

СЪЕМНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ДЕЗАКТИВАЦИИ: ДОСТИЖЕНИЯ И РАЗРАБОТКИ, ПРИМЕНЕНИЕ НА ПРАКТИКЕ, ДОСТУПНОСТЬ ТЕХНОЛОГИЙ (ОБЗОР)

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), Санкт-Петербург, Московский пр., 26
ОАО «Головной институт «ВНИПИЭТ», Санкт-Петербург, ул. Савушкина, 82

Представляемый обзор посвящен способу дезактивации с использованием пленкообразующих составов на полимерной основе. В обзоре изложена суть способа, рассмотрены его достоинства и недостатки, приведена информация об известных отечественных и зарубежных разработках, выполнен анализ опыта практического применения полимерных композиций. Проанализированы технологии нанесения и удаления составов и соответствующие технические средства; рассмотрен вопрос обращения с радиоактивными отходами, образующимися в результате проведения пленочной дезактивации. Сформулированы выводы по современному состоянию и перспективам развития данного способа в России. Поставлены задачи, которые требуется решить с целью обеспечения отечественной ядерной отрасли качественными пленкообразующими составами отечественного производства.

Ключевые слова: дезактивация, дезактивирующие пленкообразующие составы, полимерные композиции, технологии нанесения и удаления

DOI: 10.15217/issn1998984-9.2014.25.68

Дезактивация является одним из важнейших элементов в ряду мероприятий по нормализации радиационной обстановки. Работы по обеспечению радиационной безопасности необходимы как при нормальном функционировании радиационно-опасных объектов (при ремонте технологического оборудования, при перезарядке реакторов и т.д.), так и при их выводе из эксплуатации, а также в процессе ликвидации последствий радиационных инцидентов и аварий. При этом, доступность эффективных дезактивирующих технологий имеет очень большое значение, поскольку арсенал методов и средств, которые можно использовать на практике, определяется не теоретическими разработками, а наличием на рынке конкретных технических средств и рецептур, проверенных на практике.

Среди способов дезактивации следует выделить группу так называемых «сухих» технологий, применение которых не приводит к образованию ЖРО. Одним из применяемых на практике «сухих» способов является

дезактивация с использованием съемных полимерных составов. Суть способа заключается в нанесении на радиоактивно загрязненную поверхность жидкой рецептуры на основе полимерного материала. При взаимодействии рецептуры с поверхностью происходит десорбция радионуклидов, которые переходят в жидкость. Спустя определенное время жидкость высыхает и превращается в тонкую, легко отслаивающуюся пленку. Высохшая пленка снимается специальным оборудованием (в частности, с использованием робототехники) или вручную, компактируется, помещается в контейнер для твердых радиоактивных отходов и направляется на переработку.

Среди достоинств дезактивации съемными полимерными составами следует отметить следующие: достаточно высокая эффективность; низкий объем образующихся радиоактивных отходов (так, при нанесении в 2-3 слоя, количество сухих пленочных отходов составляет от 40-60 до 250-300 г/м², в зависимости от состава);

¹ Коряковский Юрий Сергеевич, ст. преподаватель каф. инженерной радиозологии и радиохимической технологии, e-mail: yuriy226@mail.ru

² Доильницын Валерий Афанасьевич, канд. хим. наук, доцент каф. инженерной радиозологии и радиохимической технологии, e-mail: doilnitsyn@mail.ru

³ Акатов Андрей Андреевич, ст. преподаватель, каф. инженерной радиозологии и радиохимической технологии, e-mail: andrey_akatov@mail.ru

⁴ Матвеев Сергей Анатольевич, канд. техн. наук, начальник отдела КИРО, дезактивации объектов ЯТЦ и обращения с РАО ОАО «Головной институт «ВНИПИЭТ», e-mail: matveevsa@vniipiet.ru

исключение образования вторичных ЖРО;
более низкая трудоемкость дезактивации, что позволяет снизить дозовые нагрузки на персонал;
удовлетворительная иммобилизация радионуклидов в полимерной матрице;
возможность проведения дезактивации при отрицательных температурах;
минимизация риска разноса радиоактивных веществ за пределы загрязненного участка;
быстрая подготовка технических средств к применению (при поставке составов в готовом виде);
отсутствие механического повреждения поверхности и связанного с этим пылеобразования, характерного для подавляющего большинства «сухих» технологий.

Вдобавок, многие полимерные составы являются полифункциональными – то есть, помимо дезактивации, они могут использоваться для пылеподавления, локализации и изоляции радиоактивного загрязнения.

Способ имеет определенные недостатки, которые определяются эксплуатационными факторами (время высыхания, снимаемость, коэффициент дезактивации и т.д.), экономическими (стоимость составов, затраты на их кондиционирование и т.д.) и другими (горючесть, токсичность и т.д.). При этом некоторые факторы являются противонаправленными, например, более удобные с практической точки зрения быстросохнущие составы приготовлены на спиртах или других органических растворителях, – по этой причине они горючи и более токсичны, чем составы, в которых растворителем является вода.

В настоящее время на практике преимущественно используются жидкостные методы дезактивации, которые имеют ряд существенных недостатков:

образование большого объема вторичных ЖРО от дезактивации;

недостаточно высокая эффективность дезактивации в случае хемосорбированного загрязнения (при использовании штатных препаратов СФ-2У, СФ-3, СФ-3К);

высокая химическая агрессивность некоторых других рецептур, вызывающая коррозию дезактивируемого оборудования и технических средств сбора и обращения с радиоактивными отходами;

высокая вероятность разноса радиоактивных веществ при проведении нескольких циклов дезактивации;

сложность осуществления дезактивационных работ при отрицательных температурах;

высокая трудоемкость дезактивационных работ, особенно с учетом обращения с вторичными ЖРО.

Полимерные дезактивирующие составы, в свою очередь, свободны от указанных недостатков. Поэтому в ряде случаев (например, при невозможности или нежелательности использования жидкостных технологий) дезактивация съёмными полимерными составами может оказаться оптимальным вариантом. Этот факт, с учетом недостаточно широкого применения съёмных полимерных составов для дезактивации в отечественной практике, определяет задачи данного обзора:

поиск информации об известных разработках пленкообразующих составов;

анализ опыта их практического применения;
изучение рынка полимерных композиций (составов);

оценка достоинств и недостатков коммерчески доступных дезактивирующих пленкообразующих составов;

анализ технологий нанесения, удаления составов и соответствующих технических средств;

рассмотрение способов переработки образующихся радиоактивных отходов.

Общие сведения

Дезактивирующие составы представляют собой многокомпонентные системы, состоящие из полимера, растворителя (в большинстве случаев растворителем является вода, спирт или водно-спиртовая смесь), пластификаторов, наполнителей и дезактивирующих реагентов.

Наиболее часто применяемыми полимерами являются поливиниловый спирт, поливинилацетат, сополимеры винилацетата с этиленом, поливинилбутираль, натуральные и синтетические латексы. Кроме того, разработаны пленкообразующие составы на основе мочевиноформальдегидной, метилполлиамидной смолы, фторлонов (эпоксифторопластов); а также полиэтилендиоксида, полиэтиленгликоля, полипропиленгликоля, сополимера этилена и винилацетата, этиленхлорида и винилацетата, полиуретанов, полиамидов, изоцианатов, акриловых и метакриловых полимеров.

Для придания пленкам требуемых физико-механических свойств (вязкости, эластичности, прочности, адгезионной способности) к полимерным композициям добавляются вспомогательные вещества:

пластификаторы – вводятся для повышения пластичности. В качестве пластификаторов в известных составах применяются трибутилфосфат, глицерин, бутилфталат, этилфталат, триэтанолламин, мочевины;

наполнители. В качестве наполнителей, в частности, используют диоксид титана, диоксид свинца, а также сорбенты (для улучшения удержания радионуклидов в полимерной матрице): гидроксипатит, природный апатит, костяной уголь, глину, ионообменные смолы;

сшивающие агенты – бораты, альдегиды, изоцианаты;

солубилизаторы – вещества, позволяющие поддерживать полимер в растворенном состоянии. Например, для метакриловых полимеров в водном носителе используются пиперидин и гидроксид натрия.

Кроме того, в композиции могут вводиться светостабилизаторы, термостабилизаторы, поглотители УФ-излучения, антиоксиданты, усилители адгезии, пенообразователи, регуляторы вязкости.

Для увеличения дезактивирующей способности полимерных композиций к ним добавляют соответствующие реагенты:

неорганические кислоты (азотную, соляную, фосфорную, плавиковую);

органические кислоты (лимонную, щавелевую, уксусную, изосахаринную, щавелевую, молочную);

комплексобразователи (оксидилендифосфоновую кислоту (ОЭДФК), арсенито III, родамин-6ж, 8-оксихинолин, дитизон, этилендиаминтетрауксусную кислоту (ЭДТА) и ее динатриевую соль (Трилон-Б));

соли (фториды, хлориды, карбонаты, нитраты);

поверхностно-активные вещества, в частности, водные растворы мыла, неионогенные или анионоактивные ПАВ. Так, в известных композициях используются продукты на основе моноалкилфенилового эфира полиэтиленгликоля (ОП-7, ОП-10), а также сульфенол, сополимеры эфиров полисилоксанов, лаурилсульфат натрия, додецилсульфат натрия и др.)

Окислители добавляют редко, поскольку они разрушают структуру полимера, и, таким образом, не позволяют получить композиции с удовлетворительным сроком хранения.

Применение дезактивирующих полимерных составов в отечественной практике

В отечественной практике съёмные полимерные покрытия впервые использовались для дезактивации на радиационно-опасных объектах ВМФ. Так, в 1982 году на снабжение ВМФ был принят первый защитный полимерный состав ЗПС-1, обладающий изолирующими свойствами.

