

České vysoké učení technické v Praze
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská
Katedra jaderné chemie

Optimalizace dekontaminačních postupů pro výukové aplikace



Diplomová práce

Autorka: Bc. Alžběta Horynová

Vedoucí práce: Ing. Kateřina Čubová, Ph.D.

Konzultantka: Ing. Miroslava Semelová, Ph.D.

2023

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Horynová** Jméno: **Alžběta** Osobní číslo: **473972**
Fakulta/ústav: **Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská**
Zadávající katedra/ústav: **Katedra jaderné chemie**
Studijní program: **Jaderná chemie**

II. ÚDAJE K DIPLOMOVÉ PRÁCI

Název diplomové práce:

Optimalizace dekontaminačních postupů pro výukové aplikace

Název diplomové práce anglicky:

Optimizing decontamination procedures for educational applications

Pokyny pro vypracování:

1. Přehled dekontaminačních postupů pro průtočná uspořádání a pro vybrané nuklidy
2. Sestavení aparatury a praktické ověření její funkce
3. Vypracování návodu k úloze na základě vytvořeného dekontaminačního postupu
4. Sepsání diplomové práce

Seznam doporučené literatury:

1. The Decommissioning Handbook, Taboas A.L., Moghissi A.A., LaGuardia T.S. (eds.), USA, 2004
2. IAEA-TECDOC-1946, Decontamination Approaches during Outages in Nuclear Power Plants — Experiences and Lessons Learned, IAEA, Vienna, 2021
3. Decontamination Techniques Used in Decommissioning Activities; A Report by the NEA Task Group on Decontamination, https://www.oecd-nea.org/jcms/pl_13258/decontamination-techniques-used-in-decommissioning-activities
4. IAEA-TECDOC-511, Decontamination and Decommissioning of Nuclear Facilities, IAEA, Vienna, 1989
5. Dismantling Techniques, Decontamination Techniques, Dissemination of Best Practice, Experience and Know-how. Work Package 7 (WP7) of the Co-ordination Network on Decommissioning of Nuclear Installations (CND) under the contract no. 0508855 (FI60) from the European Commission's Research and Technological Development (RTD) Division; Final Report, June 2009

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) diplomové práce:

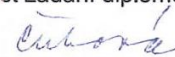
Ing. Kateřina Čubová, Ph.D. katedra jaderné chemie FJFI


Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) diplomové práce:


Ing. Miroslava Semelová, Ph.D. katedra jaderné chemie FJFI

Datum zadání diplomové práce: **20.10.2022** Termín odevzdání diplomové práce: **03.05.2023**

Platnost zadání diplomové práce: **20.10.2024**


Ing. Kateřina Čubová, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) práce


podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry


doc. Ing. Václav Čuba, Ph.D.
podpis děkana(ky)


III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Diplomantka bere na vědomí, že je povinna vypracovat diplomovou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v diplomové práci.

29-10-2022

Datum převzetí zadání





Podpis studentky

Poděkování

Poděkování patří zejména Ing. Kateřině Čubové, Ph.D. a Ing. Miroslavě Semelové, Ph.D. nejen za odborné vedení, ale také za velkou podporu, vstřícnost a trpělivost. Děkuji také doc. Mojmiru Němcovi, Ph.D. za mnohé odborné rady, Ing. Janu Bártovi, Ph.D. a Ing. Martinu Daňovi, Ph.D. za komentáře k návodu k úloze, Ing. Barboře Drtinové za provedení AAS analýzy, opět Ing. Miroslavě Semelové, Ph.D. za provedení ICP-MS analýzy a doc. Ing. Petru Distlerovi, Ph.D. et Ph.D. za pomoc s řešerší pro didaktickou část. Velké poděkování patří skupině prof. Ing. Nikolaje Ganeva, CSc. (Laboratoř strukturní rentgenografie KIPL FJFI) za poskytnutí přístroje Empyrean ke XRD analýze, Ing. Jiřímu Čapkovi, Ph.D. a Ing. Karlu Trojanovi, Ph.D. za jejich čas a asistenci při měření i vyhodnocení výsledků. Mgr. Lence Zimové patří velký dík za grafické zpracování schémat v této práci, Bc. Jakubu Sochorovi za provedení elektrochemické koroze a Bc. Filipu Babčickému za pomoc s přípravou vzorků.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně pod odborným vedením Ing. Kateřiny Čubové, Ph.D. a veškeré použité zdroje jsem řádně uvedla v seznamu literatury.

V Praze dne 2. 8. 2023

.....*Honynová*.....

Název práce:

Optimalizace dekontaminačních postupů pro výukové aplikace

Autorka: Bc. Alžběta Horynová

Obor: Jaderná chemie

Druh práce: Diplomová práce

Vedoucí práce: Ing. Kateřina Čubová, Ph.D.

ČVUT v Praze, FJFI, Katedra jaderné chemie

Konzultantka: Ing. Miroslava Semelová, Ph.D.

ČVUT v Praze, FJFI, Katedra jaderné chemie

Abstrakt: Problematika dekontaminace nabývá v poslední době na významu zejména v souvislosti s jaderně energetickými zařízeními, s čímž se pojí nutnost výzkumu, vývoje a vzdělávání v této oblasti. Pro tyto účely byl na FJFI ČVUT vyvinut modulární laboratorní systém pro aplikaci chemických a elektrochemických dekontaminačních metod (tzv. dekontaminační smyčka). Cílem této diplomové práce byla optimalizace vybrané dekontaminační metody pro laboratorní výuku s použitím dekontaminační smyčky. Základem byla modifikovaná metoda Alkaline Permanganate – OXalate (APOX). Byla vypracována metodika přípravy vzorků k dekontaminaci (ocelových plíšků), následně bylo sledováno rozpouštění korozních vrstev vytvořených různými způsoby a chování dvou vybraných radioaktivních kontaminantů, ^{201}Tl a ^{59}Fe . Na základě výsledků byl navržen postup pro dekontaminaci ocelových plíšků, včetně metod hodnocení průběhu a účinnosti dekontaminačního procesu a možností zpracování dekontaminačního roztoku záchytem kontaminantů na měničích iontů. Výstupem práce je návod pro laboratorní úlohu *Dekontaminace kovových povrchů*.

Klíčová slova: dekontaminace, decommissioning, chemické dekontaminační metody, APOX

Title:

Optimizing decontamination procedures for educational applications

Author: Alžběta Horynová

Branch: Nuclear chemistry

Type of thesis: Diploma thesis

Supervisor: Ing. Kateřina Čubová, Ph.D.

CTU in Prague, FNSPE, Department of nuclear chemistry

Consultant: Ing. Miroslava Semelová, Ph.D.

CTU in Prague, FNSPE, Department of nuclear chemistry

Abstract: The field of decontamination has been gaining relevance in recent years especially as it pertains to nuclear energy facilities, bringing forth a need for research, development and education. For this reason, a modular laboratory system for application of chemical and electrochemical decontamination methods (the so-called decontamination loop) has been developed at FNSPE, CTU. The aim of this work was the optimization of a selected decontamination method for laboratory instruction using the decontamination loop, based on modified APOX (Alkaline Permanganate – Oxalate) process. A methodology was developed for the preparation of samples for decontamination (steel plates), followed by dissolution of corrosion layers formed by different methods. The behavior of two selected radioactive contaminants, ^{201}Tl and ^{59}Fe , was also examined. Based on the results, a decontamination procedure was designed, including methods for evaluating the efficiency of the process, as well as decontamination solution processing using an ion exchange resin. The work includes a set of instructions for the laboratory task *Decontamination of metal surfaces*.

Keywords: decontamination, decommissioning, chemical decontamination methods, APOX

Obsah

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | Úvod..... | 1 |
| 2 | Základní principy dekontaminace | 2 |
| 2.1 | Faktory ovlivňující výběr dekontaminační metody..... | 2 |
| 2.2 | Veličiny charakterizující kontaminaci a dekontaminační metody | 4 |
| 3 | Charakteristika radioaktivní kontaminace v primárním okruhu jaderné elektrárny..... | 5 |
| 3.1 | Konstrukční materiály PO JE | 5 |
| 3.2 | Typické kontaminanty PO JE | 7 |
| 3.3 | Koroze v PO JE | 7 |
| 3.3.1 | Koroze a dekontaminace | 10 |
| 4 | Dekontaminační metody v provozu a vyřazování JE..... | 13 |
| 4.1 | Rozdělení dekontaminačních metod..... | 13 |
| 4.2 | Chemické dekontaminační metody | 14 |
| 4.2.1 | Metody používané na českých JE | 15 |
| 5 | Příprava laboratorní úlohy..... | 16 |
| 5.1 | Charakterizace navrhované úlohy | 17 |
| 5.2 | Postup přípravy úlohy..... | 17 |
| 5.2.1 | Volba vhodného materiálu k dekontaminaci..... | 18 |
| 5.2.2 | Příprava a charakterizace vzorků | 18 |
| 5.2.3 | Sledování odstraňování korozní vrstvy | 19 |
| 5.2.4 | Radionuklid vhodný ke kontaminaci..... | 19 |
| 5.2.5 | Volba vhodného dekontaminačního systému..... | 20 |
| 5.2.6 | Optimalizace pracovního postupu pro úlohu | 21 |
| 5.3 | Chemie železa ve vybraném dekontaminačním systému | 22 |
| 5.3.1 | Redoxní vlastnosti | 22 |
| 5.3.2 | Hydrolyza | 22 |

| | | |
|--------|---|----|
| 5.3.3 | Oxalátové komplexy železa | 23 |
| 6 | Dekontaminační smyčka | 24 |
| | Experimentální část | 25 |
| 7 | Použité materiály a chemikálie | 25 |
| 8 | Použité přístroje a pomůcky | 25 |
| 8.1 | Dekontaminační smyčka..... | 26 |
| 9 | Metody instrumentální analýzy a zpracování dat..... | 33 |
| 9.1 | XRD..... | 33 |
| 9.2 | ICP-MS..... | 33 |
| 9.3 | AAS | 34 |
| 9.4 | Detekce ionizujícího záření | 34 |
| 9.5 | Hodnocení účinnosti dekontaminace..... | 34 |
| 9.6 | Statistické zpracování dat | 35 |
| 10 | Použitá metodika | 36 |
| 10.1 | Příprava plíšků pro dekontaminaci | 36 |
| 10.1.1 | Metodika sjednocení povrchu plíšků..... | 37 |
| 10.1.2 | Elektrochemická koroze | 37 |
| 10.1.3 | Chemická koroze..... | 37 |
| 10.1.4 | Kontaminace plíšků radionuklidem | 38 |
| 10.1.5 | Značení použitého dekontaminačního roztoku | 38 |
| 10.2 | Vsádkové experimenty..... | 39 |
| 10.2.1 | Optimalizace postupu | 40 |
| 10.3 | Kontinuální experimenty | 40 |
| 10.4 | Zpracování použitého dekontaminačního roztoku..... | 42 |
| 11 | Výsledky a diskuse..... | 44 |
| 11.1 | Charakterizace korozních vrstev | 45 |
| 11.2 | Vsádkové experimenty..... | 54 |

| | | |
|--------|--|----|
| 11.2.1 | Optimalizace teploty | 54 |
| 11.2.2 | Optimalizace postupu | 55 |
| 11.2.3 | Aplikace postupu na plíšky s korozní vrstvou vytvořenou různými způsoby.... | 56 |
| 11.2.4 | Charakterizace povrchu plíšku po dekontaminaci..... | 58 |
| 11.2.5 | Aktivní provedení – ^{201}Tl | 59 |
| 11.2.6 | Aktivní provedení – ^{59}Fe | 63 |
| 11.3 | Kontinuální experimenty | 69 |
| 11.3.1 | Neaktivní provedení | 69 |
| 11.3.2 | Srovnání metod ICP-MS a AAS | 71 |
| 11.3.3 | Charakterizace povrchu plíšku po dekontaminaci..... | 72 |
| 11.3.4 | Aktivní provedení..... | 74 |
| 11.4 | Zpracování dekontaminačního roztoku..... | 75 |
| 11.4.1 | Thallium | 75 |
| 11.4.2 | Železo | 76 |
| 12 | Závěr..... | 79 |
| | Seznam obrázků | 82 |
| | Seznam tabulek | 84 |
| | Seznam použitých zkratk..... | 85 |
| | Literatura | 86 |
| | Přílohy | 89 |
| | Příloha 1 – Návod k úloze <i>Dekontaminace kovových povrchů</i> a metodické pokyny | |
| | Příloha 2 – Instructions for laboratory task <i>Decontamination of metal surfaces</i> and guidelines for lecturers | |

1 Úvod

Problematika vyřazování (decommissioning) nabývá v dnešní době na významu s končící dobou životnosti mnoha jaderných zařízení. Vzniká tak potřeba nejen výzkumu a vývoje nových technologií, ale také kvalitního vzdělání odborníků v této oblasti, aby bylo možné zaručit bezpečné a efektivní vyřazení a demontáž jaderných zařízení po ukončení jejich provozu, včetně nakládání se vzniklými radioaktivními odpady. Na Fakultě jaderné a fyzikálně inženýrské ČVUT v Praze byl proto akreditován bakalářský a magisterský studijní program „Vyřazování jaderných zařízení z provozu“. Protože dekontaminace je nedílnou součástí procesu vyřazování, je v osnovách nového studijního programu zařazena teoretická i praktická výuka dekontaminačních postupů.

Pro použití během laboratorní výuky v rámci nového studijního programu byl na katedře jaderné chemie FJFI ČVUT vyvinut modulární systém pro aplikaci chemických a elektrochemických dekontaminačních metod, tzv. dekontaminační smyčka. Zařízení bylo vyrobeno firmou Wood Nuclear Slovakia, s. r. o., skládá se z jednotlivých modulů, které je možné propojovat různými způsoby podle požadavků na konkrétní experiment, a je vhodné pro aplikaci dekontaminačních metod na materiály různorodého složení a struktury. Kontinuální uspořádání dekontaminační smyčky umožňuje také sledování důležitých parametrů pomocí průtočných senzorů a on-line zpracování použitých dekontaminačních roztoků. Dekontaminační smyčku je proto možné použít pro širokou škálu experimentů jak ve výuce, tak v pokročilejším výzkumu.

Cílem diplomové práce byla optimalizace vybrané dekontaminační metody pro použití na dekontaminační smyčce v rámci laboratorní výuky, v návaznosti na výzkumný úkol „Návrh a optimalizace pracovních postupů pro dekontaminační smyčku“ [1]. Výstupem práce je návod pro laboratorní úlohu v aktivní a neaktivní verzi, včetně metodických pokynů pro vyučující, v české a anglické modifikaci.

2 Základní principy dekontaminace

Dekontaminací se v kontextu této práce rozumí proces odstraňování radioaktivní kontaminace z povrchů tuhých látek či z objemů tekutin (kapalin či plynů) za účelem co největšího snížení dávek záření, kterým je vystavena populace či životní prostředí. Je zřejmé, že jde o klíčovou součást procesu vyřazování jaderného zařízení z provozu (decommissioning) z pohledu jak zajištění bezpečnosti práce, tak uvolňování původně kontaminovaných materiálů do životního prostředí či jejich recyklace [2].

V závislosti na druhu a chemické formě radioaktivního kontaminantu, na charakteru dekontaminovaného materiálu, a na účelu dekontaminace lze použít velké množství různorodých dekontaminačních metod využívajících různé fyzikální, fyzikálně chemické a chemické procesy.

2.1 Faktory ovlivňující výběr dekontaminační metody

Výběr dekontaminační metody určují zejména následující charakteristiky kontaminovaného materiálu [2], [3]:

- Skupenství, struktura a složení dekontaminovaného materiálu.
- Tvar, rozměry a hmotnost dekontaminovaného předmětu.
- Radiochemický charakter kontaminantu.
- Úroveň kontaminace (množství, koncentrace, aktivita).
- Charakter kontaminace (volná, stíratelná, fixovaná či indukovaná) a okolnosti jejího vzniku (přítomnost vlhkosti).

Podle pevnosti vazby kontaminantu na materiál rozlišujeme následující typy kontaminace [3], [4]:

- Volná – jen velmi slabě vázaná na povrch, a proto snadno odstranitelná např. oprášením.
- Stíratelná/uvolnitelná – pevněji vázaná, pro odstranění je třeba použití běžných dekontaminačních metod.
- Fixovaná – zabudovaná do povrchové vrstvy kontaminovaného materiálu, nelze odstranit bez odstranění této povrchové vrstvy.
- Indukovaná/vnitřní – přítomná v celém objemu kontaminovaného materiálu.

Nejedná-li se o indukovanou (vnitřní) kontaminaci, tuhé látky se dekontaminují na povrchu, případně odstraněním tenké povrchové vrstvy materiálu, v níž je kontaminant fixován. Speciálně v případě kovových materiálů pokrytých oxidickým filmem je často nutné odstranit nejen tento film, ale i svrchní vrstvu základního materiálu, neboť kontaminanty mohou být zabudovány i v ní. Proto je třeba věnovat pozornost také korozním účinkům dekontaminačního činidla, aby docházelo k odstranění nejsvrchnější vrstvy, ale zároveň k minimálnímu poškození struktury základního kovového materiálu [3].

Pro dekontaminaci kapalin s kontaminantem ve formě hrubé disperze lze využít sedimentace či filtrace, v případě výskytu kontaminantu v rozpuštěné formě (iontové, molekulové či koloidní) je třeba aplikovat metody složitější, např. srážení, sorpci na měniči iontů či jiném vhodném sorbentu, elektrochemické metody aj. [3], [4].

Plyny kontaminované hrubými disperzemi dekontaminujeme opět sedimentací či jednoduchou filtrací, pro kontaminaci ve formě aerosolů či radioaktivních plynů lze použít např. speciální filtry (aerosolové či sorpční) [3].

V přítomnosti vlhkosti při vzniku kontaminace přechází část kontaminantu do rozpuštěné formy a dochází k sekundární adsorpci, přičemž síly zúčastněné v procesu adsorpce bývají obecně silnější než síly adhezní, uplatňující se při kontaminaci na suché cestě [3].

Výběr dekontaminační metody ovlivňují také specifika samotného procesu:

- Technologická náročnost.
- Dekontaminační účinnost.
- Množství a charakter vznikajících sekundárních radioaktivních odpadů.
- Bezpečnost (zejména z hlediska radiační zátěže) vzhledem k personálu a životnímu prostředí.
- Cílové hodnoty aktivity, kterých je třeba dosáhnout v souladu s platnou legislativou.
- Ekonomická náročnost (investiční, provozní).

2.2 Veličiny charakterizující kontaminaci a dekontaminační metody

Míru počáteční kontaminace lze hodnotit podle charakteru kontaminantu a kontaminovaného předmětu pomocí aktivity absolutní, specifické (vztažené na jednotku hmotnosti), plošné (v případě kontaminace povrchu) či objemové (kontaminace celého objemu např. tekutiny) [3].

Cílem dekontaminace je v ideálním případě snížení aktivity sledovaného radionuklidu (celkové, hmotnostní či plošné) na hodnotu stanovenou zákonem. V České republice jsou zprošřovací a uvolňovací úrovně definovány Vyhláškou 422/2016 Sb. (*Vyhláška o radiační ochraně a zabezpečení radionuklidového zdroje*) [5].

Jednou z veličin, kterými lze charakterizovat dekontaminační proces, je dekontaminační faktor D_f [6]:

$$D_f = \frac{I_0}{I_d}, \quad (1)$$

kde I_0 je libovolně vyjádřená aktivita, případně měřená četnost impulsů, před dekontaminací a I_d po dekontaminaci. Pomocí stejných veličin je pak definována dekontaminační účinnost [6]:

$$D_{\dot{u}} = \frac{I_0 - I_d}{I_d} \cdot 100 = \left(1 - \frac{1}{D_f}\right) \cdot 100 [\%]. \quad (2)$$

3 Charakteristika radioaktivní kontaminace v primárním okruhu jaderné elektrárny

Při přípravě laboratorní úlohy je vhodné uvážit souvislosti s reálnou aplikací principů, které mají být demonstrovány, neboť propojení výuky s praxí zajišťuje použitelnost nabytých znalostí studenta v budoucí činnosti.

Jedním z nejvýznamnějších odvětví, v nichž se v současnosti prakticky uplatňují dekontaminační metody, je jaderná energetika. V provozu jaderných elektráren (JE) se dekontaminace provádí běžně pro bezpečnost pracovníků provádějících údržbu potenciálně kontaminovaných komponent primárního okruhu (PO), v poslední době pak nabývá na významu problematika likvidační dekontaminace v průběhu vyřazování zařízení po skončení jejich životnosti. Proto je v následujícím textu poskytnuto stručné shrnutí problematiky radioaktivní kontaminace v primárním okruhu jaderné elektrárny, přičemž zvláštní pozornost je věnována zařízením s tlakovodními reaktory, které jsou v současnosti světově nejrozšířenějším a v České republice jediným používaným typem jaderného reaktoru.

3.1 Konstrukční materiály PO JE

Výběr konstrukčních materiálů pro jaderné účely určují dvě sady kritérií: obecná (platí pro jakékoli energetické zařízení) a speciální (týkající se přímo jaderných aplikací) [7].

Obecnými kritérii jsou např. následující vlastnosti [7]:

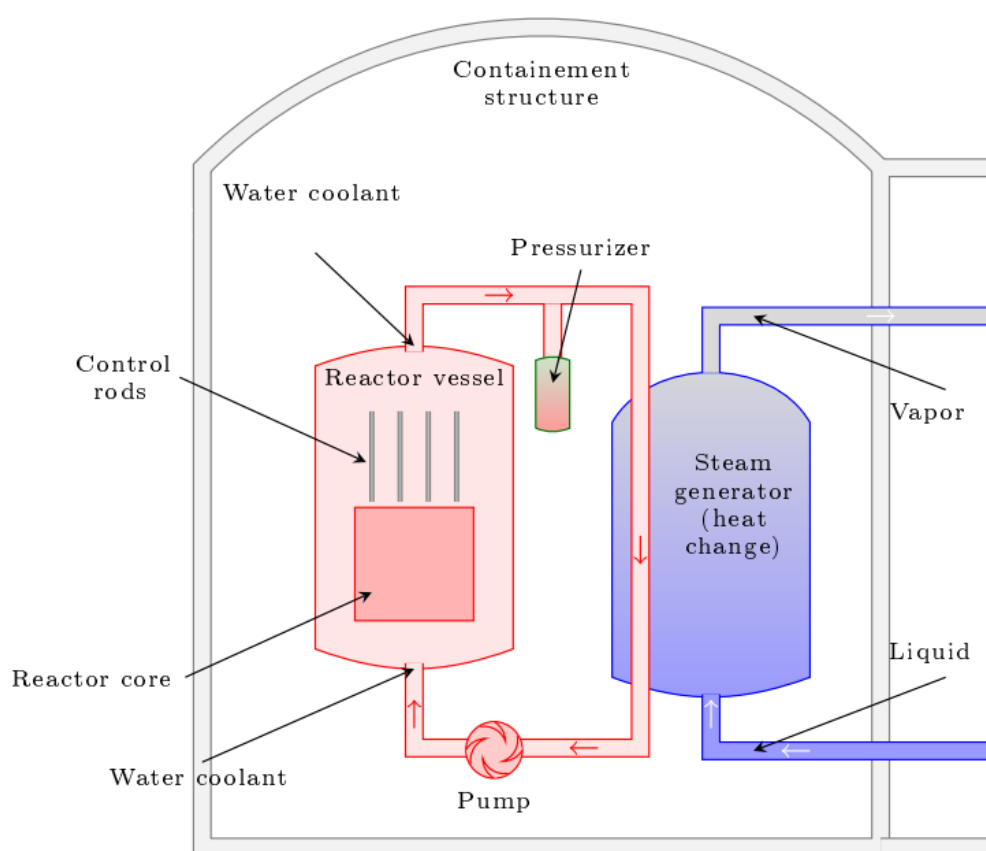
- Mechanická pevnost.
- Vlastnosti ovlivňující přestup tepla.
- Opracovatelnost.
- Odolnost vůči korozi.
- Cena a dostupnost materiálu.

Speciálně pro jaderně energetická zařízení je pak nutno uvažovat následující [7]:

- Absorpce neutronů – izotopové složení materiálu a účinný průřez absorpce pro jednotlivé nuklidy.
- Aktivační vlastnosti – jak účinný průřez jaderných reakcí vedoucích ke vzniku radionuklidů, tak vlastnosti těchto radionuklidů z hlediska bezpečnosti (např. druh a energie emitovaného záření).

- Odolnost vůči radiačnímu poškození.
- Zpracovatelnost materiálu při budoucím vyřazování jaderného zařízení a možnost recyklace.

Primární okruh JE s tlakovodním reaktorem (PWR či VVER) se skládá z reaktorové nádoby, hlavního cirkulačního potrubí s čerpadlem, parogenerátoru a kompenzátoru objemu. Štěpná reakce probíhá v aktivní zóně, která se skládá z palivových článků s kovovým pokrytím, a řízení reakce zajišťují regulační tyče z oceli s přidavkem boru. Chladivem je voda s přidavkem kyseliny borité, která zajišťuje další způsob regulace štěpné reakce. Uspořádání primárního okruhu je schematicky znázorněno na Obr. 1 [8].



Obr. 1: Schéma primárního okruhu s tlakovodním reaktorem (převzato a upraveno z [9]).

Na základě výše uvedených požadavků byly v průběhu let vyvinuty nejrůznější kovové slitiny vhodné pro konstrukci komponent primárního okruhu JE. Materiálem pokrytí palivových článků jsou často slitiny zirkonia pro jeho transparentnost vůči tepelným neutronům, hlavním materiálem reaktorové nádoby, cirkulačního potrubí a parogenerátoru však bývá ocel. Jedná se zejména o speciální nerezové oceli, často s relativně vysokým obsahem legujících prvků, jako je chrom či nikl. [8], [10]

3.2 Typické kontaminanty PO JE

Radioaktivní kontaminanty v primárním okruhu JE lze rozdělit podle jejich původu na tři hlavní kategorie [11], [12]:

- Štěpné produkty – radionuklidy, které vznikají štěpením ^{235}U v jaderném palivu a do chladiwa se dostávají trhlinkami či póry v krytí palivových článků. Proto se jedná většinou o těžké prvky, zejména izotopy jodu, cesia či vzácných plynů (xenon, krypton) [11].
- Korozní produkty – radionuklidy vznikající záchytem neutronů na produktech koroze konstrukčních materiálů PO. Jde zejména o radioaktivní izotopy ^{51}Cr , ^{56}Mn , ^{59}Fe , ^{58}Co , ^{60}Co , ^{63}Ni , ^{95}Zr [10], [11].
- Produkty jiných jaderných reakcí – např. ^3H , ^{42}K (vznikající aktivací K^+ z KOH přidávaného pro regulaci pH), ^{24}Na (vznikající aktivací sodných iontů přítomných jako nečistota) [11].

V rámci této práce mají zásadní význam zejména korozní produkty, kterým je proto věnována zvláštní pozornost v následujícím textu.

3.3 Koroze v PO JE

Problematika koroze v primárním okruhu má zásadní význam pro celkovou bezpečnost provozu jaderně energetického zařízení, a to jak z hlediska strukturálního (vliv na mechanické vlastnosti jednotlivých komponent), tak z hlediska radioaktivní kontaminace. Tento vliv je pak dvojitý, neboť významná část radioaktivních kontaminantů primárního okruhu má svůj původ právě v korozních procesech, a zároveň přítomnost korozní vrstvy a její charakter ovlivňuje šíření a zpětné ukládání (redepozici) kontaminantů v rámci primárního okruhu [10], [12], [13].

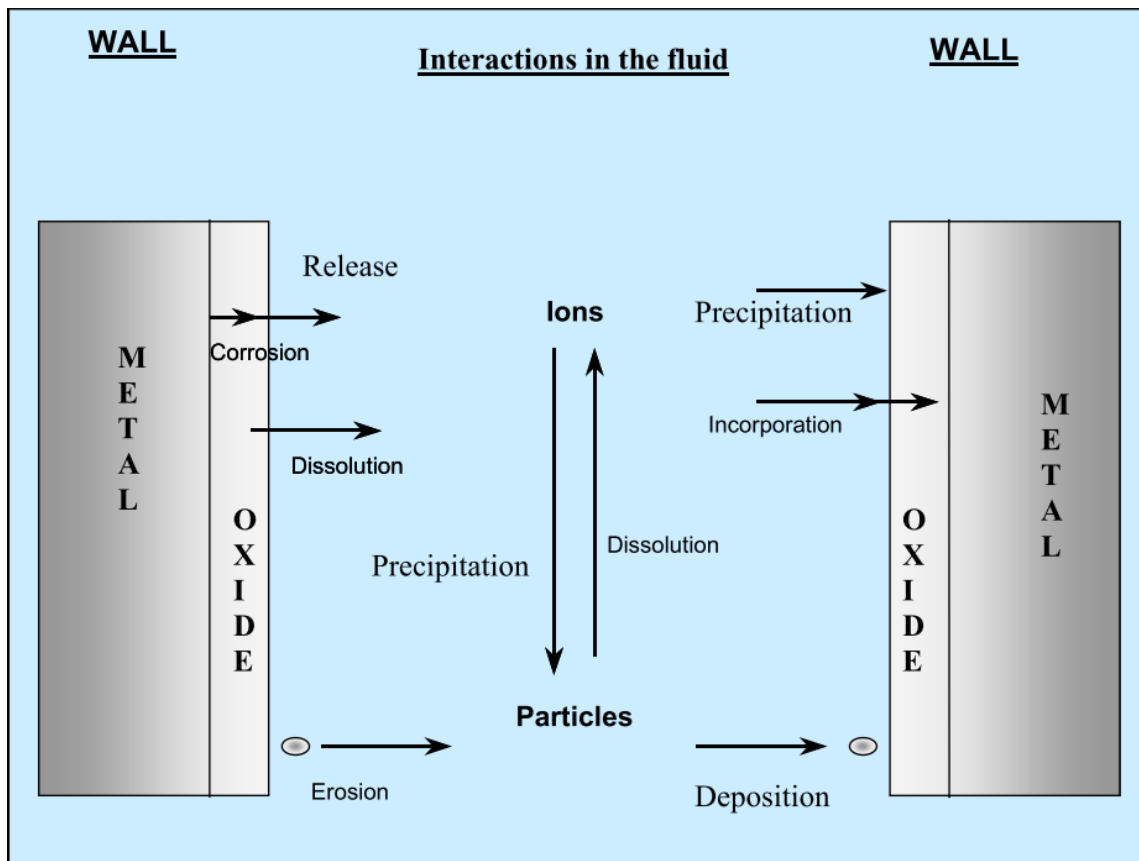
Ztráty konstrukčních materiálů primárního okruhu vlivem koroze jsou u tlakovodních reaktorů i z hlediska dlouhodobého provozu zpravidla zanedbatelné; vhodnou volbou konstrukčního materiálu a dodržováním chemického režimu lze omezit míru eroze povrchu na několik mikronů za rok [10].

Větší problémy způsobuje migrace korozních produktů v primárním okruhu, a to třemi hlavními způsoby [10]:

1. Omezení průtoku chladiva vlivem ukládání korozních produktů.
2. Depozice korozních produktů na povrchu potahového materiálu palivových článků může mít nepříznivý vliv na přestup tepla, což může vést až k porušení palivových článků a úniku štěpných produktů do chladiva.
3. Dostanou-li se korozní produkty do aktivní zóny reaktoru, jsou zde aktivovány vysokým tokem neutronů. Vzniklé radionuklidy se pak dále šíří primárním okruhem a zpětným ukládáním způsobují radioaktivní kontaminaci komponent PO i mimo aktivní zónu reaktoru.

Z těchto důvodů byla v dosavadním výzkumu věnována zvláštní pozornost studiu a matematickému modelování těchto procesů (uvolňování, transport, ozáření a depozice korozních produktů) [14].

Korozní produkty se mohou uvolňovat do chladiva ve formě rozpuštěných částic (iontů či molekul), koloidů či větších částec, přičemž chování těchto různých forem při transportních procesech se významně liší. Přehled mechanismů transportu korozních produktů je znázorněn na Obr. 2. Ionty jsou do chladiva uvolňovány rozpouštěním kovového materiálu a mohou se opět srážet, je-li překročen součin rozpustnosti. Takto dochází jak k depozici korozních produktů na površích, tak ke vzniku koloidních či větších částic. Pevné částice mohou také vznikají erózí korozní vrstvy (strháváním v proudu chladiva) a zpětně se deponovat [10], [12], [14].



Obr. 2: Schematické znázornění mechanismů transportu radioaktivních kontaminantů v PO.

