

## РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ НОВОГО ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО МАСС-СЕПАРАТОРА С-3 ОТ ИЗОТОПОВ КАЛИФОРНИЯ

*Багров Евгений Валерьевич (otd4@expd.vniief.ru), Михайлов Евгений Николаевич*

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров Нижегородской обл.

В настоящей работе был проведен комплекс исследований по разработке способов очистки металлических поверхностей из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т и тантала от изотопов кюрия (Сm), являющихся химическими имитаторами изотопов калифорния (Сf), с последующим их возвратом в технологический цикл разделения изотопов.

Изотопы кюрия в виде солянокислых растворов наносили на поверхность металлических образцов с помощью автоматического дозатора, затем их высушивали при 25 °С. После чего, проводили их нагревание при температурных режимах 200–900 °С, имитируя работу разных узлов масс-сепаратора. Очистление поверхностей металлических образцов от Сm выполняли 0,5–7,0 М азотнокислыми растворами с дополнительным воздействием или без воздействия ультразвукового излучения (УИ).

Содержание Сm на поверхности металлических образцов до и после его очищения определяли методами альфа-радиометрии и альфа-спектрометрии.

Результаты проделанной работы позволяют рекомендовать применение УИ для сбора неразделенного вещества, содержащего изотопы Cf, с поверхностей металлических узлов масс-сепаратора.

**Ключевые слова:** калифорний, кюрий, дезактивация, нержавеющая сталь, тантал.

## DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY AIMED AT CLEANING METAL SURFACES OF NEW ELECTROMAGNETIC MASS-SEPARATOR S-3 FROM CALIFORNIUM ISOTOPES

*Bagrov Yevgenij Valerievich (otd4@expd.vniief.ru), Mikhailov Yevgeni Nikolaevich*

FSUE «RFNC-VNIIEF», Sarov Nizhni Novgorod region

Within the framework of the given work there was performed a set of researches on the development of methods aimed at cleaning metal surfaces of stainless steel – grade 12X18H10T – and tantalum from isotopes of curium (Cm) that represent chemical simulators of californium (Cf) isotopes with their further return to the work cycle of isotope separation.

Curium isotopes in the form of muriatic solutions were applied on the surface of metal samples with the aid of automatic dispenser, then, they were dried at 25 °C. Whereupon, they were heated under temperature modes of 200–900 °C, thereby the operation of different mass-separator units was simulated. Cleaning of metal sample surfaces from Cm was performed using 0,5–7,0 M of nitric acid solutions with additional effect or without the effect of ultrasonic radiation (US).

The content of Cm on the surface of metal samples before and after its cleaning was determined by alpha-radiometry and alpha-spectrometry methods.

The results of the work done make it possible to recommend the application of US to collect un-separated material containing Cf isotopes from the surfaces of mass-separator metal units.

**Keywords:** californium, curium, decontamination, stainless steel, tantalum.

## Введение

В настоящее время в РФЯЦ-ВНИИЭФ реализуется комплекс работ по созданию электромагнитного масс-сепаратора С-3, на котором планируется получить  $^{251}\text{Cf}$  с изотопной чистотой не менее 99,87 % с последующим его использованием для открытия новых химических элементов в периодической системе Д.И. Менделеева [1, 2].

Процесс разделения изотопов на масс-сепараторе проходит в четыре стадии:

1. Приготовление стартового вещества.
2. Загрузка вещества в сепаратор.
3. Электромагнитное разделение изотопов.
4. Получение обогащенных изотопов (конечный продукт).

В процессе разделения изотопов доля вещества, не попавшего в коробки приёмника ионов и сконденсированного на внутренних поверхностях масс-сепаратора, может достигать 70–90 %. Для снижения потерь и возврата исходного вещества в процессе разделения необходимо провести процесс, называемый регенерацией [3].

Одной из важнейших проблем процесса регенерации является смыв неразделённого вещества с конструкционных материалов, что является основным для данной работы.