В 2002 году на снабжение ВМФ после Государственных приемочных испытаний были приняты дезактивирующие защитные полимерные составы ЗПС-1М и ЗПС-4. Составы ЗПС-1 и ЗПС-1М имеют в своей основе ПВА-дисперсию, а состав ЗПС-4 метилполиамидный клей. В качестве добавок, усиливающих дезактивирующую способность, в составе ЗПС-1М используется ортофосфорная кислота, а в составе ЗПС-4 – ОЭДФК [1].

Все указанные составы имеют срок хранения от 12 до 18 месяцев, что недостаточно для длительного складского хранения. Поэтому для практического применения можно рекомендовать композиции на основе ПВС, при их изготовлении непосредственно перед применением на местах, – главным образом, на береговых технических базах [2, 3].

Данные композиции применялись для локализации радиоактивных загрязнений. Достоинством этих составов является длительность хранения исходных компонентов, а недостатками – малый срок хранения в готовом виде (несколько дней), необходимость их приготовления на месте (зачастую в кустарных условиях) и неудовлетворительная снимаемость. Состав, нанесенный одним слоем, как правило, не снимался, и поверх высохшего требовалось наносить новый слой.

Из указанных полимерных составов наиболее широко применяется ЗПС-1М: данный продукт производится ООО «НИПРОИННС» (СПб.), стоимость на 2011 год составляла 209,6 руб./кг. [4].

В ходе Межведомственных испытаний в 2008-2009 гг. была предпринята попытка увеличить его срок хранения за счет разделения на три компонента, которые должны быть смешаны перед употреблением:

- дисперсия ПВА;
- пигментная паста;
- ортофосфорная кислота.

Результаты испытаний были положительными, срок службы удалось увеличить до 60 месяцев [5]. Серьезным недостатком в этом случае является необходимость проведения технологически неудобных операций по смешиванию компонентов непосредственно перед применением.

К основным достоинствам композиции ЗПС-1М относятся нетоксичность и пожаробезопасность. Исходный состав, изготовленный на основе водного раствора, является негорючим продуктом, так же как и высохшая пленка (для которой длина затухания пламени, определяемая по ГОСТ [6], не превышает 60 мм, что является удовлетворительным показателем).

При необходимости ЗПС-1М можно разбавить водой до рабочей вязкости. Показатели эффективности дезактивации составом ЗПС-1М, полученные при испытаниях в стандартных условиях (при температуре 18 °С) приведены в таблице 1 [5].

Таблица 1. Дезактивирующие свойства состава ЗПС-1М в стандартных условиях

Материал	Коэффициенты дезактивации K_d			
	^{137}Cs	^{60}Co	$^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$	^{239}Pu
Пластикат	65	23	25	120
Нерж. сталь	89	49	44	100
Эмаль ПФ-218	9	6	7	42
Сталь Ст 3	41	26	18	96

Дезактивирующие пленкообразующие композиции широко использовались в ходе мероприятий по нормализации радиационной обстановки в процессе ликвидации последствий аварии на Чернобыльской АЭС. Главным образом, применялись составы, разработанные НИКИМТом, которые на тот момент времени были признаны наиболее пригодными для масштабных работ.

В основном, наносились полимерные композиции на основе поливинилового спирта и его производных, в частности, составы марок ВЛ-85-03К, ВЛ-85-32, АБИС-2/8. С помощью данных композиций была проведена дезактивация ряда объектов, в том числе хранилищ отработавшего ядерного топлива, жидких и твердых отходов, жидких отходов химцеха, а также контрольно-пропускных пунктов, открытых распределительных устройств (ОРУ), битумных кровель, эстакад, крыши машинного зала, площадок вентиляционной трубы [7].

Для дезактивации бетонных и оштукатуренных поверхностей, в случае проникновения загрязнения на глубину не более 2 мм, во ВНИПИЭТ была специально разработана фторсодержащая композиция на основе поливинилового спирта [7]. Состав композиции следующей (% мас.):

поливиниловый спирт с молекулярной массой 3000-14000 (12-25);

кислота из ряда HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , HF (0,5-2,0); фторсодержащее соединение из ряда NaF , KF , NH_4F , KHF_2 , NH_4HF_2 , HF (0,5-2,0, – данные компоненты вводились для разрушения поверхностного слоя бетона);

вода: остальное.

Композицию готовили растворением поливинилового спирта в воде при температуре (90-95) °С с последующим введением указанных компонентов при интенсивном перемешивании. Готовый состав наносили на бетонные плиты в два слоя с промежуточной сушкой 16 час; после высыхания на поверхности плит образовывалась прочная пленка толщиной 2-3 мм. На внутренней стороне пленки был зафиксирован верхний слой бетона толщиной 1 мм (и более), разрушенный на эту глубину в результате воздействия фторсодержащих компонентов.

Проведенные испытания показали эффективность данной композиции, ее технологичность, пожаробезопасность. Основными недостатками следует считать длительное время высыхания, неустойчивость к атмосферным осадкам (состав пригоден для использования внутри помещений), наличие фторсодержащих соединений, низкий срок хранения.

Для дезактивации окрашенных поверхностей применяли водные композиции с концентрацией поливинилового спирта 8-12 % мас., в которые дополнительно вводился КОН 5-20 мас. Добавка гидроксида калия, с одной стороны, позволяет размягчить лакокрасочное покрытие и тем самым облегчить его удаление, но, с другой стороны, КОН снижает срок хранения готовой композиции [7]. Расход композиций составлял 0,25-0,5 кг/м², а для усиления механической прочности пленок их армировали марлей [7, 8].

Эффективность дезактивации оказалась не очень высокой по сравнению с металлическими поверхностями (см. таблицу 2), однако показатели съемных полимерных составов во многих случаях оказались выше, чем для водных растворов.

Таблица 2. Результаты дезактивации поверхностей, окрашенных масляными красками, с помощью пленок на основе поливинилового спирта [7]

Окрашенный материал	Начальное загрязнение, 10^3Бк/м^2	Конечное загрязнение, 10^3Бк/м^2	K_d
Древесно-стружечная плита	1,5	0,45	3,3
Штукатурка Дерево, фанера	1,0	0,33	3,0
Бетон, кирпич	1,5	0,33	4,5
Керамическая плитка	200	20	10,0

Пленкообразующие составы также применялись при дезактивации в г. Припять. В частности, использовалась композиция на основе метилполлиамидной смолы следующего состава (% мас.):

смола ПФЭ-2/10 – 98,91;

оксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФК) – 0,10;

катапин – 0,99.

Как видно из таблицы 3, эффективность дезактивации «сухим» способом для подавляющего большинства поверхностей при использовании съемных составов оказалась самой высокой по сравнению с другими технологиями [7].

Таблица 3. Эффективность дезактивации наружных поверхностей строительных материалов (г. Припять) различными способами

Наименование дезактивируемого материала	Коэффициент дезактивации, Кд				«сухой» способ
	пенный способ		струйный способ		
	без ОЭДФК	с ОЭДФК	без ОЭДФК	с ОЭДФК	
Стекло	30	30	30	40	80–100
Бетон неокрашенный	10	10	20	20	10
Бетон окрашенный	15	15	18	20	20
Плитка метлахская	20	20	25	25	60–80
Железо окрашенное	20	20	25	30	70–90
Железо оцинкованное	20	25	25	25	70–90
Кровля битумная	2	2	5	5	70–90
Дерево окрашенное	15	15	25	25	60–80
Асфальт	2	2	5	5	30–40

Также при нормализации радиационной обстановки на Чернобыльской АЭС использовались латексные композиции – но, в основном, не с целью дезактивации, а для изоляции поверхностей и для пылеподавления. Однако применение предложенных составов на основе латекса привело к проблемам при их удалении: очистка поверхностей со следами латексной пленки представляла большие трудности.

Общая площадь, обработанная полимерными составами на Чернобыльской АЭС, составила $2,25 \cdot 10^5$ м² при суммарном расходе 209 т, всего было обработано более 150 помещений и ряд сооружений на территории станции [7]. Применяемые композиции, как правило, демонстрировали высокие коэффициенты дезактивации, что позволило снизить радиоактивное загрязнение на многих участках до допустимых уровней.

Другие отечественные разработки

Легкосъемные полимерные покрытия могут применяться на АЭС и других радиационно-опасных объектах, эксплуатирующихся в штатном режиме: для дезактивации загрязненных поверхностей в необслуживаемых помещениях и помещениях временного пребывания, а также при проведении ремонтных и демонстрационных работ.

Среди дезактивирующих пленкообразующих рецептур, разработанных для данных целей российскими специалистами, преобладают композиции на основе поливинилового спирта, поливинилацетата и поливинилбутирала.

Так, ОАО «НИКИМТ-Атомстрой» разработан спектр многофункциональных композиций, предназначенных для дезактивации, локализации и изоляции. Пленкообразующими веществами в предложенных составах являются водные и водно-спиртовые растворы

поливинилового спирта, водно-спиртовые растворы поливинилбутирала, или органические растворы перхлорвинилового смолы. В качестве пластификатора композиции содержат индустриальное или касторовое масло, либо малорастворимый ингибитор коррозии, а в качестве наполнителя используется диоксид титана и/или оксид свинца [9].

В результате работ, направленных на продление срока годности полимерных составов, специалистами ОАО «НИКИМТ-Атомстрой» был получен ряд дезактивирующих, изолирующих и локализирующих рецептур на основе водных растворов поливинилового спирта (8-13 % мас.), содержащих в качестве добавок водорастворимые соли кальция, магния, бария, кадмия, цинка, никеля, свинца(II), марганца(II); роданиды натрия и аммония (в различных сочетаниях). При этом, концентрация добавленных солей варьируется в широких пределах (от 1,0 % до 25 %). Срок годности данных составов достигает 1,5 лет [10].