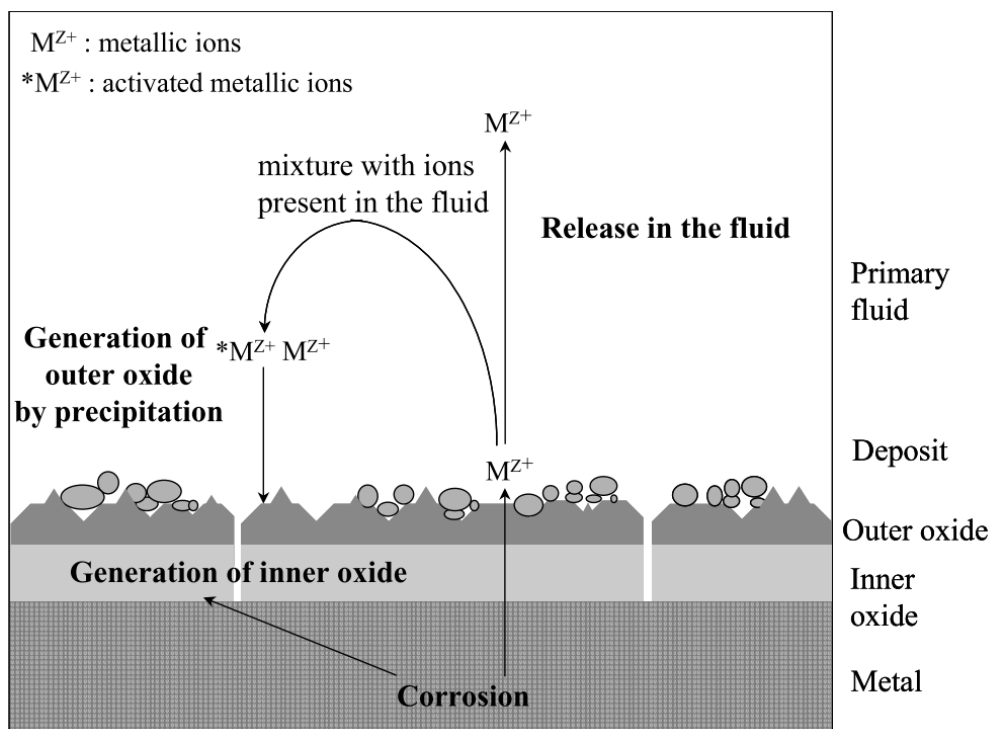
Převzato z [14].

Koroze slitin zirkonia, které zpravidla tvoří pokrytí palivových článků, v podmínkách provozu PO vede ke vzniku souvislé oxidické vrstvy, která zabraňuje uvolňování materiálu do chladicího média. Hlavním zdrojem korozních produktů je tak zpravidla nerezová ocel, která tvoří většinu komponent primárního okruhu (kap. 3.1) [14].

Korozní vrstva, která vzniká na povrchu těchto nerezových ocelí s vysokým obsahem chromu a niklu, sestává ze dvou vrstev: vnitřní a vnější. Proces vzniku korozní vrstvy a zabudování radioaktivních kontaminantů schematicky znázorňuje Obr. 3 [14].

Základním procesem je oxidace kovu M na kovové ionty M^{Z+} působením oxidujících látek přítomných v kapalném médiu (např. rozpuštěný kyslík). Produkty koroze M^{Z+} mohou zůstat v nerozpuštěné formě na povrchu základního kovu, čímž vzniká souvislejší a kompaktnější vnitřní korozní vrstva. Oxidující látka dále proniká vznikající oxidovou vrstvou až k povrchu kovu, což může probíhat skrz póry či podél hran krystalických zrn, a vnitřní vrstva tak postupně narůstá na rozhraní kovu a oxidu [10], [14], [15].

Zároveň dochází k částečnému rozpouštění a uvolňování kovových iontů M^{Z+} do chladiva. Vnější korozní vrstva pak vzniká zpětným usazováním uvolněných iontů včetně té části, která byla aktivována v reaktoru ($*M^{Z+}$). Tato vrstva má podobu spíše individuálních krystalických depozitů [13]–[15].



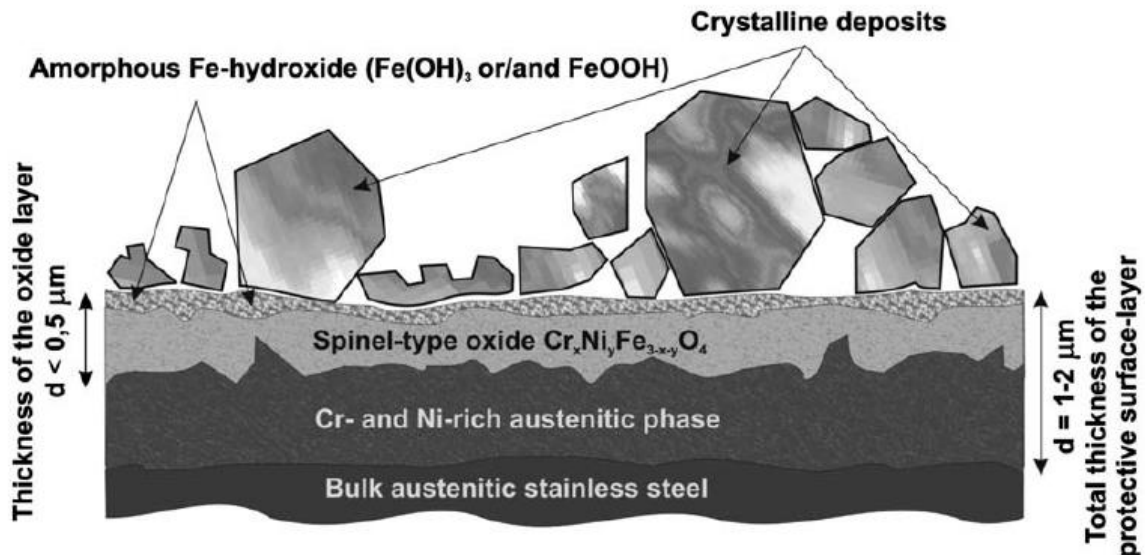
Obr. 3: Schematické znázornění vzniku korozní vrstvy. Převzato z [14].

Vnitřní korozní vrstva má spinelovou strukturu $(AB)_3O_4$ a je bohatá na chrom a nikl, vysoký obsah chromu činí tuto vrstvu v podmínkách PO prakticky nerozpustnou. Složení vnější vrstvy závisí na typu základní slitiny. Jde-li o slitinu na bázi niklu, např. Inconel, vnější korozní vrstvu tvoří ferrit $Ni_xFe_{3-x}O_4$ a může být obsažen také kovový Ni. Na nerezové oceli byla pozorována vnější korozní vrstva se strukturou magnetitu Fe_3O_4 [14].

3.3.1 Koroze a dekontaminace

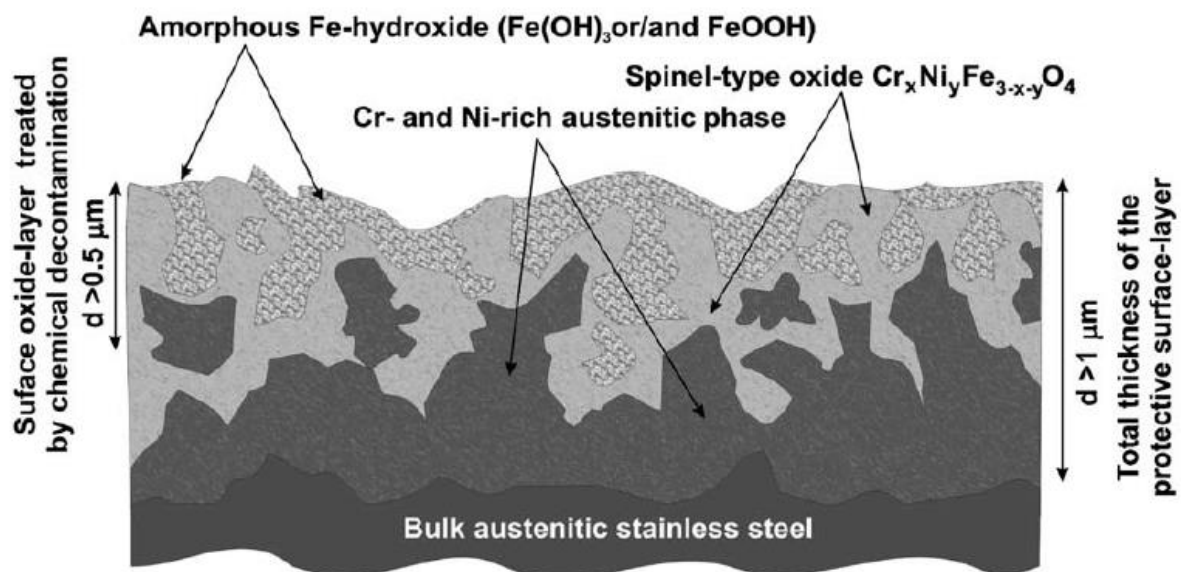
Velký význam má také dlouhodobý vliv dekontaminačních procedur na strukturu korozní vrstvy. Studium těchto vlivů se zabývala výzkumná skupina Szabó *et al.* (Univerzita Veszprém) v rámci práce [15], kdy byla studována struktura korozní vrstvy na povrchu austenitické oceli z parogenerátoru maďarské jaderné elektrárny Paks. Srovnávána byla korozní vrstva na povrchu vzorků oceli, která nebyla dříve dekontaminována, s korozní vrstvou stejné oceli, která vznikla v průběhu provozu po aplikaci dekontaminačního procesu AP-CITROX.

Na povrchu oceli, která doposud neprošla dekontaminací (Obr. 4), vzniká pasivní vrstva tloušťky asi 2 μm , která účinně zabraňuje další korozi. Součástí pasivní vrstvy je nejsvrchnější vrstva samotné oceli, která je oproti původní slitině obohacena na chrom a nikl (k oxidaci železa dochází přednostně), a oxidická vrstva spinelové struktury a tloušťky asi 0,5 μm . Na povrchu je korozní vrstva pokryta vrstvou amorfního $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a FeOOH a krystalickým depozitem obsahujícím Fe_3O_4 a Fe_2O_3 [15].



Obr. 4: Průřez korozní vrstvou austenitické nerezové oceli, která dosud neprošla dekontaminačním procesem, v primárním okruhu JE. Převzato z [15].

Ocel, na kterou byl aplikován dekontaminační proces AP-CITROX, se ukázala být náchylnější ke korozi (výrazně vyšší korozní rychlost) a byl pozorován vznik silnější „hybridní“ korozní vrstvy (Obr. 5) tloušťky asi 11 μm . Na rozdíl od oceli bez historie dekontaminace zde nelze pozorovat jasně ohraničené vrstvy oceli obohacené Cr a Ni, spinelového oxidu a amorfních hydroxidů a hydratovaných oxidů. Korozní vrstva je tedy prakticky v celém svém objemu směsí amorfních a krystalických fází a vykazuje větší tendenci k erozi a šíření v chladicím médiu [15].



Obr. 5: Průřez korozní vrstvou austenitické nerezové oceli, která dříve podstoupila dekontaminaci metodou AP-CITROX, v primárním okruhu JE. Převzato z [15].

Je tedy zřejmé, že při výběru dekontaminační metody je třeba vzít v úvahu nejen bezprostřední korozní účinky dekontaminačních činidel, ale také efekty, které mohou být patrné až delší dobu po jejich aplikaci.

4 Dekontaminační metody v provozu a vyřazování JE

Hlavním úkolem dekontaminace v provozu i vyřazování je snížení dávek ionizujícího záření, kterým je vystaven personál při výkonu pracovních činností v potenciálně kontaminovaných prostorech. Dávky záření, kterým jsou vystaveni pracovníci, by měly být sníženy na tak nízkou úroveň, jak je rozumně možné při uvážení ekonomických, sociálních a jiných hledisek (princip ALARA – As Low As Reasonably Achievable). Dekontaminace má také význam při zpracování radioaktivních odpadů pro snížení jejich objemu či klasifikace [2], [16].

4.1 Rozdělení dekontaminačních metod

Existuje celá řada kritérií, podle nichž lze dekontaminační metody rozdělit do skupin. Podle charakteru dekontaminačního média a probíhajících procesů lze dekontaminační metody dělit následovně [3], [4]:

- Metody chemické – dekontaminačním médiem je zpravidla roztok.
- Metody pěnové – dekontaminačním médiem je pěna, vytvořená napěněním roztoku obsahujícího povrchově aktivní látku (tenzid) a látku komplexující kontaminant, nanášená na povrch kontaminovaného předmětu.
- Metody elektrochemické (elektrolytické) – využívají elektrochemických dějů v roztoku, jímž prochází stejnosměrný elektrický proud.
- Metody mechanické – odstraňování povrchové vrstvy kontaminovaného materiálu mechanicky, např. broušením.
- Metody ostatní – např. použití gelů a past, povrchově aktivních látek, snímatelných nátěrů, lepících fólií, sorbentů aj.

Vzhledem ke konstrukci dekontaminační smyčky a požadavkům na laboratorní úlohu je zvláštní pozornost v dalším výkladu věnována metodám chemickým.

Podle účelu a rozsahu použití lze dekontaminační metody rozdělit na provozní a likvidační:

- Při provozní dekontaminaci je nutné zachovat funkci zařízení a vlastnosti materiálu, používané metody musí být proto šetrnější a je preferováno použití méně agresivních činidel v nižších koncentracích. Tento požadavek je často vykoupen nižšími hodnotami dekontaminačního faktoru. Hlavním cílem provozní dekontaminace je snížení dávek záření, kterým je vystaven personál při kontrole či údržbě zařízení [4].

- Metody likvidační dekontaminace se uplatňují zejména při vyřazování jaderných zařízení. Není plánován další provoz, což umožňuje použití destruktivnějších dekontaminačních metod [4]. Mezi hlavní cíle použití dekontaminačních metod při vyřazování jaderných zařízení z provozu patří následující [17]:
 - Snížení dávek záření pro pracovníky.
 - Zachování částí zařízení či materiálů pro opětovné použití.
 - Snížení objemu zařízení a materiálů, které vyžadují přechodné či trvalé uložení.
 - Navrácení zařízení a lokality do stavu umožňujícího uvolnění k využití pro jiné účely bez omezení.
 - Odstranění či fixace volných kontaminantů pro zamezení šíření kontaminace.
 - Minimalizace potřeby dlouhodobého monitorování.

4.2 Chemické dekontaminační metody

Základním principem chemických dekontaminačních metod je kontrolované rozpouštění svrchní vrstvy kontaminovaného materiálu, v níž jsou kontaminanty zabudovány [3]. Dekontaminačním médiem je zpravidla roztok, který je nanášen na vnitřní či vnější povrch kontaminovaného předmětu, cirkulován skrz kontaminované zařízení, je-li to možné (nádrže, potrubí aj.), nebo je do něj kontaminovaný předmět ponořen [3].

Chemické dekontaminační metody jsou používány jak v provozu, tak ve vyřazování jaderných zařízení. Podle koncentrace použitého roztoku se chemické metody dělí na tzv. tvrdé (více koncentrované) a měkké (méně koncentrované). Tvrdé metody se vyznačují vyšší účinností, ale také vznikem větších množství sekundárních radioaktivních odpadů. Účinnost chemických metod může být zvýšena jejich kombinací s jinými metodami nebo kombinací více chemických činidel do vícekrokového procesu [3], [4].

Podle počtu kroků lze chemické dekontaminační metody rozdělit na jednostupňové a vícešupňové.

Jednostupňové metody využívají obvykle roztoků kyselin anorganických (HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 , HF aj.) či organických, zpravidla komplexujících (např. kyselina šťavelová či citronová) [3].

Typickými kroky vícestupňových procesů je krok oxidační, redukční, komplexační a konečné přečištění, přičemž redukce a komplexace je často sloučena do jednoho kroku. Zpravidla je pro dosažení požadované dekontaminační účinnosti nutný ohřev dekontaminačního roztoku na vysokou teplotu, běžně 50–100°C, a doba působení se pohybuje většinou v jednotkách až desítkách hodin [3], [4]. Mezi jednotlivými kroky je třeba provést oplach demineralizovanou vodou, aby nedocházelo k nežádoucím reakcím mezi složkami jednotlivých dekontaminačních roztoků.

4.2.1 Metody používané na českých JE

Na JE Dukovany je pro provozní dekontaminaci používán tvrdý proces AP-CITROX, kde v prvním kroku je aplikován roztok 20 g/l hydroxidu sodného a 5 g/l manganistanu draselného, který se nechá působit 2–4 h při teplotě 95°C [4]. Druhým (redukčním) krokem je aplikace roztoku kyseliny šťavelové a kyseliny citronové po 20 g/l, který působí 2 hodiny při 95°C [4]. V tomto procesu vzniká poměrně velké množství sekundárních radioaktivních odpadů, proto se na JE Dukovany používá také alternativní měkký proces NP-CITROX. Prvním krokem je aplikace roztoku 0,2–0,3 g/l HNO₃ a 1–1,5 g/l KMnO₄ (95°C, 4 h), v druhém kroku je používána směs 1–2 g/l H₂Ox a 1–2 g/l H₃Cit (95°C, 2 h) [4].

Na JE Temelín je používán proces AP-NHN, případně NP-NHN. Činidlem aplikovaným v prvním kroku je alkalický manganistan, resp. manganistan v kyselině dusičné, a druhým krokem je aplikace kyseliny dusičné s komplexotvornými a stabilizujícími činidly (NHN) [4], [18].

5 Příprava laboratorní úlohy

Má-li být splněn základní účel laboratorní výuky, tj. prohloubení znalostí pomocí demonstrace teoretických poznatků skrze praktickou činnost, musí být příprava konkrétní úlohy založena na znalosti reálných systémů a fyzikálních a chemických principů určujících jejich chování. Zároveň je však nutné zohlednit další faktory (mj. aplikovatelnost vybraných metod v laboratorním měřítku, dostupnost a cenu materiálů a pomůcek, a vstupní znalosti a dovednosti studenta), které si mohou žádat určitého zjednodušení či modifikace modelového systému [19], [20].

Struktura experimentu v kontextu výuky chemie je zpravidla následující [21]:

- Příprava experimentu: materiální (příprava pomůcek, sestavení zařízení) a nemateriální (ověření připravenosti studenta k provedení experimentu, pochopení teoretických principů a vysvětlení pozorování).
- Vlastní provedení experimentu a pozorování.
- Vyhodnocení a popis pozorovaných jevů.
- Vyvození empirických poznatků (např. sestavení rovnice, výpočet chemického výtěžku aj.).

Tato struktura je reflektována také v uspořádání návodu k úloze, který je hlavním podkladem pro samostatnou práci studenta: provedení experimentu a vypracování záznamu (protokolu). Při vypracovávání návodu k úloze v rámci této práce byla používána osnova vycházející mj. ze skript *Praktikum z jaderné chemie a radiochemie I.* [22]:

- Teoretický úvod – obsahuje zasazení tématu úlohy do širšího kontextu (např. praktické aplikace studovaného jevu, výskyt zkoumaných látek v přírodě aj.), vysvětlení chemických a fyzikálních principů, které úloha demonstruje, klíčové vztahy a rovnice.
- Úkoly – výčet konkrétních úkolů, které student plní v rámci úlohy a jejichž splnění či nesplnění je kritériem pro hodnocení protokolu o úloze.
- Potřeby a pomůcky – seznam pomůcek, laboratorního skla, přístrojů a chemikálií.
- Pracovní postup – instrukce pro samotnou laboratorní práci.
- Zpracování výsledků – doplňující instrukce pro analýzu pozorování a získaných dat a prezentace výsledků v rámci protokolu o úloze.

Zásadním přínosem laboratorní úlohy je rozvoj schopnosti studenta využít teoretických poznatků pro řešení problémů a vysvětlení pozorovaných jevů, ať již jsou či nejsou ve shodě s očekávanými výsledky [20]. Je proto vhodné úlohu připravit tak, aby byla zachována co největší samostatnost studenta jak při samotném provedení úlohy, tak ve zpracování a interpretaci výsledků.

5.1 Charakterizace navrhované úlohy

Laboratorní úloha *Dekontaminace kovových povrchů* navržená v rámci této práce má uvést v praxi základní principy chemických dekontaminačních metod, jak jsou popsány obecně v kap. 2 a podrobněji v kap. 4, a konkrétně jejich aplikací na kovové povrchy.

Důležitým aspektem dekontaminace, zejména v kontextu primárního okruhu jaderných elektráren, je zabudování kontaminantů do korozní vrstvy, a proto nutnost jejího narušení či úplného odstranění při dekontaminačním procesu. Rozpouštění korozní vrstvy by proto mělo být v rámci úlohy pozorovatelné přímo vizuálně či nepřímo sledováním postupného nárůstu koncentrace železa pomocí vhodné analytické metody.

Z hlediska názornosti je preferováno, aby laboratorní úloha probíhala v aktivním provedení (s použitím vhodného radionuklidu ke kontaminaci vzorků). Může však nastat případ, kdy použití radionuklidů není možné či žádoucí. Byla proto navržena také neaktivní verze úlohy, spočívající pouze ve sledování rozpouštění korozní vrstvy.

Vyhodnocením úlohy je pak v aktivní verzi úlohy závislost aktivity roztoku na čase, v neaktivní verzi získaná závislost koncentrace železa v roztoku na čase. V případě použití radionuklidů lze k vyhodnocení použít také výpočet dekontaminačního faktoru D_f a účinnosti D_u .

5.2 Postup přípravy úlohy

V rámci přípravy laboratorní úlohy byl nejdříve proveden rozbor na základě literárních podkladů tak, aby byla zajištěna praktická proveditelnost, didaktická hodnota a v rozumné míře opakovatelnost a reprodukovatelnost výsledků navržené laboratorní úlohy. V následujícím textu jsou popsány jednotlivé kroky tohoto rozboru, podle nějž byl sestaven experimentální plán.

5.2.1 Volba vhodného materiálu k dekontaminaci

Jako modelový materiál byla vybrána nerezová ocel s korozní vrstvou, protože jde o běžný materiál primárního okruhu jaderných elektráren, a lze tak laboratorní úlohu použít zároveň pro přiblížení problematiky kontaminace v primárním okruhu a dekontaminace v provozu a vyřazování jaderné elektrárny (kap. 3, 4).

Ideálním materiálem by byla skutečná ocel pocházející z primárního okruhu JE, případně ocel stejného typu, která byla vystavena podmínkám dostatečně podobným, aby byla simulována struktura korozní vrstvy a vlastnosti kontaminace popsané v kap. 3. Zde je však nutné vzít v potaz velmi nesnadnou dostupnost takovýchto materiálů, zvláště pro účely výuky. Použití oceli z PO JE je vyloučeno mj. z důvodu vysoké aktivity takovýchto vzorků a přítomnosti mnoha rozmanitých kontaminantů, a simulace vzniku složité struktury korozní vrstvy oceli PO JE (blíže popsané v kap. 3.3) je v laboratorních podmínkách velmi obtížná. Byly proto použity vzorky z běžně dostupné oceli s korozní vrstvou vytvořenou přirozenou cestou.

5.2.2 Příprava a charakterizace vzorků

Aby mohla být úloha prováděna opakovaně a poskytovala podobné výsledky, je třeba charakterizovat a co nejvíce omezit vliv změny různých parametrů na průběh procesu. Mezi tyto parametry patří také tvar a velikost vzorků k dekontaminaci, míra koroze a charakter korozní vrstvy. Zajistit identitu těchto parametrů je velmi obtížné vzhledem k přípravě vzorků stříháním kovového plechu, při němž nelze příliš přesně kontrolovat tvar a hrany vzniklých plíšků, a vzhledem k nerovnoměrné struktuře korozní vrstvy vzniklé přirozenou cestou. Proto by vzorky měly být vždy připravovány jednotným způsobem, který je třeba vypracovat a uvést v rámci metodických pokynů.

Příprava korozní vrstvy v laboratorních měřítkách za stejných podmínek může vést do jisté míry ke sjednocení stavu povrchu a zároveň umožnit vzorky po provedení úlohy použít opakovaně. Na způsobu přípravy korozní vrstvy závisí její charakter (struktura, chemické složení) a na charakteru korozní vrstvy pak závisí průběh dekontaminačního procesu. Charakterizace povrchu vzorků vhodným způsobem, např. pomocí rentgenové difrakční analýzy, může pomoci vysvětlit chování vzorku v průběhu experimentu a provést srovnání při použití vzorků připravených různými metodami. Pro účely demonstrace dekontaminačních principů není ovšem nutné, aby korozní vrstva byla vždy přesně stejného složení, ale připravené vzorky by měly poskytovat podobné výsledky.

5.2.3 Sledování odstraňování korozní vrstvy

V rámci přípravy úlohy je třeba vybrat a odzkoušet vhodné analytické metody (instrumentální či radiometrické) pro sledování průběhu dekontaminačního procesu, tj. přechod radioaktivních kontaminantů do dekontaminačního roztoku či rozpouštění korozní vrstvy. Důležitým faktorem je dostupnost detekčního zařízení, resp. instrumentální analýzy.

Další otázkou je způsob odběru vzorků v závislosti na požadavcích zvolené analytické metody a zároveň tak, aby byla zajištěna reprezentativnost vzorků vzhledem k celému systému. Je třeba vhodně zvolit časový interval vzorkování, objem odebraných vzorků, místo odběru v okruhu, způsob jejich ředění a jiné úpravy před analýzou apod.

V neposlední řadě je nutné několikrát zopakovat celý postup včetně vyhodnocení a ověřit, že získané výsledky mají vypovídací hodnotu, odpovídají principům, které má úloha demonstrovat, a jsou přibližně reprodukovatelné.

5.2.4 Radionuklid vhodný ke kontaminaci

Aktivního módu úlohy se týkají otázky spojené s výběrem vhodného radionuklidu a způsobem jeho aplikace při přípravě kontaminovaných vzorků.

Ideální radionuklid by měl být dostatečně dostupný a záření jím emitované by mělo být v podmínkách praktika snadno měřitelné pomocí běžně používaných přístrojů. Poločas přeměny radionuklidu by měl být dostatečně dlouhý, aby v příliš významné míře nedocházelo k rozpadu již během provedení úlohy, ale zároveň dostatečně krátký, aby odebírané vzorky měly dost vysokou aktivitu k měření. Je-li dceřiný nuklid stabilní, pak další výhodou volby radionuklidu s kratším poločasem spočívá ve zpracování vzniklých odpadů a likvidaci případné kontaminace pracovního místa, neboť lze pouze vyčkat, dokud přirozeným rozpadem neklesne aktivita na přijatelnou mez, a s odpadem či kontaminovaným předmětem pak nakládat jako s neaktivním. Zároveň je nutno vzít v potaz radiační zátěž studenta při provedení úlohy – z tohoto pohledu nejsou žádoucí příliš vysoké hodnoty měrné aktivity.

Dalším důležitým faktorem je chemické chování daného radionuklidu. Pro simulaci podmínek primárního okruhu jaderné elektrárny je nejvhodnější takový radionuklid, který se chová podobně jako komponenty oceli, a skutečně se tedy zabudovává do korozní vrstvy. Aby k takovéto inkorporaci skutečně docházelo, je ovšem nutné zvolit správný postup a podmínky aplikace radionuklidu.

Radionuklidů, které splňují uvedené požadavky a navíc jsou snadno dostupné s přijatelnými finančními náklady, není mnoho. Pro aktivní provedení laboratorní úlohy byly testovány dva radionuklidy: ^{201}Tl a ^{59}Fe .

Radionuklid ^{201}Tl byl vybrán pro svou relativně dobrou dostupnost (jde o medicínský radionuklid využívaný pro zobrazování srdečního svalu), přiměřeně krátký poločas rozpadu (EZ, 3 d) a snadno měřitelné γ záření zejména v oblasti energií 67–82 keV (88 %), 135 keV a 167 keV (12 %) [23]. Jeho významnou nevýhodou jsou však vůči železu velmi rozdílné chemické vlastnosti thallia, které se za běžných podmínek vyskytuje většinou v oxidačním stavu I [24]. Radionuklid ^{201}Tl tak pravděpodobně není vhodným analogem radioaktivních kontaminantů PO, které mají původ v aktivaci korozních produktů. Může však simulovat chování jiných skupin kontaminantů (štěpných produktů či radionuklidů vzniklých dalšími jadernými reakcemi v chladivu), zejména kovů tvořících jednomocné kationty.

Radionuklid ^{59}Fe je méně dostupný pro účely laboratorní výuky, stejně jako ^{201}Tl se však vyznačuje dostatečně krátkým poločasem rozpadu (44,5 d) a dobře měřitelnými γ linkami (56 % 1,099 MeV a 44 % 1,292 MeV) [25]. Jako izotop železa se radionuklid ^{59}Fe jeví jako příznivější z hlediska chemických vlastností pro simulaci chování korozních produktů.

5.2.5 Volba vhodného dekontaminačního systému

V návaznosti na výzkumný úkol [1] byl zvolen chemický systém založený na dvoukrokové dekontaminační metodě APOX s výchozími parametry:

- 1. krok: 0,4% KMnO_4 + 2% KOH , 1,5 h, 80°C,
- 2. krok: 0,5% H_2O_2 , 1,5 h, 80°C.

V prvním (oxidačním) kroku je ocelový plíšek s korozní vrstvou ponořen do 0,4% roztoku silného oxidačního činidla KMnO_4 v zásaditém prostředí 2% KOH . V druhém (komplexačním) kroku je plíšek ponořen do roztoku 0,5% H_2O_2 , přičemž železité ionty se šťavelanovými ionty tvoří pevné, dobře rozpustné komplexy a dochází tak k rozpouštění korozní vrstvy. Mezi jednotlivé kroky je zařazen oplach destilovanou vodou.

Metoda APOX se vyznačuje dobrou dostupností používaných chemikálií, poměrně jednoduchým provedením a vysokou účinností při zvolených koncentracích činidel. Poslední z těchto faktorů umožňuje provedení úlohy také v neaktivní verzi (bez použití radionuklidů) s pomocí klasických analytických metod pro sledování průběhu dekontaminace. Použití

dvoukrokové metody umožňuje demonstrovat účel a podstatu oxidačního a komplexačního kroku při chemické dekontaminaci. Vybraná metoda také dobře demonstruje nutnost odstranění korozní vrstvy v průběhu dekontaminačního procesu, neboť kromě postupného nárůstu koncentrace železa v roztoku (zjištěné instrumentální analýzou) je rozpouštění korozní vrstvy pozorovatelné i vizuálně.

Často zmiňovanou nevýhodou metody APOX (a jiných metod využívajících kyselinu šťavelovou, např. AP–CITROX) je zpětné srážení šťavelanu železnatého, který je na rozdíl od šťavelanových komplexů železitých iontů špatně rozpustný ve vodě. (K redukci železitých iontů na železnaté může dojít jak tepelným, tak fotochemickým rozkladem šťavelanových komplexů; chování železa v prostředí kyseliny šťavelové je podrobněji popsáno níže v kap. 5.3.3.) Tímto způsobem dochází ke zpětnému usazování aktivity na povrch oceli v průběhu dekontaminace a snížení dekontaminačního faktoru. Z tohoto důvodu se v mnoha jaderných zařízeních od použití metody APOX upouští ve prospěch dekontaminačních roztoků bez obsahu kyseliny šťavelové [3], [18]. Z pohledu praktické aplikace se jedná jednoznačně o nevýhodu. Přítomnost problematických aspektů však může mít didaktický přínos, neboť student může pozorovat problémy nastávající při provedení úlohy a na základě vlastních znalostí kriticky zhodnotit provedení dekontaminačního procesu.

5.2.6 Optimalizace pracovního postupu pro úlohu

Pro zajištění hladkého průběhu úlohy při provádění v rámci laboratorní výuky je třeba předem stanovit optimální podmínky procesu. Vzhledem k relativně velkému objemu zapojení okruhu ve smyčce je vhodné pozorovat chování systému a optimalizovat parametry (teplota, jednotlivé kroky pracovního postupu aj.) v menším měřítku. Po optimalizaci parametrů lze přistoupit k testování navrženého postupu (modifikovaného dle výsledků vsádkových experimentů) přímo na dekontaminační smyčce s odpovídajícími objemy roztoků a velikostmi vzorků.

Způsob zpracování použitého dekontaminačního roztoku pomocí kolonky s měničem iontů vyžaduje také zvláštní pozornost. Podle předpokládané chemické formy kontaminantu (kationtové či aniontové) je třeba zvolit vhodný měnič iontů, zjistit jeho kapacitu při zachytu kontaminantu z prostředí dekontaminačního roztoku, a vybrat vhodné činidlo pro regeneraci ionexu a zakoncentrování zachyceného radionuklidu.

5.3 Chemie železa ve vybraném dekontaminačním systému

Při přípravě laboratorní úlohy je nutné se řídit obecným povědomím o chování jednotlivých složek zvoleného chemického systému. Protože se jedná o rozpouštění korozní vrstvy tvořené převážně sloučeninami železa, jsou v této kapitole podrobněji shrnuty základní rysy chemického chování iontů železa ve zvoleném systému, zejména v prostředí kyseliny šťavelové.

5.3.1 Redoxní vlastnosti

Železo se běžně vyskytuje převážně v oxidačních stavech II a III, vzácně v nestálém oxidačním stavu VI (FeO_4^{2-}) [24]. Sloučeniny Fe^{II} snadno podléhají oxidaci např. vzdušným kyslíkem na Fe^{III} , které lze převést zpět na Fe^{II} působením redukčního činidla (např. SnCl_2 nebo hydrochlorid hydroxylaminu) [26] či fotochemicky v přítomnosti vhodného senzitizeru [27].

5.3.2 Hydrolýza

Železité kationty ve vodném roztoku velmi snadno podléhají hydrolýze. V závislosti na pH tvoří Fe^{III} jedno- až tříjaderné hydrolytické komplexy [28], [29]. Ve vodném roztoku probíhají reakce uvedené v Tab. 1 včetně hodnot rovnovážných konstant [29].

Tab. 1: Reakce hydrolýzy železitých iontů. Převzato z [29].

| Rovnováha | log K |
|---|-------|
| $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$ | -3,05 |
| $\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$ | -6,31 |
| $\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 (\text{s}) + 3\text{H}^+$ | -3,55 |
| $\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}^+$ | -18,0 |
| $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+} + 2\text{H}^+$ | -2,96 |
| $2\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_2(\text{OH})_3^{3+} + 3\text{H}^+$ | – |
| $2\text{Fe}^{3+} + 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_2(\text{OH})_5^+ + 5\text{H}^+$ | – |
| $3\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_3(\text{OH})_2^{7+} + 2\text{H}^+$ | – |
| $3\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+} + 4\text{H}^+$ | -5,77 |

Při vyšším pH se mohou srážet $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Fe_2O_3 a $\text{FeO}(\text{OH})$. Hydrolyzované formy železa mají také často tendenci tvořit koloidní částice nebo se adsorbovat na nečistoty v roztoku či na stěny nádoby, je proto vhodné zejména roztoky Fe^{3+} o nízkých koncentracích uchovávat při nízkém pH pro minimalizaci ztrát adsorpcí.

