, повинні відповідати ряду вимог, пов'язаних, головним чином, з його використанням в ядерних установках

Він не повинен мати у своєму складі ні сірки, ні галогена, він повинен брати участь в мінімальній кількості загальних органічних процесів, мати високу стійкість в присутності активних агентів дезактивації а) наприклад, високу стійкість в кислому та/або окислюючому середовищі. З іншого боку, він повинен бути мало чутливим до іонної сили середовища, бути термостабільним при температурах від 0 до  $50^\circ C$ . Нарешті, він повинен проявляти високу спорідненість до мінеральних агентів в'язкості, зокрема, до кремнеземів

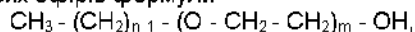
Серед водорозчинних органічних полімерів, які мають перевагу, слід назвати полімери акрилової кислоти та сополімери з акриламідом

Ці полімери можуть бути використані в гелі з

дуже низькою концентрацією, наприклад, від 0,1 до 5%, переважно, 0,1 - 2% (вагових), ще більш переважно, 0,5 - 1% (вагових), концентрація, при якій можливе значне поліпшення реологічних властивостей гелів та важливе зменшення кількості мінерального наповнювача в окислі алюмінію та/або в кремнеземі, наприклад, з величини 15% зменшується до 5% (вагових)

Поверхнево-активні речовини, що входять в склад агента в'язкості а) згідно з винаходом повинні звичайно задовольняти умовам, які переліковані вище

Згідно з винаходом продемонстровано, що поверхнево-активні речовини родини поліоксиетиленових ефірів формули



які ще позначають  $C_nE_m$ , дивовижним способом відповідають потрібним критеріям, а саме, серед інших властивостей мають значну спорідненість до мінеральних часток, особливо кремнезема, значну хімічну інертність та достатню стабільність в дуже кислому, дуже окислюючому та електролітичному середовищі, як в гелях для дезактивації

Навіть у дуже незначних кількостях ці поверхнево-активні речовини здатні підтримувати конструкцію просторової сітки тиксотропного геля

Без бажання бути пов'язаним з будь якою теорією, здається, що одночасно мають місце взаємодії між частками кремнезема та полярною головою, з одного боку, та з аліфатичними гідрофобними ланцюгами між ними, з другого боку

В представленій вище формулі n означає довжину аліфатичного ланцюга та є цілим числом, яке змінюється від 6 до 18, переважно від 6 до 12, m керує висотою полярної головки і є цілим числом, яке може змінюватись від 1 до 23, переважно від 2 до 6

Серед поверхнево-активних речовин перевага віддається сполукам  $C_8E_2$  (гексилловий ефір ді(етиленгліколя)),  $C_{10}E_3$  та  $C_{12}E_4$

Сполуки формули  $C_nE_m$  мають в наявності у фірм ALDRICH та SEPPIC

Природа поверхнево-активного агента залежить від типу геля для дезактивації, який використовується, тобто, від природи та кількості активного агента дезактивації б) та від природи і від кількості мінерального агента в'язкості

Таким чином, сполуки  $C_nE_m$  особливо адаптовані для застосування в окисних кислотних гелях, що мають у своєму складі кремнезем

Також, кількість поверхнево-активної речовини залежить від природи геля дезактивації та від концентрації і від природи мінерального агента в'язкості

Ця кількість поверхнево-активної речовини буде звичайно складати 0,1 - 5% (вагових), переважно - 0,2 - 2% (вагових), ще більш переважно - 0,5 - 1% (вагових)

Згідно з винаходом агент в'язкості а) може бути використаний в усіх гелях дезактивації, які належать до описаного вище типу, тобто у яких активний агент дезактивації б) використовується в гелі для дезактивації

Зокрема, він може використовуватись на місці

виключно мінерального агента в'язкості, який застосовується в будь-яких гелях дезактивації минулого рівня техніки, наприклад, тих, що описані в документах FR-A-2 380 624, FR-A-2 656 949 та FR-A 2 695 839

Очевидно, що гелі для дезактивації мають різну природу по активному агенту дезактивації б), який вони утримують, в цілому, розрізняють лужні, кислотні, відновні та окисні гелі

Так, гель дезактивації згідно з винаходом може утримувати як активний агент дезактивації б) кислоту, переважно мінеральну кислоту, яка, переважно, вибирається серед азотної кислоти, хлористоводневої кислоти, сірчаної кислоти, фосфорної кислоти або їх сумішей

Кислота звичайно присутня в концентрації від 1 до 10 моль/л, переважно від 3 до 10 моль/л

Гель, який називається «кислотним гелем», особливо придатний для видалення забруднення, фіксованого на хоподі на нелегованих сталях

В цьому типі кислотних гелей мінеральний агент в'язкості переважно є кремнеземом, а коагент в'язкості переважно є поліоксиетиленовим ефіром

Згідно з винаходом, гель дезактивації може також містити як активний агент дезактивації б) основу, переважно мінеральну основу, яку вибирають переважно серед соди, поташу та їх сумішей

Основа переважно представлена в концентрації від 0,1 до 14 моль/л

Гель, який називається «лужним», має важливі властивості обезжирювання і особливо придатний для видалення забруднення, не фіксованого на нержавіючих та нелегованих сталях

В цьому типі лужних гелей мінеральний агент в'язкості представлений переважно оксидом алюмінію

Гель для дезактивації, згідно з винаходом, може також як активний агент дезактивації б) містити відновний агент, цей відновний агент може, наприклад, бути відновним агентом, який описано в документі FR-A-2 695 839, в якому використовується відновний агент є відновним агентом, що має нормальний окисно-відновний потенціал EQ нижчий за -600 мВ/НВЕ (нормальний водневий електрод) в сильно лужному середовищі (pH  $\geq$  13)