Отдельным достоинством композиций, содержащих соли марганца(II) и/или роданидов является то, что при высыхании они образуют негорючие пленки.

Для дезактивации бетона, керамической плитки и стекла предложена водная рецептура на основе поливинилового спирта (10-12 % мас.), в которую дополнительно вводят глицерин (3-5 % мас.), измельченный клиноптилолит (10-12 % мас.) и карбонат либо нитрит натрия (1,0-1,5 % мас.) [11].

Клиноптилолит, являющийся природным сорбентом, позволяет, предположительно, прочнее связать радионуклиды в высохшей пленке, а соли натрия введены в качестве агентов, способных выделять газы при взаимодействии на них разбавленных растворов кислот (что, в свою очередь, улучшает отслаивание пленки). Однако, данная технология имеет существенный недостаток, поскольку высохшую пленку для облегчения схода предлагается обрабатывать растворами кислот. Необходимость использования сильных минеральных кислот, перечисленных в [11] (азотной, серной, соляной) нежелательно с точки зрения техники безопасности. Смоченные пленки менее удобны в обращении (т.к. существует опасность разбрызгивания и растекания кислых растворов). Вдобавок, нитрит и карбонат натрия являются солями-коагулянтами для водного раствора поливинилового спирта [10], что ограничивает жизнеспособность готовой композиции сроком в 3 месяца.

Также известна дезактивирующая, изолирующая и локализирующая рецептура на основе водного раствора поливинилового спирта, содержащая глицерин, органическую или минеральную кислоту, глиоксаль, полимерное водорастворимое клеящее вещество. Образующееся покрытие отличается удовлетворительным (не менее 6 месяцев) сроком эксплуатации [12].

Дезактивирующие составы, включающие поливинилбутираль в качестве пленкообразующего компонента, зачастую демонстрируют весьма высокую эффективность удаления радиоактивного загрязнения с различных материалов. В таблице 4 приведены данные по результатам дезактивации с использованием одной из композиций на основе поливинилбутирала. В процессе испытаний было осуществлено 3 цикла «нанесение-снятие»; A_n – начальный уровень загрязнения, $A_{к1}$ и $K_{д1}$ – конечный уровень загрязнения и коэффициент дезактивации после первого цикла, $A_{к3}$ и $K_{д3}$ – конечный уровень загрязнения и коэффициент дезактивации после заключительного, третьего цикла [8].

Таблица 4. Эффективность дезактивации составами на основе поливинилбутирала поверхностей из различных материалов в зависимости от числа циклов.

Материал поверхности	Начальное загрязнение $A_{н1}$, Бк/м ²	Результаты дезактивации			
		1-го цикла		3-го цикла	
		Конечное загрязнение, $A_{к1}$, Бк/м ²	$K_{д1}$	Конечное загрязнение, $A_{к3}$, Бк/м ²	$K_{д3}$
Нержавеющая сталь	$3,2 \cdot 10^6$	$2,5 \cdot 10^4$	128	$1,6 \cdot 10^3$	2000
Пластикат 57-40	$1,7 \cdot 10^6$	$2,6 \cdot 10^4$	65	—	$\rightarrow \infty$
Эпоксидная эмаль	$1,8 \cdot 10^6$	$2,3 \cdot 10^4$	78	—	$\rightarrow \infty$
Алюминий	$2,2 \cdot 10^6$	$4,1 \cdot 10^4$	54	$1,0 \cdot 10^4$	220
Стекло	$2,2 \cdot 10^6$	$5,5 \cdot 10^4$	40	$1,3 \cdot 10^4$	169
Титан	$2,3 \cdot 10^6$	$3,8 \cdot 10^5$	6	$2,3 \cdot 10^4$	100

В отдельную группу следует выделить составы марок ВА-501, ВА-502, ВА-503, ВА-504, а также ВЛ-501, ВЛ-502, ВЛ-503, ВЛ-504. Композиции ВА-(501-504) представляют собой водные растворы поливинилового спирта, а составы ВЛ-(501-504) изготовлены на основе водно-спиртового раствора поливинилбутирала и его модификаций. Указанные рецептуры содержат также минеральные кислоты (HNO_3 , H_3PO_4), органические кислоты (лимонную и уксусную), комплексообразователи (ЭДТА, ОЭДФК, арсеназо III, родамин-6ж, дитизон, 8-оксихинолин), поверхностно-активные вещества (ОП-7, ОП-10), а также глицерин, фенолфталеин.

На сегодняшний день составы марок ВА и ВЛ являются, в соответствии с [13], единственными отечественными пленкообразующими составами, рекомендованными для дезактивации на АЭС и других объектах ЯТЦ. Данные композиции могут быть поставлены, по меньшей мере, 3-мя производителями: ООО «Диал» [14], «Химмед» [15] и ООО «Дреко» [16]. Помимо дезактивирующих композиций, указанные компании выпускают полимерные составы СКС-501 и АК-501, предназначенные для пылеподавления [14-16].

Все перечисленные компании производят идентичные составы по практически одинаковым ТУ. При этом, ООО «Диал» указывает срок хранения составов 60 месяцев [14], а ООО «Дреко» – 12 месяцев [16]. Между тем известно, что рецептуры на основе поливинилового спирта (марок ВА-501–ВА-504) имеют низкие сроки хранения и менее чем через год переходят в гелеобразную форму, что делает затруднительным как их нанесение на поверхность, так и удаление высохших пленок.

Ряд составов (а именно, ВА-504, ВЛ-501, модификация состава ЗПС-1М (ЗПС-1М3), составы БОН/ид-1 и БОН/дл-2) прошел испытания на объектах ВМФ. В частности, в ходе испытаний обрабатывалась технология нанесения составов на металлические поверхности с использованием штатного комплекса «ВОРСА-П». По итогам испытаний, лучшие результаты показали составы ЗПС-1М (ЗПС-1М3) и ВЛ-501. Для композиции ВА-504 отмечалось гелеобразование, затрудняющее ее нанесение на обрабатываемые поверхности и последующий съем.

Следует отметить, что водно-спиртовые составы ВЛ-501–ВЛ-504 на основе поливинилбутирала сохраняют стабильность в течение длительного времени, однако пленки, образующиеся при высыхании составов марок ВЛ (а также исходная композиция), являются горючим материалом, что ограничивает сферу их возможного применения.

Среди других композиций можно указать спиртовой состав на основе ПФЭ 2/10 (24-26 % мас.) и олеиновой кислоты (0,5-2,0 % мас.), предназначенный для

получения водостойкого дезактивирующего покрытия [17]. Данная композиция дополнительно модифицирована неорганической солью – хлористым аммонием, роль которого, предположительно, заключается в образовании соляной кислоты при взаимодействии хлорид-иона с формальдегидом, входящим в состав ПФЭ 2/10. Соляная кислота, в свою очередь, может способствовать увеличению эффективности дезактивации, а также выполнять функцию катализатора отверждения. При применении данной рецептуры для нержавеющей стали и дюралюминия были достигнуты коэффициенты дезактивации около 280 (по стронцию-90 – иттрию-90). К недостаткам композиции следует отнести низкий срок хранения (около 2 месяцев) до достижения предела рабочей вязкости.

Как упоминалось выше, композиции на основе латекса при ликвидации последствий аварии на Чернобыльской АЭС использовались, в основном, для изоляции поверхностей, однако в настоящее время существует ряд латексных составов, предназначенных для дезактивации. В частности, ОАО «Головной институт «ВНИПИ-ЭТ» совместно с ФГУП «ВНИИСК» разработал дезактивирующие рецептуры на основе синтетических латексов. Интерес представляет пленкообразующая латексная рецептура «Дезолат» – смесь промышленных синтетических латексов: полистирольного марки ПС-100 и бутадиен-стирольного марки БС-65, смешанных в определенных соотношениях с загустителем [18].

При высыхании состава на дезактивируемой поверхности образуются самоотслаивающиеся чешуйки, легко удаляемые щеткой или вакуумным отсосом. К недостаткам композиции следует отнести возможность распространения радиоактивного загрязнения с высохшими чешуйками при нарушении технологии сбора высохшего состава (с точки зрения практического применения безопаснее использовать пленки, которые снимаются в виде цельного куска). Кроме того, «Дезолат» не является коммерчески доступным продуктом.

Есть также данные о дезактивирующей, изолирующей и локализирующей композиции, в состав которой, помимо поливинилового спирта, входит полиуретановый латекс марки «Пулан» и измельченные отходы изделий резинотехнической промышленности с размером частиц 0,1-2,0 мм. Особенность данной рецептуры состоит в том, что высохшая пленка обладает антискользящими свойствами, – это особенно важно для напольных изолирующих и локализирующих покрытий [19].

Зарубежный опыт

За рубежом, в странах с развитой ядерной энергетикой, на сегодняшний день разработано весьма значительное количество полимерных составов, предназначенных для использования на радиационно-опасных объектах для дезактивации, изоляции, локализации и пылеподавления.

Большинство зарубежных рецептов представляет собой композиции на основе поливинилового спирта, поливинилацетата, поливинилбутирала. Так, в США разработаны композиции на основе водных растворов поливинилового спирта (с содержанием последнего 5-10 %), в которых также присутствуют соли переходных металлов (в частности, ацетаты меди и цинка, сульфаты меди и железа(II), нитрат хрома(III), хлорид кальция), водорастворимые соединения бора (борная кислота, ее соли или полибораты) и поверхностно-активные вещества в количестве около 5 % [20]. Легкость съема высохших пленок достигается благодаря высокому содержанию ПАВ. Недостатком композиции является присутствие в ней водорастворимых соединений бора, которые способствуют гелеобразованию, что значительно снижает срок хранения готового состава.