5.3.3 Oxalátové komplexy železa

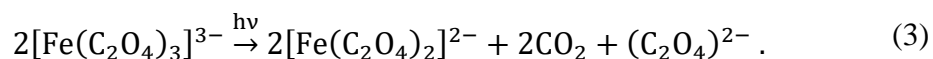
Železo v oxidačním stavu II i III tvoří velmi pevné, ve vodě většinou rozpustné komplexy s oxalátovými (šřavelanovými) anionty $(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$, dále zn. $(\text{ox})^{2-}$. Bylo pozorováno, že oxidy a hydratované oxidy železa (např. hematit Fe_2O_3 , magnetit Fe_3O_4 , goethit/lepidokrocit FeOOH) lze zvláště při zvýšených teplotách rozpouštět v prostředí kyseliny šřavelové [30]–[32]. Komplexace železa oxalátovými anionty je proto běžně využívána pro odstranění korozní vrstvy při dekontaminaci oceli. Problémem může za některých podmínek být vznik a zpětné usazování neutrálního šřavelanu železnatého, který je ve vodě špatně rozpustný [4].

V závislosti na koncentraci železnatých, resp. železitých iontů, na koncentraci oxalátových aniontů a na pH se ve vodném roztoku tvoří následující komplexy: $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ox})_2]^{2-}$, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ox})]^{+}$, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ox})_2]^{-}$, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ox})_3]^{3-}$. Srážet se může špatně rozpustný šřavelan $\text{Fe}(\text{ox})$. Při vyšším pH se projevuje hydrolyza železitých kationtů a dochází ke srážení Fe_2O_3 [33].

Oxalátové komplexy Fe^{III} jsou při laboratorní teplotě stálé, při zvýšených teplotách však mohou podléhat tepelnému rozkladu, při němž se Fe^{III} redukuje na Fe^{II} a oxalátové ligandy se oxidují na CO_2 [34]. Tepelnému rozkladu při teplotě 75°C dle [34] zřejmě podléhají mono- a bis(oxalato) komplexy Fe^{III} , zatímco tris(oxalato) komplex rozkladu odolává.

Roztoky oxalátových komplexů Fe^{III} jsou také fotosenzitivní [35]. Fotochemická redukce Fe^{III} na Fe^{II} v přítomnosti oxalátových ligandů, konkrétně ve formě komplexu $[\text{Fe}(\text{ox})_3]^{3-}$, je dobře definovanou a prozkoumanou reakcí, jejíž kvantový výtěžek byl v rámci mnoha výzkumů stanoven pro fotony o vlnových délkách v rozsahu 240–587 nm a nezávisí příliš na toku fotonů. Například roztok ferrioxalátu draselného $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{ox})_3]$ lze proto použít jako chemický aktinometr pro stanovení toku fotonů v oblasti UV a viditelného světla [36], [37].

Rozklad $[\text{Fe}(\text{ox})_3]^{3-}$ lze popsat sumární rovnicí:



6 Dekontaminační smyčka

Dekontaminační smyčka je modulární laboratorní systém pro aplikaci chemických a elektrochemických dekontaminačních metod, který byl navržen na Katedře jaderné chemie FJFI ČVUT v Praze a vyroben firmou Wood Nuclear Slovakia, s. r. o. Zařízení je určeno jak pro výukové, tak výzkumné účely. Vybrané parametry zařízení jsou uvedeny v Tab. 2.

Tab. 2: Vybrané parametry dekontaminační smyčky.

| | |
|---|---|
| Konstrukční materiály | Sklo, PTFE, silikon, nerezová ocel |
| Max. teplota | Až 90°C (při použití vhodného spojovacího materiálu) |
| Průtočné senzory | Teplota, rychlost průtoku, pH, aktivita (NaI:TI sonda) |
| Vhodné materiály k dekontaminaci | Kapaliny |
| | Pevné materiály: kov, plast, sklo, keramika, stavební hmoty |
| | Sypké materiály: písek, zemina |

Systém se skládá z jednotlivých součástí (modulů), které je možné propojovat v různém uspořádání v závislosti na konkrétním experimentu.

Základ tvoří míchaný reaktor (k dispozici jsou dva reaktory stejné konstrukce o celkových objemech 1 l a 3 l), v němž je dekontaminovaný materiál kontaktován s dekontaminačním roztokem. Cirkulaci roztoku zajišťuje peristaltická pumpa. Ohřev dekontaminačního roztoku na požadovanou teplotu lze realizovat dvěma způsoby: pomocí průtočných ohřivačů, či pomocí ohřivací lahve v termostátové lázni. Pro zpracování dekontaminačního roztoku lze použít průtočnou kolonu naplněnou sorbentem či měničem iontů, případně extrakční modul, který umožňuje on-line provedení kapalinové extrakce včetně regenerace extrakčního činidla. K dispozici je také elektrolytická cela pro elektrochemické dekontaminační metody. Součástí vybavení je spojovací materiál a armatury.

Modulární systém je umístěn na laboratorním stole o rozměrech 100 cm × 160 cm o nosnosti 150 kg. Vrchní deska stolu má povrch ze snadno dekontaminovatelného materiálu (leštěná nerez ocel) ve formě vany s okrajem 5 cm nad rovinu desky (zádržný objem vany je 80 l) a odtokovým kohoutem. Ke stolu je připevněna vertikální mříž z nerez.

Teplotu lze sledovat manuálně pomocí teploměru ponořeného do reaktorové nádoby a aktivitu roztoku průběžným odběrem vzorků a měřením pomocí spektrometrické scintilační sondy.

Experimentální část

7 Použité materiály a chemikálie

- kyselina dusičná (HNO_3 , 69% Rotipuran® Supra, Carl Roth GmbH, Německo)
- manganistan draselný (KMnO_4 , kryst. č., LACHEMA N.P., ČR)
- kyselina šťavelová dihydrát ($(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, p.a., LACHEMA N.P., ČR)
- hydroxid draselný (KOH , p.a., PENTA s.r.o., ČR)
- kyselina chlorovodíková (HCl , 35% p.a., LACHEMA N.P., ČR)
- chlorid sodný (NaCl , p.a., Lachner s.r.o., ČR)
- chlorid železitý hexahydrát ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, p.a., Chemapol, ČR)
- roztok beznosičového ^{201}Tl ve formě chloridu thalného ($^{201}\text{TlCl}$, fyz. roztok, radiochem. čistota min. 99%, NCA, Curium Netherlands B.V., Nizozemsko), měrná aktivita 37 MBq/ml k 15. 3. 2023
- roztok beznosičového ^{59}Fe ve formě chloridu železitého ($^{59}\text{FeCl}_3$, roztok v 0,5M HCl , radiochem. čistota 99,0%, NCA, PerkinElmer, USA), měrná aktivita 1235,99 MBq/ml k 30. 5. 2017
- referenční materiál Fe AN90191N (1 g/l Fe ve 2% HNO_3 , Analytika s. r. o., ČR)
- měnič kationtů Amberlite IRN-77
- měnič aniontů Amberlite IRN-78
- ocelové plíšky

8 Použité přístroje a pomůcky

- analytické váhy APX-200 (Denver Instrument)
- magnetická míchačka s ohřevem RH basic (IKA Labortechnik)
- termoblok Spectroquant TR 420 (Merck)
- centrifuga EBA 20 (Hettich Zentrifugen)
- centrifuga MPW-352 (MPW MED. Instruments)
- AAS Varian AA240FS
- ICP-MS Agilent 7500 Series
- dekontaminační smyčka (vybrané komponenty)
- automatické pipety

- spektrometrický analyzátor Tesla NV 3201 se scintilační sondou NaI:Tl studnového typu
- spektrometrická trasa s integrovanou jednotkou DigiBase (zdroj napětí, předzesilovač a vícekanálový analyzátor) se scintilační sondou NaI:Tl válcového typu
- infralampa
- galvanostat Gamry Reference 600 s elektrodami Pt a Ag/AgCl
- 15ml plastové ampulky
- 4ml scintilační vialky
- centrifugační zkumavky
- běžné laboratorní vybavení

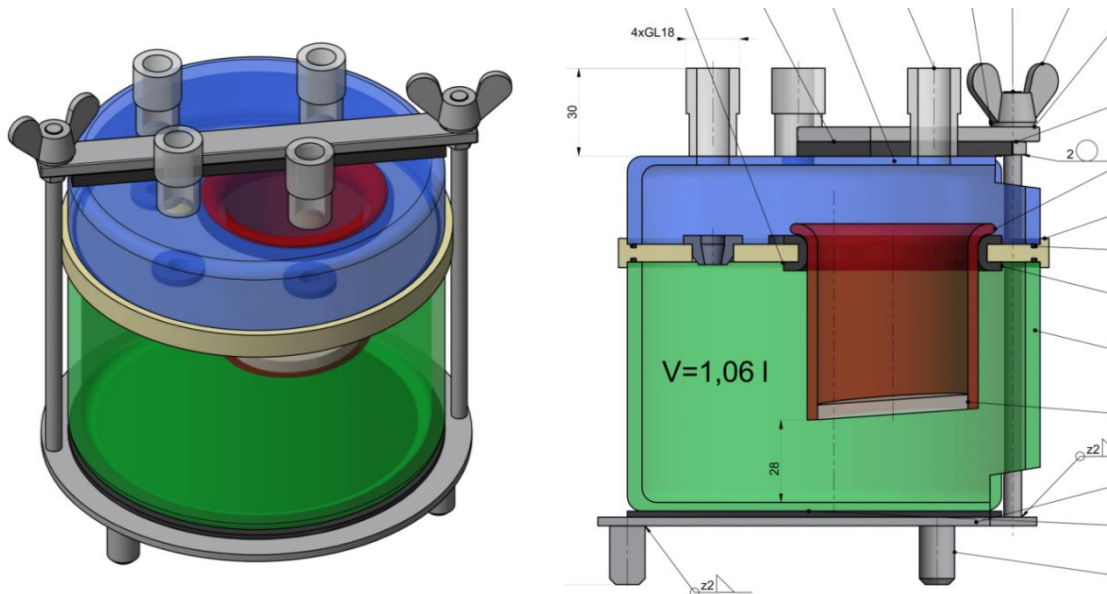
8.1 Dekontaminační smyčka

V rámci provedení úlohy se předpokládá použití následujících komponent dekontaminační smyčky:

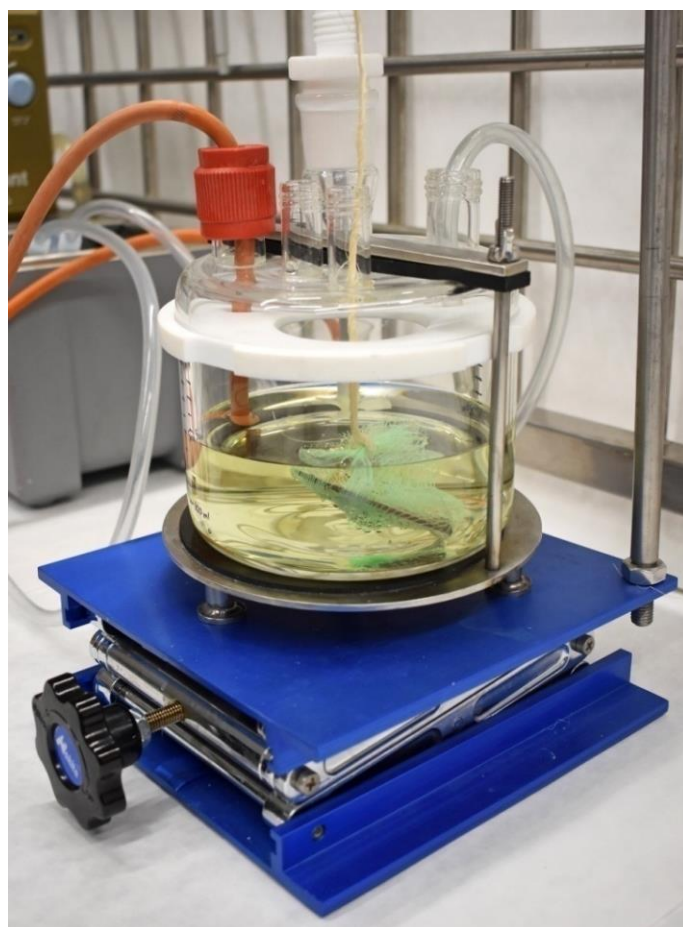
- malý reaktor o objemu 1 l s výškově nastavitelnou podložkou
- peristaltická pumpa PCD 1284
- termostatová lázeň firmy Grant s ohřevnou lahví
- mechanické míchadlo
- teploměr
- spojovací materiál: trojcestné a dvojcestné teflonové ventily, hadice

Reaktor

Skleněný reaktor s armaturou z nerezové oceli se skládá ze dvou nádob. Vnější nádoba je na Obr. 6 znázorněna zeleně, oddělitelná vnitřní nádoba na práškový materiál, jejíž dno tvoří skleněná frit, je znázorněna červeně. V případě kusových materiálů je vhodné vnitřní nádobu vyjmout a kontaminovaný materiál upevnit např. v závěsu na lanku či v síťce. Víko reaktoru je vybaveno čtyřmi vstupy pro přítok a odtok roztoku, míchání a případně pro odběr vzorků nebo kontrolní čidla jako např. pH elektroda, teplotní čidlo či teploměr. Míchání reaktoru zajišťuje hřídelová míchačka umožňující nastavení rychlosti otáček v rozsahu 50-2200 rpm. Otvory ve víku reaktoru byly vedeny přívodní a odvodní hadice, mechanické míchadlo a závěs kontaminovaného materiálu (Obr. 7).



Obr. 6: Trojrozměrný náčrt reaktoru a průřez konstrukcí (převzato z materiálů firmy Wood Nuclear Slovakia, s. r. o.).



Obr. 7: Reaktor na polohovatelném stojanu, s dekontaminačním roztokem a s kontaminovaným předmětem zavěšeným v síťce.

Peristaltická pumpa

Cirkulaci roztoku zajišťuje peristaltická pumpa PCD 1284 s řídicím napětím 0,5 V, se silikonovou hadičkou o vnitřním průměru 1 cm. Rychlost průtoku lze řídit nastavením výkonu čerpadla (0–100 %). Čerpání lze spustit také ve zpětném chodu. Optimální rychlost průtoku pro experimenty prováděné v rámci této práce je 3–5 ml/s, což odpovídá výkonu pumpy 20–40 %.



Obr. 8: Peristaltická pumpa.

Ohřevné prvky

Ohřev dekontaminačního roztoku je možné realizovat pomocí průtočných ohřivačů sestávajících ze skleněné lahve a ponorného topného tělesa Rotkappe zataveného ve skleněné trubici (Obr. 9). Vstupní otvor se nachází ve spodní části lahve, výstupní otvor v horní části. Topné těleso je vybaveno vnějším teplotním senzorem pro kontrolu teploty ohřívané kapaliny; senzor musí být umístěn v okruhu co nejbližší výstupu ohřivače.



Obr. 9: Průtočný ohřivač.

Alternativní ohřivací souprava (Obr. 10) sestává z 500ml zásobní lahve se šroubovacím uzávěrem se dvěma otvory, jimiž je vedena vstupní a výstupní hadička, a z termostatu firmy Grant s vodní lázní, v níž je lahev ponořena. Lázeň termostatu je vybavena topnou spirálou, teplotním senzorem a pumpou pro vnitřní cirkulaci vody. Tento způsob ohřevu je vhodný pro méně zkušené uživatele díky snazší manipulaci a ovládání.

Ohřev dekontaminačního roztoku na 65°C byl v rámci této práce realizován cirkulací roztoku přes ohřivací lahev v termostatu při teplotě lázně 82–82,5°C. Ohřev lázně na tuto teplotu trvá za daných podmínek přibližně 10 minut, ohřev 1 l roztoku z laboratorní teploty na 65°C dalších 15 minut. Tato doba ohřevu je z hlediska prováděných experimentů nežádoucí, proto byl dekontaminační roztok před použitím předeříván na 65°C na magnetické míchače.



Obr. 10: Termostatová lázeň s ohřívací lahví.

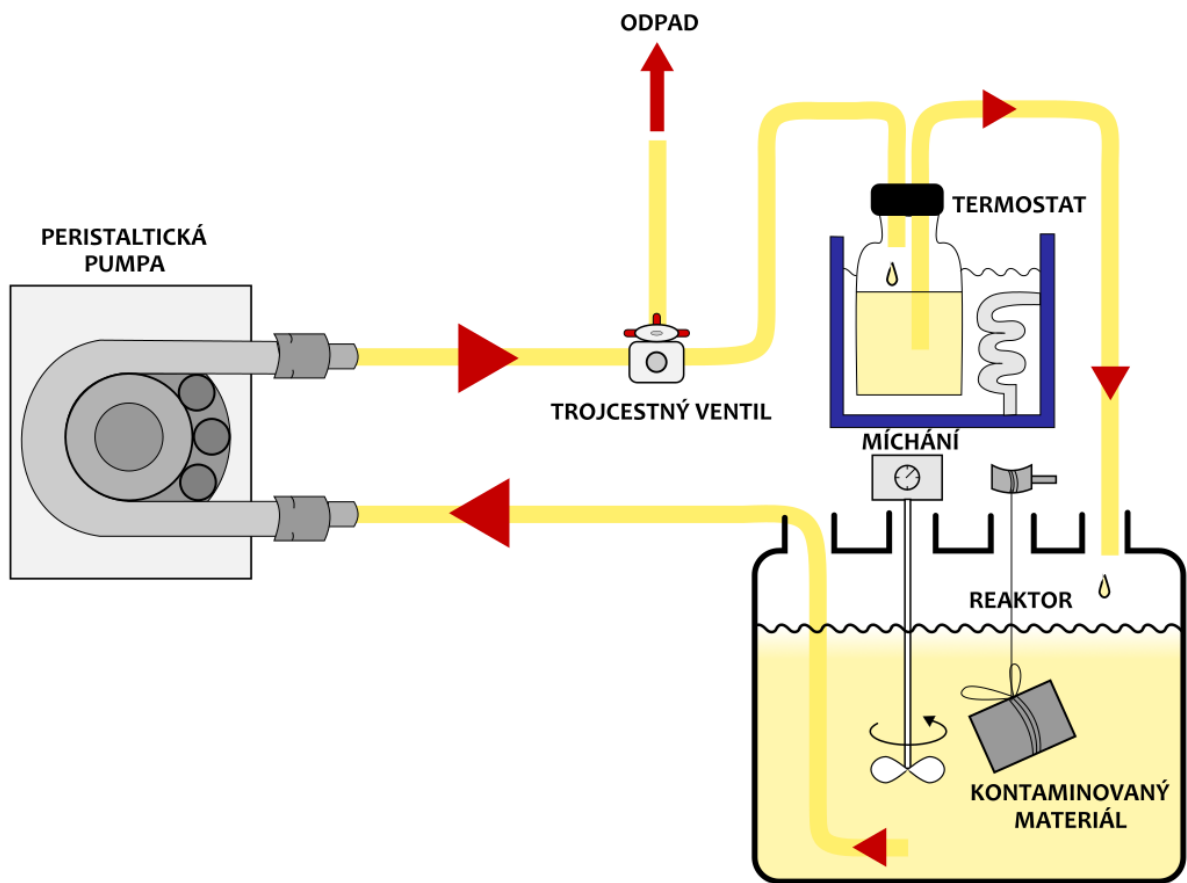
Kolona pro sorpční materiál

K dispozici je několik rozebíratelných kolon o různých objemech (18, 49, 98 a 589 ml), které lze naplnit iontoměničem či jiným sorbentem. V rámci úlohy se předpokládá použití kolony o objemu 18 ml (vnitřní průměr 1,5 cm a výška 10 cm) s přibližně 10 ml ionexu. (Obr. 11) Tělo kolony tvoří skleněný válec bez podstav, horní a spodní část tvoří plastové nástavce opatřené fritou, k nimž se šroubovacími spojovacími díly připojují vstupní a výstupní hadičky. Těsné spojení jednotlivých součástí (tělo kolony a nástavce) zajišťuje nerezová armatura. Hlava kolony je opatřena odvzdušňovacím ventilem a rozstříkovacími tryskami.



Obr. 11: Kolona s ionexem mimo zapojení v okruhu.

Okruh pro kontinuální experimenty byl zapojen podle schématu na Obr. 12. Celkový objem okruhu v tomto zapojení je přibližně 1800 ml, v rámci této práce byly používány objemy roztoků maximálně 1 l. Po zapojení okruhu byla vždy ověřena jeho těsnost cirkulací přibližně 1 l destilované vody.



Obr. 12: Schéma zapojení okruhu.

9 Metody instrumentální analýzy a zpracování dat

9.1 XRD

Stanovení složení povrchové vrstvy ocelových plíšků bylo provedeno pomocí přístroje Panalytical Empyrean na Katedře inženýrství pevných látek FJFI s asistencí Ing. Jiřího Čapka, Ph.D. a Ing. Karla Trojana, Ph.D. Jako zdroj rentgenového záření byla použita manganová rentgenka Empyrean Mn LFF (vlnová délka $K\alpha_1$: 2,1018700 Å) s nastavením proudu 22 mA a napětí 35 kV. V rámci této práce byla metoda XRD použita pouze pro kvalitativní analýzu, kdy složení povrchové vrstvy bylo identifikováno na základě difrakčních čar, jejichž poloha je charakteristická pro každou krystalickou fázi.

9.2 ICP-MS

Ke stanovení obsahu Fe v roztoku byl použit přístroj ICP-MS Agilent 7500 Series s nastavením:

- RF Power 1550 W,
- průtok argonu jako nosného plynu (carrier gas) 1,12 l/min,
- bez použití kolizní cely.

Standardní roztoky v rozsahu koncentrací 10–1000 ppb Fe byly připraveny rozpuštěním přesného množství $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 2% superčisté HNO_3 . Vzorky pro analýzu byly připraveny zředěním 500x do 2% superčisté HNO_3 . Slepým vzorkem byla samotná 2% HNO_3 . Pro ověření spolehlivosti ředění byly vybrané vzorky připraveny vícekrát pro paralelní stanovení.

Přepočítání počtu impulsů N na koncentraci Fe v roztoku c byl proveden pomocí kalibrační přímky tvaru $N = ac + b$, která byla sestavena z měření sady 5 standardů v rozsahu koncentrací 10–1000 ppb Fe pomocí funkce LINREGRESE programu MS Excel. Pro každé měření byla přístrojem na základě stability signálu stanovena relativní směrodatná odchylka naměřeného počtu impulsů, zpravidla v rozsahu 0,5–2 %.

9.3 AAS

Stanovení koncentrace Fe bylo provedeno plamenovou AAS pomocí přístroje Varian AA240FS. Použity byly dva typy plamene: acetylen–vzduch a acetylen–oxid dusný. Koncentrace byla stanovena s použitím kalibrační křivky sestavené na základě standardů o koncentraci Fe 5, 10 a 20 mg/l ve 2% HNO₃ připravených ředěním referenčního materiálu o koncentraci 1 g/l, přičemž nejistota měření stanovená přístrojem byla maximálně 5 %. Absorbance byla měřena pro vlnovou délku 248,3 nm.

9.4 Detekce ionizujícího záření

Pro měření aktivity ⁵⁹Fe a ²⁰¹Tl při vsádkových experimentech byl používán analyzátor TESLA NV 3201 v integrálním režimu se scintilační sondou s NaI:Tl studnového typu.

Během kontinuálních experimentů byla pro měření aktivity ²⁰¹Tl používána spektrometrická trasa s integrovanou jednotkou DigiBase (zdroj napětí, předzesilovač a vícekanálový analyzátor) a scintilační sondou NaI:Tl válcového typu při napětí vloženém na fotonásobič 700 V. Získaná spektra byla analyzována a aktivita ²⁰¹Tl byla získána z píku v rozmezí kanálů odpovídajících energiím 66–107 keV.

Všechny získané četnosti impulsů byly opraveny na pozadí a v případě ²⁰¹Tl také na rozpad v průběhu dekontaminačního procesu.

9.5 Hodnocení účinnosti dekontaminace

V případě plíšků kontaminovaných radionuklidem byla před a po provedení dekontaminace, resp. jednotlivých kroků procesu, změřena četnost impulsů pomocí scintilační sondy se studnovým NaI:Tl ve vhodné geometrii tak, aby byl minimalizován vliv mrtvé doby. Pro vyhodnocení účinnosti dekontaminace byl použit výpočet dekontaminačního faktoru D_f a dekontaminační účinnosti D_u ze vztahů (1), (2). Četnosti impulsů před dekontaminací I_0 a po dekontaminaci I_d byly získány měřením plíšků při zachování geometrie měření.

9.6 Statistické zpracování dat

Nejistoty všech stanovovaných veličin byly vypočteny pomocí zákona šíření chyb:

$$\sigma_u = \sqrt{\sum_i^n \left(\frac{\partial u}{\partial x_i} \cdot \sigma_{x_i} \right)^2}, \quad (4)$$

kde u je funkce několika proměnných x_i , jejíž nejistota σ_u má být stanovena, a σ_{x_i} jsou standardní nejistoty jednotlivých proměnných.

Nejistota jednotlivých měření počtu impulsů N byla pro měření bez spektrometrické trasy aproximována odmocninou $\sigma_N = \sqrt{N}$. V případě měření se spektrometrickou trasou byla čistá plocha vybraného píku včetně nejistoty udána přístrojem.

Četnost impulsů I byla vždy vypočtena jako $I = \frac{N}{t}$, kde t je doba měření. Pro nejistotu četnosti impulsů vyplývá ze zákona šíření chyb:

$$\sigma_I = \sqrt{\frac{I}{t}}. \quad (5)$$

Pro četnost impulsů vzorku s odečtem pozadí I_{vz} a její nejistotu $\sigma_{I_{vz}}$:

$$I_{vz} = I_{vz+p} - \bar{I}_p, \quad (6)$$

$$\sigma_{I_{vz}} = \sqrt{\sigma_{I_{vz+p}}^2 + \sigma_{\bar{I}_p}^2}. \quad (7)$$

Střední hodnota četnosti impulsů z několika měření \bar{I}_p , \bar{I}_{vz} byla aproximována aritmetickým průměrem. Pro výpočet směrodatné odchylky průměru byl použit vztah vycházející ze zákona šíření chyb:

$$\sigma_{\bar{I}} = \sqrt{\frac{1}{n^2} \cdot \sum_1^n \sigma_{I_i}^2}. \quad (8)$$

Zákon šíření chyb byl uplatněn také vzhledem k chybě pipetování. Při pipetování množství 2–2,5 μl nastavitelnou aut. pipetou Eppendorf (max. V 2,5 μl) byla započtena relativní chyba udaná výrobcem 1,4 %, pro pipetování větších množství byla nejistota pipetování zanedbána.

10 Použitá metodika

10.1 Příprava plíšků pro dekontaminaci

Byly použity dva typy oceli, dále ozn. A a B:

- Plíšky z oceli A o velikosti 1 cm × 1 cm s tloušťkou přibližně 1 mm, povrch je z jedné strany čistý a lesklý a z druhé strany pokrytý rovnoměrnou korozní vrstvou vzniklou přirozenou cestou. Velikost těchto plíšků byla optimální pro vsádkové experimenty.
- Plíšky z oceli B o velikosti 4 cm × 5 cm s tloušťkou cca 1,5 mm, povrch na obou stranách je pokrytý korozní vrstvou s nerovnoměrnou strukturou vzniklou přirozenou cestou. Velikost těchto plíšků byla vhodná pro použití při experimentech v dekontaminační smyčce.

Pro sledování rozpouštění korozní vrstvy byly použity plíšky s korozní vrstvou vzniklou přirozenou cestou i plíšky, u nichž byla korozní vrstva připravena různými způsoby.



Obr. 13: Plíšky z oceli A (vlevo) a B (vpravo).

10.1.1 Metodika sjednocení povrchu plíšků

Před experimenty sledujícími vliv přípravy korozní vrstvy na její rozpouštění byla u použitých plíšků odstraněna stávající korozní vrstva a povrch byl očištěn jednotným způsobem. Tím bylo dosaženo sjednoceného stavu povrchu plíšků před vytvořením nové korozní vrstvy.

Plíšky A byly umístovány do 10 ml 0,5% roztoku H_2Ox a při teplotě $65^\circ C$ louženy po dobu 3–4 hodin. Po ukončení loužení a oschnutí povrchu byly očištěny buničinou nejprve s isopropanolem a následně s vodou.

Plíšky B byly umístěny do 1 l 0,5% H_2Ox při $65^\circ C$ po dobu 3–4 hodin a po vytažení a oschnutí očištěny buničinou s isopropanolem a vodou.

10.1.2 Elektrochemická koroze

K elektrochemické korozi byly použity malé plíšky z oceli A. Plíšek byl zapojen ke galvanostatu Gamry Reference 600 jako katoda proti elektrodě platinové, jako elektrolyt byl použit 1M roztok KCl a jako referenční elektroda Ag/AgCl. Soustavou procházel proud 0,5 A po dobu 10 minut. Zdrojem proudu byl galvanostat. Elektrochemickou korozi provedl Bc. Jakub Sochor.

10.1.3 Chemická koroze

Byly testovány různé způsoby vytvoření korozní vrstvy chemickou cestou působením roztoku NaCl, HCl nebo par HCl. Použitá korozní média a experimentální uspořádání shrnuje Tab. 3.

Tab. 3: Metodika testování chemické koroze.

| Korozní médium | Doba působení | Plíšek | Metodika |
|----------------|---------------|--------|---|
| 5% NaCl | 1 týden | A | ponoření v 10 ml 5% roztoku NaCl v uzavřené 15ml ampulce |
| | 2 týdny | A | |
| | 1 týden | B | ponoření v 50 ml 5% roztoku NaCl ve 250ml kádince přikryté Petriho miskou |
| 0,1M HCl | 1 týden | A | ponoření v 10 ml 0,1M roztoku HCl v uzavřené 15ml ampulce |
| Páry HCl | 1 týden | A | zavěšení nad 0,2 ml konc. HCl na dně uzavřené 15ml ampulky |
| | 1 týden | B | zavěšení nad 2 ml konc. HCl v Petriho misce na dně uzavřené skleničky |

10.1.4 Kontaminace plíšků radionuklidem

Thallium 201

Malé plíšky z oceli A kontaminované ^{201}Tl pro vsádkové experimenty byly připravovány dvěma způsoby (zásobním roztokem byl beznosičový $^{201}\text{TlCl}$ ve fyziologickém roztoku):

1. Nanesení 2 μl zásobního roztoku na přirozenou korozní vrstvu a vysušení přes noc na vzduchu při laboratorní teplotě.
2. Nanesení 2 μl zásobního roztoku na přirozenou korozní vrstvu a vysušení pod infralampou.

Na základě výsledků uvolňování aktivity z kontaminovaných plíšků A do dekontaminačního roztoku byl připraven 1 plíšek z oceli B. Na zkorodovaný povrch bylo postupně po 100 μl naneseno celkem 600 μl zásobního roztoku beznosičového $^{201}\text{TlCl}$ ve fyziologickém roztoku a po každém přidavku vysušeno pod infralampou. Tento plíšek byl použit pro kontinuální experiment v dekontaminační smyčce.

Železo 59

Plíšky z oceli A kontaminované ^{59}Fe byly připravovány třemi způsoby (se zásobním roztokem beznosičového $^{59}\text{FeCl}_3$ v 0,5M HCl):

1. Nanesení 2,5 μl zásobního roztoku na přirozenou korozní vrstvu a vysušení pod infralampou.
2. Nanesení 2,5 μl zásobního roztoku na korozní vrstvu vytvořenou působením 5% NaCl po dobu 1 týdne a vysušení pod infralampou.
3. Nanesení 5 μl zásobního roztoku na povrch vyčištěného plíšku, vysušení pod infralampou a vytvoření korozní vrstvy působením 5% NaCl po dobu 1 týdne.

Míra kontaminace plíšků byla stanovena na základě aktivitní bilance pomocí celkové nanesené aktivity a stanovení aktivity korozního roztoku NaCl.

10.1.5 Značení použitého dekontaminačního roztoku

Značení radionuklidem ^{59}Fe bylo použito při zpracování dekontaminačního roztoku po loužení v dekontaminační smyčce pomocí měniče kationtů.

Pro značení byl použit zředěný roztok ^{59}Fe připravený smísením 22 μl zásobního roztoku beznosičového $^{59}\text{FeCl}_3$ a 200 μl 1mM HNO_3 . Zředěný roztok o objemu 10 μl byl přidán ke 30 ml dekontaminačního roztoku a ponechán stát přibližně 18 h. Následně byla stanovena měrná četnost impulsů označeného roztoku (cpm/ml) měřením 4ml vzorku pomocí scintilační sondy se studnovým NaI:Tl.

10.2 Vsádkové experimenty

Zvolená dekontaminační procedura se skládá ze dvou po sobě následujících kroků s výchozími parametry:

- AP krok: 0,4% KMnO_4 , 2% KOH , 1,5 h, 80°C
- OX krok: 0,5% H_2O_x , 1,5 h, 80°C

Oba kroky v malém měřítku byly prováděny v 15ml plastových ampulkách s plíšky A následovně:

AP krok

Plíšky byly ponořeny do 10 ml roztoku 0,4% KMnO_4 s 2% KOH a po dobu 1,5 h zahřívány na teplotu 65°C v termobloku (dále AP krok).