Як приклад таких відновних агентів можна назвати боргідрати, сульфіді, ідросульфіді, сульфіді, пірофосфіді, цинк, ідразин та їх суміші

Коли використовують боргідрати, сульфіді, сульфіді, ідросульфіді або пірофосфіді, вони звичайно виступають у формі солей металів, наприклад, солей лужних металів, таких як натрій

Коли використовують як відновний агент боргідрат натрію, pH колоїдного розчину переважно є вищим або рівним 14, при цьому значенні боргідрат залишається стабільним

Відновні агенти, як це описано в документі FR-A-2 695 839, звичайно з'єднані на мінеральній основі, такі як NaOH чи KOH, в концентрації звичайно 0,1-14 моль/л, концентрація відновного агента звичайно дорівнює значенню від 0,1 до 4,5 моль/л

В такому відновному гелі мінеральний агент в'язкості найчастіше буває на основі оксиду алюмінію

Гель, який називається «відновним гелем», звичайно використовується як альтернатива та додаток до окисного геля, що описаний нижче

Такий гель дозволяє ослабити та видалити металічну окаліну, адгезовану на поверхні, яка осіла в гарячих умовах на поверхню сплаву, такого як нержавіючі аустенітові сталі Inconel та Incolloy, які утворюють первинний контур реактора замкнутого циклу (P3C), і які не чутливі до дії окисних гелей дезактивації

Гель дезактивації згідно з винаходом може ще утримувати окисний агент як активний агент дезактивації б)

Цей окисний агент може бути, наприклад, таким окисним агентом, як описано в документі FR-A-2 659 949, в якому окисний агент, що використовується, є окисним агентом, який повинен мати нормальний окисно-відновний потенціал вищий за 1400 мВ/НВЕ в сильно кислому середовищі (pH < 1), тобто окислювальна сила його повинна бути вищою ніж у перманганата

Як приклад таких окисних агентів можна назвати  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Co}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ag}^{\text{I}}$  або їх суміші

Дійсно, потенціали окисно-відновних пар, які відповідають цим окисним агентам, мають такі значення

$$\text{Ce}^{\text{IV}}/\text{Ce}^{\text{IV}} \text{ Eo/HBE} = 1610 \text{ мВ}$$

$$\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{III}} \text{ Eo/HBE} = 1820 \text{ мВ}$$

$$\text{Ag}^{\text{I}}/\text{Ag}^{\text{I}} \text{ Eo/HBE} = 1920 \text{ мВ}$$

Використання цих чисельних окисних агентів особливо підходить для дезактивації металічної поверхні, наприклад, благородних сплавів, таких як нержавіючі сталі 304 та 316 L, Inconel та Incolloy

Більш того, ці окисні агенти можуть також окислювати певні малорозчинні колоїдні оксиди, такі як  $\text{PuO}_2$ , для їх переведення в розчинну форму, таку як  $\text{PuO}_2^{2+}$

В гелі дезактивації згідно з винаходом можна також використовувати окисний агент у відновленій формі, наприклад, можна використовувати  $\text{Ce}^{\text{III}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ag}^{\text{I}}$  в умовах додавання до геля сполуки, здібної окислювати цю відновлену форму, або в умовах поєднання геля з іншим гелем або з іншим колоїдним розчином, який має сполуку, здібну окислювати цю відновлену форму окисного агента

Сполука, здібна окислювати відновлену форму окисного агента, може складатися, наприклад, з персульфата лужного металу

Окисні агенти, серед яких перевага віддається церію (IV), звичайно зв'язані з мінеральною основою, або, з метою стабілізації, з мінеральною кислотою, такою як HCl,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , і, переважно, з  $\text{HNO}_3$ , концентрація яких звичайно складає від 1 до 10 моль/л, переважно - від 3 до 10 моль/л, ще більш переважно - від 2 до 3 моль/л, наприклад, 2,88 моль/л, концентрація окисного агента відносно неї звичайно дорівнює 0,1 - 2 моль/л, переважно, - 0,6-1,5 моль/л, ще більш переважно така концентрація дорівнює 1 моль/л

При використанні як окисних агентів окисних катіонів, таких як  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Co}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ag}^{\text{I}}$ , вони можуть бути введені в форми їх солей, таких як нітрати, сульфати або інші, але вони також можуть бути електрогенерованими

Окисні гелі переважно мають у своєму складі

церій (IV) у формі електрогенерованого нітрату церію (IV)  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$  або у формі гекса-нітратоцерату діамонію  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ , цей останній має перевагу у зв'язку з відносною нестійкістю нітрату церію (IV) в середовищі концентрованої азотної кислоти

Азотна кислота стабілізує церій зі ступенем окиснення IV, бере участь у корозії та забезпечує, серед інших, підтримання в розчині кородованої породи, а саме, азотнокислих комплексів металів перехідних станів металічних сплавів

Таким чином, гелі мають в своєму складі, наприклад, мінеральний агент в'язкості, переважно кремнезем, такий як «Cab-O-Sil» M5 в концентрації переважно від 4 до 6%(вагових), наприклад, 5%(вагових), та органічний агент в'язкості, переважно поліоксиетиленовий ефір, наприклад, типу  $\text{C}_6\text{E}_2$ ,  $\text{C}_{10}\text{E}_3$  або  $\text{C}_{12}\text{E}_4$  в концентрації переважно між 0,2 та 2%(вагових), наприклад, 1%(вагових)

Так, типовим прикладом окисного геля дезактивації згідно з винаходом є такий склад колоїдно-го розчину

- 0,6 - 1,5моль/л, переважно 1моль/л  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ , або  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ ,
- 2 - 3моль/л, переважно 2,88моль/л  $\text{HNO}_3$ ,
- 4 - 6%(вагових), переважно 5%(вагових) кремнезема,
- 0,2 - 2%(вагових), переважно 1%(ваговий) поліоксиетиленового ефіру

Описані вище гелі для дезактивації використовуються, зокрема, для дезактивації металічних поверхонь, що важливо для періодичного догляду за існуючим устаткуванням і для демонтажу ядерного устаткування

Гелі згідно з даним винаходом можуть бути використані, наприклад, для дезактивації чанів, басейнів для збору відходів, коробок для рукавичок і т.д.