Компанией Sandia Corporation (США) разработан ряд пленкообразующих составов для локализации и дезактивации, использующих в качестве носителя воду

или органический растворитель. Полимерное соединение может быть растворимым в воде (поливиниловый спирт) или нерастворимым, либо представлять собой смесь обоих типов. Можно выделить следующие рецептуры, защищенные авторским правом [21]:

Таблица 5. Пленкообразующие рецептуры Sandia Corporation

№	Компоненты, % мас.	№	Компоненты % мас.
1	10 поливинилового спирта; 5 изосахариновой кислоты и ее солей; 5 пропиленгликоля; 5 хлорида аммония; 4 бората натрия; остальное — вода.	3	10 поливинилового спирта; 5 пропиленгликоля; 1–10 изосахариновой кислоты или ее солей; 0,1–10 глицерина; 0,01–10 хлорида аммония; 0,01–10 бората натрия; остальное — вода.
2	1–20 поливинилового спирта; 1–20 натурального или синтетического латекса в аммиачном растворе; 0,01–10 лимонной кислоты; 1–10 изосахариновой кислоты; 0,01–10 тиоцианата аммония; 0,01–10 хлорида калия; 0,1–1 ПАВ; 0,01–10 метилцеллюлозы; 0,01–10 гидроксиметилцеллюлозы; 0,01–20 триэтанолamina; остальное — вода.	4	5–20 поливинилового спирта; 0,01–10 лимонной кислоты; 1–10 изосахариновой кислоты; 0,01–10 изоцианата аммония; 0,01–10 хлорида калия; 0,001–1 ПАВ; 0,01–10 метилцеллюлозы; 0,01–20 триэтанолamina; 0,01–10 бората натрия; остальное — вода.

Значительное количество составов на основе поливинилового спирта разработано в странах Азиатско-Тихоокеанского региона – Японии, Китае, Южной Корее, Тайване.

В частности, известна дезактивирующая композиция на водной основе, которая включает следующие компоненты: поливиниловый спирт, гидрофобный полимер, способный образовывать пленки, акриловый полимер, модифицированный кремнием, неорганический наполнитель и силиконовое масло [22].

Есть данные о композиции, состоящей из 8-30 % маточного раствора полимера (поливинилового, акрилового, уретанового соединения), который смешивается с растворителем (в частности, толуолом). В эту смесь добавляется 0,007-35 % (от массы полимера) порошка с диаметром частиц не более 0,2 мм (в частности, стекляного порошка, глинозема, пластика, целлюлозы) [23]. Композиция специально разработана для нанесения распылением, в качестве пропеллента рекомендуется использовать диметилловый эфир.

Известно легкосъемное дезактивирующее покрытие, исходная рецептура содержит поливиниловый спирт и диоксид титана в виде нанопорошка (0,3-12 % мас.). Диоксид титана и особым образом подобранная комбинация вспомогательных реагентов позволяют получить пленку, которая легко снимается, имеет большую прочность на разрыв и обеспечивает высокую эффективность дезактивации [24].

Наряду с очередным составом на основе поливинилового спирта предложен также способ его нанесения: композиция наносится на ткань, которая затем прикладывается «клеякой» стороной к поверхности и пропитывается водой. После испарения воды ткань удаляется вместе с загрязнением. В альтернативном варианте на поверхность наносится полимерсодержащий раствор, а сверху прикладывается ткань [25].

Помимо поливинилового спирта и его производных, в качестве пленкообразователей могут быть использованы и другие полимерные соединения. В частности, разработан набор составов на основе полимочевинных эластомеров: полиуретанов, полиамидов, изоцианатных многокомпонентных систем [26].

Полимочевинный эластомер готовят, смешивая исходный ароматический или алифатический полимер, имеющий концевые изоцианатные группы, с аминосоединением, содержащим, по меньшей мере, две активные аминогруппы. Смесь предполагается наносить на поверхность распылительным устройством непосредственно после ее изготовления.

Для дезактивации целесообразно использовать составы, образующие при высыхании мягкую, эластичную пленку; исходная композиция для ее получения состоит из смеси 1:1 изоцианата и аминосоединения. В качестве изоцианатной составляющей используется комбинация 95 % 4,4'-метилендифенилдиизоцианата и 5 % пропиленкарбоната, а в качестве аминосоединения – сочетание 80 % полипропиленгликоля с концевыми аминогруппами и 20 % 3,5-диэтилтолуол-2,4-диамина и 3,5-диэтилтолуол-2,6-диамина [26].

Дополнительно, для облегчения съема покрытия, предложено вводить воск и ПАВ. Воск при нагреве расплавляется, а ПАВ позволяет улучшить его распределение в композиции в виде дисперсной фазы. Предлагается использовать карнаубский воск при содержании 2-10 % мас. Для повышения эффективности дезактивации на поверхность предложено наносить состав, разогретый до 60-90 °С.

Полимочевинный эластомер быстро сохнет, образуя прочное покрытие, стойкое к истиранию. Полученное покрытие демонстрирует довольно высокую радиационную стойкость, коэффициент дезактивации составляет не менее 10. Большое значение прочности на разрыв позволяет удалять эластомеры с поверхности в виде цельных кусков.

Полимочевинное покрытие предлагается использовать для обработки металлов, стекла, бетона, дерева, термопластов.

Недостаток метода в том, что предлагаемый состав – двухкомпонентный, с очень невысокой жизнеспособностью готовой смеси (обычно, жидкий эластомер превращается в гель в течение 2 с после распыления, и схватывается в течение 20-30 с). Поэтому для его нанесения на поверхность приходится использовать специальные технические средства, которые сложнее и дороже, чем для однокомпонентных рецептур (см. далее). Предлагаемый метод переработки удаленного покрытия – измельчение и сжигание.

В другом варианте полимочевинный состав, образующий легкосъемное изолирующее и дезактивирующее покрытие, включает в качестве пленкообразующих компонентов полиуретаны и изоцианаты, растворенные в летучем органическом соединении. В качестве добавки введен моноалкиловый эфир этиленгликоля в количестве, не превышающем 15 % мас. [27].

Также, есть данные о композиции, представляющей полностью полимеризованный и полностью вулканизированный уретановый эластомер, растворенный в тетрагидрофуране. В процессе высыхания на поверхности формируется плотная прозрачная пленка, которая включает мелкодисперсные загрязнения [28]. Пленка может оставаться на поверхности в течение нескольких месяцев, не теряя свойств.

По имеющимся данным, на АЭС США для дезактивации съемными покрытиями традиционно используют латексные эмульсии [26]. Однако, применяемые композиции на основе латекса зачастую демонстрируют следующие недостатки:

длительный срок высыхания (может достигать нескольких суток),

трудности удаления (во многих случаях высокие пленки приходится удалять соскабливанием или шлифованием),

обычно, коэффициенты дезактивации не очень высокие.

Тем не менее, нельзя считать данную категорию пленкообразующих составов принципиально непри-

годной для удаления загрязнений: при должном уровне проработки возможно устранение недостатков латексных композиций и значительное повышение эффективности дезактивации при их использовании.

Среди известных латексных композиций, разработанных за рубежом, можно выделить один из составов компании Sandia Corporation (США), который содержит:

до 20 % мас. натурального или синтетического латекса;

до 10 % мас. изосахаринаевой кислоты;

до 10 % мас. триэтаноламина;

остальное – вода [21].

Еще один из предложенных составов, разработанный в Японии [29], включает в качестве основы натуральный латекс, подвулканизированный тиурамом (от 30 % мас.), и до 70 % прочих добавок. Полученная пленка отличается высокой прочностью на разрыв, что должно обеспечивать ее удаление в виде цельного куска.

Среди других полимеров, используемых в пленкообразующих составах, следует упомянуть акрилаты и метакрилаты. Например, предложена водная дисперсия акрилового связующего [30]. Композиция представляет полимерную эмульсию, включающую, в качестве исходного мономера: (1) 70-99,5 % (от массы полимера) сложного алкильного эфира (мет)акриловой кислоты; (2) 0,5-10 % ненасыщенного мономера с карбоксильной группой, а также неводный сшивающий агент и гетерополярное соединение. Пленка легко удаляется, сила адгезии к поверхности не увеличивается с течением времени.

Есть данные о композиции для получения снимаемого покрытия, которая содержит метакриловый или акриловый/метакриловый полимер в водном носителе (17-32 % мас.). Также добавляется ПАВ (0,24-0,51 % мас.), глицерин (в другом варианте – поливиниловый спирт и полифенилсилоксаны, 0,32-0,68 % мас.), и солилизаторы (3,2-5,1 % мас.) [31]. Образующееся покрытие негорючее и нетоксичное, легко снимается с поверхности. Толщина высохшей пленки – 15-25 мкм.

В другом варианте, предложен состав для получения самоохрупчивающегося покрытия для дезактивации. Покрытие формируется при сополимеризации мономера метакриловой кислоты и метилметакрилата, диспергированных в виде эмульсии. В эмульсию добавляется сшивающий агент, инициирующий реакцию комплексообразования и соединения молекул в полимерную цепь [32]. Данная эмульсия также содержит некоторое количество комплексообразователя для связывания радионуклидов. Эмульсия самоохрупчивается при застывании, и после отверждения покрытие можно легко удалить с поверхности, – например, вакуумированием. Таким образом, технология нанесения/удаления состава аналогична той, что используется для отечественной композиции «Дезолат», с присутствием данному приему достоинствами и недостатками (см. выше).