Vzorky k analýze byly odebírány pouze v případě aktivního provedení s ^{201}Tl . Každých 5–15 minut bylo odebráno 400 μl do 4ml měřicích vialek a po měření aktivity na studnovém NaI:Tl detektoru byly vzorky vraceny do systému pro minimalizaci objemových změn roztoku. Ve 23. minutě a v 66. minutě byly odebrány vzorky po 500 μl do malých centrifugačních zkumavek, centrifugovány po dobu 3 min při 5000 rpm, a bylo odebráno 400 μl k měření. Po ukončení zahřívání (celkem 1,5 h) byl roztok převeden do nové 15ml zkumavky, centrifugován po dobu 3 min při 4000 rpm a byl odebrán vzorek 400 μl k měření.

Plíšky po ukončení AP kroku byly lehce opláchnuty destilovanou vodou a v případě kontaminace radionuklidem byla změřena jeho aktivita pomocí scintilační sondy se studnovým NaI:Tl ve stejné geometrii jako před provedeným krokem.

OX krok

V druhém kroku byly plíšky vždy ponořeny do 10 ml roztoku 0,5% H_2O_x a po dobu 1,5 h zahřívány na požadovanou teplotu v termobloku (dále OX krok). V neaktivním provedení

byly každých 15 min odebírány vzorky o objemu 100 μ l, ze kterých byly připraveny vzorky k analýze na ICP-MS nebo AAS.

Při experimentech s plíšky kontaminovanými radionuklidem byly v intervalech 5–15 min odebírány vzorky po 400 μ l do 4ml měřicích vialek a po změření pomocí scintilační sondy se studnovým NaI:Tl byly vráceny do systému.

Plíšky po ukončení AP kroku byly lehce opláchnuty destilovanou vodou a v případě kontaminace radionuklidem byla změřena aktivita pomocí scintilační sondy se studnovým NaI:Tl ve stejné geometrii jako před provedeným krokem.

10.2.1 Optimalizace postupu

Optimalizace postupu byla provedena pouze neaktivním způsobem s vyhodnocením na základě časové závislosti koncentrace železa v roztoku a zahrnuje následující úpravy:

- různé teploty při OX kroku
- po standardním provedení AP kroku a oplachu zařazeno loužení v destilované vodě po dobu 1,5 h při 65°C
- provedení pouze OX kroku (0,5% H₂Ox, 65°C, 1,5 h)

Výsledkem optimalizace je následující postup:

- 0,4% KMnO₄ a 2% KOH, 1,5 h, 65°C
- 0,5% H₂Ox, 1,5 h, 65°C

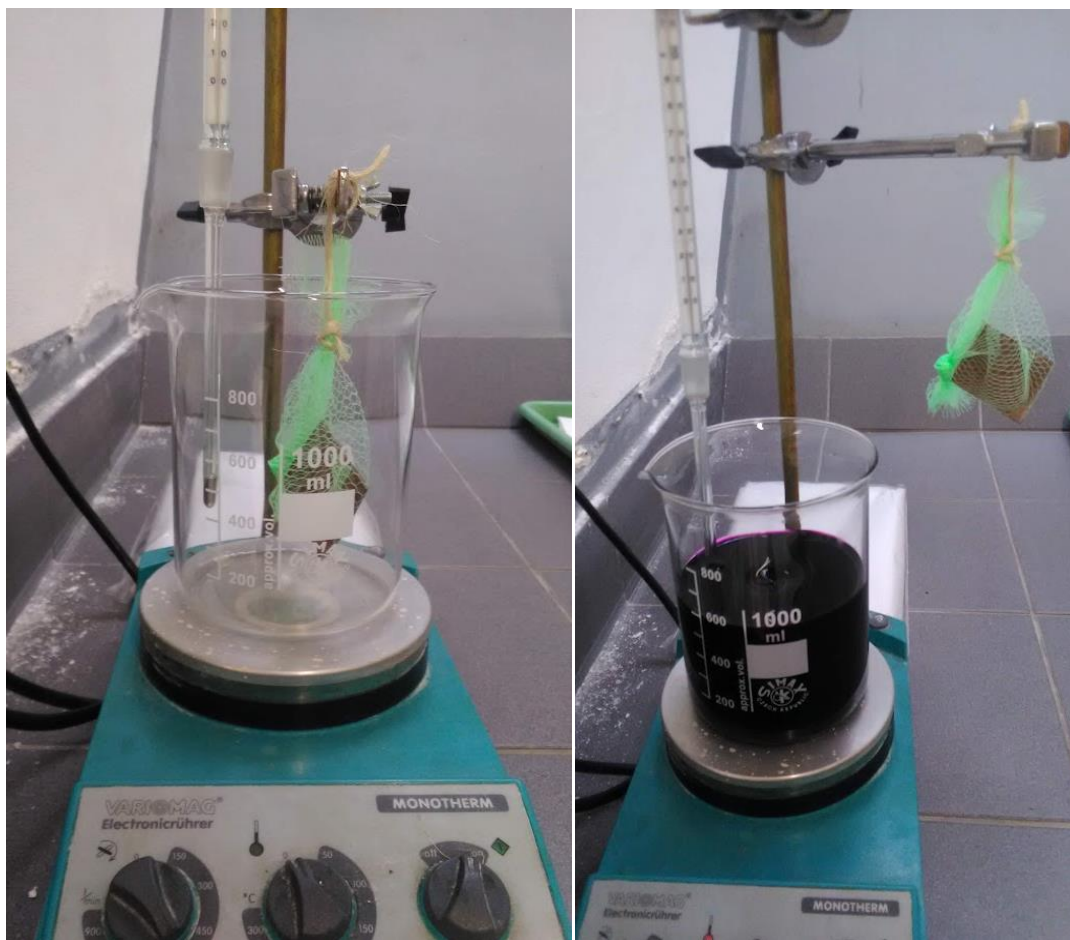
Tato optimalizovaná procedura byla základní pro všechny experimenty s plíšky kontaminovanými ²⁰¹Tl a ⁵⁹Fe.

10.3 Kontinuální experimenty

Pro experimenty v dekontaminační smyčce byly používány plíšky z oceli B a optimalizované parametry procedury.

AP krok byl prováděn pouze ve statickém uspořádání mimo smyčku (Obr. 14) kvůli omezení zanášení komponent vznikající sraženinou MnO₂. Roztok o objemu 600 ml byl v 1l kádince předeřhát za míchání na magnetické míchačce na teplotu 65°C a následně byl do roztoku ponořen plíšek zavěšený v síťce. Po ukončení loužení (celkem 1,5 h za míchání a udržování teploty 65°C) byl plíšek opláchnut destilovanou vodou.

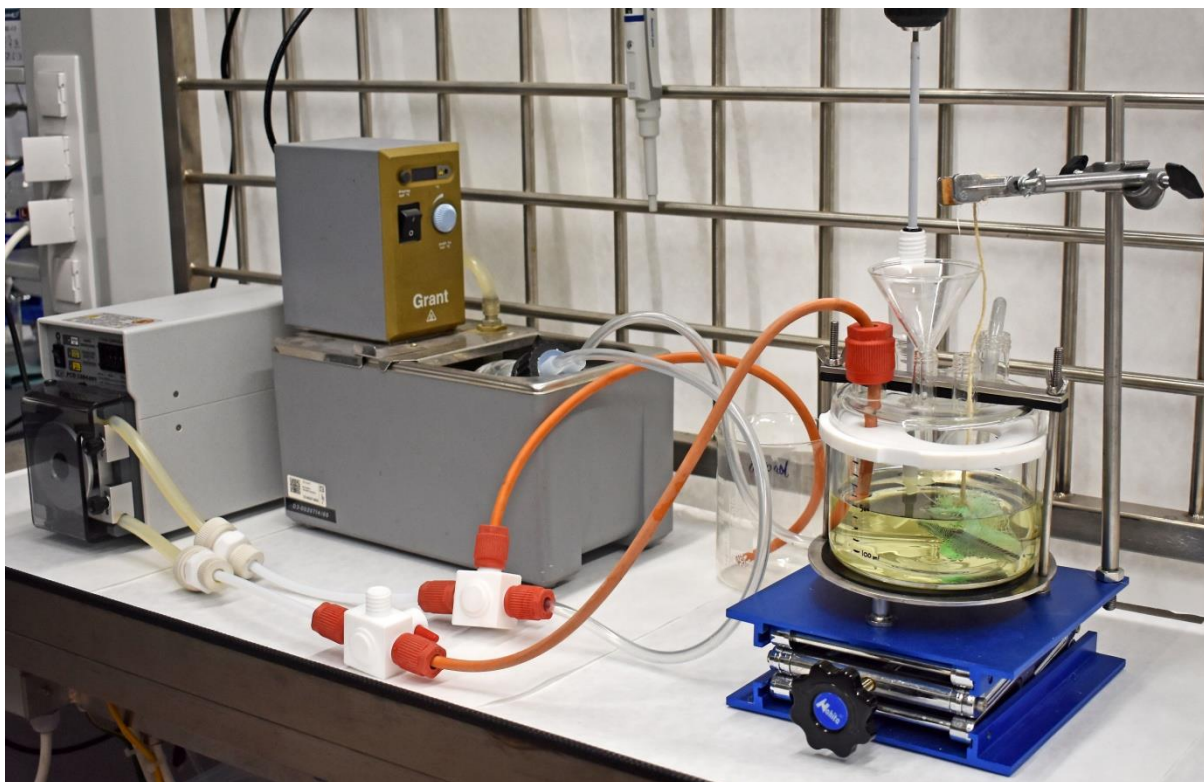
V aktivním provedení s ^{201}Tl byl AP krok zcela vynechán.



Obr. 14: Uspořádání AP kroku.

OX krok byl proveden ve smyčce v uspořádání zobrazeném na Obr. 15 (schéma na Obr. 12). Zapojen byl pouze reaktor, ohřívací lahev v termostátové lázni a peristaltická pumpa. Plíšek byl zavěšen v reaktoru ve stejné síťce použité v předchozím kroku. Roztok H_2O_x byl před naplněním smyčky předeřát v 1l kádince za míchání na magnetické míchačce na 65°C . Po převedení roztoku do smyčky byla spuštěna cirkulace pomocí peristaltické pumpy (nastavený výkon 20–40 %, rychlost průtoku 2–5 ml/s). Teplota byla po celou dobu udržována na 65°C pomocí termostátované lázně (teplota lázně 82°C). Roztok v reaktoru byl míchán mechanickým míchadlem při nastavení rychlosti 250–300 rpm.

V průběhu loužení byly odebírány vzorky z reaktoru o objemu 1–3 ml, z nichž byly připraveny vzorky k analýze na ICP-MS nebo měřena aktivita roztoku.



Obr. 15: Uspořádání okruhu pro OX krok.

10.4 Zpracování použitého dekontaminačního roztoku

Pro zpracování roztoku po loužení v aktivním provedení byla připravena kolonka s 15 ml měniče kationtů Amberlite IRN-77, který byl převeden do H^+ formy promytím 75 ml 3M HNO_3 . Před zpracováním dekontaminačního roztoku byl ionex promyt přibližně 50 ml destilované vody a 50 ml 0,5% H_2Ox . Měníč kationtů byl použit pro zpracování roztoku s ^{201}Tl i ^{59}Fe .

Byla připravena také kolonka se 14 ml měniče aniontů Amberlite IRN-78, který byl převeden do Cl^- formy promytím 75 ml 3M HCl , následně byl promyt 15 ml vody a přibližně 100 ml 0,5% H_2Ox . Měníč aniontů byl použit pro zpracování roztoku s ^{59}Fe .

Průtoková rychlost byla při všech experimentech řízena pouze gravitačním spádem, přibližně 1 kapka za 2 s.

TI-201

Připravenou kolonkou s měničem kationtů bylo prolito celkem přibližně 955 ml roztoku pocházejícího z kontinuálního OX kroku pro dekontaminaci plíšku B kontaminovaného ^{201}Tl . Průběžně byly odebírány frakce zpočátku o objemu 4 ml, později o objemu 20 ml, a byla

měřena jejich aktivita pomocí scintilační sondy se studnovým NaI:Tl (4ml frakce byly měřeny celé, ze 20ml frakcí byly vždy odebrány 4 ml k měření). K vymytí zachyceného ^{201}Tl z kolonky bylo použito cca 100 ml 3M HNO_3 , přičemž byla průběžně měřena aktivita 4ml frakcí eluátu.

Fe-59

Radionuklidem ^{59}Fe bylo označeno celkem 60 ml roztoku z neaktivního loužení ve smyčce a ponecháno stát přibližně 18 h.

Jedna část označeného roztoku o objemu 30 ml byla prolita kolonkou s měničem kationtů, přičemž byly odebírány frakce po 4 ml k měření pomocí scintilační sondy se studnovým NaI:Tl. Pro vymytí Fe bylo použito cca 50 ml 1M HCl a cca 50 ml 3M HCl .

Druhých 30 ml bylo prolito kolonkou s měničem aniontů a byly odebírány 4ml frakce k měření. K vymytí Fe bylo použito přibližně 100 ml 3M HCl , 50 ml vody a 15 ml 0,01% Chelatonu III.

11 Výsledky a diskuse

Jako vzorky k dekontaminaci byly používány ocelové plíšky s korozní vrstvou na povrchu. Pro účely úlohy je vhodné, aby plíšky bylo možno použít opakovaně, byly proto testovány různé způsoby vytvoření korozní vrstvy na povrchu dekontaminovaných plíšků. Složení korozních vrstev vytvořených různými způsoby bylo zjištěno pomocí XRD analýzy (identifikace přítomných krystalických fází) (kap. 11.1).

Pro optimalizaci parametrů chemického systému a experimentálního postupu byly provedeny vsádkové experimenty v malém měřítku (10 ml roztoku, velikost kontaminovaného plíšku 1 cm × 1 cm). (kap. 11.2) V rámci vsádkových experimentů bylo sledováno rozpouštění korozní vrstvy v čase (stanovením koncentrace železa v dekontaminačním roztoku metodou ICP-MS) v závislosti na různých parametrech systému a na způsobu vytvoření korozní vrstvy (11.2.1–11.2.3).

Optimalizovaný postup na základě výsledků vsádkových experimentů byl použit pro kontinuální experimenty v dekontaminační smyčce s objemy dekontaminačních roztoků 500–1000 ml a velikostí plíšků 4 cm × 5 cm (kap. 11.3). Účelem kontinuálních experimentů byla optimalizace uspořádání systému a nastavení jednotlivých komponent a zkušební vyhodnocení úlohy. Pro stanovení koncentrace železa v závislosti na čase byly použity a srovnány dvě analytické metody: ICP-MS a AAS (kap. 11.3.2).

Povrch plíšků po provedení dekontaminačního procesu ve vsádkovém i kontinuálním uspořádání byl opět charakterizován metodou XRD (kap. 11.2.4 a 11.3.3).

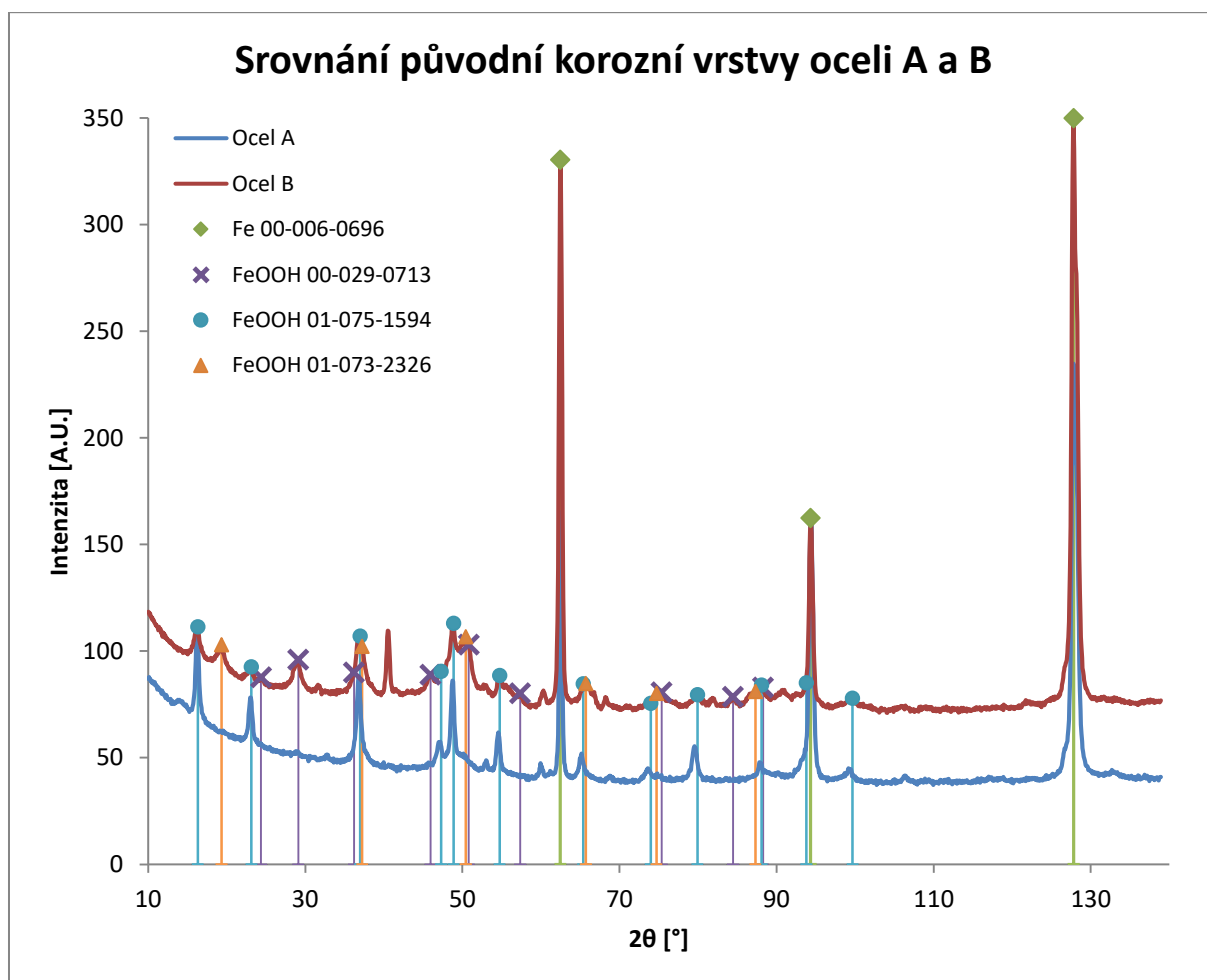
V rámci přípravy aktivní verze úlohy byly testovány různé způsoby aplikace vybraných radioaktivních kontaminantů, ^{201}Tl a ^{59}Fe , na ocelové plíšky. Chování radioaktivních kontaminantů v závislosti na způsobu aplikace bylo sledováno pomocí vsádkových experimentů (kap. 11.2.5 a 11.2.6). Radionuklid ^{201}Tl , který se ve vsádkových experimentech ukázal jako vhodný, byl použit také v kontinuálním uspořádání pro zkušební vyhodnocení úlohy (kap. 11.3.4).

Závěrem byly testovány možnosti zpracování dekontaminačního roztoku pomocí měničů iontů (kap. 11.4). Byl sledován záchyt obou použitých radionuklidů na měniči kationtů a v případě ^{59}Fe také na měniči aniontů. Součástí bylo ověření možnosti regenerace obou použitých ionexů.

11.1 Charakterizace korozních vrstev

Přirozená korozní vrstva

Charakterizovány byly původní přirozené korozní vrstvy oceli A i B (Obr. 16). Tři nejvýraznější čáry pozorovatelné ve všech získaných difrakčních spektrech přísluší ferritické fázi železa. Složení obou korozních vrstev je velmi podobné, v obou spektrech byly identifikovány čáry příslušející dvěma krystalickým modifikacím hydratovaného oxidu železa FeOOH: tetragonální (prostorová grupa I4/m) a ortorombické (prostorová grupa Cmc₂m). V korozní vrstvě oceli B byly navíc identifikovány čáry příslušející další ortorombické modifikaci FeOOH (Pbnm, minerál goethit).



Obr. 16: XRD spektrum původní korozní vrstvy oceli A a B, kde spektrum oceli B je pro přehlednost posunuto.

Korozní vrstvy ocelí A a B jsou tedy složeny ze stejné látky a liší se pouze krystalickou formou. Tímto je podloženo použití plíšků z oceli A ve vsádkových experimentech pro simulaci experimentů s plíškou z oceli B, neboť lze očekávat, že rozpouštění korozních vrstev o velmi podobném složení bude probíhat analogickým způsobem.

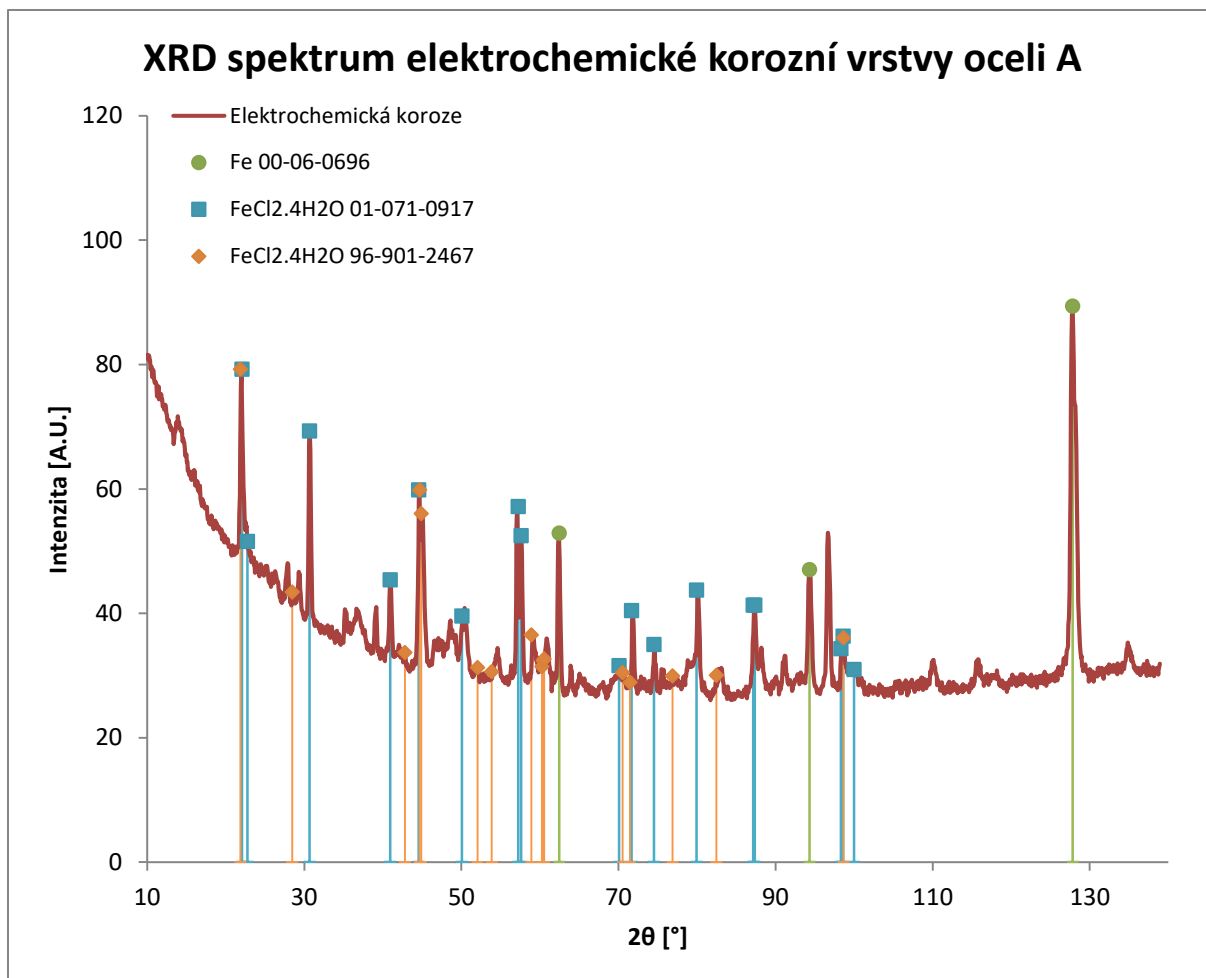
Elektrochemická korozí

Elektrochemickou korozí (zapojení plíšku jako katody v elektrolytu 1M KCl) byla na povrchu plíšků A vytvořena silná korozní vrstva nerovnoměrné struktury a hnědooranžové barvy (Obr. 17).



Obr. 17: Elektrochemicky zkorodované plíšky.

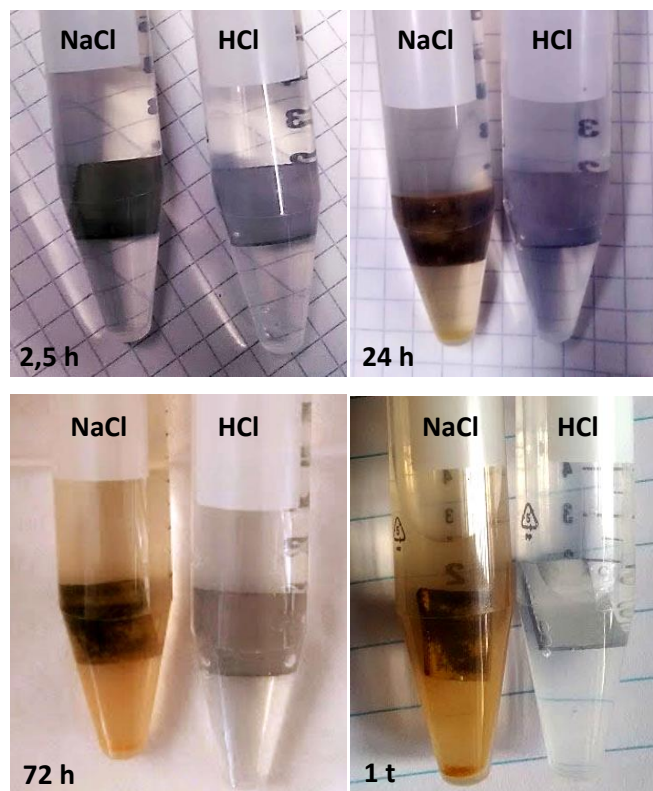
Identifikace přítomných krystalických fází z difrakčního spektra (Obr. 18) byla v případě elektrochemicky zkorodovaného plíšku velmi složitá. Většinu výrazných difrakčních čar se podařilo přiřadit dvěma modifikacím hydratovaného chloridu železa ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), složení korozní vrstvy je však patrně složitější. Lze pozorovat také výrazné zeslabení difrakčních čar příslušejících fázi ferritu, což naznačuje, že korozní vrstva je zřejmě silnější než u ostatních vzorků. Podle barvy by bylo možné usuzovat na přítomnost hydratovaných oxidů Fe, které se však nepodařilo přiřadit konkrétním čarám přítomným v difrakčním spektru. Je ovšem možné, že jsou hydratované oxidy železa přítomny v amorfnní formě.



Obr. 18: XRD spektrum elektrochemické korozní vrstvy oceli A.

Koroze v roztoku NaCl

Dva plíšky byly ponořeny v 10 ml 5% roztoku NaCl po dobu 1 týdne a 2 týdnů. Již po uplynutí 2,5 h byla v obou případech pozorována změna barvy plíšku (mírně narezlá). V průběhu prvních 24 hodin se začala tvořit korozní vrstva, roztok se zabarvil do žlutooranžova a na dně ampulky i na povrchu plíšku vznikla vrstva oranžové usazeniny (Obr. 19 a 20). Po vyjmutí z roztoku po 1, resp. 2 týdnech a po osušení bylo pozorováno černé zbarvení povrchu plíšku a přítomnost nerovnoměrné oranžové vrstvy usazeniny a malých bílých krystalků (Obr. 21).



Obr. 19: Stav plíšků č. 1 a 2 v 5% NaCl a 0,1M HCl po 2,5 h, 24 h, 72 h a 1 týdnu.

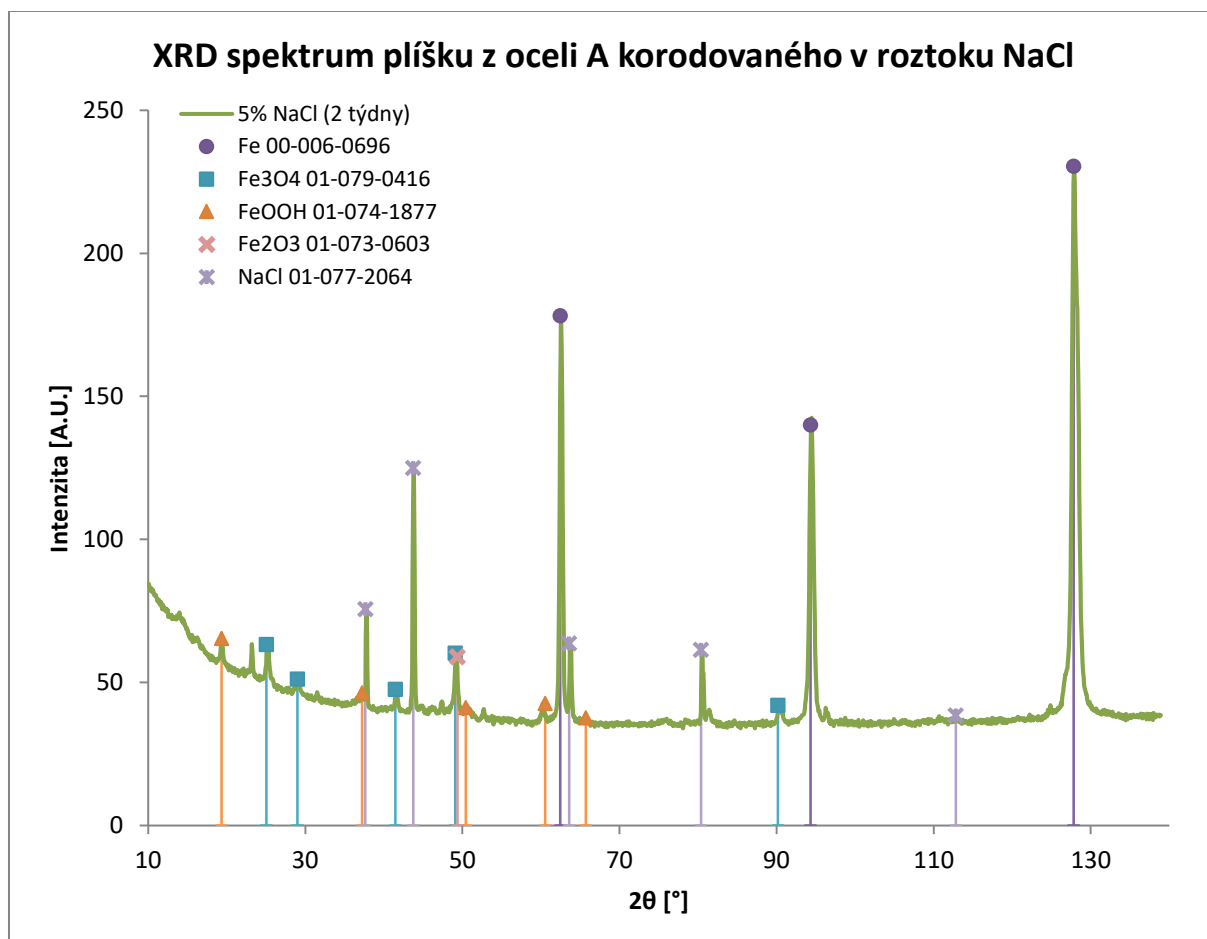


Obr. 20: Stav plíšku č. 1 v 5% NaCl po 2 týdnech.



Obr. 21: Stav plíšků korodovaných v 5% NaCl po vyjmutí z roztoku (nahore po 1 týdnu, dole po 2 týdnech).

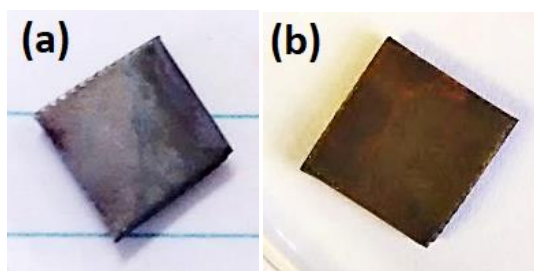
V difrakčním spektru (Obr. 22) lze identifikovat výrazné difrakční čáry odpovídající NaCl a řadu poněkud méně intenzivních čar, které lze přiřadit oxidům železa Fe₃O₄ (magnetit) a Fe₂O₃ (hematit) a hydratovanému oxidu FeOOH (ortorombická modifikace prostorové grupy Amam, minerál lepidokrocit). V kombinaci s vizuálním pozorováním lze usoudit, že spodní kompaktní černá vrstva je tvořena Fe₃O₄ a volněji vázaná svrchní oranžová vrstva je FeOOH.



Obr. 22: XRD spektrum plíšku z oceli A korodovaného v 5% roztoku NaCl.