На основании этой проблемы была поставлена цель работы:

– исследовать методы смыва модельного элемента Cm (химический имитатор изотопов Cf) с поверхности образцов, изготовленных из нержавеющей стали марки 12X18N10T и тантала;

– определить оптимальные параметры проведения смыва, необходимые для получения максимального коэффициента смыва модельного элемента.

На основании цели работы были поставлены задачи:

– изучить влияние концентрации растворов азотной кислоты на полноту смыва модельного эле-

мента с поверхности образцов, прокаленных при разной температуре;

– изучить влияние добавки комплексообразователя на удаление остаточной активности Cm с поверхности образцов;

– изучить влияние шероховатости поверхности образца на смыв модельного элемента с поверхности образцов;

– изучить влияние ультразвука, времени и температурного режима на удаление модельного элемента с поверхности образцов.

## Влияние концентрации кислоты на смыв Cm с образца

Исходные образцы для данного эксперимента готовились следующим образом: на подложку из нержавеющей стали размером 30×30×1 мм наносили 0,01 мл раствора Cm. Во всех экспериментах использовали сталь марки 12X18N10T и тантал. После испарения раствора под сушильной лампой исходные образцы подвергали термической обработке при разной температуре в течение 20 минут

В данном эксперименте исходные образцы прокаливались при температурах 200, 600 и 900 °С. После прокаливания на активное пятно образцов наносили по две капли азотной кислоты разной концентрации. После 20-и минутной выдержки азотную кислоту удаляли с поверхности образцов методом пропитывания фильтровальной бумаги, не касаясь самого активного слоя. Данную операцию повторяли три раза, затем образцы сушили на воздухе до полного испарения остатков кислоты (получены образцы 1-4). Затем измеряли активность Cm, что осталась на образце (остаточная) после всех операций (смыва).

Результаты измерений остаточной активности Cm на образцах после воздействия азотной кислоты различной концентрации приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты измерений остаточной активности Cm на образцах после воздействия азотной кислоты различной концентрации

№ образца	Активность исходного образца, Бк	Температура прокаливания, °С	Активность прокаленного образца, Бк	C(HNO <sub>3</sub> ), М	Активность (осталось на образце), Бк	Активность (осталось на образце), %
1	1031 ± 12	200	1030 ± 10	0,5	647,6 ± 12	62,9
		600	1016 ± 13		582,8 ± 7,5	57,4
		900	880,2 ± 26		605,9 ± 10	68,8
2	1045 ± 10	200	1050 ± 18	3	489,9 ± 8	46,7
		600	1033 ± 16		815,7 ± 10	79,0
		900	1004 ± 16		930,5 ± 11	92,7
3	1038 ± 13	200	1023 ± 14	5	397,9 ± 6	38,9
		600	1021 ± 14		834,7 ± 8	81,8
		900	950,6 ± 14		869,1 ± 14	91,4
4	1002 ± 15	200	1026 ± 10	7	585,0 ± 8	57,0
		600	986,6 ± 24		855,9 ± 6,1	86,8
		900	925,5 ± 11		830,4 ± 8,1	89,7

По результатам эксперимента из рис. 1 видно, что при прокаливании образца до 200 °С и при увеличении концентрации азотной кислоты до 5М наблюдается уменьшение остаточной активности на образце после смыва. При прокаливании образцов до 600 и 900 °С остаточная активность на них возрастает при увеличении концентрации азотной кислоты до 3М, а при дальнейшем увеличении концентрации азотной кислоты остаточная активность на образцах практически не изменяется.