В качестве полимерной основы для съемных дезактивирующих покрытий могут быть использованы полифосфазины. Так, в одной из предложенных технологий [33], каркасом полимера является полифосфазинный сегмент, к которому присоединены функциональные группы: хлорид-, фторид-, бромид-ионы, радикалы OC_nH_{2n+1} , ONH_2CF_3 , $NHCH_3$. Указанные группы придают пленке определенные свойства – сцепление с поверхностью, связывание радионуклидов и т.д. Добавки позволяют регулировать в широких пределах эластичность пленки и ее прочность на разрыв.

Выбор полифосфазин обусловлен особенностью технологии, в соответствии с которой нанесенная композиция подвергается воздействию электромагнитного излучения. Мягкое излучение инициирует перераспределение радионуклидов, при этом, наблюдается их движение по направлению к поверхности. Механизм данного явления до конца не определен – предположительно, в данном случае сочетаются фотофизические механизмы

(в частности, акустические и тепловые колебания), и фотохимические (например, электронные переходы).

В другом варианте метода предложено использовать жесткое излучение (в частности, создаваемое лазерами), позволяющее разрушить поверхностный слой материала. Длина волны может варьироваться от 200 до 11000 нм. Перед нанесением пленкообразующей композиции поверхность предложено обрабатывать такими реагентами, как β -дикетоны, ацетилацетон, диметиловый эфир диэтиленгликоля (диглим), борогидрид натрия – с целью облегчения перехода радионуклидов в полимерный состав. Композиция специально предназначена для дезактивации неметаллических поверхностей: бетона, асфальта, кафеля, мрамора.

Безусловно, список составов на полимерной основе не исчерпывается приведенными примерами: есть данные и о других пленкообразующих композициях, которые можно использовать для удаления загрязнений, – в частности, [34, 35, 36, 37, 38, 39, 40], и др.

Помимо всего прочего, разработан ряд составов для «сухой» обработки поверхностей с использованием неорганических рецептур. Однако практически все подобные составы не позволяют получить легко снимаемую пленку: образующееся при высыхании покрытие необходимо удалять вакуумированием либо другим механическим способом. В качестве примера такого состава можно привести дезактивирующую композицию гелевого типа, которая состоит из порошкообразной глины (1-15 % мас.), порошкообразного минерала гекторита (0,1-7 % мас.), солей аммония и натрия с содержанием катионов 0,001-8 % мас. и 0,001-0,8 % мас., соответственно, а также воды [41]. Гекторит снижает вязкость состава, и, таким образом, предотвращает разделение фаз на твердую и жидкую. Композиция наносится распылителем, валиком, кистью. После высыхания, тонкая неорганическая пленка удаляется вакуумированием. Расход композиции – 0,5-2 л/м².

Также предложено неорганическое съемное покрытие, наносимое золь-гель методом. Исходным реагентом является хлорсилан ($SiCl_4$) [42]. При его смешивании с этиловым спиртом образуется силикатный золь. Состав наносится на поверхность и взаимодействует с загрязненным материалом – при этом, радионуклиды переходят в золь, который можно удалить с поверхности в жидком состоянии, либо дождавшись его отверждения. В процессе высыхания золь формируется силикатное покрытие. Достоинство метода в том, что радиоактивное загрязнение иммобилизуется в силикатной матрице, удобной для дальнейшей переработки: при термической обработке материалов подобного типа образуется стеклоподобная структура, пригодная для захоронения. Недостаток заключается в необходимости нагрева исходной смеси в течение длительного времени, требующегося для формирования золь (около 16 ч). Также, могут возникнуть трудности при удалении высохшего покрытия.

Зарубежные пленкообразующие составы: анализ доступных продуктов

Современная промышленность за рубежом предлагает достаточно большой выбор пленкообразующих композиций, которые используются (или могут использоваться) для дезактивации. Только в США существует более 30 компаний, производящих съемные полимерные составы [43]. В настоящее время среди организаций, предлагающих наиболее широкий ассортимент полимерных составов для дезактивации, можно выделить компанию General Chemical Corp (США). Ниже приводится список соответствующих продуктов данного производителя [44]:

Decon Klean (для дезактивации);

Decon Stripaway 4580B (для пылеподавления);

DeconCoat 2050 (для дезактивации полов, стен и оборудования);

DeconPeel Chemclean 5900 (для дезактивации и локализации);

DeconFloorPeel (для дезактивации и изоляции);

DeconPeel 2640 (для дезактивации и изоляции. Обеспечивает защиту металлов от коррозии);

DeconPeel Chemical Spills (для дезактивации и изоляции);

DeconPeel Medical (для дезактивации и изоляции);

DeconPeel Nuclear (для дезактивации и изоляции полов, стен и оборудования);

DeconStripaway 5201 (для дезактивации металлических и стеклянных поверхностей, а также акриловых покрытий. Обеспечивает защиту металлов от коррозии);

PolyShield (для изоляции и локализации радиоактивного загрязнения).

Перечисленные продукты представляют собой нетоксичные составы на водной основе. Химический состав композиций не раскрывается. Из паспортов безопасности следует, что основу большинства составов составляют водные растворы поливинилового спирта и/или его производных. Рыночная стоимость варьируется в диапазоне 41-51 \$/галлон (около 350-440 руб./л по курсу ЦБ на 08.01.2014⁵). Толщина высохшей пленки составляет около 100 мкм.

Из других зарубежных производителей можно указать следующие компании:

Spraylat International Ltd. (Великобритания), производит съемные покрытия для изоляции и локализации [45]:

Protectapeel E100,
Protectapeel E105 NF,
Protectapeel E106.

Составы представляют собой водные композиции (предположительно, на основе поливинилового спирта). Высохшие покрытия сохраняют свои свойства в течение 12 мес., толщина высохших пленок – 75 мкм. Химический состав композиций не раскрывается.

Bartlett Services, Inc. (BSI, США), производит следующие составы для локализации, изоляции и дезактивации [46]:

Polymeric Barrier System (PBS) – нетоксичный состав на водной основе, содержащий смесь бутилакрилата, метилакрилата и стирола. Время высыхания – 8-24 ч.

Stripcoat TLC Free™ (Stripcoat) – нетоксичный состав на водной основе, содержащий акриловый сополимер, поливинилбутираль и полиизобутилен. Более подробная информация по данному составу приведена ниже.

Среди весьма значительного количества производимых продуктов можно выделить следующие [43]:

ALARA™ 1146
JDL #GP-RDM
Pentek 604
Stripcoat TLC Free™
TechSol 8001 Reinforced Peelable Coating
TechSol 8002 Peelable Coating

Шесть перечисленных композиций прошли предварительный отбор и были рекомендованы для сравнительных испытаний, проводимых под патронажем Министерства Энергетики США (DOE US) с целью определения рецептов с наилучшими характеристиками. Пригодными к применению для дезактивации «сухим» способом были признаны три состава из шести: ALARA™ 1146, Pentek 604 и Stripcoat TLC Free™.

По химическому составу ALARA™ 1146 нет данных, – указано только, что основой композиции является диспергированное в водной среде «винилбутиловое соединение» – вероятно, речь идет о поливинилбутиловом эфире (вообще, следует отметить, что производители при описании химического состава продуктов зачастую используют непрозрачные формулировки с целью сохранения коммерческой тайны). Время высыхания состава около 24 ч, средний расход составляет 1,5 л/м² (для тол-

щины ≈ 630 мкм). Стоимость композиции составляет 96 \$/галлон (≈ 830 руб./л по курсу ЦБ на 08.01.2014). По итогам испытаний, композиция ALARA™ 1146 была выбрана в качестве одного из ключевых составов для «сухой» дезактивации на одном из крупнейших ядерных комплексов США – Саванна-Ривер. Недостаток – при нанесении состава кистью или наливом могут возникнуть значительные трудности с удалением покрытия, – соответственно, исходя из результатов испытаний, композицию ALARA™ 1146 рекомендуется наносить распылением, таким образом, чтобы толщина высохшего покрытия составляла около 25 мкм.

Состав Stripcoat TLC Free™, производимый компанией Bartlett, показал себя в испытаниях довольно хорошо. Время высыхания состава – 4 ч, средний расход – 0,8 л/м² (для толщины ≈ 630 мкм). Стоимость составляет 84 \$/галл. (≈ 720 руб./л по курсу ЦБ на 08.01.2014). Среди недостатков композиции следует назвать затруднения, которые возникли при нанесении распылением: состав постоянно забивал нагнетательное устройство и распылительную головку. Кроме того, для облегчения удаления требовалось разрезать высохшие покрытия на куски.

Pentek 604: данные по химическому составу отсутствуют. Время сушки составляет 3-4 часа, расход – около 0,34 л/м². Стоимость композиции 119,6 \$/галл. (≈ 1030 руб./л по курсу ЦБ на 08.01.2014). Композиция применима к полимерным материалам и ко всем металлам, за исключением углеродистой стали. Заявленная особенность состава в том, что образующаяся пленка самоотслаивается при высыхании. Однако при испытаниях было выявлено, что с ряда образцов, имеющих прочнофиксированное загрязнение, покрытие удаляется с трудом, что потребовало специальных операций по съему высохшего состава.

К тому же, на сегодняшний день доступ к информации по Pentek 604 (в отличие от двух предыдущих составов) отсутствует. Это позволяет предположить, что Pentek 604 более не является коммерчески доступным продуктом.

Технологии нанесения, технические средства, экономические показатели

На практике применяют три основных варианта нанесения пленкообразующих составов:

распылением;
валиком или кистью;
наливом.

Каждый способ имеет свои достоинства и недостатки. Так, использование пистолета-распылителя позволяет равномерно наносить покрытие на поверхность, с расходом, близким к заявленному; метод дает возможность повысить производительность нанесения и, за счет сокращения времени, сократить дозовые нагрузки на персонал. В частности, для нанесения составов на ВМФ Российской Федерации применяются комплексы безвоздушного («ВОРСА-Б») или пневматического («ВОРСА-П») распыления [47, 48].