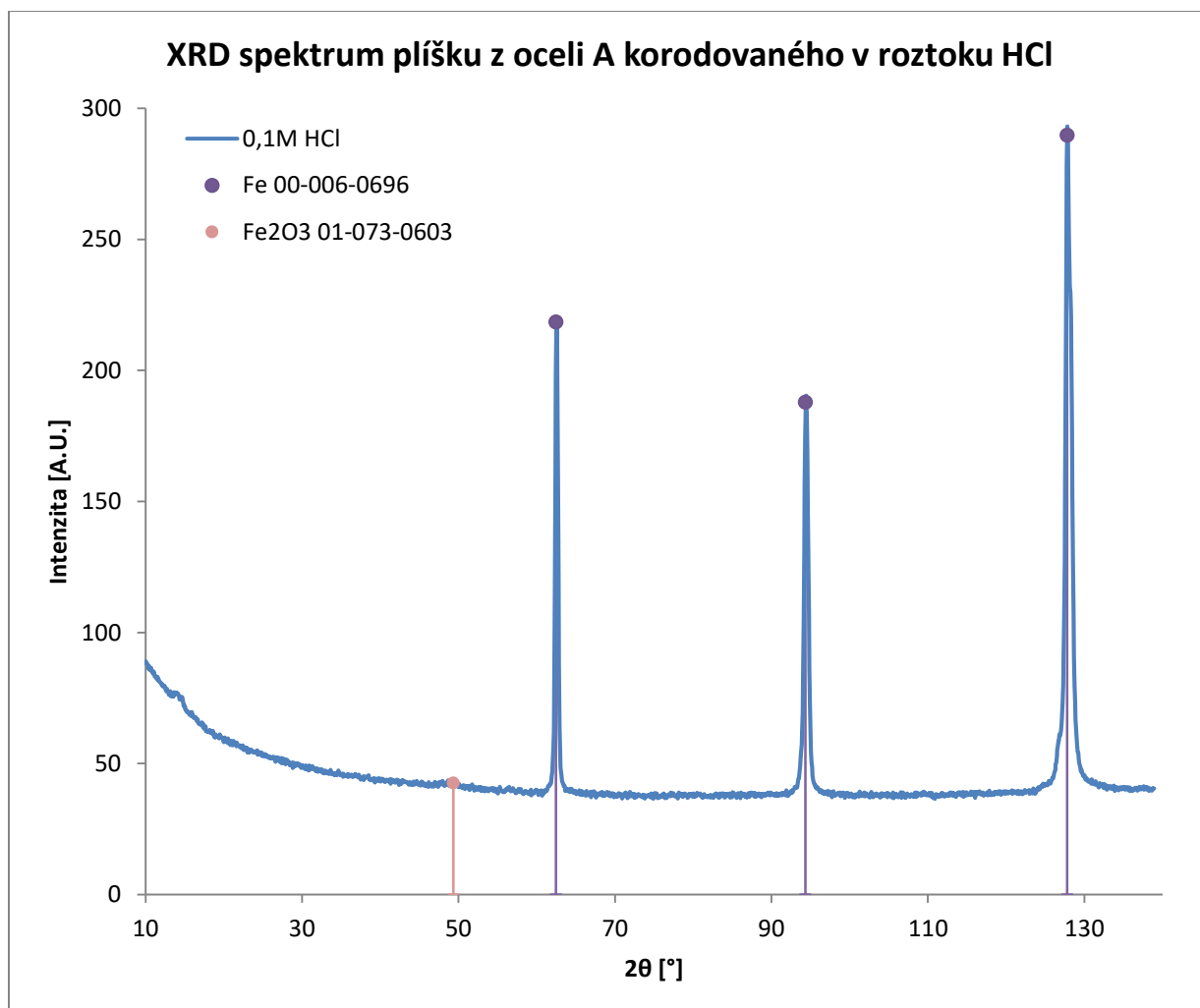
Koroze v roztoku HCl

Plíšek byl ponořen v 0,1M roztoku HCl po dobu 1 týdne. Po celou dobu nebyly pozorovány žádné změny povrchu či barvy plíšku, ani barvy roztoku (Obr. 19). Po vyjmutí z roztoku byl povrch plíšku nadále čistý (Obr. 23 (a)), při ponechání na vzduchu se však do druhého dne vytvořila rovnoměrná korozní vrstva červenohnědé barvy (Obr. 23 (b)).



Obr. 23: Stav plíšku č. 2 bezprostředně po vyjmutí z 0,1M HCl (a) a po 22 hodinách (b).

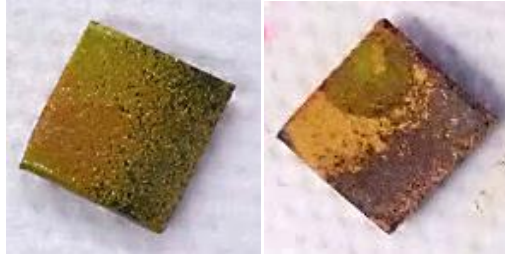
XRD měření bylo provedeno po vzniku červenohnědého zbarvení (Obr. 23 (b)). V difrakčním spektru (Obr. 24) jsou navzdory viditelné přítomnosti korozní vrstvy patrné pouze tři charakteristické čáry příslušející ferritické fázi, kromě nepatrného náznaku v poloze přibližně $2\theta = 49^\circ$ odpovídající jediné difrakční čáře Fe_2O_3 . Příčinou je pravděpodobně příliš malá tloušťka korozní vrstvy (menší, než je pronikavost použitého RTG záření v materiálu).



Obr. 24: XRD spektrum plíšku z oceli A korodovaného v 0,1M roztoku HCl.

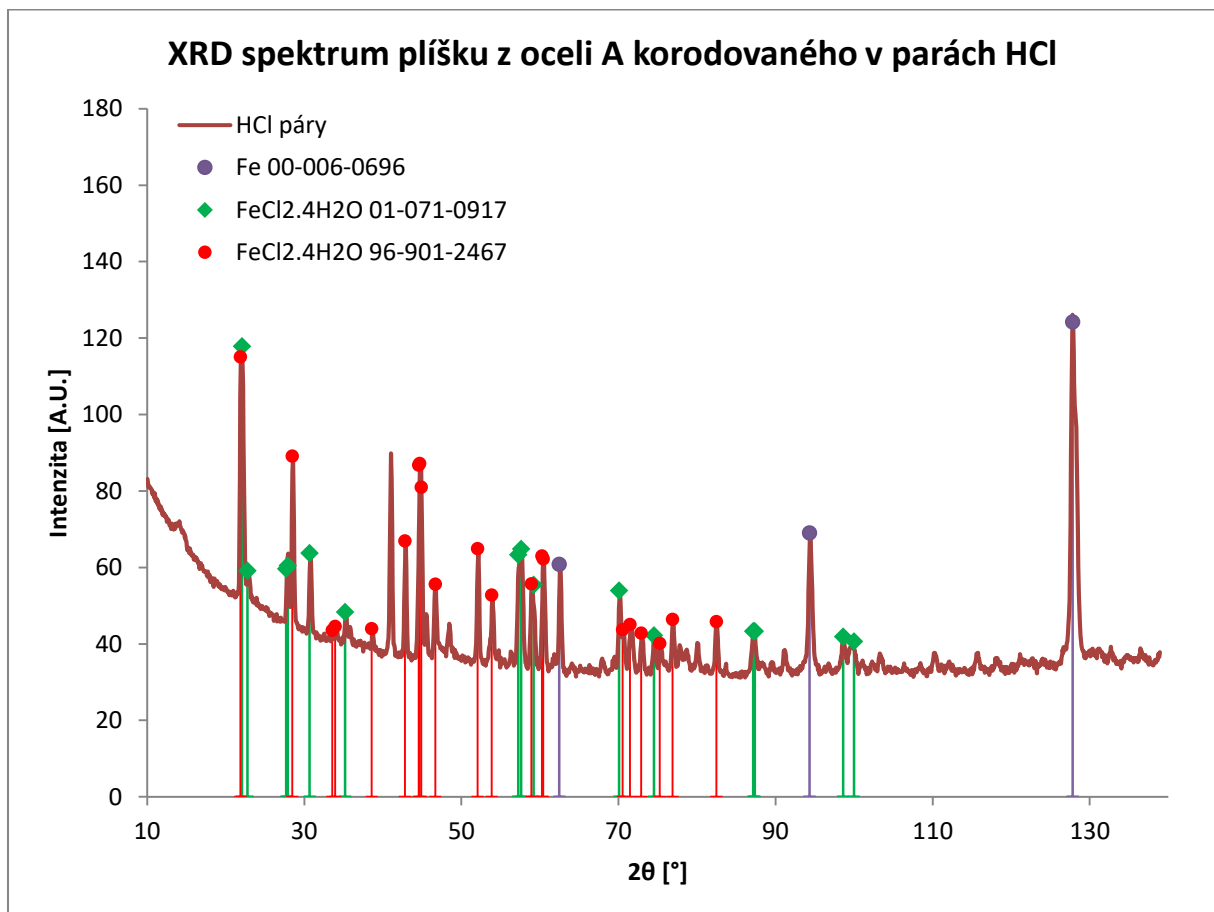
Koroze v parách HCl

V průběhu vystavení parám koncentrované HCl po dobu 1 týdne vznikla na povrchu plíšku z oceli A vrstva žlutooranžové sraženiny (Obr. 25).



Obr. 25: Stav plíšku korodovaného v parách koncentrované HCl bezprostředně po vyjmutí z roztoku a po 2 dnech.

Podobně jako v případě elektrochemicky korodovaného plíšku, většinu výrazných čar v difrakčním spektru plíšku korodovaného v parách HCl (Obr. 26) se podařilo přiřadit dvěma krystalickým modifikacím hydratovaného chloridu železa $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.



Obr. 26: XRD spektrum plíšku z oceli A korodovaného v parách koncentrované HCl.

Tab. 4 obsahuje přehled všech krystalických fází, které byly pomocí XRD analýzy identifikovány v korozních vrstvách.

Tab. 4: Přehled krystalických fází identifikovaných v korozních vrstvách.

| Korozní vrstva | Látka | Krystalická struktura |
|-----------------|---|-----------------------|
| Přirozená– A | FeOOH | tetragonální, I4/m |
| | FeOOH | ortorombická, Cmc |
| Přirozená– B | FeOOH | tetragonální, I4/m |
| | FeOOH | ortorombická, Cmc |
| | FeOOH – goethit | ortorombická, Pbnm |
| Elektrochemická | FeCl ₂ · 4H ₂ O | monoklinická, P21/c |
| | FeCl ₂ · 4H ₂ O | monoklinická, C12/m1 |
| 5% NaCl | NaCl – halit | kubická, Fm3m |
| | Fe ₃ O ₄ – magnetit | kubická, F-43m |
| | Fe ₂ O ₃ – hematit | romboedrická, R-3c |
| | FeOOH – lepidokrocit | ortorombická, Amam |
| Páry HCl | FeCl ₂ · 4H ₂ O | monoklinická, P21/c |
| | FeCl ₂ · 4H ₂ O | monoklinická, C12/m1 |

Zatímco původní korozní vrstvy oceli A a B se liší pouze krystalickou formou přítomného FeOOH, korozní vrstvy vytvořené elektrochemicky a chemicky se zřejmě významně liší svým složením i krystalickou formou.

Koroze velkých plíšků B

Na základě experimentů provedených na malých plíščích a analýzy korozních vrstev byly na větší plíšky z oceli B aplikovány dvě z popsaných metod: koroze v 5% NaCl a koroze v parách HCl. Elektrochemickou korozi se nepodařilo na větší plíšky aplikovat vzhledem k technickým problémům při snaze docílit dostatečné proudové hustoty.

V roztoku NaCl bylo opět během několika hodin pozorováno hnědooranžové zbarvení roztoku a vznik vrstvy stejné barvy na povrchu plíšku. Vytvořená korozní vrstva je vizuálně velmi podobná vrstvě vzniklé na malých plíščích korodovaných stejnou metodou, skládá se z černé spodní vrstvy a nerovnoměrné oranžové svrchní vrstvy (Obr. 27). Lze předpokládat, že složení korozní vrstvy je stejné jako v případě plíšku z oceli A korodovaného v roztoku NaCl (Obr. 22, Tab. 4).

V parách HCl vznikla na povrchu plíšku během několika dní volně vázaná žlutozelená vrstva (Obr. 27).



Obr. 27: Stav plíšků z oceli B korodovaných v parách HCl (vlevo) a v 5% roztoku NaCl (vpravo) po vyjmutí a osušení.

Z hlediska provedení a charakteristiky korozní vrstvy se jako nejvíce praktický způsob vytvoření korozní vrstvy jeví ponoření plíšku do roztoku 5% NaCl. Metoda je jednoduchá, snadno aplikovatelná také na plíšky větších rozměrů, výsledná korozní vrstva je kompaktní a její složení je oproti jiným testovaným metodám dobře definováno. Ponořením do roztoku lze také připravit více plíšků zároveň. Protože mezi plíšky umístěnými v roztoku po dobu 1 týdne a 2 týdnů nebyl pozorován významný rozdíl, ponoření po dobu 1 týdne bylo považováno za dostatečné.

Metoda koroze v parách HCl se z tohoto hlediska také jeví jako použitelná, ačkoli umístění plíšku v parách vyžaduje o něco více prostoru a složitější uspořádání.

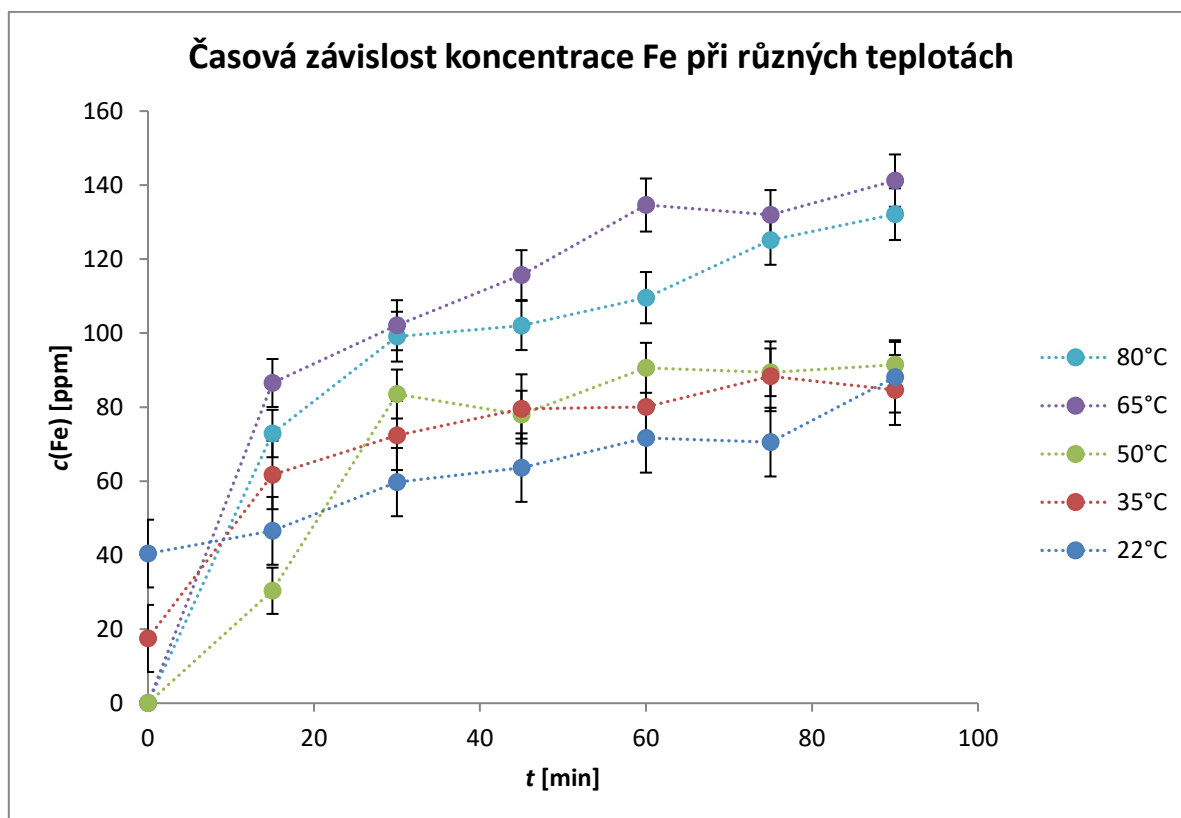
Definitivní závěr lze ovšem učinit pouze na základě sledování rozpouštění těchto korozních vrstev zvolenými dekontaminačními roztoky.

11.2 Vsádkové experimenty

11.2.1 Optimalizace teploty

Byla provedena sada experimentů s plíšky z oceli A s přirozenou korozní vrstvou za účelem nalezení optimální teploty pro dekontaminační proces, tj. teplota, při níž za stejný čas přejde do roztoku největší množství železa. Po standardním provedení AP kroku byl OX krok proveden s 0,5% H₂Ox při různých teplotách (laboratorní teplota 22°C a teploty 35, 50, 65 a 80°C udržované v termobloku).

Z Obr. 28 je patrné, že koncentrace železa v roztoku vždy v čase narůstá. Závislost má tvar křivky, která je zpočátku strmá, s časem pak její směrnice klesá.



Obr. 28: Časová závislost koncentrace železa v roztoku v průběhu OX kroku při různých teplotách.

Ze získaných závislostí plyne, že účinnost loužení je dle očekávání nejmenší při laboratorní teplotě. Také vizuálně bylo pozorováno, že při tomto experimentu zůstala podstatná část korozní vrstvy na plíšku. Časový průběh koncentrace železa v roztoku při 35°C a 50°C je srovnatelný. Neočekávané chování je pozorováno při 65°C a 80°C, kdy účinnost loužení je

zřejmě větší při nižší teplotě. Tento jev byl potvrzen při opakování experimentu. Může se jednat o vliv tepelného rozkladu šťavelanových komplexů železitých iontů na CO_2 a Fe^{II} , což umožňuje zpětné usazování nerozpustného šťavelanu železnatého.

Na základě tohoto výsledku byla pro kontinuální experimenty vybrána teplota 65°C . Výhodou nižší teploty při kontinuálním provedení je také menší zátěž tepelně citlivějších komponent dekontaminační smyčky, jednodušší ohřev, lepší bezpečnost práce a ekonomika procesu (menší spotřeba energie na ohřev).

11.2.2 Optimalizace postupu

Časová závislost koncentrace železa v roztoku je na Obr. 29 znázorněna pro:

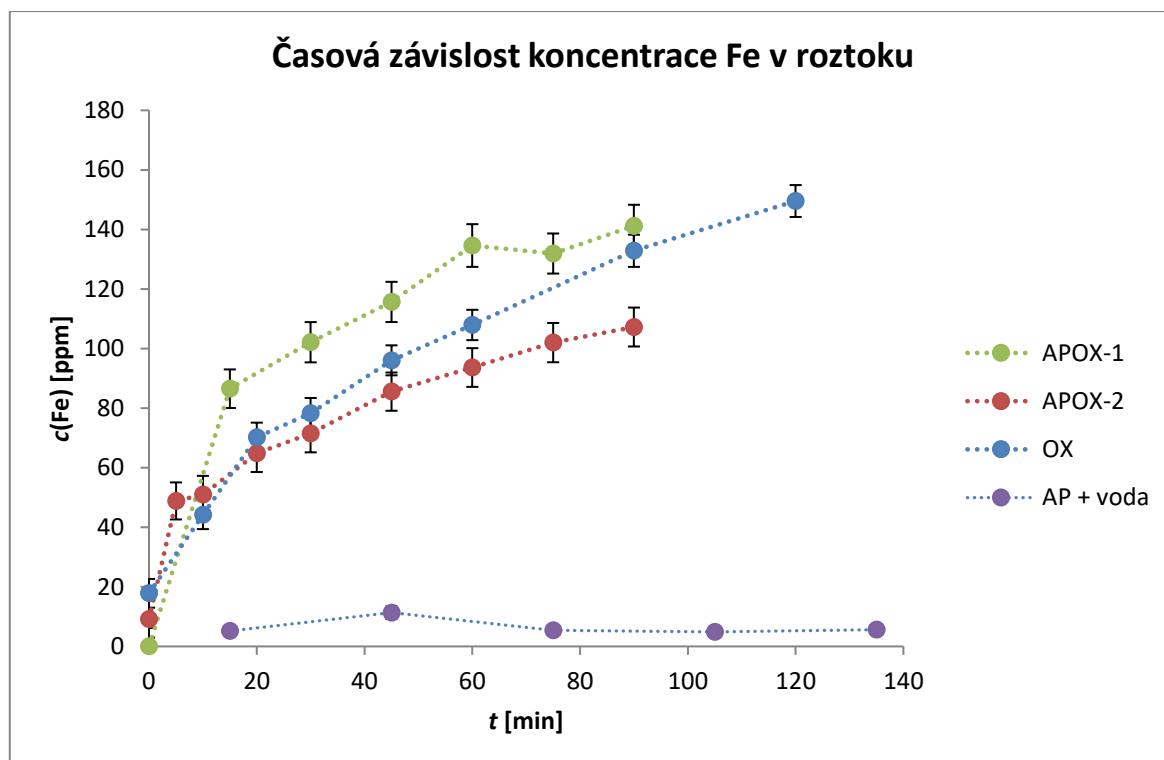
- dva experimenty, v nichž byla metoda APOX aplikována standardním způsobem na plíšky s původní přirozenou korozní vrstvou (ozn. APOX-1 a APOX-2)
- experiment s vynecháním AP kroku (ozn. OX)
- experiment s vynecháním OX činidla, kde druhým krokem bylo loužení v čisté vodě (ozn. AP + voda)

Lze si povšimnout, že závislosti APOX-1 a APOX-2 se liší, ačkoli dekontaminační proces byl v obou případech proveden stejným způsobem a plíšky byly považovány za ekvivalentní svými rozměry i složením korozní vrstvy. Nelze tedy zjevně očekávat identické chování dvou různých plíšků. Tvar křivky je však v obou případech stejný, což je pro účely laboratorní úlohy postačující.

Výsledky nasvědčují tomu, že komplexační činidlo je zcela nezbytné pro převedení podstatné části železa z korozní vrstvy do roztoku, neboť koncentrace železa v čisté vodě byla po celou dobu experimentu velmi nízká (okolo 10 ppm). V průběhu experimentu bylo pozorováno slabě oranžové zabarvení roztoku, ale také usazování sraženiny na dně zkumavky. K rozpouštění korozní vrstvy tak zřejmě dochází, ale železo nepřechází jednoduše do roztoku, hydrolyzuje a opět se usazuje ve formě hydroxidu či hydratovaného oxidu (kap. 5.3.2).

Vliv AP kroku není zcela jednoznačný. Z Obr. 29 je patrné, že při absenci AP kroku je získána koncentrační křivka, která leží mezi dvěma křivkami získanými standardní aplikací APOX metody pro různé plíšky. Z tohoto plyne, že AP krok není pro úspěšné vyhodnocení laboratorní úlohy zcela nutný a v případě potřeby časové úspory jej lze vynechat či zkrátit. Z didaktického hlediska je však vhodné tento krok ponechat, protože simuluje postup

používaný při dekontaminaci reálných systémů. Jde navíc o pasivní loužení, během něhož je možné připravovat systém pro další krok, čímž je časový faktor omezen.



Obr. 29: Časová závislost koncentrace železa v roztoku.

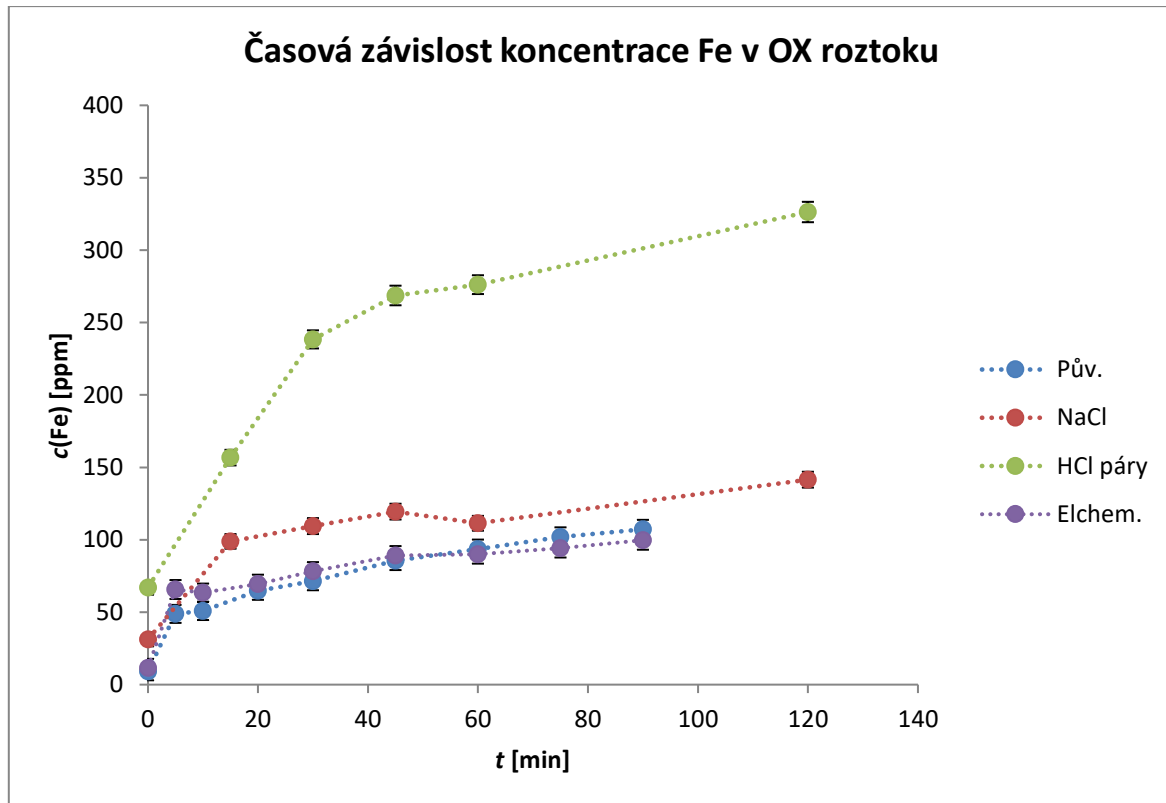
11.2.3 Aplikace postupu na plíšky s korozní vrstvou vytvořenou různými způsoby

Pro ověření možnosti opakovaného použití plíšků byla provedena sada vsádkových experimentů s plíškem s původní korozní vrstvou a s vybranými plíšky, které již prošly dekontaminačním procesem. Tyto použité plíšky prošly standardní procedurou ke sjednocení povrchu (3–4h loužení v 0,5% H_2Ox a očištění isopropanolem a vodou) (10.1.1) a znova zkorodovány chemickými a elektrochemickými metodami (10.1.3).

Získané časové závislosti koncentrace železa v roztoku jsou znázorněny na Obr. 30. Je patrné, že ačkoli složení korozních vrstev je podle XRD analýzy velmi odlišné (11.1), tvar získaných křivek je analogický. Po provedení dekontaminačního postupu byla korozní vrstva ve všech případech dle vizuálního posouzení odstraněna.

V případě korozní vrstvy získané zavěšením plíšku v parách koncentrované HCl je přechod železa do roztoku nejúčinnější, pravděpodobně díky přítomnosti dobře rozpustných chloridů železa. Korozní vrstva byla však nekompaktní a místo pozvolného rozpouštění bylo v průběhu

loužení pozorováno odpadávání větších částic, což je pro provedení laboratorní úlohy nežádoucí.



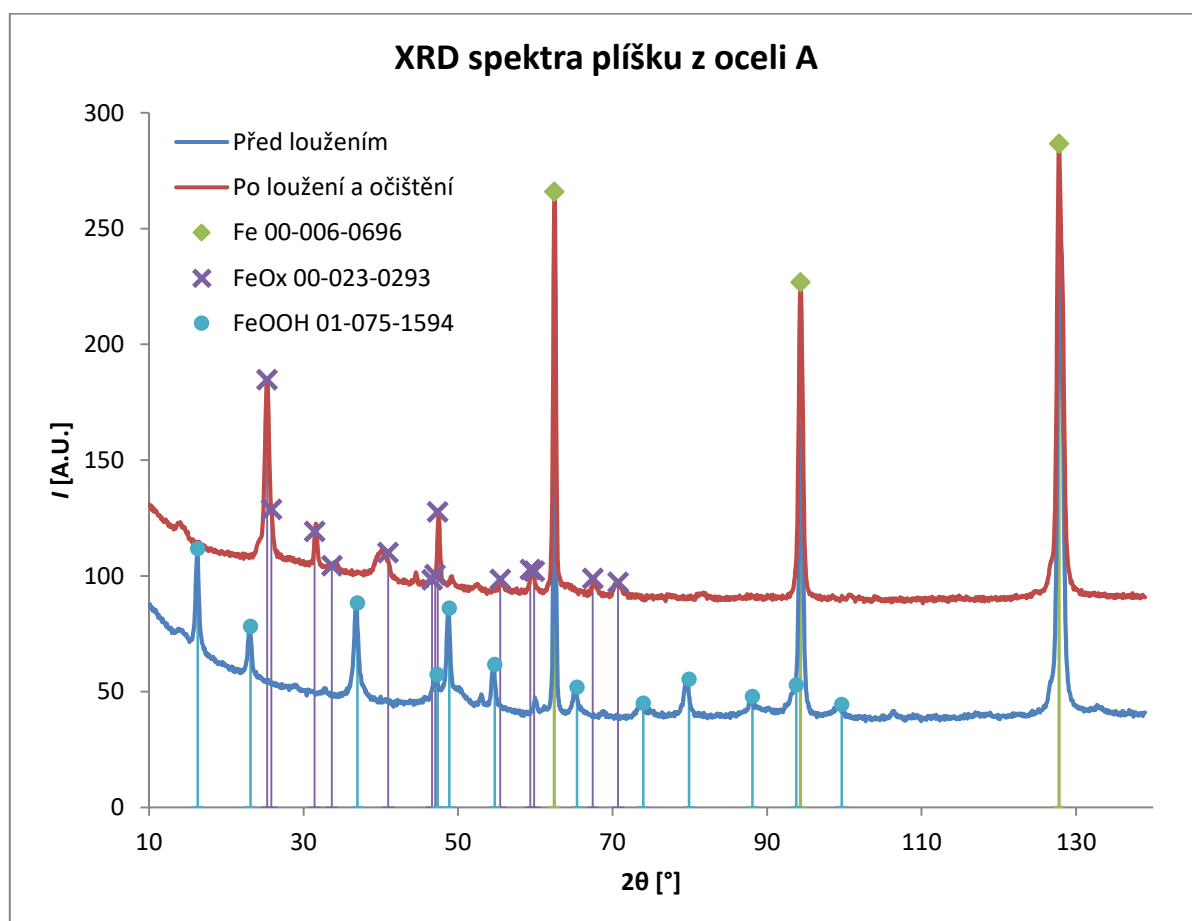
Obr. 30: Časová závislost koncentrace železa v roztoku pro korozní vrstvy vytvořené různými způsoby.

Jako nejvhodnější metody vytvoření korozní vrstvy pro laboratorní úlohu se tedy na základě těchto výsledků ukázala metoda elektrochemická a metoda koroze působením roztoku NaCl. Vzhledem k tomu, že konkrétní testovaná elektrochemická metoda nelze aplikovat na plíšky větších rozměrů, byla proto jako doporučená metodika vytvoření korozní vrstvy vybrána metoda ponoření do 5% roztoku NaCl po dobu 1 týdne.

11.2.4 Charakterizace povrchu plíšku po dekontaminaci

Po provedení dekontaminačního postupu s plíšky A s přirozenou korozní vrstvou a očištění povrchu plíšku buničinou s isopropanolem a vodou byla opět provedena charakterizace povrchu plíšku metodou XRD.

Srovnání difrakčních spekter povrchu plíšku A před provedením dekontaminačního procesu a po něm znázorňuje Obr. 31. Před dekontaminací jsou patrné výrazné difrakční čáry příslušející hydratovanému oxidu železa FeOOH , které po dekontaminaci již nejsou přítomny, bylo tak ověřeno, že při dekontaminaci plíšku s přirozenou korozní vrstvou došlo k úplnému odstranění korozní vrstvy. Naopak lze pozorovat difrakční čáry příslušející šťavelanu železnatému FeOx , který se v průběhu OX kroku usazuje na povrchu plíšku v podobě zelenožluté sraženiny (Fe^{II} vzniká jak tepelným, tak fotochemickým rozkladem šťavelanových komplexů) a zřejmě nelze zcela odstranit očištěním isopropanolem a vodou.



Obr. 31: Srovnání XRD spekter plíšku z oceli A před provedením dekontaminačního procesu a po něm (včetně očištění povrchu isopropanolem a vodou), přičemž spektrum po dekontaminaci je pro přehlednost posunuto.