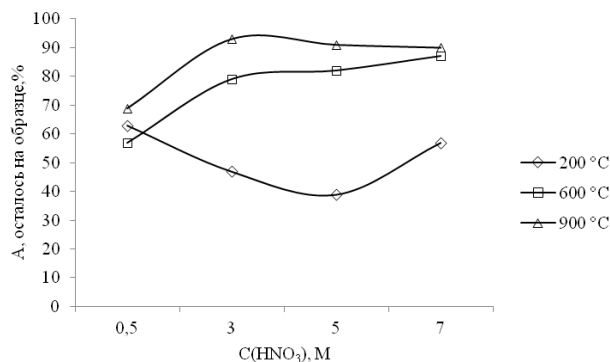


Рис. 1. Зависимость остаточной активности  $S_m$  на образце от воздействия азотной кислоты различной концентрации при прокаливании образца до 200, 600 и 900 °С (образцы 1 – 4)

### Влияние комплексообразователя (щавелевой кислоты) на удаление остаточной активности $S_m$ с поверхности образцов

В данном эксперименте использовали образцы с остаточной активностью  $S_m$  после эксперимента со смывом активности с образцов азотной кислотой (образцы 1 – 4).

На образцы 1 – 4 наносили 0,07 мл смеси азотной кислоты разной концентрации с щавелевой кислотой концентрацией 0,3 М. После 20 минут раствор удаляли с поверхности образцов методом пропитывания фильтровальной бумаги без силового воздействия на образец. Данную операцию повторяли три раза, затем образцы сушили на воздухе до полного испарения остатков кислоты (получены образцы 1-2 – 4-2).

Результаты измерения остаточной активности  $S_m$  на образцах после воздействия смеси азотной и щавелевой кислот приведены в табл. 2.

Из рис. 2 видно, что после термической обработки образца в 200 °С при увеличении концентрации азотной кислоты до 5 М, наблюдается улучшение качества смыва активности до 50 %, однако при концентрации кислоты в 7 М наблюдается ухудшение качества смыва и смыв аналогичен смыву при концентрации кислоты в 3М, при этом значение остаточной активности выравнивается ~70 %.

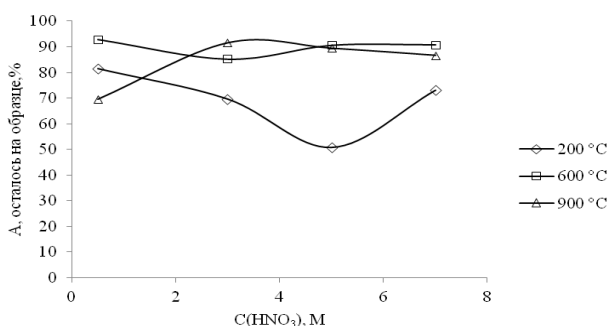


Рис. 2. Зависимость остаточной активности  $S_m$  на образце от воздействия смеси азотной и щавелевой кислот (образцы 1-2 – 4-2)

Таблица 2

Результаты измерений остаточной активности  $S_m$  на образцах после воздействия смеси азотной и щавелевой кислот

Индекс образца	Температура прокаливании, °С	Активность образца перед смывом, Бк	Состав смывного раствора	Активность образца после смыва, Бк	Осталось на образце, %	Смылось с образца, %
1-2	200*	647,6 ± 12	0,5М HNO <sub>3</sub> + 0,3М щавел.	528,1 ± 9,0	81,55	18,45
	600*	582,8 ± 7,5		541,0 ± 9,1	92,83	7,17
	900*	605,9 ± 10		421,4 ± 6,0	69,55	30,45
2-2	200*	489,9 ± 8	3М HNO <sub>3</sub> + 0,3М щавел.	341,2 ± 8,6	69,66	30,34
	600*	815,7 ± 10		695,4 ± 7,8	85,25	14,75
	900*	930,5 ± 11		852,2 ± 11,2	91,59	8,41
3-2	200*	397,9 ± 6	5М HNO <sub>3</sub> + 0,3М щавел.	202,5 ± 3,2	50,89	49,11
	600*	834,7 ± 8		756,3 ± 8,1	90,6	9,4
	900*	869,1 ± 14		777,6 ± 10,1	89,47	10,53
4-2	200*	585,0 ± 8	7М HNO <sub>3</sub> + 0,3М щавел.	427,7 ± 6,2	73,11	26,89
	600*	855,9 ± 6,1		777,1 ± 8,3	90,79	9,21
	900*	830,4 ± 8,1		720,0 ± 8,5	86,7	13,3

Индекс образца соответствует индексу из эксперимента 1 (1-2 соответствует 1 и т. д.)