В целом же, на предприятиях ядерной отрасли и других радиационно-опасных объектах могут использоваться коммерчески доступные общестроительные агрегаты, предназначенные для нанесения лакокрасочных материалов пневматическим или безвоздушным способом (в зависимости от вязкости наносимого состава). Нанесение составов распылением требует применения специальных технических средств, что увеличивает удельные затраты на проведение работ. Поэтому этот метод целесообразно применять при наличии больших площадей загрязнения или при периодически проводимых радиационно-опасных работах, приводящих к загрязнению поверхности.

Помимо увеличения капитальных затрат, недостаток распыления заключается в технических проблемах, которые могут возникнуть при использовании соответствующих технических средств. Речь идет, в первую

⁵ 32,66 руб./\$ U.S.

очередь, о возможности забивания сопла распылителя и подводных линий. Чтобы этого не происходило, необходимо следить за тем, чтобы вязкость не превышала определенное значения (ориентировочно – не более 150 с по вискозиметру ВЗ-246, хотя данный параметр может варьироваться в зависимости от типа распылительной установки). Также, в перерывах между работами и по окончании работ требуется тщательная промывка сопла и рукавов подходящим растворителем. С этой точки зрения наиболее удобны водные полимерные композиции, так как для отмывки от них можно использовать обычную водопроводную воду.

На рисунке 1 представлена общая схема типовой переносной распылительной установки.

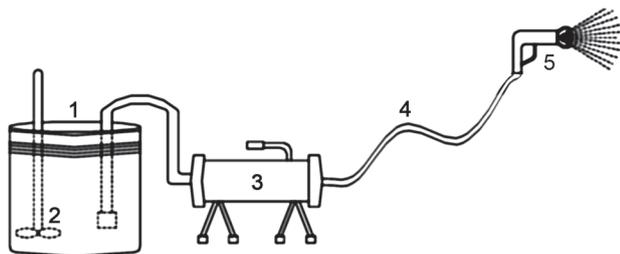


Рисунок 1. Установка для нанесения полимерного состава:
1 — резервуар с полимерной композицией, 2 — мешалка,
3 — нагнетательное устройство (насос), 4 — гибкий рукав,
5 — пистолет-распылитель

Подобную конструкцию, в частности, имеет аппарат Graco Ultra Plus 1500 Electric Airless Spray Applicator: данное средство использовалось в демонстрационных испытаниях пленкообразующих композиций при дезактивации помещений цеха 321-М (комплекс Саванна-Ривер, США), в котором было организовано производство ядерного топлива [49].

Стоимость установки составляет 4950 \$ (около 160 тыс. руб. по курсу ЦБ на 08.01.2014).

При дезактивации двухкомпонентными композициями, смешивающимися в момент распыления, приходится использовать более сложное оборудование, особенно в случае, если требуется подогрев. Конструкция подобного устройства, предназначенного для нанесения покрытия на основе полимочевинового эластомера [26], представлена на рисунке 2.

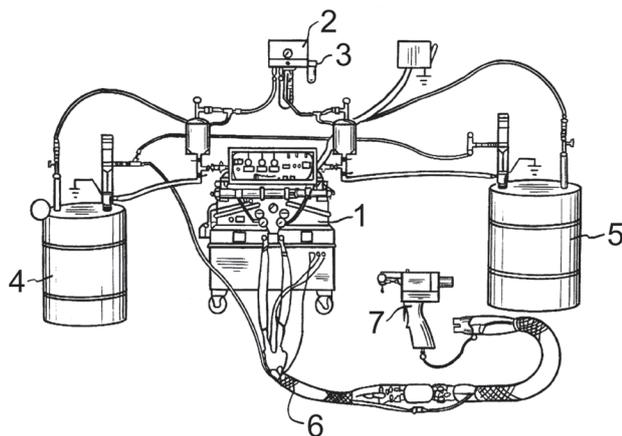


Рисунок 2. Установка для нанесения двухкомпонентной композиции:
1 — нагнетательное устройство (насос), 2 — осушитель воздуха,
3 — забор воздуха, 4 — резервуар с компонентом № 1, 5 — резервуар с компонентом № 2, 6 — рукав с подогревом, 7 — пистолет-распылитель

Нанесение валиком или кистью позволяет осуществлять равномерную обработку поверхности, с возможностью регулирования толщины нанесения. Расход состава

при этом обычно оказывается выше заявленного. К тому же, при этом увеличивается время работы, а значит, и доза облучения, получаемая персоналом. Вдобавок, велика вероятность занесения радиоактивного загрязнения кистью/валиком в емкость с чистой рецептурой, — это может привести к переводу неизрасходованного состава в категорию радиоактивных отходов, образующихся при дезактивации.

При нанесении наливом расход рецептуры и время сушки имеют максимальные значения. Этот метод обычно применяется в тех случаях, когда необходимо создать толстое, прочное покрытие на достаточно длительный срок, — например, для локализации загрязнений в местах прохода персонала.

Независимо от способа нанесения, оптимальным вариантом для практического применения являются составы, которые при высыхании легко отрываюся от поверхности в виде цельной эластичной пленки. Однако на практике неоднократно приходилось сталкиваться с затруднениями при удалении высохших покрытий [7, 50]. В связи с этим, возникла необходимость в разработке специальных приемов по нанесению/удалению композиций.

Основным способом улучшения снимаемости пленок является применение армирующих материалов. Так, высохшие композиции зачастую имеют наиболее высокое сцепление с поверхностью по краям, где пленка тоньше. В связи с этим был предложен вариант для облегчения удаления, в котором армирующий материал (марля, сетка, либо неширокая полоска из гибкого пластика) подкладывается под край нанесенного покрытия.

Однако в том случае, когда высохший состав демонстрирует значительную адгезию по всей площади, армирующий материал также должен охватывать всю дезактивируемую поверхность.

Простейшим армирующим элементом является марля. В частности, марля использовалась при дезактивации пленкообразующими композициями в ходе работ по ликвидации последствий аварии на Чернобыльской АЭС [7]. Достоинство марли заключается в низких значениях толщины и плотности (порядка 40 г/м² [51]), благодаря этому перерасход состава из-за его впитывания марлей минимальный. При использовании вискозных и других тканей, чья толщина и плотность значительно выше, расход состава (а следовательно и затраты, — в том числе, на переработку отходов) возрастает в несколько раз, поскольку значительная доля материала впитывается армирующим материалом. В то же время более толстые ткани (в частности, на основе вискозы) позволяют дезактивировать наклонные и вертикальные поверхности составами с низкой вязкостью (которые, будучи нанесенными в чистом виде, стекают вниз под действием силы тяжести).

В качестве армирующих материалов было также предложено использовать полимерные сетки, в частности те, которые применяются в общестроительных работах. Однако при практическом использовании обнаружился их недостаток: такие сетки поставляются в виде рулонов, и, поскольку подобные материалы обладают т.н. «памятью формы», при укладывании на поверхность они имеют тенденцию выгибаться, образуя волнообразный слой. Соответственно, на тех участках, где сетка неплотно прилегает к поверхности, она не выполняет свою функцию армирующего элемента. В свою очередь, ткани (марля, вискоза), которые при смачивании хорошо сцепляются с поверхностью, лишены данного недостатка.

Другим способом по облегчению удаления, который может применяться вместе/вместо армирования, является нарезание высохшей пленки на полосы острым лезвием. Ширина полос подбирается в зависимости от состава, и составляет обычно 20–40 см.

Для дезактивации в условиях высоких значений мощности дозы, для снижения радиационных нагрузок на операторов, разработаны технологии нанесения/удаления дезактивирующего состава с применением робототехники. Так, в одном из способов дезактивация осуществляется с

помощью захвата в виде рамки с растянутой на ней гибкой сеткой из полимерного материала [52]. Манипуляции с захватом выполняются робототехническим устройством (в частности, к использованию предлагаются аппараты РТК-Д1, РТК-ДБ, РТК-ДП). При этом робот доставляет захват к месту проведения работ и приводит его в контакт с очищаемой поверхностью (см. рисунок 3). На армирующую сетку наносится дезактивирующий состав (водный раствор на основе поливинилового спирта с пластификатором), с вязкостью 120-165 с (по вискозиметру ВЗ-246). Рамка выдерживается до затвердевания полимерной композиции и удаляется вместе с загрязнением.

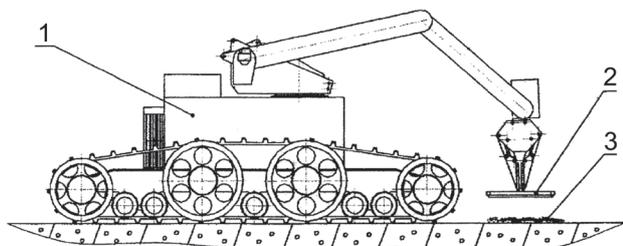


Рисунок 3. Укладка рамки с дезактивирующей композицией:
1 — Робототехнический комплекс (РТК), 2 — захват с рамкой,
3 — радиоактивно загрязненный участок поверхности

При проведении любых дезактивационных работ важным аспектом является учет экономических показателей. Дезактивация съёмными покрытиями в этом отношении не является исключением. Затраты на дезактивацию с использованием технических средств складываются из следующих составляющих:

- капитальные затраты на оборудование;
- стоимость доставки оборудования и материалов, подготовка оборудования к работе;
- стоимость выполнения собственно дезактивационных работ (включая затраты на реагенты и вспомогательные материалы);
- затраты на обращение с образующимися отходами;
- затраты на дезактивацию рабочего оборудования, техобслуживание, вывоз на участок хранения.