11.2.5 Aktivní provedení – ^{201}Tl

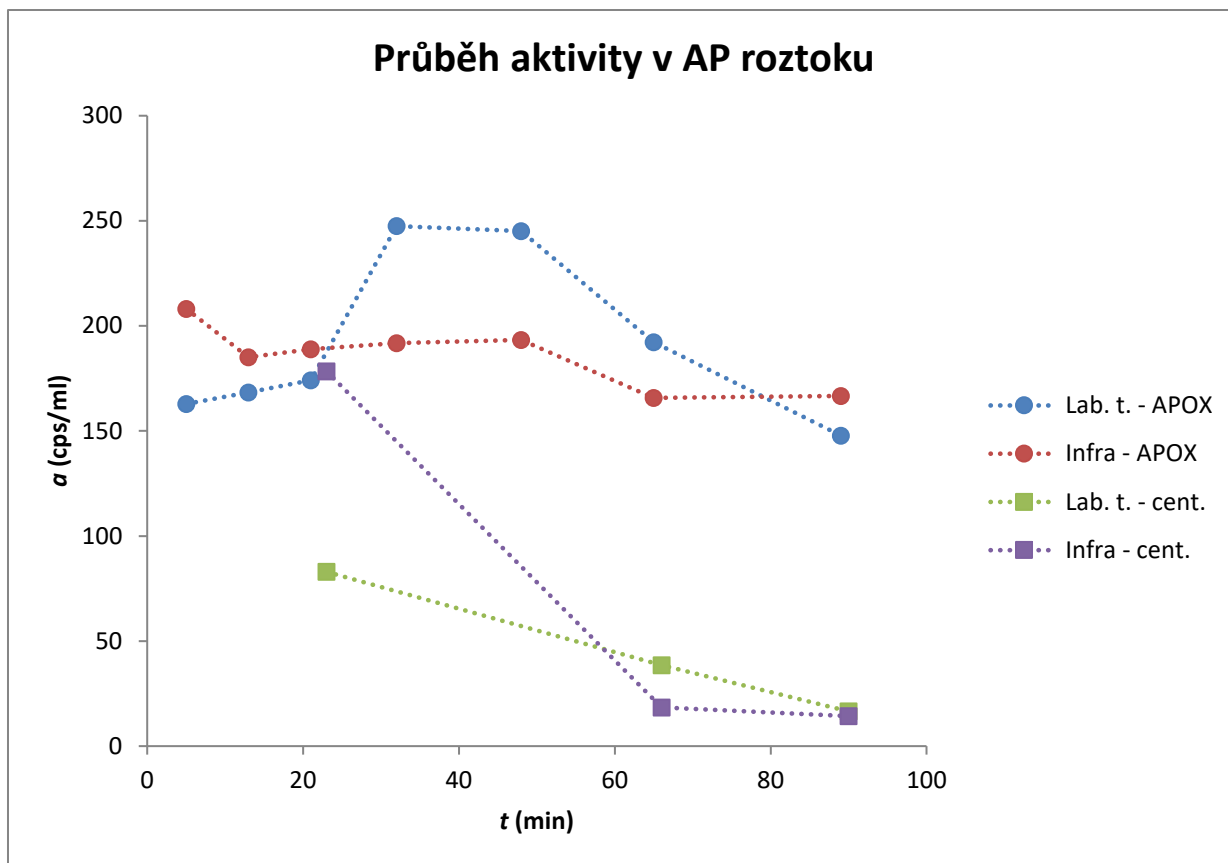
Sada aktivních vsádkových experimentů byla provedena s plíškou kontaminovanými ^{201}Tl . Tento radionuklid byl zvolen na základě dostupnosti, vhodného poločasu přeměny (přibližně 3 d) a vhodného typu záření pro měření pomocí NaI:Tl scintilační sondy. Protože se jedná o prvek s výrazně odlišnými chemickými vlastnostmi než železo, bylo očekáváno, že výsledná kontaminace bude pouze volně vázaná a bude dosaženo vyšších dekontaminačních faktorů, a to i v průběhu AP kroku, kdy k rozpouštění železa ve významné míře nedochází.

Plíšky byly připraveny různými postupy popsány v kap. 10.1.4 (aplikace radionuklidu ve formě zásobního roztoku TlCl ve fyziologickém roztoku a vysušení přes noc při laboratorní teplotě nebo pod infralampou) a byl sledován vliv těchto postupů přípravy na chování radionuklidu v prostředí dekontaminačních roztoků (přechod aktivity z povrchu plíšku do roztoku). Označení vzorků je znázorněno v Tab. 5.

Tab. 5: Označení plíšků kontaminovaných ^{201}Tl pro vsádkové experimenty.

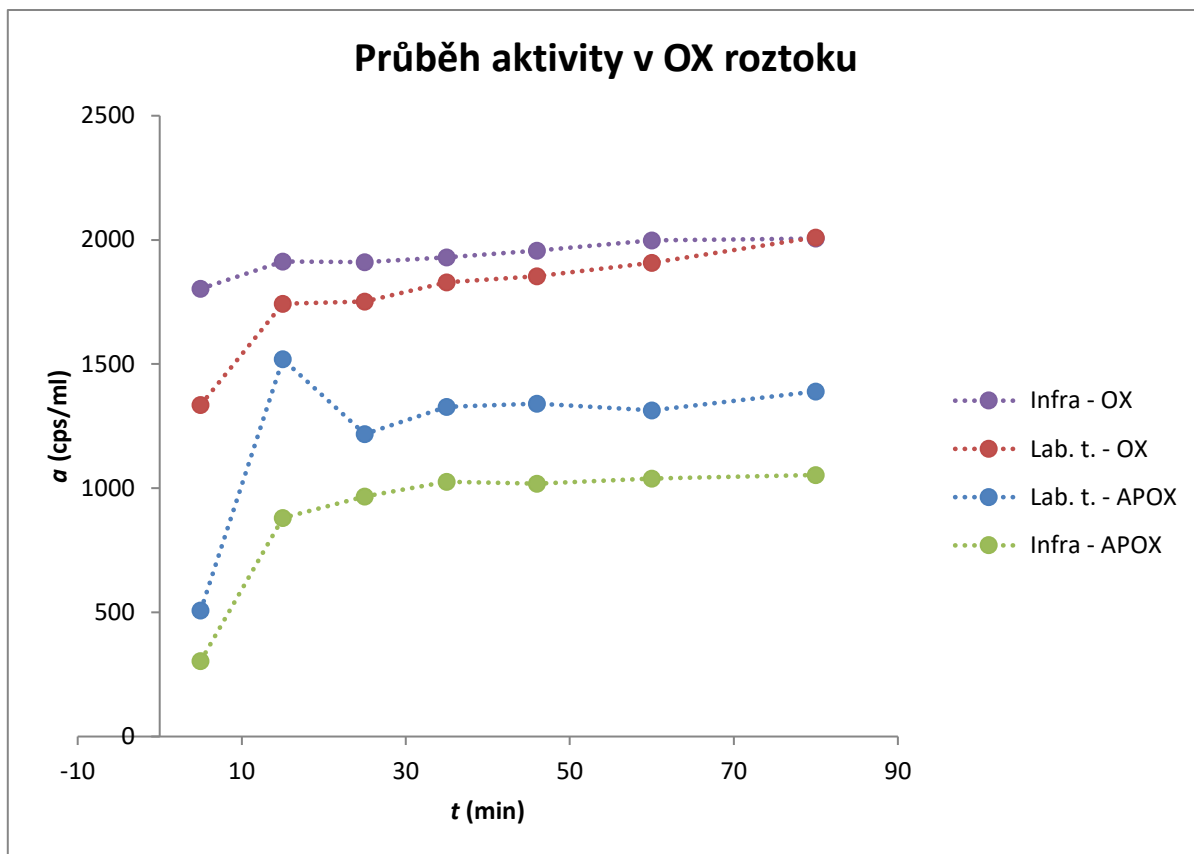
| | Způsob vysušení | AP |
|-----------------------|---------------------------|-----------|
| Lab. t. – APOX | Při lab. teplotě přes noc | Ano |
| Lab. t. – OX | Při lab. teplotě přes noc | Ne |
| Infra – APOX | Pod infralampou | Ano |
| Infra – OX | Pod infralampou | Ne |

Časová závislost měrné aktivity vzorků odebíraných během AP kroku je znázorněna na Obr. 32 (vzorky po centrifugaci jsou označeny zkratkou cent.). Nepravidelný tvar časových závislostí je zřejmě dán tím, že v průběhu tohoto kroku vzniká sraženina MnO_2 , na níž se patrně ^{201}Tl adsorbuje. Při odběru vzorku je sraženina ve vznosu a nelze tak zaručit, že je odebrán pouze čistý roztok. Tento závěr je podpořen také pozorováním, že po centrifugaci odebraného vzorku je aktivita výrazně snížena (s výjimkou jednoho bodu, u něhož došlo pravděpodobně experimentální chybou ke zviření sraženiny při odběru).



Obr. 32: Průběh měrné aktivity ^{201}Tl v roztoku v průběhu AP kroku.

Průběh měrné aktivity roztoku během OX kroku pro všechny plíšky je znázorněn na Obr. 33. Zde lze pozorovat poměrně rychlý nárůst a ustavení rovnovážného stavu během 20–30 minut. Podle očekávání je aktivita roztoku nižší pro plíšky, na které byl aplikován AP krok, neboť část aktivity byla odstraněna již v průběhu prvního kroku. Tvar křivky je však ekvivalentní pro všechny vzorky.



Obr. 33: Průběh měrné aktivity ^{201}Tl v roztoku v průběhu OX kroku.

Na základě měření aktivity plíšků před dekontaminací a po ní (bezprostředně po provedení OX kroku) byly pro všechny plíšky spočteny dekontaminační faktory D_f a účinnosti dekontaminace $D_{\dot{u}}$ (Tab. 6) ze vztahů (1), (2).

Tab. 6: Četnosti impulsů plíšků kontaminovaných ^{201}Tl před dekontaminací (I_0), po provedení AP kroku (I_{AP}) a po provedení OX kroku (I_{OX}), a příslušné dekontaminační faktory D_f a účinnosti $D_{\dot{u}}$ pro jednotlivé kroky (AP, OX) a pro celý dekontaminační proces (celk.).

| | Lab. t. – APOX | Lab. t. – OX | Infra – APOX | Infra – OX |
|--------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| I_0 [cps] | 2632,17 ± 6,63 | 2609,06 ± 6,59 | 2536,11 ± 6,50 | 2414,27 ± 6,34 |
| I_{AP} [cps] | 1676,84 ± 5,29 | – | 1232,08 ± 4,53 | – |
| I_{OX} [cps] | 229,51 ± 1,96 | 250,73 ± 2,04 | 99,45 ± 1,28 | 118,42 ± 1,40 |
| $D_{f,AP}$ | 1,57 ± 0,01 | – | 2,06 ± 0,01 | – |
| $D_{\dot{u},AP}[\%]$ | 36,29 ± 0,20 | – | 51,42 ± 0,20 | – |
| $D_{f,OX}$ | 7,31 ± 0,07 | – | 12,39 ± 0,17 | – |
| $D_{\dot{u},OX}[\%]$ | 86,31 ± 0,20 | – | 91,92 ± 0,20 | – |
| $D_{f,celk.}$ | 11,47 ± 0,10 | 10,41 ± 0,08 | 25,50 ± 0,34 | 20,39 ± 0,25 |
| $D_{\dot{u},celk.} [\%]$ | 91,28 ± 0,35 | 90,39 ± 0,35 | 96,08 ± 0,36 | 95,09 ± 0,37 |

Po ukončení dekontaminačního procesu byly všechny plíšky umístěny do 10 ml čerstvé 0,5% H₂Ox a ponechány přes noc při laboratorní teplotě pro ověření, zda delším loužením lze dosáhnout vyšších hodnot dekontaminačního faktoru, resp. účinnosti.

Tab. 7: Četnosti impulsů plíšků kontaminovaných ²⁰¹Tl po loužení přes noc v 0,5% OX při laboratorní teplotě a příslušné dekontaminační faktory D_f a účinnosti D_u .

| | Lab. t. – APOX | Lab. t. – OX | Infra – APOX | Infra – OX |
|-----------------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| I [cps] | 191,77 ± 1,79 | 234,55 ± 1,98 | 89,67 ± 1,22 | 105,23 ± 1,32 |
| D_f | 13,73 ± 0,13 | 11,12 ± 0,10 | 28,28 ± 0,39 | 22,94 ± 0,29 |
| D_u [%] | 92,71 ± 0,35 | 91,01 ± 0,35 | 96,46 ± 0,36 | 95,64 ± 0,37 |

Rychlý nárůst měrné aktivity roztoku a vysoké hodnoty dekontaminačního faktoru lze vysvětlit na základě chemických vlastností Tl. Při nanesení roztoku ²⁰¹TlCl na povrch korozní vrstvy a vysušení dochází pravděpodobně pouze k fyzikální adsorpci, ²⁰¹Tl je vázáno volně a lze předpokládat, že do vodného dekontaminačního roztoku bude vzhledem k rozpustnosti Tl^I solí přecházet velmi rychle a účinně.

Z uvedených pozorování dále plyne, že v případě obou postupů kontaminace plíšku ²⁰¹Tl přítomnost AP kroku nemá příliš významný vliv na celkový dekontaminační faktor, resp. účinnost dekontaminace. Naopak výraznější vliv má způsob aplikace kontaminantu: v případě plíšků vysušených pod infralampou je dosaženo vyšších dekontaminačních faktorů, resp. účinností. Sušení při laboratorní teplotě však také poskytuje přijatelné výsledky. Obě metody jsou tak pro přípravu vzorků vhodné. Rozdíl je zřejmě dán rychlostí vysoušení: při laboratorní teplotě může roztok během několika hodin pronikat hlouběji do korozní vrstvy, zatímco při použití infralampy je roztok zcela vysušen v průběhu několika minut a kontaminant je tak lokalizován pravděpodobně na povrchu.

Loužení při laboratorní teplotě přes noc v čistém roztoku 0,5% H₂Ox také zřejmě nemá na celkový dekontaminační faktor významný vliv. Může jít o součinnost dvou faktorů: při laboratorní teplotě pravděpodobně přechází ²⁰¹Tl do roztoku výrazně pomaleji, a zároveň se při dalším loužení po vychladnutí roztoku postupně sráží šťavelan železnatý. Na tuto sraženinu se může ²⁰¹Tl adsorbovat a zpětně se tak usazovat na povrch plíšku.

Na základě výsledků vsádkových experimentů byl radionuklid ²⁰¹Tl vyhodnocen jako vhodný pro další aplikaci v rámci laboratorní úlohy, neboť průběh dekontaminačního procesu je možné adekvátně monitorovat v čase prostřednictvím aktivity roztoku a bylo dosaženo

poměrně vysokých hodnot D_f (10–28, tj. D_u 90–97 %). Postup byl proto dále modifikován pro kontinuální provedení, přičemž byl pro malý vliv na celkové D_f vyřazen AP krok pro zjednodušení postupu a zajištění co největší měrné aktivity odebíraných vzorků.

11.2.6 Aktivní provedení – ^{59}Fe

Sada aktivních vsádkových experimentů byla provedena s plíšky z oceli A kontaminovanými ^{59}Fe připravenými podle postupu popsaného v kap. 10.1.4 pro sledování chování ^{59}Fe aplikovaného různým způsobem na různé korozní vrstvy.

Jako izotop železa by měl radionuklid ^{59}Fe být schopen inkorporace do korozní vrstvy oceli stejně tak, jak k tomu dochází v reálných systémech (PO JE), a při vhodné přípravě vzorků je tak možné se alespoň částečně přiblížit vlastnostem skutečných kontaminovaných materiálů. Pouhým nanesením a vysušením roztoku radionuklidu (dodávaného ve formě $^{59}\text{FeCl}_3$ v HCl) lze však pravděpodobně docílit vazby na korozní vrstvu jen v omezené míře a pouze na povrchu. Jednou ze schůdných možností, jak potenciálně zabudovat ^{59}Fe do vnitřku korozní vrstvy či nejsvrchnější vrstvy základního materiálu, je řízená chemická koroze oceli v prostředí tento radionuklid obsahujícím. Na základě předchozích experimentů se pak jako nejvhodnější metoda přípravy korozní vrstvy ukázala koroze v prostředí 5% NaCl (11.1). Proto byly vybrány následující způsoby aplikace radionuklidu na plíšky:

- Nanesení zásobního roztoku $^{59}\text{FeCl}_3$ na povrch přirozené korozní vrstvy a vysušení pod infralampou.
- Nanesení zásobního roztoku $^{59}\text{FeCl}_3$ na povrch korozní vrstvy vzniklé působením 5% roztoku NaCl a vysušení pod infralampou.
- Nanesení zásobního roztoku $^{59}\text{FeCl}_3$ na povrch plíšku bez korozní vrstvy, vysušení pod infralampou a následná koroze působením 5% roztoku NaCl.

Při optimalizaci postupu (kap. 10.2.1, Obr. 29) vyšlo najevo, že v případě používaných plíšků s danou korozní vrstvou se AP krok nejeví jako zásadní. Proto byly pro aktivní experimenty s radionuklidem ^{59}Fe připraveny analogicky vždy dva plíšky pro srovnání vlivu aplikace samotného OX kroku a celého dvoukrokového dekontaminačního procesu.

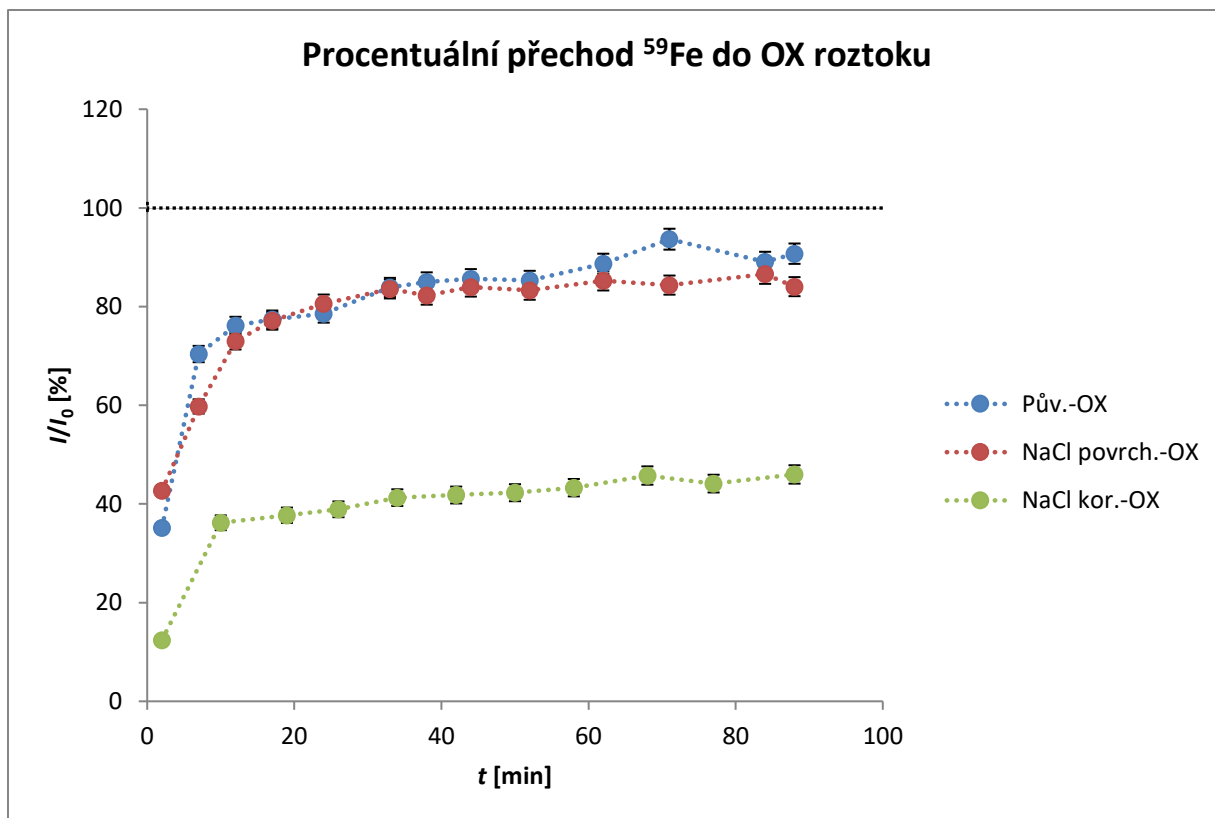
Označení vzorků kontaminovaných ^{59}Fe a teoretické celkové aktivity jsou shrnuty v Tab. 8. Veškeré níže uvedené výpočty zahrnují aktivní bilanci vycházející ze známé aktivity roztoku použitého ke kontaminaci a respektující různé geometrie měření.

Tab. 8: Označení plíšků kontaminovaných ^{59}Fe pro vsádkové experimenty a jejich teoretické celkové aktivity (vztažené na geometrii měření kapalných vzorků o objemu 400 μl).

| | Korozní vrstva | Způsob aplikace ^{59}Fe | AP krok | Nanesená aktivita [cps] | Aktivita v korozním roztoku [cps] | Teor. celk. aktivita plíšku ($I_{\text{celk.}}$) [cps] |
|--------------------------|----------------|----------------------------------|---------|-------------------------|-----------------------------------|--|
| Pův.–APOX | Přirozená | Na povrch korozní vrstvy | Ne | 3600 ± 70 | – | 3600 ± 70 |
| NaCl povrch.–APOX | NaCl | Na povrch korozní vrstvy | Ne | 3600 ± 70 | – | 3600 ± 70 |
| NaCl kor.–APOX | NaCl | Na čistý plíšek před korozí | Ne | 7760 ± 140 | 3830 ± 40 | 3930 ± 150 |
| Pův.–OX | Přirozená | Na povrch korozní vrstvy | Ano | 3480 ± 70 | – | 3480 ± 70 |
| NaCl povrch.–OX | NaCl | Na povrch korozní vrstvy | Ano | 3480 ± 70 | – | 3480 ± 70 |
| NaCl kor.–OX | NaCl | Na čistý plíšek před korozí | Ano | 6950 ± 140 | 5450 ± 40 | 1500 ± 150 |

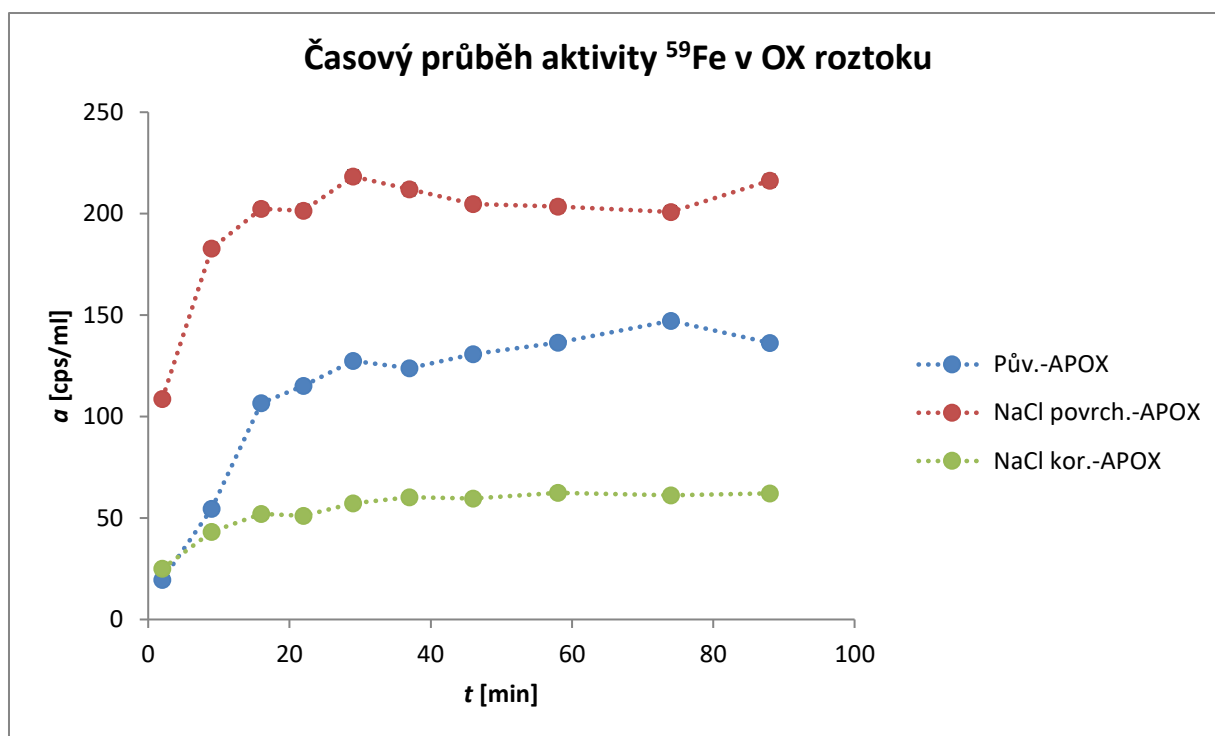
Na základě aktivit v Tab. 8 lze pozorovat, že ačkoli plíšky korodované působením roztoku NaCl byly připraveny stejným způsobem, ve druhém případě zůstala mnohem větší část nanesené aktivity v korozním roztoku (přibližně 80 %) než v případě prvním (přibližně 50 %). Příčina tohoto rozdílu nebyla identifikována. V obou případech jsou však ztráty v korozním roztoku velmi vysoké, ačkoli na korodovaném plíšku zůstává dostatečná aktivita pro další experimenty. Tato metoda aplikace radionuklidu se tak ukázala jako málo efektivní a ne zcela spolehlivě reprodukovatelná.

Na Obr. 34 je znázorněn průběh četnosti impulsů I v roztoku OX pro plíšky bez aplikace AP kroku, vztažené na teoretickou celkovou aktivitu na počátku, $I_{\text{celk.}}$ (Tab. 8). Plíšky připravené nanesením ^{59}Fe na povrch korozní vrstvy (přirozené a vytvořené působením roztoku NaCl) vykazují velmi podobné chování, pozorována je křivka podobného tvaru jako časová závislost koncentrace železa při neaktivních experimentech (kap. 11.2). Počáteční nárůst aktivity je strmější a přibližně během 30 minut dochází k ustálení měřených hodnot okolo 80–90 % původní aktivity. Zvláštním chováním se vyznačuje korodovaný působením roztoku NaCl po nanesení ^{59}Fe , v jehož případě aktivita v roztoku nepřesahuje ani 50 % aktivity původní. Příčina tohoto chování nebyla na základě pozorování objasněna.



Obr. 34: Časový průběh aktivity ^{59}Fe v roztoku OX, vztažené na původní nanosenou aktivitu I_{celk} , pro plíšky bez aplikace AP kroku.

Časová závislost procenta přechodu aktivity z plíšku do roztoku OX pro plíšky, na něž byl standardním způsobem aplikován AP krok, je zobrazena na Obr. 35. Největší část aktivity ^{59}Fe (přibližně 80 %) přechází do roztoku pro plíšek s korozní vrstvou vytvořenou působením NaCl a radionuklidem naneseným na povrch, zatímco u zbylých dvou plíšků je pozorováno velmi podobné chování a celková aktivita v roztoku v rovnovážném stavu se pohybuje pouze okolo 40 %.



Obr. 35: Časový průběh aktivity ^{59}Fe v roztoku OX, vztažené na aktivitu po provedení AP kroku.

Pro všechny experimenty byly z měření aktivity plíšků získány dekontaminační faktory a dekontaminační účinnosti pro jednotlivé kroky a pro celý dekontaminační proces (Tab. 9). Měření aktivity plíšků a stanovení dekontaminační účinnosti je ve většině případů v souladu s průběhem časových závislostí aktivity ^{59}Fe v roztoku (Obr. 34 a Obr. 35).

Při aplikaci AP kroku lze pozorovat zvláštní chování v případě plíšku s radionuklidem naneseným na povrch korozní vrstvy vytvořené působením roztoku NaCl, kdy přešla poměrně velká část aktivity ^{59}Fe do AP roztoku, zatímco pro zbylé dva plíšky byla dekontaminační účinnost AP kroku dle očekávání nízká.

Po provedení následného OX kroku pouze v případě plíšku s radionuklidem naneseným na povrch korozní vrstvy vytvořené působením roztoku NaCl neodpovídá $D_{i,OX}$ (přibližně 70 %) hodnotě přibližně 80 %, která byla odečtena z grafu Obr. 35. Ani vyšší z těchto hodnot však nepředstavuje obzvláště vysokou účinnost dekontaminace a je stále o něco nižší než D_i dosažená aplikací pouze OX kroku. Celkové D_f (D_i) jsou pak ve všech případech srovnatelné nebo menší než hodnoty dosažené aplikací pouze OX kroku na plíšky připravené analogickým způsobem.

Tab. 9: Četnosti impulsů plíšků před provedením dekontaminačního procesu (I_0), po provedení AP kroku (I_{AP}), po provedení OX kroku (I_d), a příslušné dekontaminační faktory D_f a účinnosti D_u pro jednotlivé kroky (AP, OX) a pro celý dekontaminační proces (celk.).

| | Pův.–APOX | NaCl povrch.– APOX | NaCl kor.– APOX | Pův.–OX | NaCl povrch.–OX | NaCl kor.– OX |
|-----------------------|---------------------|--------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| I_0 [cps] | 745,84 ± 2,04 | 800,63 ± 2,11 | 325,18 ± 1,36 | 763,72 ± 2,07 | 783,06 ± 2,09 | 796,68 ± 2,08 |
| I_{AP} [cps] | 712,80 ± 2,00 | 603,83 ± 1,84 | 286,96 ± 1,28 | – | – | – |
| I_{OX} [cps] | 414,26 ± 1,53 | 248,11 ± 1,19 | 181,71 ± 1,02 | 101,01 ± 0,77 | 141,62 ± 0,91 | 425,09 ± 1,55 |
| $D_{f,AP}$ | 1,05 ± 0,01 | 1,33 ± 0,01 | 1,13 ± 0,01 | – | – | – |
| $D_{u,AP}$ [%] | 4,43 ± 0,37 | 24,58 ± 0,30 | 11,75 ± 0,54 | – | – | – |
| $D_{f,OX}$ | 1,72 ± 0,01 | 2,43 ± 0,01 | 1,58 ± 0,01 | – | – | – |
| $D_{u,OX}$ [%] | 41,88 ± 0,27 | 58,91 ± 0,23 | 36,68 ± 0,45 | – | – | – |
| $D_{f, celk.}$ | 1,80 ± 0,01 | 3,23 ± 0,02 | 1,79 ± 0,01 | 7,56 ± 0,06 | 5,52 ± 0,04 | 1,87 ± 0,01 |
| $D_{u, celk.}$ [%] | 44,46 ± 0,25 | 69,01 ± 0,17 | 44,12 ± 0,39 | 86,77 ± 0,11 | 81,91 ± 0,13 | 46,64 ± 0,24 |

Chování plíšků s korozní vrstvou vytvořenou působením roztoku NaCl může být dáno složením této korozní vrstvy, která zřejmě sestává ze dvou vrstev: spodní tvořené Fe_3O_4 a volněji vázané svrchní, obsahující chloridy a patrně hydratované oxidy železa (11.1). Je pravděpodobné, že magnetitová vrstva je méně rozpustná v prostředí kyseliny šťavelové než vrstva obsahující chloridy. Protože radionuklid byl v tomto případě pouze nanesen na povrch korozní vrstvy a vysušen, pravděpodobně došlo k adsorpci či zabudování do struktury pouze svrchní, snáze rozpustné vrstvy. V případě plíšku korodovaného po nanesení radionuklidu mohlo dojít k zabudování do spodní, méně rozpustné magnetitové vrstvy či dokonce do nejsvrchnější vrstvy základního materiálu. Přirozená korozní vrstva je pak složena z hydratovaného oxidu železitého (11.1), která s aplikovaným roztokem radionuklidu interaguje patrně odlišným způsobem.

Za daných experimentálních podmínek a při daném způsobu přípravy vzorků z pozorování vyplývá, že aplikace AP kroku má za následek snížení celkové dekontaminační účinnosti. Příčina tohoto pozorování nebyla v rámci této práce prokázána, je možné, že v průběhu AP kroku dochází k dalším procesům, které paradoxně vedou k pevnější vazbě ^{59}Fe na povrch plíšků.

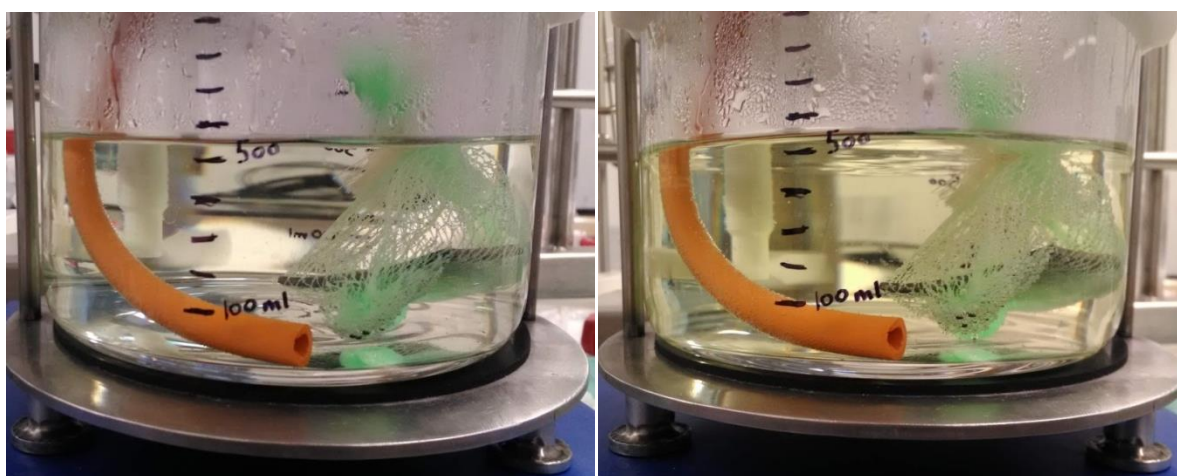
Na základě těchto výsledků se radionuklid ^{59}Fe jeví spíše jako méně vhodný pro laboratorní úlohu. Použití tohoto radionuklidu v kombinaci s uvedenými způsoby přípravy vzorků lze doporučit pouze v případě, že není zařazen AP krok. Ani v tomto provedení však není dosaženo příliš vysokých D_f pravděpodobně vlivem zpětného srážení šťavelanu železnatého, který podle výsledků XRD analýzy (11.2.4) nelze zcela odstranit ani následným očištěním plíšku isopropanolem a vodou.