Об'єктом винаходу також є спосіб дезактивації металічних поверхонь, який включає в себе нанесення геля дезактивації згідно з даним винаходом на поверхню, яка підлягає очищенню, утримання цього геля на поверхні протягом часу, достатнього для проведення дезактивації, цей час складає, наприклад, від 10 хвилин до 24 годин, переважно, від 30 хвилин до 10 годин, ще більша перевага віддається проміжку від 2 до 5 годин, видалення цього геля з металічної поверхні, наприклад, промиванням, або механічною дією

Кількість геля, що наноситься на поверхню, яка підлягає дезактивації, дорівнює звичайно від 100 до 2000 г/см<sup>2</sup>, переважно, 100 - 1000г/см<sup>2</sup>, ще більш переважно - 200 - 800г/см<sup>2</sup>

Очевидно, що обробку потрібно повторювати кілька разів, використовуючи при цьому той самий гель, або гелі з іншою природою для успішного виконання послідовних етапів, при цьому кожний етап включає в себе нанесення геля, витримувannya геля на поверхні, яку слід дезактивувати, та видалення геля з поверхні, наприклад, промиванням або механічною дією

Обробка також може бути повторно проведена на групі поверхонь, або лише на її частині, яка, наприклад, має складну форму, або якщо в окремих ділянках поверхні визначається висока активність (мРад/год), що потребує інтенсивної обробки

Можна також до першого нанесення геля провести одне або кілька промивань поверхонь, які підлягають дезактивації, водою або водним розчином, переважно під високим тиском, після чого очистити та/або обеззаразити обробляему поверхню

Наприклад, спосіб дезактивації може включати в себе такі послідовні етапи, як описано в документі FR-A-2 695 839

1) нанести на поверхню, що підлягає дезактивації, відновний гель дезактивації згідно з винаходом, витримати цей гель на поверхні протягом часу від 10 хвилин до 5 годин та промити металічну поверхню для видалення залишків відновного геля, та

2) нанести на оброблену таким чином поверхню окисний гель в кислому середовищі, витримати цей гель на поверхні протягом 30 хвилин - 5 годин та промити металічну поверхню, оброблену таким чином, для видалення окисного геля

Спосіб дезактивації може включати в себе також такі етапи

розпилювання по поверхні, яка підлягає дезактивації, розчину соди і витримувannya його протягом, наприклад, 30 хвилин, промивання водою, нанесення на поверхню, оброблену таким чином, окисного геля в кислому середовищі та його витримувannya на поверхні протягом 30 хвилин - 5 годин, переважно, 2 годин, промивання водою

Час контакту може змінюватись між крайніми границями і залежить від природи активного агента дезактивації та від природи «коагента в'язкості» Наприклад, для окисного кислого геля, в складі якого є поверхнево-активна речовина як коагент в'язкості, час контакту переважно складає 30 хвилин - 5 годин, перевага віддається інтервалові 2 - 5 годин

Для відновного геля час контакту буде переважно складати 10 хвилин - 5 годин

Нанесення геля на металічну поверхню, що підлягає дезактивації, може виконуватись за класичною методикою, наприклад, викидом за допомогою пістолета, змочуванням та висушуванням, обгортанням, а також з використанням щітки. Перевага віддається нанесенню геля викидом / розбризкуванням пістолетом, наприклад, під тиском (вакуумний компресор) на рівні 10 - 200кг/см<sup>2</sup>, наприклад, 10 - 160кг/см<sup>2</sup>, та наприклад, 50 - 100кг/см<sup>2</sup>

Гель може бути видалений переважно промиванням обробленої поверхні, або також за допомогою інших засобів, наприклад, механічних, або струменем газу, наприклад, стисненим повітрям

Для проведення промивання звичайно використовують демінералізовану воду або водний розчин, в якому гель, який використовується, може бути розчинений, або в якому можуть утворитись відокремлені частки, які змиваються водою

Промивання може проводитись під тиском, наприклад, під тиском від 10 до 160кг/см<sup>2</sup>

Відповідно до найбільш цікавої характеристики винаходу та того факту, що гелі по даному винаходу, в склад яких входять мінеральний агент в'язкості, такий як кремнезем, та органічний агент в'язкості, такий як поверхнево-активна речовина, зберігають протягом значного часу - до 48 годин і

довше свою структуру геля, промивання поверхні дуже спрощене і може виконуватись при невеликому тиску, наприклад,  $15 \text{ кг/см}^2$ , або навіть без тиску, і не потребує великої кількості демінералізованої води або іншого розчину, наприклад, менше  $10 \text{ л/м}^2$ .

Кількість промивань (або пропусків) на одну операцію дезактивації, після якої відсоток визначених речовин в мінеральному осаді ефлюентів (наприклад, кількість  $\text{SiO}_2$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в воді басейну для збирання відходів дезактивації) досягає визначеного рівня, зменшується, оскільки гель по даному винаходу має в своєму складі менше мінерального наповнювача.