\* – использовали образцы прокаленные при указанных температурах в эксперименте № 1. Повторное прокалывание в эксперименте № 2 не проводили.

При термической обработке образца в 600 °С при концентрации кислоты 3М наблюдается незначительный смыв активности, и остаточная активность  $S_m$  на образце составляет ~85 %, когда при других концентрациях кислоты, остаточная активность  $S_m$  на образце и вовсе составляет 90,5 %.

При термической обработке образца в 900 °С наилучшие результаты получены при смыве активности  $S_m$  азотной кислотой концентрации 0,5 М, остаточная активность  $S_m$  на образце при этом составила ~70 %, когда при других концентрациях кислоты, значения остаточной активности составили не ниже 87 %.

### Влияние УИ на удаление остаточной активности $S_m$ с поверхности образцов

В качестве исходных образцов использовали образцы с остаточной активностью  $S_m$  после воздействия смеси азотной и щавелевой кислот (образцы 1-2 – 4-2).

Образцы 1-2 и 2-2 помещали в отдельные стаканы, содержащие 40 мл раствора азотной кислоты с концентрацией 0,5М и 7М. Далее образцы 1-2 и 2-2 подвергали воздействию УИ в ультразвуковой ванне.

Для всех экспериментов, проводимых в ультразвуковой ванне, проводили подготовку следующим образом: в ультразвуковую ванну с частотой ультразвука 37 Кгц установили металлическую корзину (198×106×50 мм). Внутри корзины, для предотвращения разлива раствора  $S_m$ , поместили герметичный короб из алюминиевой фольги. Стеклообразные стаканы с образцами закрепляли внутри подготовленной корзины. Заливали ванну и корзину дистиллированной водой до уровня раствора азотной кислоты в стаканах и подвергали воздействию ультразвуковых волн в течение 30 минут при температуре жидкости 22 °С. Затем образцы погружали в дистиллированную воду

и сушили на воздухе до полного испарения воды (получены образцы 1-3 – 2-3, табл. 3).

Образцы с индексом 3-2 и 4-2 обрабатывали теми же растворами и в тех же условиях, но на них не воздействовали ультразвуковыми волнами (получены образцы 3-3 – 4-3, табл. 3).

Результаты измерения остаточной активности  $S_m$  на образцах после воздействия УИ и без его воздействия приведены в табл. 3.

Из рис. 3 видно, что воздействие УИ положительно влияет на смыв остаточной активности  $S_m$  с образцов. Наиболее положительная динамика смыва наблюдается у образцов (1-3, табл.3), прокаленных при 900 °С в сочетании воздействия УИ с 0,5М  $HNO_3$ . Процент остаточной активности  $S_m$  на таких образцах составил ~ 8 %. Однако для образцов (2-3, табл. 3), прокаленных при 600 °С, лучший результат достигнут в сочетании УИ с 7М  $HNO_3$ , процент остаточной активности  $S_m$  на таких образцах составил ~50 %. Тогда как на образцах (3-3 и 4-3, табл. 3) без воздействия УИ в присутствии азотной кислоты различной концентрации процент остаточной активности  $S_m$  составил 84 % и выше.

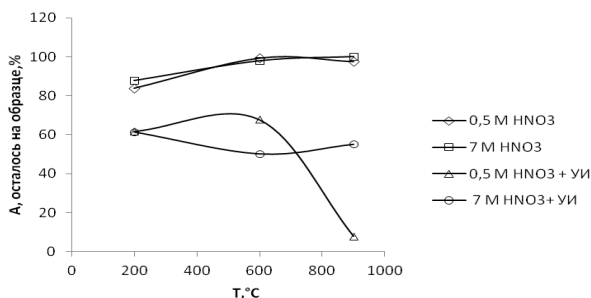


Рис. 3. Зависимость остаточной активности  $S_m$  на образцах после воздействия смеси азотной и щавелевой кислоты различной концентрации и воздействия УИ или без его воздействия (образцы 1-3 – 4-3)