11.3 Kontinuální experimenty

11.3.1 Neaktivní provedení

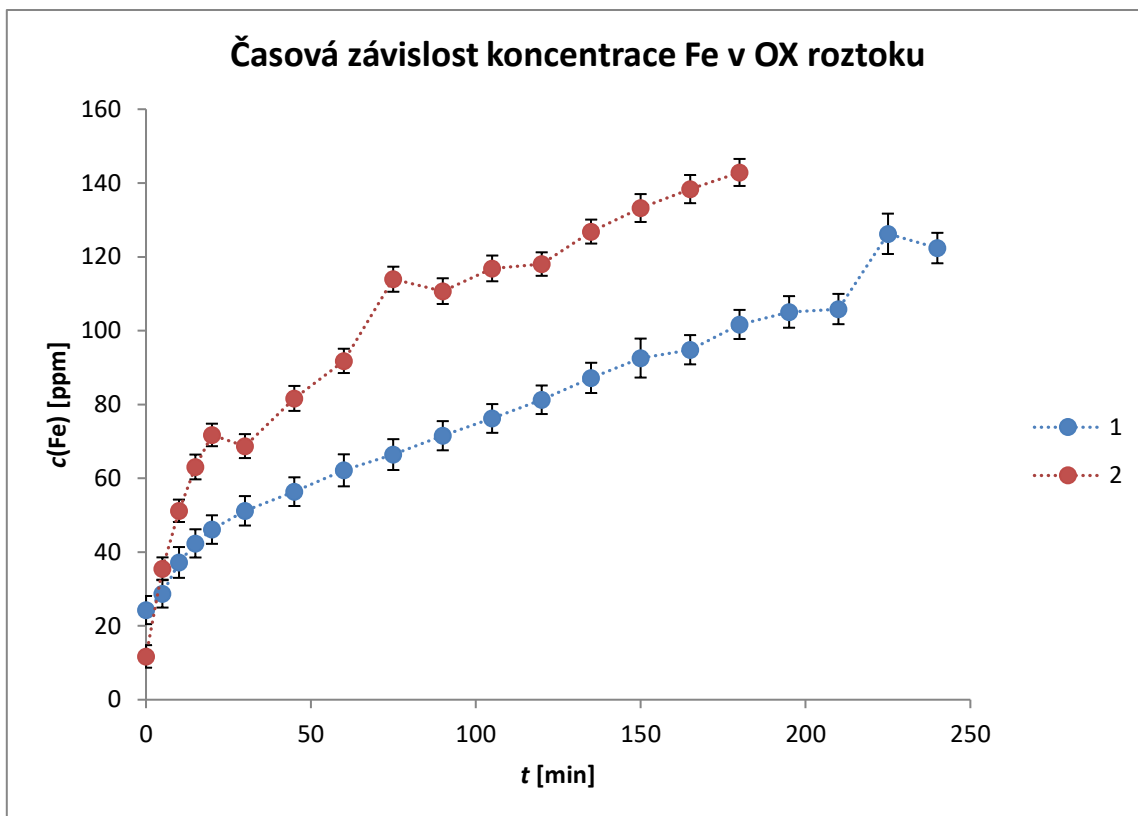
Neaktivní loužení v dekontaminační smyčce bylo provedeno dvakrát se dvěma plíšky ekvivalentní velikosti a složení korozní vrstvy, přičemž bylo průběžně sledováno zbarvení roztoku (Obr. 36), teplota v okruhu, a byly odebírány vzorky pro stanovení koncentrace železa, čímž byly získány dvě časové závislosti (Obr. 37).

Během loužení lze pozorovat vznik žlutého zbarvení roztoku vlivem šťavelanových komplexů železa. Intenzita zbarvení přibližně koresponduje s koncentrací železa v roztoku.



Obr. 36: Zbarvení roztoku v průběhu loužení po 10 min a 45 min.

Byly získány časové závislosti koncentrace železa v roztoku velmi podobné křivkám ze vsádkových experimentů, vykazující v průběhu prvních přibližně 30 minut strmější nárůst. Ačkoli plíšky použité pro tyto experimenty byly ekvivalentní tvarem a korozní vrstvou, získané časové závislosti koncentrace železa v roztoku se poněkud liší. Rozdíl může být částečně dán tím, že při druhém experimentu se podařilo rychleji převést předeřhátý OX roztok do smyčky a spustit cirkulaci, počáteční teplota proto byla vyšší a počáteční část časové závislosti koncentrace železa poněkud strmější. K ustálení teploty $(65 \pm 1)^\circ\text{C}$ došlo v obou případech během 30–45 minut.



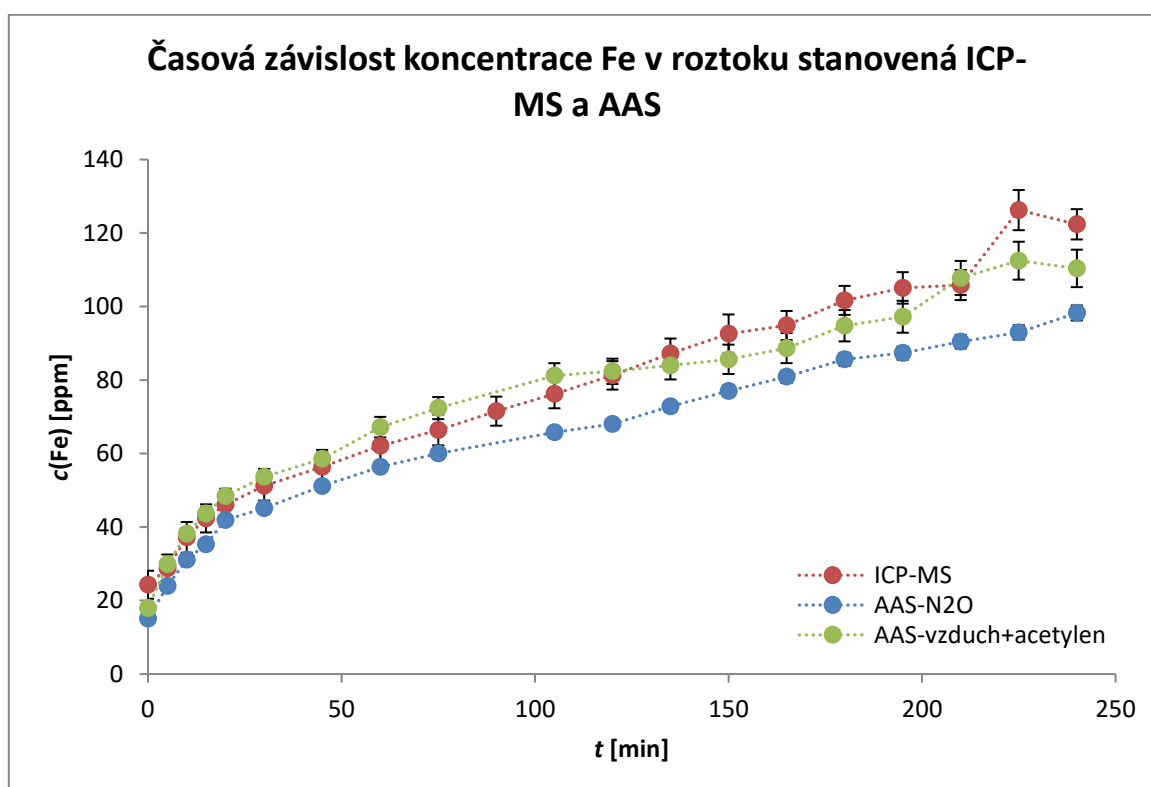
Obr. 37: Časová závislost koncentrace železa v roztoku v průběhu OX kroku při kontinuálním provedení.

11.3.2 Srovnání metod ICP-MS a AAS

Vzorky odebrané v průběhu kontinuálního experimentu byly podle původní koncentrace stanovené ICP-MS zředěny 2,5x až 12,5x tak, aby koncentrace železa ve zředěných vzorcích byla přibližně 10 ppm, což odpovídá optimu pro AAS měření.

Koncentrace železa byla pomocí AAS stanovena dvojím způsobem: s oxidem dusným (ozn. AAS-N₂O) a se směsí vzduchu a acetylenu (AAS-vzduch+acetylen) jako nosným plynem. Na Obr. 38 jsou znázorněny takto získané časové závislosti koncentrace železa v porovnání s křivkou získanou měřením ICP-MS.

S použitím směsi vzduchu a acetylenu jako nosného plynu byla získána v rámci chyby křivka prakticky stejného tvaru jako při měření ICP-MS. S použitím N₂O jako nosného plynu byly stanovené koncentrace poněkud nižší (může jít o vliv srážení šťavelanu železnatého před přípravou vzorků), ale vykazují stejný trend. Obě metody jsou použitelné pro stanovení časového průběhu koncentrace železa v dekontaminačním roztoku stejně jako ICP-MS, metoda AAS je tak vhodnou alternativou pro neaktivní vyhodnocení úlohy.



Obr. 38: Časová závislost koncentrace železa v roztoku v průběhu OX kroku při kontinuálním provedení, stanovená pomocí ICP-MS, AAS s nosným plynem N₂O, a AAS se směsí vzduchu a acetylenu jako nosným plynem.

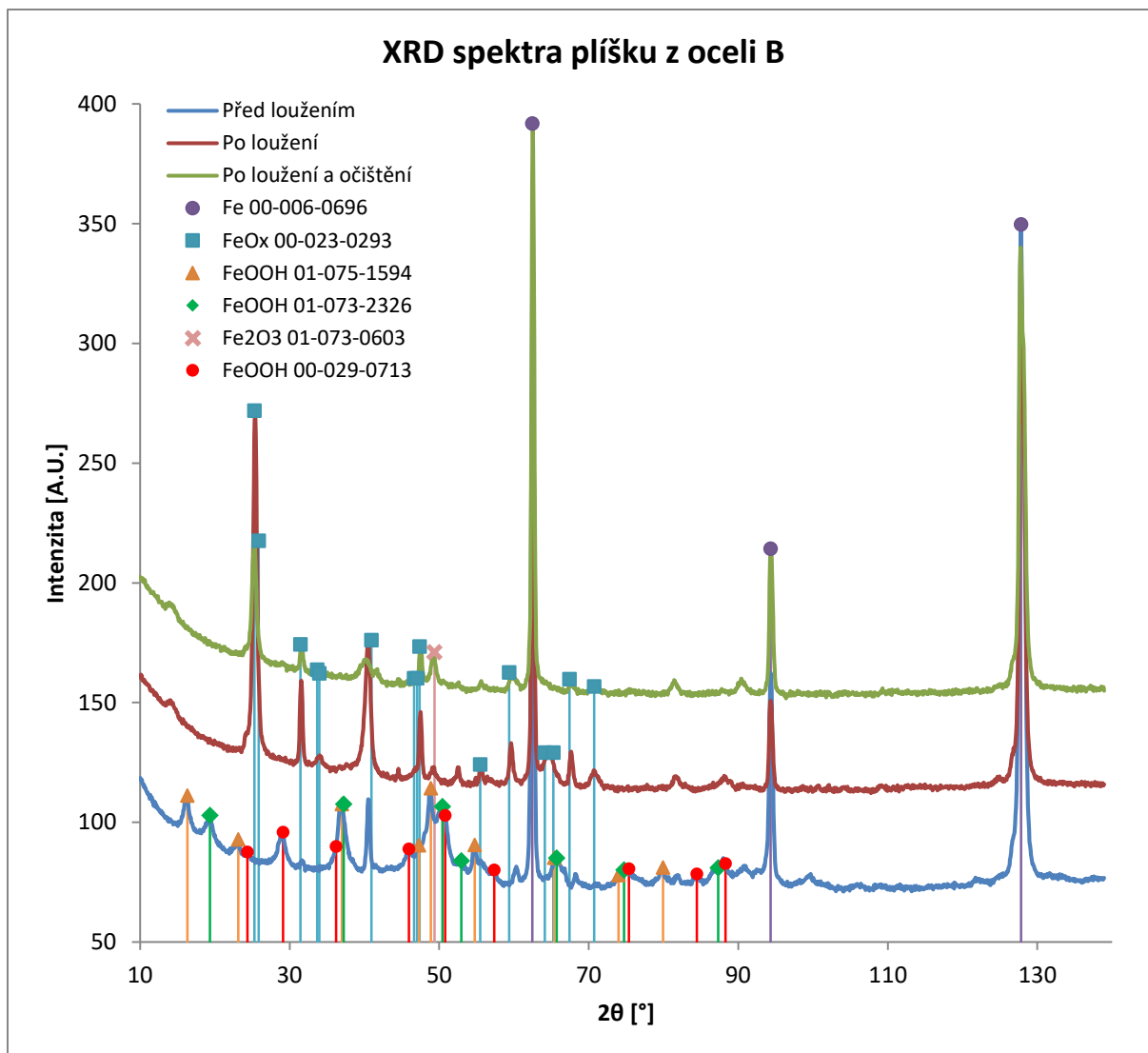
11.3.3 Charakterizace povrchu plíšku po dekontaminaci

Po provedení prvního kontinuálního experimentu byl plíšek ponechán ponořený v dekontaminačním roztoku (bez cirkulace a ohřevu) přes noc pro sledování srážení šťavelanu železnatého, k němuž zřejmě v menší míře dochází již v průběhu dekontaminačního procesu. Po vyjmutí byl skutečně pozorován vznik silné, volně vázané vrstvy zelenožluté sraženiny (Obr. 39).



Obr. 39: Plíšek po vysušení a očištění poloviny povrchu.

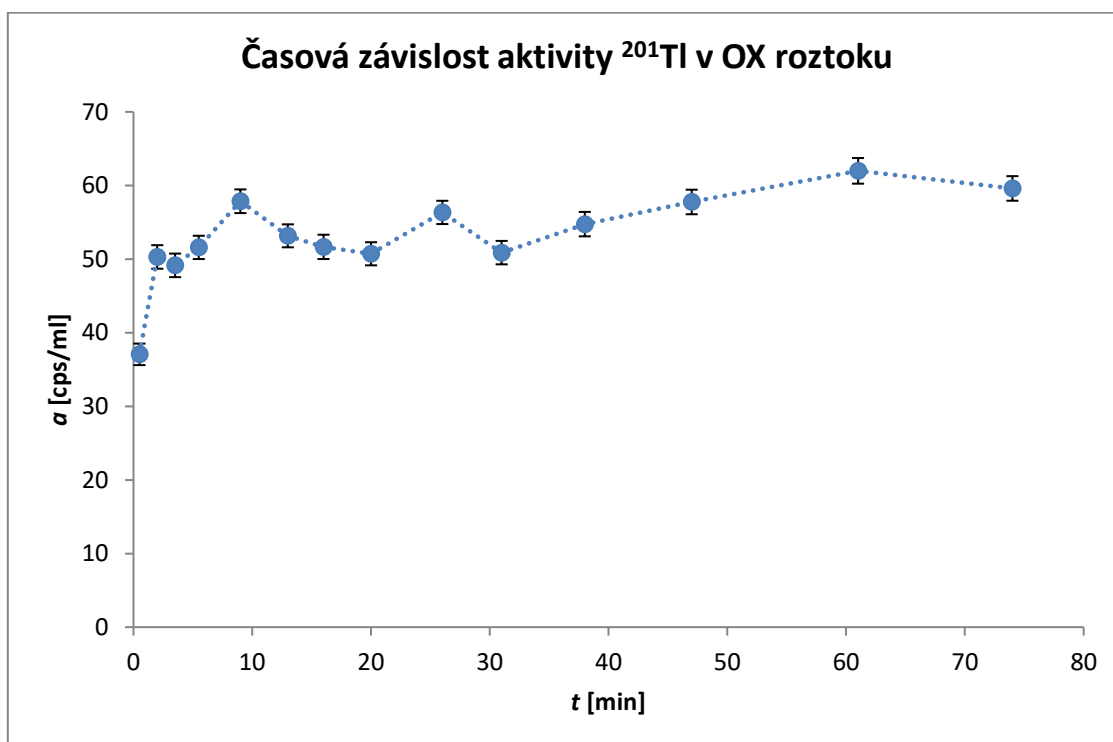
Vzniklá sraženina byla identifikována jako šťavelan železnatý pomocí XRD analýzy. Na Obr. 40 je znázorněno srovnání difrakčních spekter plíšku z oceli B s původní korozní vrstvou, po dekontaminaci, a po očištění isopropanolem a vodou. Podobně jako v případě plíšku z oceli A lze pozorovat odstranění původní korozní vrstvy (absence difrakčních čar příslušejících FeOOH , Fe_2O_3) a přítomnost šťavelanu železnatého, přičemž podle očekávání jsou příslušné difrakční čáry méně intenzivní po očištění plíšku, avšak ne zcela odstraněné.



Obr. 40: Srovnání XRD spekter plíšku z oceli B před provedením dekontaminačního procesu, po něm, a po očištění povrchu isopropanolem a vodou, přičemž spektra po dekontaminaci jsou pro přehlednost posunuta.

11.3.4 Aktivní provedení

V kontinuálním provedení dekontaminačního procesu s plíškem z oceli B kontaminovaným ^{201}Tl byla získána závislost měrné aktivity dekontaminačního roztoku na čase (Obr. 41). Na rozdíl od časových závislostí koncentrace železa v roztoku při neaktivním provedení nelze snadno pozorovat pozvolný nárůst v čase, aktivita roztoku prudce vzrůstá v průběhu prvních 5–10 minut.



Obr. 41: Časová závislost měrné aktivity ^{201}Tl v roztoku v průběhu OX kroku při kontinuálním provedení.

Vhodnějším způsobem hodnocení dekontaminačního procesu je tak v tomto případě dekontaminační faktor D_f , respektive účinnost D_u , vypočtené ze stanovené četnosti impulsů plíšku před dekontaminací I_0 a po provedení dekontaminačního procesu I_d :

$$I_0 = (1100 \pm 6) \text{ cps}$$

$$I_d = (98 \pm 2) \text{ cps}$$

$$D_f = 11,3 \pm 0,3$$

$$D_u = (91,1 \pm 0,7) \%$$

Stejně jako v případě vsádkových experimentů s plíšky kontaminovanými ^{201}Tl (kap. 11.2.5, Tab. 6) bylo dosaženo vysoké účinnosti dekontaminace.

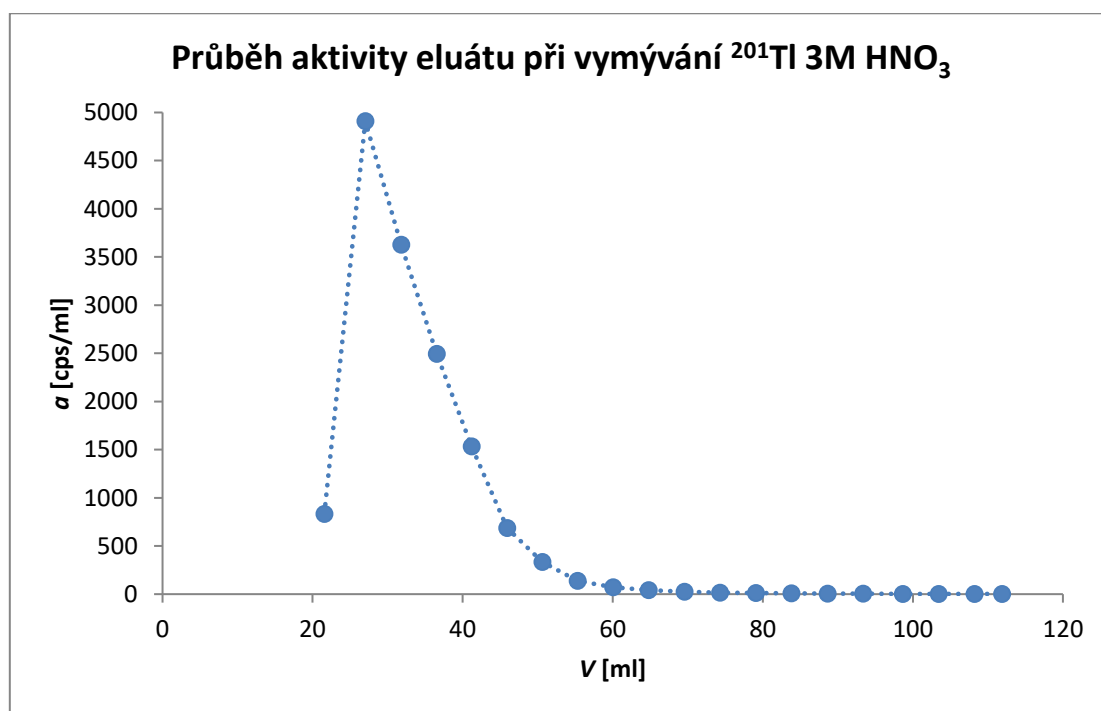
11.4 Zpracování dekontaminačního roztoku

11.4.1 Thallium

Po provedení dekontaminace plíšku kontaminovaného ^{201}Tl v kontinuálním uspořádání bylo přibližně 955 ml použitého dekontaminačního roztoku prolito kolonkou s 15 ml měniče kationtů IRN-77. Účelem bylo předběžné zjištění, zda lze tento měnič kationtů použít pro průběžné odstraňování ^{201}Tl z roztoku pomocí průtočné kolonky a jeho zakoncentrování vymytím menším množstvím činidla.

Při zpracování dekontaminačního roztoku na měniči kationtů byla zjištěná aktivita všech průběžně odebíraných 4ml frakcí eluátu na úrovni pozadí, zřejmě tak bylo zachyceno veškeré ^{201}Tl z roztoku. Tímto bylo zjištěno, že měnič kationtů IRN-77 je vhodný pro použití v kolonce zapojené v okruhu a objem iontoměniče 15 ml je dostatečný pro zachycení veškerého kontaminantu v naneseném množství.

Pro vymytí zachyceného ^{201}Tl byl zvolen 3M roztok HNO_3 . Na Obr. 42 je znázorněn průběh měrné aktivity odebíraných frakcí, v němž lze pozorovat pokles na úroveň pozadí již po promytí přibližně 70–80 ml HNO_3 . Roztok 3M HNO_3 se tak ukázal jako vhodné činidlo pro zakoncentrování ^{201}Tl z přibližně 1 l roztoku do 70–100 ml kyseliny. Výhodou 3M HNO_3 je také to, že po vymytí ^{201}Tl je měnič kationtů opět v H^+ formě a připravený na další použití.



Obr. 42: Průběh měrné aktivity eluátu při vymývání ^{201}Tl pomocí 3M roztoku HNO_3 .

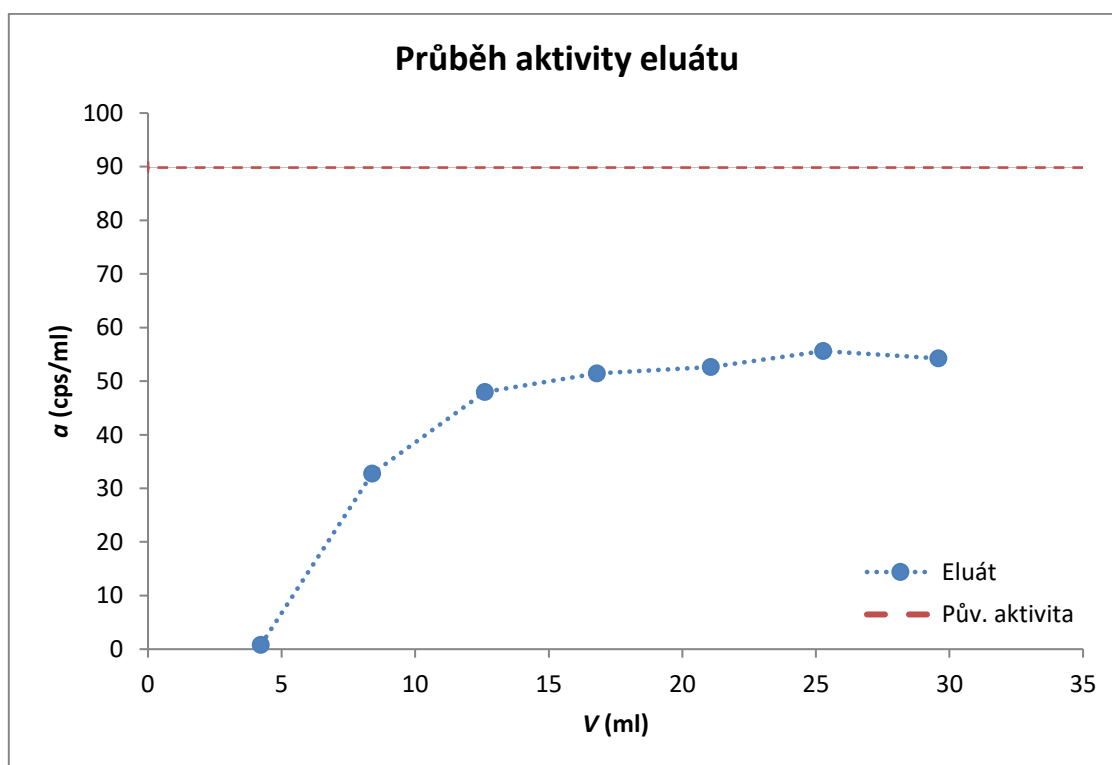
11.4.2 Železo

Měnič kationtů

Pomocí značení radionuklidem ^{59}Fe byl hodnocen záchyt železa na měniči kationtů IRN-77 z prostředí použitého dekontaminačního roztoku.

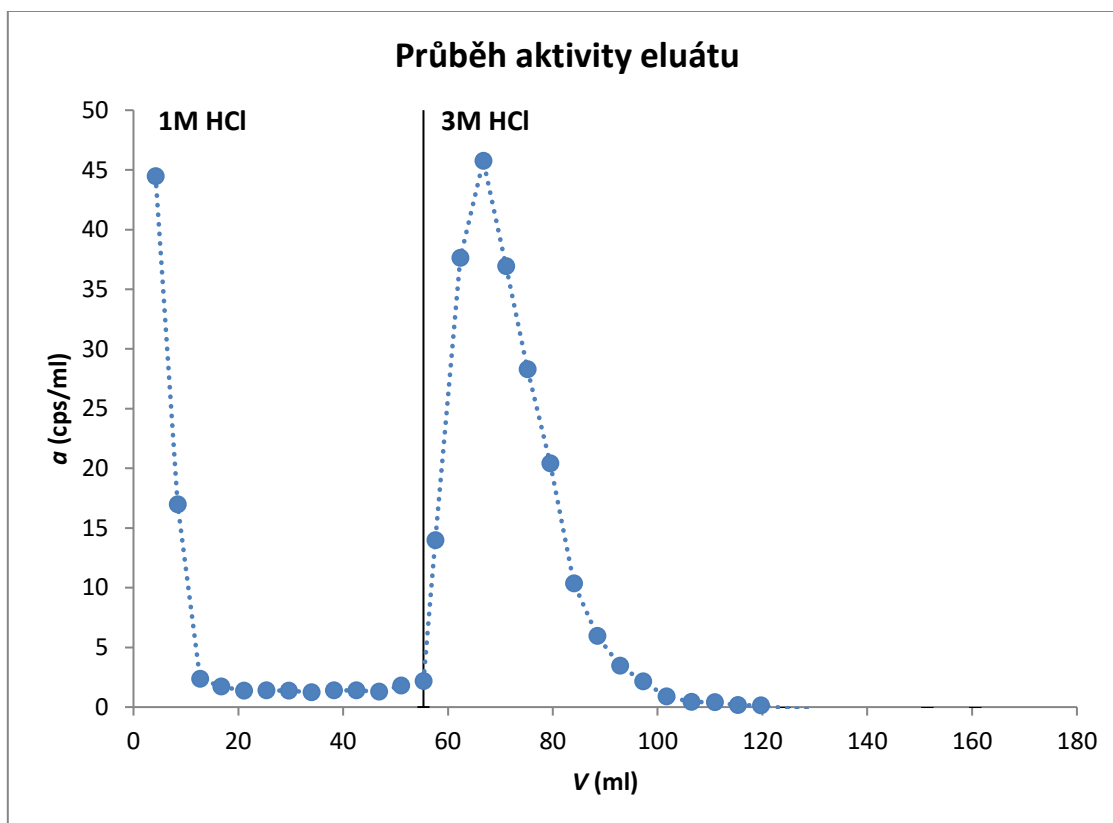
Průběh měrné aktivity ^{59}Fe v eluátu při prolévání 30 ml značeného roztoku kolonkou znázorňuje Obr. 43, kde přerušovaná červená čára představuje původní hodnotu měrné aktivity roztoku. Ze získané závislosti plyne, že železo se v podmínkách dekontaminačního roztoku částečně zachytává a část kolonkou proteče, maximální aktivita eluátu dosahuje přibližně 60 % původní měrné aktivity. V prostředí H_2O_x o koncentraci mnohonásobně převyšující koncentraci Fe^{3+} lze očekávat přítomnost železa převážně ve formě aniontových komplexů. Pravděpodobně tedy nedochází k záchytu kationtových forem Fe, ale měnič kationtů funguje spíše jako mechanický filtr zadržující rozptýlenou sraženinu a větší koloidní částice šťavelanu železnatého, vznikajícího během skladování roztoku fotochemickým rozkladem šťavelanových komplexů Fe^{3+} .

Samotný měnič kationtů tedy bez úpravy dekontaminačního roztoku nelze použít pro odstranění železa.



Obr. 43: Průběh aktivity ^{59}Fe v eluátu při záchytu ze značeného dekontaminačního roztoku.

Pro vymytí zachyceného železa byl zvolen roztok HCl. Nejprve byl použit roztok HCl o koncentraci 1 mol/l, jímž se vymyla část aktivity hned zpočátku, ale na úroveň pozadí se aktivitu eluátu snížit nepodařilo. Byl proto použit 3M roztok HCl, čímž bylo přibližně v 50 ml dosaženo úplného vymytí ^{59}Fe . K vymytí bylo tedy třeba více činidla, než bylo původního roztoku, i v případě použití velmi koncentrované silné kyseliny, což není pro účely úlohy žádoucí. Vhodnějším činidlem by mohla být jiná látka tvořící se železem komplexní anionty.



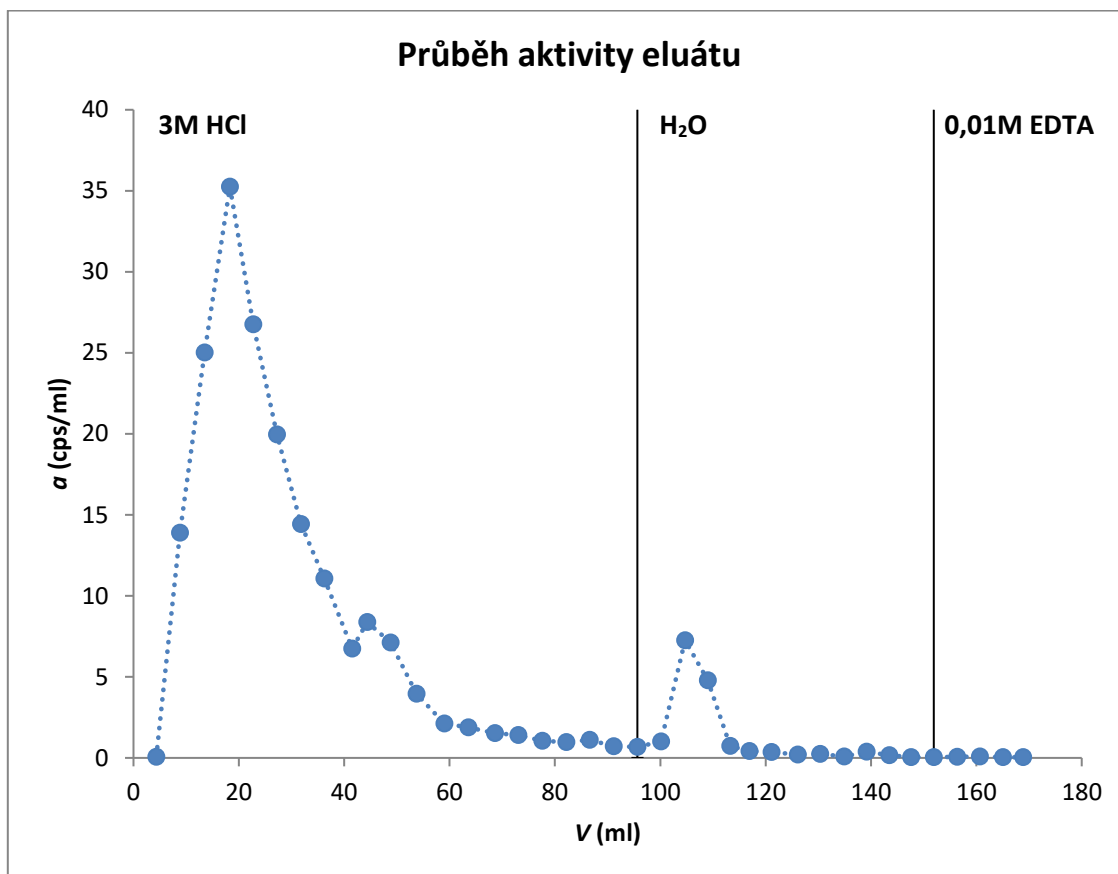
Obr. 44: Průběh aktivity ^{59}Fe v eluátu při vymývání z měniče kationtů.

Měníč aniontů

Při prolití 30 ml použitého dekontaminačního roztoku značeného ^{59}Fe kolonkou se 14 ml měniče aniontů IRN-78 byl všechen radionuklid zachycen (aktivita všech průběžně odebíraných 4ml frakcí byla na úrovni pozadí).

Na Obr. 45 je zobrazen průběh měrné aktivity ^{59}Fe při vymývání z měniče aniontů. Jako první eluční činidlo byla zvolena 3M HCl, která by měla zároveň převést měnič aniontů do Cl^- formy, patrně však ruší fakt, že Fe^{III} tvoří s chloridovými ligandy aniontové komplexy. Pomocí 3M HCl přesto zřejmě došlo k vymytí větší části ^{59}Fe (přibližně 67 % původní aktivity), avšak ani s použitím téměř 100 ml kyseliny se nepodařilo snížit aktivitu eluátu na

úroveň pozadí. Část železa (dalších přibližně 7 % původní aktivity) byla pak vymyta přibližně 30 ml vody. Tento způsob regenerace měniče aniontů se tak neukázal jako vhodný. Účinnějšího vymytí by bylo pravděpodobně možno dosáhnout pomocí slabě kyselého komplexujícího činidla při vyšším pH.



Obr. 45: Průběh aktivity ^{59}Fe v eluátu při vymývání z měniče aniontů.