Крім того, завдяки винаходу кількість ефлюентів, що утворюються, значно зменшується, що саме пов'язано з об'ємом рідин для промивання.

В протилежність, гелі без органічного коагента в'язкості, наприклад, без поверхнево-активної речовини, згідно з минулим рівнем техніки, які мають у своєму складі лише, наприклад, кремнезем, через відносно короткий проміжок часу стають сухими та тріскають, їх промивання дуже складне і потребує великих кількостей води під значним тиском. При цьому утворюються великі кількості рідких ефлюентів.

Рідини, що утворюються при промиванні (ефлюенти), оброблюють відповідним чином, наприклад, вони можуть бути нейтралізовані, наприклад, содою у випадку використання кислого геля.

Ефлюенти звичайно також піддають розподілу на тверду та рідку фракції, наприклад, фільтрацією патронним фільтром для відділення рідких ефлюентів від твердих відходів, кількість яких надзвичайно зменшується у зв'язку з тим, що гелі по цьому винаходу мають в своєму складі незначну кількість мінерального наповнювача.

Так, кількість мінерального наповнювача гелей згідно з даним винаходом зменшена в 3 - 4 рази в порівнянні з гелями минулого рівня техніки, які мають в своєму складі лише мінеральний агент в'язкості, що веде до зменшення затримки твердих відходів, наприклад, на фільтрі з аналогічним фактором - в 3-4 рази.

В певних випадках кількість мінерального наповнювача в гелі по даному винаходу настільки мала, що вона дозволяє переносити ефлюенти промивання крізь випарювач без будь-якої попередньої обробки.

Гелі дезактивації даного винаходу можуть бути легко виготовлені, наприклад, додаванням до водного розчину сполуки б), тобто, активного агента дезактивації, агента в'язкості а). Звичайно спочатку додають мінеральний агент в'язкості, такий як кремнезем, а потім органічний агент в'язкості (коагент в'язкості).

Гелі по даному винаходу звичайно мають дуже великий час зберігання, в той час як хімічна інертність деяких поверхнево-активних речовин лімітована у часі, наприклад, у присутності оксиданта, такого як церій (IV).

Велика розчинність цих поверхнево-активних речовин призводить до швидкої гомогенізації під час їх включення в гель. Для оптимальної ефективності, їх введення в розчин повинне, таким чином, переважно виконуватись незадовго до засто-

сування геля.

Серед інших характеристик та переваг винаходу краще навести наступні приклади, які є наочними та не обмежують винахід і являють собою підписи під малюнками, в яких

фігура 1 показує в'язкість (виражену в Па сек) залежно від часу репрізи (в сек) різних гелей минулого рівня техніки, в яких агент в'язкості складався лише з «Cab-O-Sil» M5 з процентним вмістом в частинах, відповідно, 6% (крива у вигляді суцільної лінії), 8% (крива у вигляді крапок), 10% (крива у вигляді пунктира) і нарешті 12% (змішана крива).

фігура 2 показує в'язкість (виражену в Па сек) залежно від часу репрізи (в сек) різних гелей, в яких агент в'язкості згідно з винаходом складається, відповідно з «Cab-O-Sil» у кількості 6%(вагових) та Texipol (1%) (крива у вигляді крапок), з «Cab-O-Sil» у кількості 5%(вагових) та  $\text{C}_{12}\text{E}_4$  (1%) (пунктирна крива), з «Cab-O-Sil» у кількості 5%(вагових) та  $\text{C}_{10}\text{E}_3$  (1%) (змішана крива), з «Cab-O-Sil» у кількості 5%(вагових) та  $\text{C}_6\text{E}_2$  (1%) (верхня суцільна крива).

На ньому також представлена крива, що показує в'язкість залежно від часу репрізи геля, який має у своєму складі лише 10% «Cab-O-Sil», що виступає у ролі агента в'язкості (нижня суцільна крива).

#### Приклад 1

Вивчали реологічні властивості водних гелей, представлених минулим рівнем техніки, вимірюванням їх в'язкості в різні моменти, час 0 відповідав моменту викиду геля.

Отримані результати нанесені на фігуру 1, яка представляє криві в'язкості залежно від часу репрізи для гелей, в яких агент в'язкості містить лише мінеральний агент в'язкості, а саме, кремнезем «Cab-O-Sil» M5 з процентним вмістом 6%, 8%, 10% та 12%.

Відмічено, що незалежно від кількості «Cab-O-Sil» M5 в цьому гелі, час репрізи завжди перевищує 5 секунд і є таким чином дуже великим, навіть при підвищеній концентрації кремнезему.

#### Приклад 2

Вивчали реологічні властивості гелей згідно з винаходом, вимірюючи їх в'язкість в різні моменти часу, час 0 відповідав моменту викиду геля.

Отримані результати нанесені на фігуру 2, яка представляє криві в'язкості залежно від часу репрізи для гелей, в яких агент в'язкості, згідно з даним винаходом, містить комбінацію мінерального агента в'язкості (кремнезем «Cab-O-Sil») та поверхнево-активної речовини (« $\text{C}_6\text{E}_2$ », « $\text{C}_{10}\text{E}_3$ » або « $\text{C}_{12}\text{E}_4$ ») або полімера («Texipol»), кожний раз у кількості 1%ваговий.

З метою порівняння на фігуру 2 нанесена також крива, представлена вже на фігурі 1, яка відображає в'язкість залежно від часу репрізи геля, що як агент в'язкості містить лише 10% «Cab-O-Sil».

Криві на фігурі 2 показують явне поліпшення реологічних характеристик різних гелей, виготовлених згідно з винаходом. Слабка в'язкість при значному зрізанні ( $t = 0$ ) гелей по даному винаходу залишається меншою ніж у гелі минулого рівня техніки на фігурі 1 та вищою за 0,1 Па сек.