Таблица 3

Результаты измерений остаточной активности  $S_m$  на образцах после воздействия УИ и без его воздействия

Индекс образца	Температура прокаливания, °С	Активность образца перед обработкой, Бк	Условия обработки	Активность образца после обработки, Бк	Осталось на образце, %	Смысл с образца, %
1-3	200*	528.1 ± 9.0	0.5М HNO <sub>3</sub> + ультразвук	326.5 ± 8.4	61.8	38.2
	600*	541.0 ± 9.1		367.0 ± 10.2	67.8	32.2
	900*	421.4 ± 6.0		33.6 ± 1.8	8.0	92.0
2-3	200*	341.2 ± 8.6	7М HNO <sub>3</sub> + ультразвук	209.9 ± 4.9	61.5	38.5
	600*	695.4 ± 7.8		349.9 ± 11.4	50.3	49.7
	900*	852.2 ± 11.2		470.5 ± 8.6	55.2	44.8
3-3	200*	202.5 ± 3.2	0.5М HNO <sub>3</sub>	170.1 ± 5.4	84.0	16
	600*	756.3 ± 8.1		750.7 ± 16.4	99.3	0.7
	900*	777.6 ± 10.1		758.3 ± 13.0	97.5	2.5
4-3	200*	427.7 ± 6.2	7М HNO <sub>3</sub>	376.3 ± 8.1	88.0	12.0
	600*	777.1 ± 8.3		761.0 ± 10.7	97.9	2.1
	900*	720.0 ± 8.5		732.0 ± 11.0	100	0

Индекс образца соответствует индексу из эксперимента 1 (1-3 соответствует 1 и т. д.)

\* – использовали образцы прокаленные при указанных температурах в эксперименте № 1. Повторное прокаливание в эксперименте № 3 не проводили.

## Влияние термической обработки на остаточную активность Cm на поверхности образцов

В процессе исследования смыва остаточной активности Cm на образцах было установлено, что при увеличении температуры прокаливания образцов снижалась их альфа-активность.

Цель данного эксперимента в проведении альфа-спектрометрических измерений для установления причины снижения альфа-активности прокаленных образцов.

Для проведения эксперимента были изготовлены заново 8 исходных образцов, далее исходные образцы прокалили при температуре 500 и 900 °C в течение 20 минут. Для определения влияния изменения поверхности образцов на снижение альфа-активности проводили измерения энергетического разрешения альфа-спектров образцов и вклад активности  $^{245}\text{Cm}$  в суммарную активность образцов.

Альфа-спектрометрические измерения проводили на альфа-спектрометре. Вклад активности  $^{245}\text{Cm}$  составил – 12,7 %, остальная активность –  $^{244}\text{Cm}$ .

Результаты измерений остаточной активности Cm и разрешения альфа-спектров исходных и прокаленных образцов приведены в табл. 4.

На рис. 4 и 5 приведены альфа-спектры образцов до прокаливания и после прокаливания при  $T = 500\text{ °C}$  и  $T = 900\text{ °C}$ , соответственно.

В процессе исследования удаления остаточной активности было, установлено, что при увеличении температуры прокаливания образцов снижалась их альфа-активность.

Из рис. 4 видно, что после прокаливания образца при 900 °C – альфа-активность уменьшалась на 4–7 %, энергетическое разрешение спектров настолько ухудшилось, что определить разрешение невозможно. Ухудшение энергетического разрешения, вероятно, связано с изменением толщины и структуры поверхностного слоя прокаленных образ-

цов при 900 °C, в котором альфа частицы теряют часть своей энергии.

Из рис. 5 видно, что после прокаливания образца при 500 °C – альфа-активность оставалась неизменной, а разрешение спектров, наоборот, улучшалось на  $\approx 30\%$ .