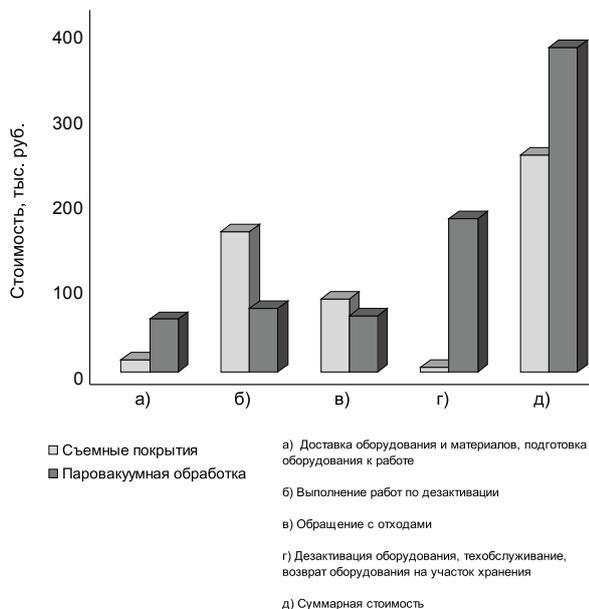


Рисунок 4. Сопоставление затрат при дезактивации с использованием пленкообразующей композиции и дезактивации по базовой технологии

На рисунке 4 приведена диаграмма, показывающая соотношение затрат на дезактивацию при использовании (1) пленкообразующей композиции и (2) одной из базовых технологий. При этом, в качестве базовой технологии выбрана дезактивация с использованием паровакуумной установки (загрязненная поверхность обрабатывается струей пара, отделившееся загрязнение удаляется из зоны обработки местным отсосом). В качестве пленкообразующей композиции был взят состав ALARA™ 1146; площадь, обработанная данным составом, составила около 145 м². Композиция наносилась с помощью распылителя [49].

Как видно из рисунка 4, затраты на собственно дезактивационные работы (пункт в)) для пленкообразующей композиции оказались выше – это связано с большей удельной стоимостью дезактивации полимерным составом, которая составляет ≈ 1700 руб./м² для пленкообразующего состава по сравнению с 950 руб./м² для базовой технологии (исходя из курса ЦБ на 08.01.2014)). Однако, за счет снижения расходов по другим пунктам (подготовка оборудования, его дезактивация, техобслуживание) суммарные затраты при использовании пленкообразующей композиции оказываются ниже. В итоге, в заданных условиях, технология дезактивации съёмным покрытием обеспечила экономию в размере 33 % по сравнению с базовой технологией [49].

При этом, следует отметить, что стоимость предложенного состава ALARA™ 1146 довольно высока (≈ 830 руб./л исходя из курса ЦБ на 08.01.2014), а эффективность дезактивации не слишком большая (средний коэффициент дезактивации составил 6,7 для альфа-излучающих и 5,6 для бета-излучающих радионуклидов). Соответственно, если подобрать композиции с меньшей стоимостью и большей эффективностью, можно ожидать еще более существенного снижения затрат.

В общем случае, дезактивация съёмными покрытиями экономически целесообразна при обработке относительно небольших площадей [49]. Из графика, представленного на рисунке 5, видно, что затраты на дезактивацию пленкообразующими композициями и затраты на проведение работ с помощью базовой технологии выравниваются, когда площадь обработки достигает ≈ 320 м².

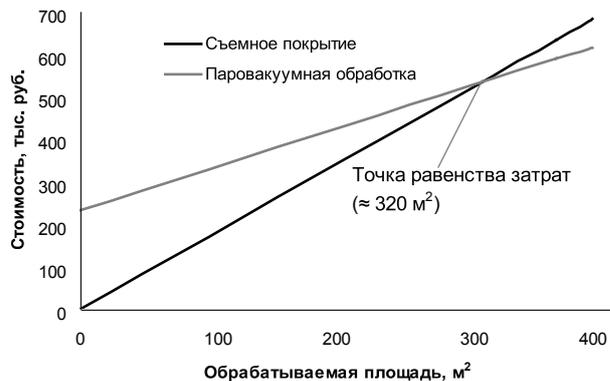


Рисунок 5. Изменение затрат на дезактивацию в зависимости от площади обработки [49]

В то же время, если в качестве «базовой» технологии сравнения рассматривать жидкостную дезактивацию (в частности, струйную обработку дезраствором с расходом 5-10 л/м²), то экономическая целесообразность применения съёмных полимерных покрытий будет лишь увеличиваться с увеличением дезактивируемой площади, – поскольку в данном случае определяющим фактором станет стоимость переработки радиоактивных отходов, объем которых для жидкостного способа (по сравнению с пленочным) будет выше на 1-2 порядка.

Обращение с отходами

Радиоактивные отходы, образующиеся в результате реализации способа пленочной дезактивации, представляют собой сухие полимерные пленки с иммобилизованным в них радиоактивным загрязнением.

В конце 80-х годов ОАО «Головной институт «ВНИПИЭТ» разработал технологию горячего прессования полимерных отходов и оборудование для ее реализации; метод предназначался, в частности, для кондиционирования отходов сухой дезактивации. Данная технология прошла опытно-промышленные и промышленные испытания.

Позднее, в середине 90-х годов, ГИ «ВНИПИЭТ» на основе существующих результатов разработал более производительное оборудование для Игналинской АЭС.

Следует отметить, что, несмотря на кажущуюся простоту вопроса переработки радиоактивно загрязненных полимерных пленок, отсутствие продуманного решения данной проблемы с учетом требований действующих нормативных документов может стать ограничивающим фактором для практического применения пленкообразующих рецептур.

Выводы и заключение

На сегодняшний день разработано значительное количество полимерных рецептур для «сухой» дезактивации. Наиболее часто используемым пленкообразующим полимером является поливиниловый спирт либо его производные (поливинилацетат, поливинилбутираль). Кроме данной группы, предложен набор композиций на основе латексов, а также акриловых и метакриловых полимеров.

Большинство предлагаемых составов изготовлено на водной основе – это обусловлено тем, что одним из важных аспектов при выполнении дезактивационных работ является обеспечение пожарной безопасности. Их общим недостатком является достаточно большое время высыхания – до 24 ч (спиртовые и водно-спиртовые составы сохнут гораздо быстрее).

Состав и условия производства большинства присутствующих на рынке пленкообразующих рецептур являются коммерческой тайной (сведения о составах приводятся в паспортах безопасности лишь в самом общем виде).

Традиционный недостаток большинства композиций с известным составом – неудовлетворительно низкий срок хранения (как правило, не превышающий 6 месяцев), что делает нецелесообразным организацию их массового производства: вывод на рынок композиций со сроком хранения ниже 12 месяцев экономически неоправдан.

Можно отметить, что зарубежные производители, по сравнению с российскими, предоставляют более широкий выбор полимерных композиций для дезактивации, изоляции и локализации радиоактивных загрязнений. Данные композиции могут быть использованы и отечественными потребителями. Однако при этом следует учитывать высокую стоимость зарубежных составов, длительные сроки доставки, возможность блокирования поставок.

В России, при наличии большого количества разработок и опыта практического применения, набор доступных дезактивирующих рецептур в настоящий момент крайне мал и исчерпывается составами ВЛ и ВА; состав ЗПС-1М является ограниченно доступным. Кроме того, при формальном соответствии отечественных составов требованиям нормативных документов [53, 54], они демонстрируют весьма низкую эффективность при удалении прочнофиксированных радиоактивных загрязнений [55] – следует отметить, что данный аспект, достаточно важный с точки зрения практического применения, совершенно не учитывается государственными и отраслевыми стандартами.

В то же время, принимая во внимание достоинства съемных покрытий, наличие соответствующих продуктов в арсенале средств дезактивации является весьма целесообразным. Во избежание зависимости от зарубеж-

ных разработок отечественная ядерная отрасль должна быть в достаточной степени обеспечена доступными, качественными пленкообразующими композициями российского производства. Это, в свою очередь, служит необходимым и достаточным обоснованием для инициирования и/или продолжения работ по следующим направлениям:

разработка новых и модифицирование существующих пленкообразующих композиций с целью улучшения основных характеристик (таких, как эффективность удаления прочнофиксированных радиоактивных загрязнений, срок хранения, пожароопасность, и т.д.);

решение вопросов, связанных с несоответствием реальных свойств коммерчески доступных полимерных композиций тем, что заявлены производителем;

подробная проработка технологий обращения с радиоактивными отходами, образующимися в результате применения пленкообразующих рецептур.

Литература

1. ТУ 2316-518-0-46953478-2000 «Составы защитные полимерные ЗПС-1М и ЗПС-4». СПб.: НПФ «Пигмент», 2000.

2. Гончаренко А.Б. Сорокин Н.М., Булыгин В.К., Александров Н.И. Опыт нормализации радиационной обстановки при утилизации судов атомного технического обслуживания // Матер. науч.-практ. конф. «Военное кораблестроение России, подводное кораблестроение России в 21 веке: состояние, проблемы, перспективы» («ВОКОР-2006»), май 2006. СПб.: 1 ЦНИИ МО РФ., 2006. С. 134–135

3. Матвеев С.А., Рябцев В.Л., Сорокин Н.М., Булыгин В.К. Обеспечение радиационной безопасности при подготовке к длительному хранению судов АТО // Матер. науч.-практ. конф. «Военное кораблестроение России, подводное кораблестроение России в 21 веке: состояние, проблемы, перспективы» («ВОКОР-2006»), май 2006. СПб.: 1 ЦНИИ МО РФ., 2006. С. 172–174.