Гелі, виготовлені комбінацією агентів в'язкості згідно з даним винаходом, є, таким чином, під збо-



втуванням, та на зразок гелей минулого рівня техніки достатньо рідкі, щоб дозволити проведення викиду

Але, більш того, всі гелі, виготовлені комбінацією агентів в'язкості згідно з даним винаходом, мають здібність до самореструктуризації, яка явно збільшена в дивних та повністю неочікуваних порцях

У стані спокою в'язкість всіх гелей, виготовлених згідно з даним винаходом поєднанням агента в'язкості типу кремнезема, та «коагента в'язкості»-поверхнево-активної речовини або полімера, значно збільшується, навіть при дуже незначних концентраціях (1%) полімера або поверхнево-активної речовини

Так, у стані спокою в'язкість геля по даному винаходу, такого, як гель, виготовлений з використанням агента в'язкості, що має у своєму складі 5%вагових «Cab-O-Sil» та 1%ваговий поверхнево-активної речовини  $C_8E_2$ , збільшується до 50 при очікуваному значенні 20 - 25Па сек

Криві на фігурі 2 показують також, що час репризи гелей згідно з даним винаходом значно зменшений, та що реструктуризація гелей по даному винаходу проходить дуже швидко, що забезпечує практично негайну адгезію на поверхні, що обробляється

Поліпшення реологічних властивостей гелей по даному винаходу за рахунок введення в склад геля крім мінерального агента в'язкості специфічного органічного агента в'язкості (коагента в'язкості), іде разом із важливим зменшенням концентрації мінерального агента в'язкості. Гелі згідно з даним винаходом, які включають також незначні кількості, такі як 5% вагових кремнезему, виявляють значно кращі реологічні властивості в порівнянні з гелями минулого рівня техніки, які мають в своєму складі такі ж кількості кремнезему, але не мають органічний коагент в'язкості

Таким чином, можна говорити про дійсно синергійний ефект мінерального агента в'язкості з одного боку і коагента в'язкості з іншого

При бажанні приготувати гель згідно з даним винаходом з властивостями, аналогічними властивостям гелей минулого рівня техніки без коагентів в'язкості, можна зменшити концентрацію мінерального агента в'язкості, такого як кремнезем, менш ніж до 1%, навіть до 0,1%вагових

Гелі по даному винаходу, у зв'язку з незначною кількістю в них не так важливого мінерального наповнювача, створюють менші кількості відходів

#### Приклад3

Цей приклад відноситься до використання окисних гелей по даному винаходу, які як активний агент дезактивації утримують окисний агент, такий як церій (IV), а як органічний коагент в'язкості - поліоксиетиленовий ефір або водорозчинний полімер

Були проведені випробування корозії в неактивних умовах, тобто при відсутності радіоактивного забруднення на металічних пластинах аустенітової нержавіючої сталі типу 316L і мова іде про нержавіючу сталь на основі заліза (70%), хрому (17%), нікеля (11%) та молибдена (2%)

Гелі, які випробували, готували додаванням до демінералізованої води з метою отримання 1 кг

геля таких речовин

- 370г гексантроцерата діамонія  $(NH_4)_2 Ce(NO_3)_6$ , який поставляється компанією Aldrich, при цьому отримують концентрацію 1 моль/л,

- 105мл 65% азотної кислоти, яка поставляється компанією Aldrich, при цьому концентрація  $HNO_3$  становить 2,88моль/л,

- 50г або 60г «Cab-O-Sil» M5, який поставляється компанією Degussa, концентрація кремнезема в гелі складатиме 5% або 6%,

- 10г TEXIPOL 63-510, який поставляється компанією SCOTT BADER, і має кінцеву концентрацію 1%ваговий,

або згідно гелям - 10г поліоксиетиленового ефіру типу  $C_8E_2$  гексиленового ефіру діетиленгліколя, який поставляється компанією Aldrich, або  $C_{10}E_3$ , випускаемого компанією SEPPIC, або  $C_{12}E_4$ , (який називається «BRIJ 30»), випускаемого компанією Aldrich. Концентрація поверхнево-активної речовини при цьому складає 1%ваговий

Виготовлені гелі наносять на сталеву пластину, яка підлягає обробці, товщиною 1мм, на м<sup>2</sup> поверхні обробки потрібно 1кг геля

Дію корозії перевіряли зважуванням

Кількість церію, що використовується в цьому прикладі, дорівнює 1моль/літр, що дозволяє зчищати зі сталевосі пластины шар в середньому 1 мікрон на годину для товщини геля приблизно 1мм

Таблиця1, представлена нижче, представляє кількості знятого матеріалу з нової пластини із нержавіючої сталі типу 316L при використанні гелей з концентрацією церію (IV) 1М