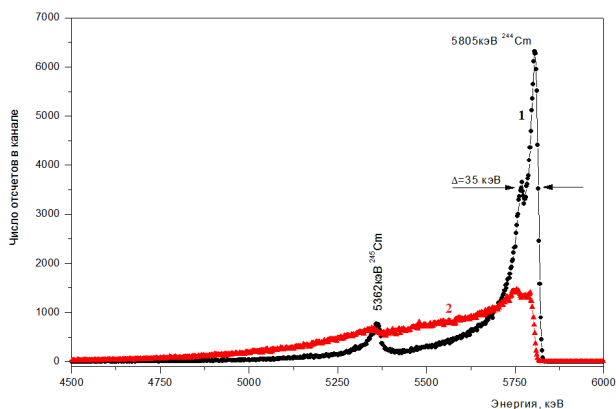


Рис. 4. Альфа-спектры образца: 1 – до прокаливания, 2 – после прокаливания при  $T = 900\text{ °C}$

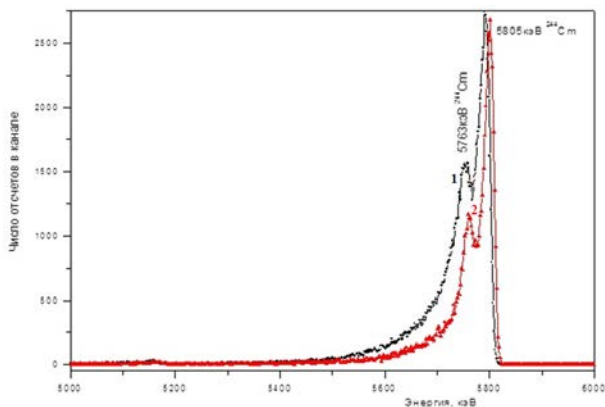


Рис. 5. Альфа-спектры образца: 1 – до прокаливания, 2 – после прокаливания при  $T = 500\text{ °C}$

Таблица 4

Результаты измерений остаточной активности Cm и разрешения альфа-спектров исходных и прокаленных образцов

Температура прокаливания	Активность исходного образца, Бк	Активность прокаленного образца, Бк	Остаточная активность образца, %	Разрешение спектра исходных образцов, кэВ	Разрешение спектра прокаленных образцов, кэВ
900	1031	996,0	96,6	35,0	–
	1045	973,0	93,1	30,1	–
	1038	977,6	94,2	36,2	–
	1002	975,6	97,4	38,7	–
500	930,3	935,1	100	31	21,7
	939,4	960,0	100	35	24,5
	940,9	959,8	100	30	21
	942,0	955,7	100	33	23

### Влияние шероховатости поверхности образца на удаление $Cm$ с поверхности нержавеющей стали

Шероховатость поверхности металла существенно влияет на полноту удаления активности с поверхности образца.

Проведены исследования влияния шероховатости поверхности образцов на смыв остаточной активности  $Cm$ , прокаленных при 900 °С.

Результаты исследований приведены в табл. 5.

По результатам исследований из табл. 5 видно, что максимальная полнота удаления активности с неполированных образцов составила  $\approx 85\%$  при концентрации азотной кислоты 0,5М. При изменении концентрации азотной кислоты получены худшие результаты: 7М  $HNO_3$  – 42%, 5М  $HNO_3$  – 26 % и 3М  $HNO_3$  – 35 %.

Полнота удаления активности с полированных образцов растворами азотной кислоты 0,5-7М составляет от 85 до 99 %.

### Влияние времени воздействия ультразвукового излучения на удаление $Cm$ с поверхности образца

Для проведения исследования влияния времени воздействия УИ на удаление остаточной активности  $Cm$ , было подготовлено 8 новых образцов: 4 подложки из полированного тантала ( $30 \times 30 \times 0,2$  мм) и 4 подложки из нержавеющей стали 12Х18Н10Т.

Все образцы подвергали воздействию УИ (в ультразвуковой ванне) в растворах азотной кислоты разной концентрации в течение 30 минут, а затем еще 60 минут. По окончании процесса обработки образцы промывали в растворе дистиллированной воды и сушили на воздухе до полного испарения. Затем замеряли остаточную активность  $Cm$  на образцах.