4. Извещение о проведении торговой процедуры «ПДО» покупателя №49841, Полимерные материалы и пластмассовые изделия из них, защитный полимерный состав ЗПС-1 ТУ 2316-090-050-34239-1996, количество 150 кг, начальная цена 209,6 руб./кг., 2011.

5. ТУ 2316-219-56271024-2007 Защитный полимерный состав ЗПС-1МЗ. СПб., ООО «Холдинговая компания «Пигмент», 2007.

6. ГОСТ 21227-93 Эмали марок ПФ-218. Технические условия. М. Госстандарт России: Изд.-во стандартов, 1995. 8 с.

7. Степанов И.К., Константинов Е.А., Симановский Ю.М. [и др.] Нормализация радиационной обстановки при ликвидации последствий катастрофы на Чернобыльской АЭС. Кн. 4-ая: / под ред. Е.А. Константинова. Сосновый Бор: ЛАЭС, 2006. 208 с.

8. Аликбаева Л.А., Афонин М.А., Ермолаева-Маковская А.П. [и др.] Новый справочник инженера химика и технолога. Радиоактивные вещества. Гигиенические нормативы / под ред. А.В. Москвина [и др.]. СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2004. 1142 с.

9. Композиция для нормализации радиационной обстановки: пат. 2236054 Рос. Федерация; № 2003107474/06; заявл. 18.03.2003; опубл. 10.09.2004. 11 с.

10. Композиция для нормализации радиационной обстановки пат. 2306622 Рос. Федерация; № 2006108269/06; заявл. 17.03.2006; опубл. 02.09.2007. 11 с.

11. Способ удаления радиоактивных загрязнений пат. 1797387 Рос. Федерация; № 4861718/25; заявл. 23.08.1990; опубл. 10.02.1997. С. 1.

12. Состав для очистки поверхности пат. 2127290 Рос. Федерация № 98102386/04; заявл. 18.02.1998; опубл. 10.03.1999. 8 с.

13. ОСТ 95 10562-2001 Покрытия полимерные защитные для атомных станций. Часть 1. Снимаемые за-

щитные полимерные покрытия. Общие требования и выбор, 2002.

14. ООО «Диал» (официальный сайт). Продукция. URL: http://fon-v.ru/production/#va_vl, 2013.

15. «Химмед» [компания «Химмед»] (официальный сайт). Средства дезактивации. URL: <http://www.chimmed.ru/catalog/22/>, 2013.

16. ООО «Дреко» (официальный сайт). Продукция, выпускаемая компанией ООО «Дреко». Средства дезактивации нового поколения. URL: <http://www.dreko.ru/>, 2013.

17. Пленкообразующий состав для водостойкого дезактивирующего покрытия: а.с. 1688714 СССР; № 4821378/25; заявл. 06.03.1990; опубл. 20.04.2000. С. 1.

18. Крицкий В.Г. [и др.]. Мероприятия по снижению мощности дозы в помещениях 1-го контура АЭС: Препринтное издание СПб.: ОАО ГИ ВНИПИЭТ, 2010. 187 с.

19. Композиция для дезактивации поверхностей от альфа-, бета- радиоактивных загрязнений: заявка на изобретение 94003797 Рос. Федерация; № 94003797/25; заявл. 02.02.1994; опубл. 20.10.1995. 1 с.

20. Release coatings based on polyvinyl alcohol: pat. 4386183 of the U.S. Appl. № 254,833 Filed: 16.04.1981; Date of patent: 31.05.1983. 9 p.

21. Strippable containment and decontamination coating composition and method of use: pat. 7514493 of the U.S. Appl. № 10/974,222. Date of patent 27.10. 2004; Date of patent: 07.04.2009. 14 p.

22. Water-based decontaminating coating agent and article having decontamination property: pat. JP3898033 of Japan. Date of patent 28.03.2007. 8 p.

23. Strippable Film-forming Aerosol: pat. JPS60181176 of Japan;. Date of patent 14.09.1985. 3 p.

24. Peelable nano-grade decontamination coating: pat. CN103214903 of China. Date of patent: 34.07.2013. 12 p.

25. Cloth for radioactive substance removal and method for removing radioactive substance using the cloth: pat. 2013088131 of Japan Date of patent 13.05.2013. 8 p.

26. Method for containing or removing contaminants from a substrate: pat. 5763734 of the U.S. Appl. №733,133. Filed 18.10.1996; Date of patent: 6.06.1998. 9 p.

27. Peelable film-forming urethane/isocyanate paints: pat. 4341687 of the U.S. Filed: 19.09.1980; Date of patent: 27.06.1982. 5 p.

28. Method for providing mirror surfaces with protective strippable polymeric film: pat. 4199620 of the U.S. Appl. № 24,340 Filed 27.03.1979; Date of patent 22.04.1980. 4 p.

29. Water-Base Peelable Material Composition: pat. JPH1060318 of Japan Date of patent 03.03.1998. 9 p.

30. Removable water-dispersible acrylic adhesive composition, and adhesive sheet: pat. of Taiwan TW201331327. Date of patent 01.08.2013. 76 pages.

31. Coating material and method: pat. 4071639 of the U.S. Appl. № 624,695 Filed. 22.10.1975; Date of patent: Jan. 01.1978. 4 p.

32. Reparation method of self-embrittled radioactive decontamination coating: pat. CN102690579 of China. Date of patent 26.09.2012. 7 p.

33. Decontamination materials, methods for removing contaminant matter from a porous material and systems and strippable coatings for decontaminating structures that include porous material: pat. WO2007/121118 of WIPO. Appl. № PCT/US2007/066139. Filed 6.04.2007; Date of patent: Oct. 25.10.2007. 42 p.

34. Paint capable of removing radioactive pollution by stripping:pat. of China CN1111666. Date of patent: 25.11.1995. 7 p.

35. Strippable film-forming composition :pat. of Japan JPS60181175. Date of patent: 14.09.1985. 3 p.

36. Film for removing surficial radioactivity pollu-

tion and process for preparing its filming agent:pat. of China CN1338757. Date of patent: 06.03.2002. 6 p.

37. Strippable radioactive pollution film: pat. of China CN1172833. Date of patent: 11.02.1998. 6 p.

38. Removable processing film: pat. of Taiwan TW200951197. Date of patent: 16.12.2009. 43 p.

39. Method for cleaning surface to be painted using cleaning film: pat. of Japan JPH01288366. Date of patent: 20.11.1989. P. 1.

40. Decontamination method of radioactivity-contaminated metal surface: pat. of Taiwan TW200909077. Date of patent: 01.03.2009. 33 p.

41. Gel-type decontamination material based on clay mineral for radioactive-contaminated surface and production method thereof: pat. of Korea KR100274703. Date of patent 15.12.2000. 6 p.

42. Inorganic based strippable coatings for isolating hazardous materials and method for making and using the same: pat. of the U.S. №5205864. Appl. №811,362 Filed: Dec. 20, 1991; Date of patent: Apr. 27, 1993. 3 p.

43. Ebadian M.A. Assessment of Strippable Coatings for Decontamination and Decommissioning: Topical Report Miami, Florida: Florida International University, 1998. 41 p.

44. General Chemical Corp. (official website) Peelable Coatings, Strippable Coatings, Maskants: <http://generalchemicalcorp.mybigcommerce.com>, 2013.

45. Spraylat International Ltd. (official website) Nuclear & Asbestos: www.protectapeel.co.uk, 2013.

46. Bartlett Services, Inc. (official website): www.bartlettservices.com, 2013 .

47. Матвеев С.А., Рябцев В.Л. Результаты межведомственных испытаний защитных полимерных составов на спецтанкере «Амур» // Материалы Межотраслевой НПК «Военное кораблестроение-2008» («ВОКОР-2008»), апрель 2008. СПб.: 1 ЦНИИ МО РФ., 2008. С. 203-205.

48. Матвеев С.А., Рябцев В.Л., Крючков А.Ф., Куценко В.П. Использование защитных полимерных покрытий типа ЗПС для нормализации радиационной обстановки на судах атомно-технологического обеспечения ВМФ // Материалы Межотраслевой НПК «Военное кораблестроение-2008» («ВОКОР-2008»), апрель 2008. СПб.: 1 ЦНИИ МО РФ., 2008. С. 212–213.

49. ALARA™ 1146 Strippable Coating: Summary Report DOE/EM-0533 U.S. Department of Energy (DOE US), 2000. 35 p.

50. Kip E. Archibald, Rick L. Demmer. Tests Conducted with Strippable Coatings: Report INEEL/EXT-99-00791 Idaho National Engineering and Environmental Laboratory, 1999. 20 p.

51. ГОСТ 9412-93 Марля медицинская. Общие технические условия. Межгосударственный стандарт. М.: Изд.-во стандартов, 2003. 11 с.

52. Способ дистанционной очистки поверхности от загрязнений: пат №2274916 Рос. Федерация. № 2004117951/06; заявл. 16.06.2004; опубл. 20.04.2006. 10 с.

53. ГОСТ Р 51037-97 Покрытия полимерные защитные изолирующие, локализирующие, локализирующие пылеподавляющие и дезактивирующие. Общие технические требования. Госстандарт России. М.: Изд.-во стандартов, 1997. 15 с.

54. ГОСТ Р 50773-95 Покрытия полимерные защитные для улучшения радиационной обстановки. Методы определения коэффициента дезактивации и времени защитного действия Госстандарт России. М.: Изд.-во стандартов, 1995. 20 с.

55. Коряковский Ю.С., Доильницын В.А., Акатов А.А., Матвеев С.А. Повышение эффективности отечественных пленкообразующих составов для дезактивации // Сб. тез. IV научно-технической конференции молодых ученых «Неделя науки-2014» 31 марта — 1 апреля 2014 г., Санкт-Петербург. СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2014 г. С. 190.