Таблиця1

Коагент в'язкості	Мінеральний наповнювач (в частинах)	Вік	Кількість геля (кг/м <sup>2</sup> )	Тривалість	Корозія (мікрон)
$C_8E_2$ 1%	5% Cab-O-Sil	1 день	1,12	2 год	1,2
$C_8E_2$ 1%	5% Cab-O-Sil	1 день	1,26	2 год	1,2
$C_8E_2$ 1%	5% Cab-O-Sil	1 день	1,40	2 год	1,6
$C_{10}E_3$ 1%	5% Cab-O-Sil, без Ce	1 день	0,99	1 год	0
$C_{10}E_3$ 1%	5% Cab-O-Sil	20 хв	1,04	1 год	1,1
$C_{10}E_3$ 1%	5% Cab-O-Sil	1 день	0,7	2 год	0,9
$C_{10}E_3$ 1%	5% Cab-O-Sil	5 днів	1,53	2 год	0,3
$C_{12}E_4$ 1%	5% Cab-O-Sil	2 дні	1,62	1 год	1,3
$C_{12}E_4$ 1%	5% Cab-O-Sil	2 дні	1,21	2 год	1,5
$C_{12}E_4$ 1%	5% Cab-O-Sil	2 дні	1,24	7 год	1,5
Texipol 1%	6% Cab-O-Sil	26 днів	0,7	30 хв	0,8
Texipol 1%	6% Cab-O-Sil	26 днів	0,97	2 год	1
Texipol 1%	6% Cab-O-Sil	26 днів	1,55	1 год	1,3
Texipol 1%	6% Cab-O-Sil	26 днів	0,74	2 год	0,9

Кількість кородованого сплаву залежить, в основному, від кількості церію (IV) в гелі, таким чином нормально, що всі отримані значення порівнянні

Результати свідчать, що наявність в окисному гелі поверхнево-активної речовини або полімера, згідно з винаходом, не призводить до моментальної дифузії розчинених в середовищі желеутворення порід

#### Приклад4

Проведені випробування корозії при тих же умовах, що і в Прикладі3 на металічних пластинах типу 316L. Гелі, що випробовувалися, мали таку

формулу

$(\text{NH}_4)_2 \text{Ce} (\text{NO}_3)_6$  1М,

$\text{HNO}_3$  2,88 М,

$\text{SiO}_2$  «Cab-O-Sil» М5 5%вагових,

Полюоксиетиленовий ефір типу  $\text{C}_6\text{E}_2$ ,  $\text{C}_{10}\text{E}_3$  або  $\text{C}_{12}\text{E}_4$ , 1%ваговий Для порівняння, паралельно досліджували окисний гель з невеликою в'язкістю, до складу якого входив активний агент гексангідратоцерат діамонію в концентрації 1М, азотна кислота в концентрації 2,88 М та, як агент в'язкості, 8%(вагових) «Cab-O-Sil» М5, а коагент був відсут-

ний

Підкреслюємо, що погані реологічні властивості цього геля минулого рівня техніки виявлялися в тому, що він не підлягав викиду

Товщина нанесеного геля складає приблизно 1мм, при цьому на  $1\text{м}^2$  поверхні потрібно 1кг гелю Дю корозії перевіряли зважуванням

В таблиці2 наведені кількості матеріала, знятого з комерційної, звичайно інертної, пластини нержавіючої сталі типу 316L

Таблиця2

Зразок	Коагент в'язкості	Мінеральний наповнювач Cab-O-Sil % ваговий	Кількість геля кг/м <sup>2</sup>	Тривалість, год,	Корозія, Мікрон
1	Без поверхнево-активної речовини (ПАР)	8	1,10	1	0,4
2	Без ПАР	8	1,12	2	1
3	Без ПАР	8	1,14	5	1,4
4	Без ПАР	8	1,13	24	1,5
5	$\text{C}_6\text{E}_2$ 1%	5	1,11	1	0,4
6	$\text{C}_6\text{E}_2$ 1%	5	1,10	2	0,9
7	$\text{C}_6\text{E}_2$ 1%	5	1,13	5	1,2
8	$\text{C}_6\text{E}_2$ 1%	5	1,11	24	1,2
9	$\text{C}_{10}\text{E}_3$ 1%	5	1,20	1	0,4
10	$\text{C}_{10}\text{E}_3$ 1%	5	1,12	2	0,8
11	$\text{C}_{10}\text{E}_3$ 1%	5	1,1	5	1,2
12	$\text{C}_{10}\text{E}_3$ 1%	5	1,10	24	1,2
13	$\text{C}_{12}\text{E}_4$ 1%	5	1,10	1	0,4
14	$\text{C}_{12}\text{E}_4$ 1%	5	1,10	2	0,8
15	$\text{C}_{12}\text{E}_4$ 1%	5	1,10	5	1,3
16	$\text{C}_{12}\text{E}_4$ 1%	5	1,11	24	1,3

Наведені в таблиці 2 дані корозії показують, що незалежно від геля, який використовується, загальна ерозія для 1,1кг геля на  $\text{м}^2$  майже ідентична і в середньому дорівнює

0,4 мкм за 1 годину,

0,9мкм за 2 години,

1,2мкм за 5 год та 24 години

Слід зробити такі зауваження щодо стану геля після контакту протягом 5 та 24 годин

- Зразок4 без ПАР після 5 і майже до 24 годин контакту «гель» зберігає свій оранжевий колір, характерний для присутності порід церію Наприкінці 24 годин він стає повністю сухим та розтрісканим, промивання пластини утруднене поверхня має «мармуровий» вигляд

- Зразок8  $\text{C}_6\text{E}_2$  1% після 5 годин контакту гель повністю втрачає забарвлення, або має слабо блакитний відтінок завдяки наявності оксидів або азотнокислих комплексів перехідних металів

Після 24 годин та, не дивлячись на втрату 25% його вагових частин, він зберігає текстуру геля, та очищення пластини набагато спрощене в порівнянні з гелем без ПАР і потребує менш ніж 10 літрів води на  $1\text{м}^2$  при невеликому тиску

- Зразок12  $\text{C}_{10}\text{E}_3$  1% та зразок16  $\text{C}_{12}\text{E}_4$  1% наприкінці 24 годин гелі виявляють залишкове жовте забарвлення, вони не розтріскуються, незважаючи на втрату 27% їх ваги Вони зберігають текстуру геля, та їх промивання залишається простим

З цих результатів витікає, що

в гелях без ПАР 24 години контакту не призводять до тотального споживання  $\text{Ce(IV)}$ , навіть якщо величина корозії значна Більш того, з'являються проблеми промивання

Через 5 годин втрата оранжевого забарвлення геля з ПАР свідчить про відновлення «всього»  $\text{Ce(IV)}$  до  $\text{Ce(III)}$

Зупинення корозії після цього часу нанесення, до того ж підтверджується оцінкою загальної ерозії. Очевидно, подовження часу контакту більш ніж 5 годин є недоцільним.