Результаты измерений приведены в табл. 6.

По результатам исследований из табл. 6 видно, что наилучшим показателем очистки, является смыв  $Cm$  с подложки из нержавеющей стали с помощью азотной кислоты с концентрацией 0,5 М с воздействием УИ в течение 30 минут. При этом остаточная активность  $Cm$  на образце (104,7Бк) составила  $\sim 11\%$  от активности  $Cm$  на исходном образце (935,1Бк).

Таблица 5

Влияние шероховатости поверхности образца на удаление  $Cm$  с поверхности нержавеющей стали

Подготовка металла	Активность прокаленного образца, Бк	Условия обработки	Активность обработанного образца, Бк	Остаточная активность, %	Удалилось с образца, %
Без обработки	996,0	0,5М $HNO_3$ + ультразвук	145,3	14,6	85,4
	973,0	3М $HNO_3$ + ультразвук	629,1	64,7	35,3
	977,6	5М $HNO_3$ + ультразвук	715,3	73,2	26,8
	975,6	7М $HNO_3$ + ультразвук	558,7	57,3	42,7
Полированный	965,5	7М $HNO_3$ + ультразвук	56,8	5,9	94,1
	982,2	5М $HNO_3$ + ультразвук	30,4	3,1	96,9
	983,1	3М $HNO_3$ + ультразвук	119,1	12,1	87,9
	955,9	0,5М $HNO_3$ + ультразвук	8,12	0,85	99,15

Таблица 6

Результаты измерений остаточной активности  $Cm$  на образцах после двух смывов азотной кислотой с воздействием УИ

Материал образца	Активность прокаленного образца, Бк	Концентрация $HNO_3$ , М	Активность образца после 30 минутной обработки, Бк	Активность образца после повторной 60 минутной обработки, Бк	Уменьшение активности на образце после 30 минутной обработки, %	Уменьшение активности образца после повторной 60 минутной обработки, %
Та	938,9	0,5	522,2	496,9	44,4	4,8
Та	946,9	3	610,8	579,7	35,5	5,1
Та	416,6	5	267,3	257,8	35,8	3,6
Та	1091	7	779,0	747,3	28,6	4,1
Нерж. сталь	935,1	0,5	104,7	32,7	88,2	68,8
Нерж. сталь	960,0	3	360,7	140,1	62,4	61,2
Нерж. сталь	959,8	5	178,4	86,3	81,4	51,6
Нерж. сталь	955,7	7	265,0	140,1	72,3	47,1

При повторном смыве Cm с подложки из нержавеющей стали с помощью азотной кислоты с концентрацией 0,5-7М с воздействием УИ в течение 60 минут, остаточная активность Cm на образце составила ~3,5–14,6 % от активности Cm на исходном образце.

Остаточная активность Cm на образцах из тантала при тех же условиях после 30-и минутной обработки составила (522,1 Бк) или ~55 % от активности Cm на исходном образце, а после повторной 60-и минутной обработки – ~52 % от активности Cm на исходном образце.

### **Заключение**

Разработана технология очистки металлических поверхностей (нержавеющей стали и тантала) от изотопов Cm.

Установлено, что воздействие УИ улучшает смыв остаточной активности Cm с поверхности об-

разцов из нержавеющей стали до 99 %, а тантала – до 47 %, соответственно.

Наиболее эффективная концентрация азотной кислоты для смыва остаточной активности Cm с металлических поверхностей с применением УИ составила 0,5М.

Полученные результаты позволяют рекомендовать применение УИ для сбора неразделённого вещества, содержащего изотопы Cf, с поверхностей металлических узлов масс-сепаратора.

### **Список литературы**

1. Кашеев Н. А., Дергачев В. А. Электромагнитное разделение изотопов и изотопный анализ. М.: Энергоатомиздат, 1989.
2. Вайгель, Дж. Кац, Г. Сиборг и др. Химия актиноидов, Т. 2. М.: Мир, 1997.
3. Зимон А. Д. Дезактивация. М.: Атомиздат, 1975.