Більш того, всі гелі з ПАР промиваються значно легше, при цьому використовуються менші кількості води, а саме, менше за  $10 \text{ л/м}^2$  при невеликому тиску.

Різниця в забарвленні після 5 годин використання між гелями з (знебарвленні) та без ПАР (оранжеві) для однакової корозії показує нам, що частина  $\text{Ce(IV)}$  окислює ПАР. Це є перевагою для обмеження ДСО ефлюентів за рахунок деградації ПАР. Цей окремий пункт буде розвинений далі.

Примітка: друга дія на зразок №5 тієї ж кількості геля дає корозію в  $0,9 \text{ мкм}$ , в той час як при першому нанесенні протягом однієї години ця величина складала  $0,4 \text{ мкм}$ . Таким чином, при успішному зніманні неактивного шару, який утворився за рахунок природного окислення, загальна ерозія в середньому складає  $1 \text{ мкм}$  на годину, що узгоджується з даними Прикладу 3.

Чотири вдали впливи на одну і ту ж пластину показали таку корозію:  $0,9 - 1 - 1,1$  та  $0,9 \text{ мкм}$ . Такі ж результати були отримані при використанні інших типів геля, як з ПАР, так і без них.

#### Приклад 5

Даний приклад стосується використання окисних гелів згідно винаходу, до складу яких входить як мінеральний агент в'язкості кремнезем « $\text{Cab-O-Sil}$ » в кількості 5% або 6% вагових, як органічний агент в'язкості (коагент в'язкості)  $\text{C}_6\text{E}_2$  в кількості 0,7% або 1% вагових, і як активний окисний агент - гексантратоцерат діамонія в концентрації  $1 \text{ моль/л}$  та  $\text{HNO}_3$  в кількості  $2,88 \text{ моль/л}$ .

Умови нанесення гелів ті ж самі, що і в прикладах 3 та 4, які описані вище, але визначення корозії проводили на окислених пластинах типу 316L.

Зразки були виготовлені прожарюванням в печі при  $600^\circ\text{C}$  в проточному повітрі, пластини були аналогічними тим, що використовували в прикладах 3 та 4, по методу, описаному W N Rankin в «Процеси дезактивації скляних канистр утилізації» («Decontamination processes for waste glass canisters») Nuclear technology, vol 59, 1982».

Ця термічна обробка призводить до утворення на поверхні нержавіючих сплавів шару окислу, склад якого по товщині та морфології можна порівняти з тим, який може знаходитись на поверхні сталей, які підлягають дезактивації.

Наступна таблиця 3 показує кількості речовин, знятих з пластин нержавіючої сталі типу 316L з різними гелями. Пластини були окислені протягом 4 днів прожарюванням при  $600^\circ\text{C}$  (товщина окислу була однаковою).

Таблиця 3

Зразок	Коагент в'язкості	Мінеральний Наповнювач Cab-O-Sil % вагових	Кількість Геля $\text{кг/м}^2$	Тривалість год	Корозія Мкм
20	Без ПАР	8	1,11	2	1,6
21	Без ПАР	8	1,11	5	2,2
22	Без ПАР	8	1,11	24	2,6
23	$\text{C}_6\text{E}_2$ 1%	5	1,07	2	0,6
24	$\text{C}_6\text{E}_2$ 1%	5	1,09	5	1,4
25	$\text{C}_6\text{E}_2$ 1%	5	1,11	24	2,3

В наступній таблиці 4 наведені кількості матеріалу, які знімаються з поверхні пластин нержавіючої сталі 316L. Пластини окислювали протягом 2 днів при температурі  $600^\circ\text{C}$ , товщина окислини не була однаковою на поверхні пластини.

Таблиця 4

Зразок	Коагент в'язкості	Мінеральний наповнювач Cab-O-Sil % вагових	Кількість геля $\text{кг/м}^2$	Трив Год	Корозія Мкм
26	$\text{C}_6\text{E}_2$ 1%	5	1,08	1	1,1
27	$\text{C}_6\text{E}_2$ 1%	5	1,08	2	1,6
28	$\text{C}_6\text{E}_2$ 0,7%	6	1,09	1	0,6
29	$\text{C}_6\text{E}_2$ 0,7%	6	1,10	2	1,6
30	$\text{C}_6\text{E}_2$ 0,7%	6	1,11	5	2,0

Приклади з 3 по 5 показують, що крім неочікуваного поліпшення реологічних властивостей та зменшення кількості мінерального наповнювача, які були отримані при використанні коагента в'язкості в окисному гелі згідно з даним винаходом, присутність поверхнево-активної речовини лише в дуже помірних кількостях обмежує корозивні можливості гелів, і тільки незначна кількість  $\text{Ce(IV)}$  споживається поверхнево-активною речовиною.

В протилежність до гелів без ПАР, під час корозії структура геля зберігається, що забезпечує кращу дифузію породи настільки їдкої, що викликає корозію. Крім того, промивання полегшене.

З іншого боку, корозія гелем трохи змінює стан та склад поверхні пластин.

Наступні приклади демонструють використання гелів по даному винаходу та існуючих гелів.

#### Приклад 6

В прикладі проводили дезактивацію по методу згідно з даним винаходом баку з нержавіючої сталі об'ємом  $50 \text{ м}^3$ , тобто який має площу поверхні, що підлягає дезактивації,  $120 \text{ м}^2$ .

Використовується кислий окисний гель по даному винаходу, який має такий склад:

«Cab-O-Sil» M5 5%

коагент в'язкості (поліетиленовий ефір « $\text{C}_6\text{E}_2$ ») 1%

$\text{Ce IV}$  0,5 M

$\text{HNO}_3$  10 M

Обробка з метою дезактивації складалася з таких етапів викиду на поверхню баку розчину соди, який витримували на поверхні протягом 2 годин, промивання водою, викиду за допомогою пістолета, під тиском  $15 \text{ кг/см}^2$ , кислотного окисного геля по описаному вище винаходу, розподілюючи його в кількості  $1 \text{ кг/м}^2$  поверхні витримування його на поверхні протягом 12 годин, промивання водою при низькому тиску, наприклад, близько  $15 \text{ кг/м}^2$ , викиду другої порції гелю при тих же умовах, що описані вище, тобто в кількості  $1 \text{ кг/м}^2$  по-

верхні і витримування на ній протягом 2 годин, промивання водою при низькому тиску, наприклад, близько 15кг/м. Перед початком обробки та після неї визначали радіоактивне випромінювання на поверхні.

Початкова доза випромінювання на поверхні складала 557мРад/ч, а кінцева доза складала 4мРад/ч.

Був також визначений фактор дезактивації ФД, який є відношенням початкової дози до кінцевої і приблизно дорівнює 140.

Приклад7 (порівняльний)

Вивчали дезактивацію баку з нержавіючої сталі, ідентичному тому, як в Прикладі6, але з використанням комерційного окисного геля типу «FEVDIRAD OX», що випускається компанією FEVDI, який має такий склад

- «Cab-O-Sil» M5 15 %

-  $\text{CeIV}$  0,5 M

-  $\text{HNO}_3$  10 M

Етапи та умови обробки проведення дезактивації були такими ж, як і в прикладі 6, з єдиною відмінністю в тому, що промивання для видалення гелю проводять при дуже значному тиску – 150 - 300кг/см<sup>2</sup> замість низького тиску.

Отриманий фактор дезактивації дорівнює 140.

Однак, крім того, що видалення гелю промиванням є значно складнішим, ніж в попередньому прикладі, та потребує значного тиску, та що об'єм ефлюентів від промивання більш великий, мінеральний наповнювач, кількість якого зменшена в три рази в органомінеральному гелі по даному винаходу в попередньому прикладі, дає тоді в наступній фільтрації ефлюентів кількість твердих відходів в три рази менше тієї, яка утворюється при фільтруванні ефлюентів промивання гелю цього прикладу, який представляє минулий рівень техніки.

Приклад8

В цьому прикладі проводиться дезактивація за методом по даному винаходу 3 коробок для рукавичок з нержавіючої сталі 316 L, забруднених в основному радіоактивними елементами ураном, цезієм, плутонієм та

стронцієм.

Загальна забруднена поверхня цих коробок для рукавичок дорівнювала 28м<sup>2</sup>.

Застосовували кислотний окисний гель згідно з даним винаходом, який має той самий склад, що і гель в прикладі6, а саме

- «Cab-O-Sil» M5 5 %

- коагент в'язкості (поліетипеновий ефір«СБЕ2») 1%

-  $\text{CeIV}$  0,5 M

$\text{HNO}_3$  10 M

Обробка з метою дезактивації складалася з таких етапів - розбризкування розчину соди протягом 15 хвилин,

- промивання водою,

- викид за допомогою пістолета, при тиску 15кг/см<sup>2</sup>, кислотного окисного геля згідно з винаходом, описаним вище, при цьому наносилось в цілому 80кг окисного геля, який витримувався на поверхні протягом 2 годин,

- промивання водою при низькому тиску,

- визначення дози радіоактивного випромінювання на поверхні,

- викид другої порції окисного геля - загалом 10кг, лише на декілька окремих точок залежно від дози випромінювання, визначеної на попередньому етапі. Цей гель витримують на таких частинах поверхні протягом 2 годин.

- промивання водою при низькому тиску.

Перед початком обробки та після неї визначали дози випромінювання поверхні.

Початкова доза випромінювання поверхні була 3Рад/год, а її кінцева - від 2 до 20м Рад/год.

Фактор дезактивації дорівнює приблизно 150.

Приклад9 (порівняльний).

Проводили дезактивацію коробки для рукавичок з нержавіючої сталі, ідентичній тій, що у Прикладі 8, але застосовували комерційний окисний гель типу «FEVDIRAD OX», що випускається компанією FEVDI та має такий склад

- «Cab-O-Sil» M5 15 %

-  $\text{CeIV}$  0,5 M

-  $\text{HNO}_3$  10 M

Етапи та умови проведення дезактивації були такими ж, що і в Прикладі8, лише відрізнялися тим, що видалення гелю проводили при дуже великому тиску (від 150 до 300кг/см<sup>2</sup>) замість низького тиску. Отримали фактор дезактивації 150.

Однак, крім того факту, що видалення геля промиванням було значно більш складним, ніж у попередньому прикладі, і потребувало значно більшого тиску, та що об'єми ефлюентів від промивання були більшими, зменшення в 3 рази кількості мінерального наповнювача в органомінеральному гелі згідно з даним винаходом в попередньому прикладі привело до трикратного зменшення кількості твердих відходів при подальшій фільтрації ефлюентів від промивання в порівнянні з цим прикладом, де використовували гель минулого рівня техніки.