12 Závěr

Cílem diplomové práce byla optimalizace vybrané dekontaminační metody pro aplikaci v rámci laboratorní výuky s použitím modulárního zařízení – dekontaminační smyčky. Výstupem práce je návod k úloze, která demonstruje základní principy chemických dekontaminačních metod, konkrétně z hlediska dekontaminace kovových povrchů.

Teoretická část diplomové práce je vzhledem k hlavnímu cíli práce zaměřena na principy a postupy z oblasti dekontaminace, které mají být demonstrovány prostřednictvím navržené laboratorní úlohy. Jedná se v první řadě o základní principy dekontaminace, faktory ovlivňující výběr dekontaminační metody pro různé aplikace a rozdělení dekontaminačních metod. Jedna kapitola je věnována charakterizaci jaderně energetických zařízení (konkrétně primárního okruhu jaderných elektráren s tlakovodním reaktorem) z pohledu radioaktivní kontaminace, neboť se jedná o velmi významnou oblast použití dekontaminačních metod na kovové povrchy. Jsou zde popsány běžné konstrukční materiály primárního okruhu, problematika koroze a také původ a radiochemický charakter kontaminantů. Dále teoretická část práce zahrnuje podrobný rozbor postupu přípravy laboratorní úlohy na základě didaktických cílů a popis chemického systému vybraného k modifikaci pro úlohu.

Praktická část práce je zaměřena na optimalizaci chemického systému a experimentálního uspořádání pro použití v rámci navrhované laboratorní úlohy.

Byla provedena charakterizace vzorků k dekontaminaci (ocelových plíšků s přirozeně vytvořenou korozní vrstvou), z hlediska složení a struktury korozní vrstvy metodou rentgenové difrakce. Byla vybrána vhodná metoda sjednocení povrchu plíšků a vytvoření korozní vrstvy v laboratorních podmínkách, korozní vrstvy vytvořené různými způsoby byly také charakterizovány metodou XRD. Z těchto experimentů vyplynuly následující závěry:

- Plíšky, které byly používány jako vzorky k dekontaminaci, jsou z ferritické oceli a jejich korozní vrstva přirozeného původu je složena z několika krystalických modifikací hydratovaného oxidu železa FeOOH . Po aplikaci modifikovaného dekontaminačního procesu je korozní vrstva zcela odstraněna, na povrchu plíšku se však zpětně usazuje šťavelan železnatý.
- Dekontaminované plíšky lze použít opakovaně, přičemž jako vhodný způsob vytvoření nové korozní vrstvy na povrchu se jeví působení 5% roztoku NaCl po dobu 1–2 týdnů. Tímto způsobem vzniká korozní vrstva skládající se ze dvou vrstev:

kompaktní spodní, tvořené zřejmě magnetitem Fe_3O_4 , a volněji vázané svrchní, obsahující chloridy a pravděpodobně i hydratované oxidy železa.

Optimalizace parametrů chemického systému byla provedena pomocí vsádkových experimentů v malém měřítku (10 ml roztoku, plíšky o rozměrech 1 cm × 1 cm). Na základě výsledků byl navržen postup aplikace dvoukrokové dekontaminační metody Alkaline Permanganate – Oxalate na ocelové plíšky:

- 500 ml 0,4% KMnO_4 + 2% KOH ve statickém uspořádání (kádinka), zahřívání na 65°C po dobu 1,5 h
- Oplach destilovanou vodou
- 1 l 0,5% H_2O_2 v kontinuálním uspořádání (dekontaminační smyčka), cirkulace a zahřívání na 65°C po dobu 1,5 h

Centrální laboratorní zařízení (dekontaminační smyčka) bylo sestaveno ve vhodném uspořádání, byla ověřena jeho funkce a bylo nalezeno optimální nastavení jednotlivých komponent.

Pro neaktivní provedení úlohy, založené na sledování rozpouštění korozní vrstvy prostřednictvím koncentrace železa v roztoku, byly vybrány instrumentální metody ICP-MS a AAS a bylo provedeno jejich srovnání. Bylo zjištěno, že pro neaktivní verzi úlohy lze se srovnatelnými výsledky použít pro stanovení koncentrace železa v roztoku jak metodu ICP-MS, tak metodu AAS.

Pro aktivní provedení úlohy byly testovány dva radionuklidy: ^{201}Tl a ^{59}Fe . Bylo pozorováno chování těchto radionuklidů v průběhu dekontaminačního procesu a byly testovány různé způsoby nanesení radionuklidů na vzorky k dekontaminaci. Pro případné zpracování dekontaminačních roztoků v průběhu dekontaminačního procesu s použitím průtočné ionexové kolony byl testován měnič kationtů Amberlite IRN-77 a měnič aniontů Amberlite IRN-78 a byl sledován záchyt radionuklidů ^{201}Tl a ^{59}Fe na těchto iontoměničích z prostředí dekontaminačního roztoku. Z experimentů s použitím radionuklidů plyne následující:

- ^{201}Tl je vhodným radionuklidem pro laboratorní úlohu jak z hlediska svého chování v prostředí dekontaminačních roztoků, tak z hlediska zpracování dekontaminačního roztoku pomocí kolony s měničem kationtů. Použití pouze roztoku 0,5% kyseliny šťavelové bez předešlé aplikace oxidačního kroku (0,4% KMnO_4 a 2% KOH) postačuje k dosažení vysokých dekontaminačních faktorů, zahrnutí oxidačního kroku

nemá na výsledný D_f významný vliv. ^{201}Tl je možné kvantitativně zachytit na měniči kationtů Amberlite IRN-77 v množství přiměřeném rozměrům kolony. Kontaminaci ^{201}Tl lze realizovat nanesením zásobního roztoku TlCl na povrch korozní vrstvy a vysušením.

- Radionuklid ^{59}Fe se jeví jako méně vhodný pro základní demonstraci principů chemické dekontaminace v rámci laboratorní úlohy, vzhledem k nízkým dosaženým hodnotám D_f , které jsou pravděpodobně dány zpětným usazováním štavelanu železnatého. Tento radionuklid může být vhodnější spíše pro pokročilé experimenty s cílem hlubšího zkoumání dekontaminačních procesů.

V souladu se stanovenými cíli práce byl na základě výsledků vypracován návod pro laboratorní úlohu *Dekontaminace kovových povrchů* v české a anglické modifikaci včetně metodických pokynů. Veškeré výsledky práce mohou dále sloužit jako podklady pro návrh případných dalších variant úlohy či jiných výukových a výzkumných postupů využívajících dekontaminační smyčku.

Výsledky této práce a výzkumného úkolu [1], na nějž diplomová práce navazuje, byly prezentovány formou posteru v rámci mezinárodních konferencí:

- *19th Radiochemical Conference* (15.–20. 5. 2022, Mariánské Lázně, Česká republika; abstrakt publikován v časopisu *Czech Chemical Society Symposium Series* 20 (2), 53-160 (2022))
- *3rd International Conference on Radioanalytical and Nuclear Chemistry* (7.–12. 5. 2023, Budapešť, Maďarsko)

Seznam obrázků

| | |
|--|----|
| Obr. 1: Schéma primárního okruhu s tlakovodním reaktorem (převzato a upraveno z [9]). | 6 |
| Obr. 2: Schematické znázornění mechanismů transportu radioaktivních kontaminantů v PO. Převzato z [14]. | 9 |
| Obr. 3: Schematické znázornění vzniku korozní vrstvy. Převzato z [14]. | 10 |
| Obr. 4: Průřez korozní vrstvou austenitické nerezové oceli, která dosud neprošla dekontaminačním procesem, v primárním okruhu JE. Převzato z [15]. | 11 |
| Obr. 5: Průřez korozní vrstvou austenitické nerezové oceli, která dříve podstoupila dekontaminaci metodou AP-CITROX, v primárním okruhu JE. Převzato z [15]. | 12 |
| Obr. 6: Trojrozměrný náčrt reaktoru a průřez konstrukcí (převzato z materiálů firmy Wood Nuclear Slovakia, s. r. o.). | 27 |
| Obr. 7: Reaktor na polohovatelném stojanu, s dekontaminačním roztokem a s kontaminovaným předmětem zavěšeným v síťce. | 27 |
| Obr. 8: Peristaltická pumpa. | 28 |
| Obr. 9: Průtočný ohříváč. | 29 |
| Obr. 10: Termostatová lázeň s ohřívací lahví. | 30 |
| Obr. 11: Kolona s ionexem mimo zapojení v okruhu. | 31 |
| Obr. 12: Schéma zapojení okruhu. | 32 |
| Obr. 13: Plíšky z oceli A (vlevo) a B (vpravo). | 36 |
| Obr. 14: Uspořádání AP kroku. | 41 |
| Obr. 15: Uspořádání okruhu pro OX krok. | 42 |
| Obr. 16: XRD spektrum původní korozní vrstvy oceli A a B, kde spektrum oceli B je pro přehlednost posunuto. | 45 |
| Obr. 17: Elektrochemicky zkorodované plíšky. | 46 |
| Obr. 18: XRD spektrum elektrochemické korozní vrstvy oceli A. | 47 |
| Obr. 19: Stav plíšků č. 1 a 2 v 5% NaCl a 0,1M HCl po 2,5 h, 24 h, 72 h a 1 týdnu. | 48 |
| Obr. 20: Stav plíšku č. 1 v 5% NaCl po 2 týdnech. | 48 |
| Obr. 21: Stav plíšků korodovaných v 5% NaCl po vyjmutí z roztoku (nahore po 1 týdnu, dole po 2 týdnech). | 48 |
| Obr. 22: XRD spektrum plíšku z oceli A korodovaného v 5% roztoku NaCl. | 49 |
| Obr. 23: Stav plíšku č. 2 bezprostředně po vyjmutí z 0,1M HCl (a) a po 22 hodinách (b). | 50 |
| Obr. 24: XRD spektrum plíšku z oceli A korodovaného v 0,1M roztoku HCl. | 50 |
| Obr. 25: Stav plíšku korodovaného v parách koncentrované HCl bezprostředně po vyjmutí z roztoku a po 2 dnech. | 51 |
| Obr. 26: XRD spektrum plíšku z oceli A korodovaného v parách koncentrované HCl. | 51 |

| | |
|---|----|
| Obr. 27: Stav plíšků z oceli B korodovaných v parách HCl (vlevo) a v 5% roztoku NaCl (vpravo) po vyjmutí a osušení. | 53 |
| Obr. 28: Časová závislost koncentrace železa v roztoku v průběhu OX kroku při různých teplotách. | 54 |
| Obr. 29: Časová závislost koncentrace železa v roztoku. | 56 |
| Obr. 30: Časová závislost koncentrace železa v roztoku pro korozní vrstvy vytvořené různými způsoby..... | 57 |
| Obr. 31: Srovnání XRD spekter plíšku z oceli A před provedením dekontaminačního procesu a po něm (včetně očištění povrchu isopropanolem a vodou), přičemž spektrum po dekontaminaci je pro přehlednost posunuto..... | 58 |
| Obr. 32: Průběh měrné aktivity ^{201}Tl v roztoku v průběhu AP kroku..... | 60 |
| Obr. 33: Průběh měrné aktivity ^{201}Tl v roztoku v průběhu OX kroku. | 61 |
| Obr. 34: Časový průběh aktivity ^{59}Fe v roztoku OX, vztažené na původní nanesenou aktivitu I_{celk} , pro plíšky bez aplikace AP kroku. | 65 |
| Obr. 35: Časový průběh aktivity ^{59}Fe v roztoku OX, vztažené na aktivitu po provedení AP kroku..... | 66 |
| Obr. 36: Zbarvení roztoku v průběhu loužení po 10 min a 45 min..... | 69 |
| Obr. 37: Časová závislost koncentrace železa v roztoku v průběhu OX kroku při kontinuálním provedení. | 70 |
| Obr. 38: Časová závislost koncentrace železa v roztoku v průběhu OX kroku při kontinuálním provedení, stanovená pomocí ICP-MS, AAS s nosným plynem N_2O , a AAS se směsí vzduchu a acetylenu jako nosným plynem. | 71 |
| Obr. 39: Plíšek po vysušení a očištění poloviny povrchu. | 72 |
| Obr. 40: Srovnání XRD spekter plíšku z oceli B před provedením dekontaminačního procesu, po něm, a po očištění povrchu isopropanolem a vodou, přičemž spektra po dekontaminaci jsou pro přehlednost posunuta..... | 73 |
| Obr. 41: Časová závislost měrné aktivity ^{201}Tl v roztoku v průběhu OX kroku při kontinuálním provedení..... | 74 |
| Obr. 42: Průběh měrné aktivity eluátu při vymývání ^{201}Tl pomocí 3M roztoku HNO_3 | 75 |
| Obr. 43: Průběh aktivity ^{59}Fe v eluátu při zachytu ze značeného dekontaminačního roztoku. | 76 |
| Obr. 44: Průběh aktivity ^{59}Fe v eluátu při vymývání z měniče kationtů..... | 77 |
| Obr. 45: Průběh aktivity ^{59}Fe v eluátu při vymývání z měniče aniontů..... | 78 |

Seznam tabulek

| | |
|---|----|
| Tab. 1: Reakce hydrolyzy železitých iontů. Převzato z [29]..... | 22 |
| Tab. 2: Vybrané parametry dekontaminační smyčky..... | 24 |
| Tab. 3: Metodika testování chemické koroze..... | 37 |
| Tab. 4: Přehled krystalických fází identifikovaných v korozních vrstvách. | 52 |
| Tab. 5: Označení plíšků kontaminovaných ^{201}Tl pro vsádkové experimenty. | 59 |
| Tab. 6: Četnosti impulsů plíšků kontaminovaných ^{201}Tl před dekontaminací (I_0), po provedení AP kroku (I_{AP}) a po provedení OX kroku (I_{OX}), a příslušné dekontaminační faktory D_f a účinnosti $D_{\dot{u}}$ pro jednotlivé kroky (AP , OX) a pro celý dekontaminační proces (<i>celk.</i>)..... | 61 |
| Tab. 7: Četnosti impulsů plíšků kontaminovaných ^{201}Tl po loužení přes noc v 0,5% OX při laboratorní teplotě a příslušné dekontaminační faktory D_f a účinnosti $D_{\dot{u}}$ | 62 |
| Tab. 8: Označení plíšků kontaminovaných ^{59}Fe pro vsádkové experimenty a jejich teoretické celkové aktivity (vztažené na geometrii měření kapalných vzorků o objemu 400 μl)..... | 64 |
| Tab. 9: Četnosti impulsů plíšků před provedením dekontaminačního procesu (I_0), po provedení AP kroku (I_{AP}), po provedení OX kroku (I_d), a příslušné dekontaminační faktory D_f a účinnosti $D_{\dot{u}}$ pro jednotlivé kroky (AP , OX) a pro celý dekontaminační proces (<i>celk.</i>)..... | 67 |

Seznam použitých zkratk

AAS – Atomic Absorption Spectrometry

ALARA – As Low As Reasonably Achievable

AP – alkalický manganistan

APOX – alkalický manganistan, šťavelan

AP-CITROX – alkalický manganistan, směs citrátu a šťavelanu

AP-NHN – alkalický manganistan, směs kyseliny dusičné a komplexotvorných činidel

CITROX – směs citrátu a šťavelanu

EDTA – kyselina ethylendiammintetraoctová

ICP-MS – Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

JE – jaderná elektrárna

NP – směs manganistanu a kyseliny dusičné

NP-CITROX – směs manganistanu a kyseliny dusičné, směs citrátu a šťavelanu

NP-NHN – směs manganistanu a kyseliny dusičné, směs kyseliny dusičné a komplexotvorných činidel

OX – šťavelan

PO – primární okruh

PTFE – polytetrafluorethylen

PWR – Pressurized Water Reactor

RTG – rentgenové záření

UV – ultrafialové záření

VVER – vodo-vodní energetický reaktor

XRD – X-Ray Diffraction

Literatura

- [1] A. Horynová, “Návrh a optimalizace pracovních postupů pro dekontaminační smyčku,” ČVUT v Praze, 2022.
- [2] NEA, “Decontamination Techniques Used in Decommissioning Activities.” OECD Publishing, Paris, 1999.
- [3] J. Severa and J. Bár, *Kontaminace radioaktivními látkami a dekontaminace*. Praha: Ústřední informační středisko pro jaderný program, 1985.
- [4] I. Špendlíková *et al.*, “Likvidační dekontaminační metody - dílčí zpráva projektu FV10023 Ministerstva průmyslu a obchodu ČR,” 2016.
- [5] “Vyhláška č. 422/2016 Sb. Vyhláška o radiační ochraně a zabezpečení radionuklidového zdroje,” 2016. <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2016-422>.
- [6] V. Kumar, R. Goel, R. Chawla, M. Silambarasan, and R. Sharma, “Chemical, biological, radiological, and nuclear decontamination: Recent trends and future perspective,” *J. Pharm. Bioallied Sci.*, vol. 2, no. 3, p. 220, 2010, doi: 10.4103/0975-7406.68505.
- [7] K. L. Murty and I. Charit, *An Introduction to Nuclear Materials*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2013.
- [8] P. Otčenášek, *Skripta předmětu Základy konstrukce a funkce jaderných elektráren*. .
- [9] M. Bernard *et al.*, “Study of a low Mach nuclear core model for single-phase flows,” in *ESAIM: Proceedings*, 2012, vol. 38.
- [10] G. C. W. Comley, “The significance of corrosion products in water reactor coolant circuits,” *Prog. Nucl. Energy*, vol. 16, no. 1, pp. 41–72, 1985, doi: 10.1016/0149-1970(85)90005-8.
- [11] K. Štamberg and R. Silber, “Chemie provozu jaderných elektráren.” Praha, 2015.
- [12] H. Provens, “Primary Circuit Contamination in Nuclear Power Plants: Contribution to Occupational Exposure,” in *Towards harmonisation of radiation protection in Europe: European IRPA Congress 2002: Florence, Italy, 8-11 October 2002: proceedings*, 2002, vol. October, pp. 1–11, [Online]. Available: https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/37/115/37115714.pdf.
- [13] T. Grygar and M. Zmitko, “Corrosion products behaviour under VVER primary coolant conditions,” 2002.
- [14] IAEA, “Modelling of Transport of Radioactive Substances in the Primary Circuit of Water-Cooled Reactors,” 2012.
- [15] A. Szabó *et al.*, “Effect of a chemical decontamination procedure on the corrosion state of the heat exchanger tubes of steam generators,” *Corros. Sci.*, vol. 48, no. 9, pp. 2727–2749, 2006, doi: 10.1016/j.corsci.2005.09.008.
- [16] IAEA, “Decontamination Approaches during Outages in Nuclear Power Plants - Experiences and Lessons Learned,” 1946.

- [17] European Commission Co-ordination Network on Decommissioning (EC-CND), “Dismantling Techniques, Decontamination Techniques, Dissemination of Best Practice, Experience and Know-how,” 2009.
- [18] M. Pražská, J. Rezbárik, M. Solčányi, and R. Trtílek, “Actual situation on the field of decontamination in Slovak and Czech NPPs,” *Czechoslov. J. Phys.*, vol. 53, no. S1, pp. A687–A697, 2003, doi: 10.1007/s10582-003-0088-6.
- [19] D. J. Blick, “The purpose and character of laboratory instruction,” *J. Chem. Educ.*, vol. 32, no. 5, pp. 264–266, 1955, doi: 10.1021/ed032p264.
- [20] N. D. Cheronis, “The Philosophy of Laboratory Instruction,” *J. Chem. Educ.*, vol. 39, no. 2, pp. 102–106, 1962.
- [21] J. Halbych and H. Čtrnáctová, *Didaktika a technika chemických pokusů*. Praha: UK Praha: Karolinum, 2006.
- [22] M. Němec, K. Čubová, M. Semelová, and P. Bartl, *Praktikum z jaderné chemie a radiochemie I.*, 1. vydání. Praha: Česká technika - nakladatelství ČVUT, 2020.
- [23] B. Hesse *et al.*, “EANM/ESC procedural guidelines for myocardial perfusion imaging in nuclear cardiology,” *Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging*, vol. 32, no. 7, pp. 855–897, 2005, doi: 10.1007/s00259-005-1779-y.
- [24] N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2. vyd. Elsevier, 1997.
- [25] D. Delacroix, J. P. Guerre, P. Leblanc, and C. Hickman, *Radionuclide and Radiation Protection Data Handbook*, 2nd ed. Ashford, Kent: Nuclear Technology Publishing, 2002.
- [26] J. P. Mehlig and H. R. Hulett, “Spectrophotometric Determination of Iron With o-Phenanthroline and with Nitro-o-phenanthroline,” *Ind. Eng. Chem. - Anal. Ed.*, vol. 14, no. 11, pp. 869–871, 1942, doi: 10.1021/i560111a018.
- [27] W. Feng and D. Nansheng, “Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds. A minireview,” *Chemosphere*, vol. 41, no. 8, pp. 1137–1147, 2000, doi: 10.1016/S0045-6535(00)00024-2.
- [28] A. Stefánsson, “Iron(III) hydrolysis and solubility at 25°C,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 41, no. 17, pp. 6117–6123, Sep. 2007, doi: 10.1021/ES070174H/SUPPL_FILE/ES070174HSI20070503_115412.PDF.
- [29] J. E. Singley and A. P. Black, “Hydrolysis Products of Iron (III),” *J. Am. Water Works Assoc.*, vol. 59, no. 12, pp. 1549–1564, 1967, doi: 10.1002/j.1551-8833.1967.tb03485.x.
- [30] M. Taxiarchou, D. Pantias, I. Douni, I. Paspaliaris, and A. Kontopoulos, “Dissolution of magnetite in acidic oxalate solutions,” *Trans. Institutions Min. Metall. Sect. C Miner. Process. Extr. Metall.*, vol. 107, no. JAN/APR, 1998.
- [31] P. Vehmaanperä, T. Sihvonen, R. Salmimies, and A. Häkkinen, “Dissolution of Magnetite and Hematite in Mixtures of Oxalic and Nitric Acid: Mechanisms and Kinetics,” *Minerals*, vol. 12, no. 5, pp. 1–19, 2022, doi: 10.3390/min12050560.

- [32] S. O. Lee, T. Tran, B. H. Jung, S. J. Kim, and M. J. Kim, "Dissolution of iron oxide using oxalic acid," *Hydrometallurgy*, vol. 87, no. 3–4, pp. 91–99, 2007, doi: 10.1016/j.hydromet.2007.02.005.
- [33] G. Pliego, J. A. Zazo, J. A. Casas, and J. J. Rodriguez, "Fate of iron oxalates in aqueous solution: The role of temperature, iron species and dissolved oxygen," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 2, no. 4, pp. 2236–2241, 2014, doi: 10.1016/j.jece.2014.09.013.
- [34] W. M. Riggs and C. E. Bricker, "Thermal decomposition of iron(III) oxalates," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 33, no. 6, pp. 1635–1647, 1971, doi: 10.1016/0022-1902(71)80599-7.
- [35] B. C. Faust and R. G. Zepp, "Photochemistry of Aqueous Iron(III)-Polycarboxylate Complexes: Roles in the Chemistry of Atmospheric and Surface Waters," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 27, no. 12, pp. 2517–2522, 1993, doi: 10.1021/es00048a032.
- [36] S. Goldstein and J. Rabani, "The ferrioxalate and iodide-iodate actinometers in the UV region," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 193, no. 1, pp. 50–55, 2008, doi: 10.1016/j.jphotochem.2007.06.006.
- [37] H. J. Kuhn, S. E. Braslavsky, and R. Schmidt, "Chemical actinometry (IUPAC technical report)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 76, no. 12, pp. 2105–2146, 2004, doi: 10.1351/pac200476122105.

Přílohy

Příloha 1 – Návod k úloze *Dekontaminace kovových povrchů* a metodické pokyny

Příloha 2 – Instructions for laboratory task *Decontamination of metal surfaces* and guidelines for lecturers

1 Dekontaminace kovových povrchů

1.1 Teoretický úvod

Dekontaminace kovových povrchů má velký význam zejména v jaderné energetice, a to jak v průběhu provozu jaderné energetických zařízení, tak při jejich vyřazování. Týká se zejména primárního okruhu, jehož dekontaminace se provádí za účelem snížení dávek ionizujícího záření, kterým jsou při údržbě či vyřazování zařízení vystaveni pracovníci.

Hlavním materiálem primárního okruhu (PO) jaderné elektrárny jsou speciální nerezové oceli. I přesto, že složení těchto ocelí a chemický režim PO jsou navrženy s ohledem na co největší minimalizaci koroze, dochází během provozu ke vzniku korozní vrstvy na vnitřním povrchu ocelových komponent. Korozní produkty se pak mohou uvolnit z povrchových vrstev a médii mohou být unášeny až do reaktoru, kde jsou aktivovány v intenzivním neutronovém toku. Radionuklidy vzniklé aktivací korozních produktů, např. ^{51}Cr , ^{56}Mn , ^{59}Fe , ^{58}Co , ^{60}Co , ^{63}Ni a ^{95}Zr , jsou tak jednou z nejvýznamnějších skupin kontaminantů primárního okruhu. Jejich odstranění komplikuje fakt, že se opět zabudovávají do korozní vrstvy. Podobně se do jisté míry mohou chovat také kontaminanty jiného původu – štěpné produkty unikající do chladiva z palivových článků či produkty dalších jaderných reakcí v chladicím médiu. Pro účinnou dekontaminaci je proto nutné korozní vrstvu odstranit.

Chemické dekontaminační metody obvykle sestávají ze dvou či více kroků. První krok je zpravidla oxidační a jeho účelem je předběžné narušení korozní vrstvy. V druhém kroku dochází k samotnému rozpouštění korozní vrstvy, většinou s použitím komplexačního činidla, které tvoří s kovy přítomnými v korozní vrstvě vysoce stabilní a dobře rozpustné sloučeniny. Kontaminanty tak přecházejí z dekontaminovaného povrchu do roztoku, s nímž je nutné dále nakládat jako s radioaktivním odpadem. Pro snížení objemu takto vzniklých kapalných radioaktivních odpadů je vhodné radionuklidy zakonzentrovat do menšího množství roztoku, např. záchytem na ionexu a vymytím menším množstvím vhodného činidla.

Příkladem dvoukrokové chemické dekontaminační metody, která se používá pro dekontaminaci PO, je metoda APOX (Alkaline Permanganate – OXalate), jejíž laboratorní provedení je náplní této úlohy. Prvním krokem je zde oxidace zásaditým roztokem manganistanu draselného (KMnO_4); manganistan je silným oxidačním činidlem, avšak zásadité prostředí jeho účinky tlumí, aby nedocházelo k poškození samotné ocelové struktury.

Druhým, komplexačním krokem je aplikace kyseliny šťavelové ((COOH)₂, H₂Ox), která zejména s ionty železitými tvoří pevné rozpustné komplexy, a tak rozpouští korozní vrstvu. V obou krocích se roztoky obvykle nechávají působit po dobu 1–3 hodin při zvýšené teplotě. Mezi kroky je třeba provést oplach destilovanou vodou, aby nedocházelo k nežádoucím reakcím mezi složkami jednotlivých dekontaminačních roztoků.

Pro zhodnocení účinnosti dekontaminačního procesu lze použít různá vyjádření. Základním parametrem je dekontaminační faktor D_f , který je poměrem původní aktivity (respektive měrné aktivity) kontaminovaného předmětu či materiálu A_0 a jeho aktivity po provedení dekontaminace A_d . Za předpokladu zachování stejných podmínek měření lze aktivity vyjádřit pomocí měřené četnosti impulsů I_0, I_d :

$$D_f = \frac{I_0}{I_d}. \quad (1)$$

Dekontaminační účinnost $D_{\dot{u}}$ je pak vyjádřena vztahem:

$$D_{\dot{u}} = \frac{I_0 - I_d}{I_0} \cdot 100 \% = \left(1 - \frac{1}{D_f}\right) \cdot 100 \%. \quad (2)$$

1.2 Cíle úlohy

Cílem úlohy je demonstrovat principy chemické dekontaminace kovových materiálů, zejména nerezových ocelí, na příkladu aplikace metody APOX.

1.3 Úkoly

1. Charakterizujte kontaminovaný plíšek před samotnou dekontaminací z hlediska radioaktivity.
2. Proved'te první (oxidační) krok procesu APOX. Po jeho provedení srovnejte aktivitu plíšku s původní hodnotou.
3. Proved'te druhý (komplexační) krok procesu APOX v kontinuálním režimu. Sledujte časový průběh procesu.
4. Zhodno'te účinnosti jednotlivých kroků dekontaminačního procesu na základě měření aktivity plíšku.

1.4 Pomůcky a chemikálie

Výchozí látky pro přípravu dekontaminačních roztoků: KMnO_4 , KOH , $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Vzorek pro dekontaminaci (ocelový plíšek s korozní vrstvou kontaminovaný vhodným radionuklidem).

Kádinky, 1l a 500ml odměrné baňky, skleněné tyčinky, pipety, váhy, lžičky, vážicí lodičky, teploměr, magnetická míchačka, síťka, provázek, 4ml ampulky, stojan se svorkami a klemami.

Dekontaminační smyčka v sestavě: reaktor o objemu 1 l, peristaltická pumpa, (průtokoměr, průtočný teplotní senzor), míchadlo, ohřívací lahev v termostatu s vodní lázní, kolonka s katexem, blok pro umístění scintilační sondy.

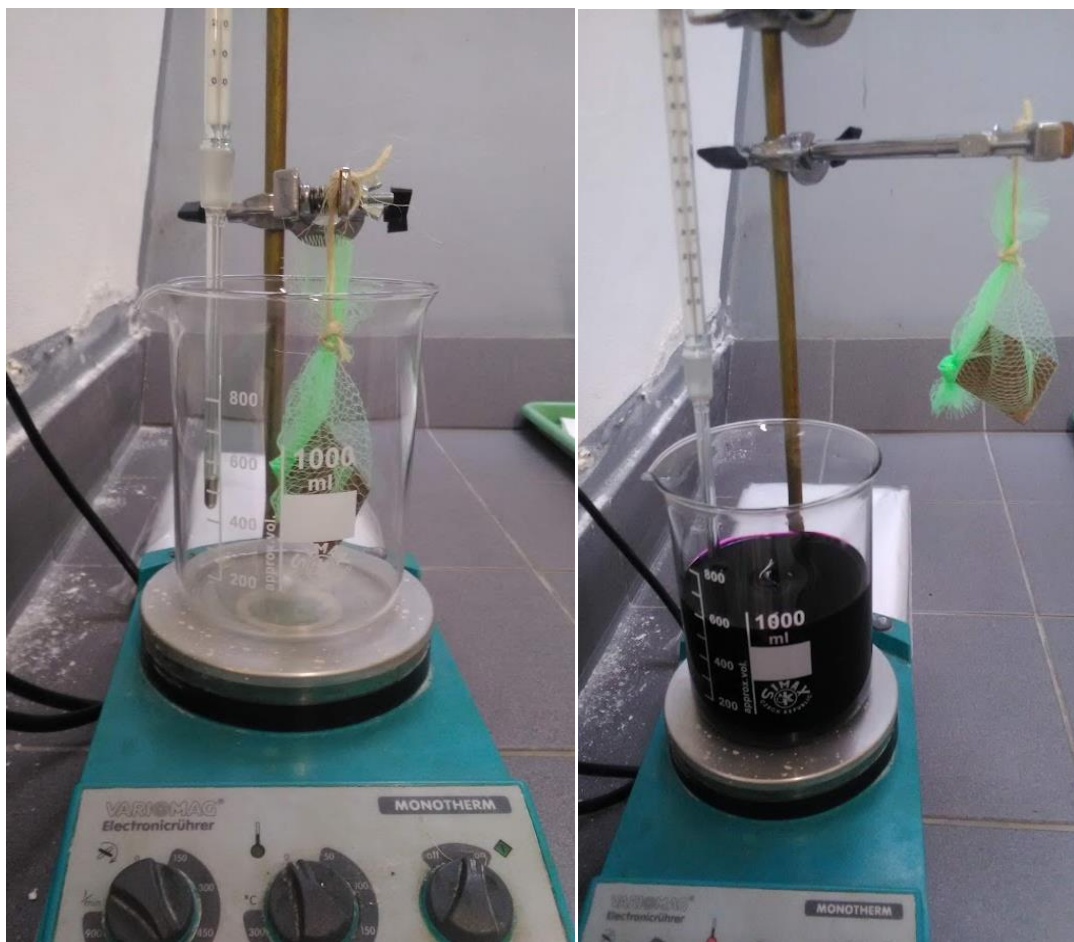
Scintilační sonda, gama spektrometr s vysokým rozlišením.

1.5 Pracovní postup

- Pomocí spektrometrie gama s vysokým rozlišením určete druh kontaminantu. Podle jeho chemických vlastností rozhodněte, zda aplikujete dvoukrokový proces APOX nebo pouze jednokrokový proces OX.
- Ve vhodné geometrii pomocí vhodného detektoru změřte aktivitu kontaminovaného plíšku.
- Připravte potřebné objemy dekontaminačních roztoků dle zvolené procedury:
 - 500 ml roztoku AP: 0,4% KMnO_4 + 2% KOH ,
 - 1 l roztoku OX: 0,5% H_2O_x .

AP krok

- Ocelový plíšek umístěte do plastové sítky a zavěste na kovový držák upevněný ke stojanu.
- Roztok AP zahřejte v kádince za stálého míchání na magnetické míchačce na teplotu přibližně 65°C . Po ustálení požadované teploty ponořte plíšek do roztoku a nechte loužit po dobu 1,5 h. Po uplynutí této doby plíšek vyjměte a opláchněte destilovanou vodou.
- Změřte plíšek po prvním kroku ve stejné geometrii jako před začátkem dekontaminačního procesu.



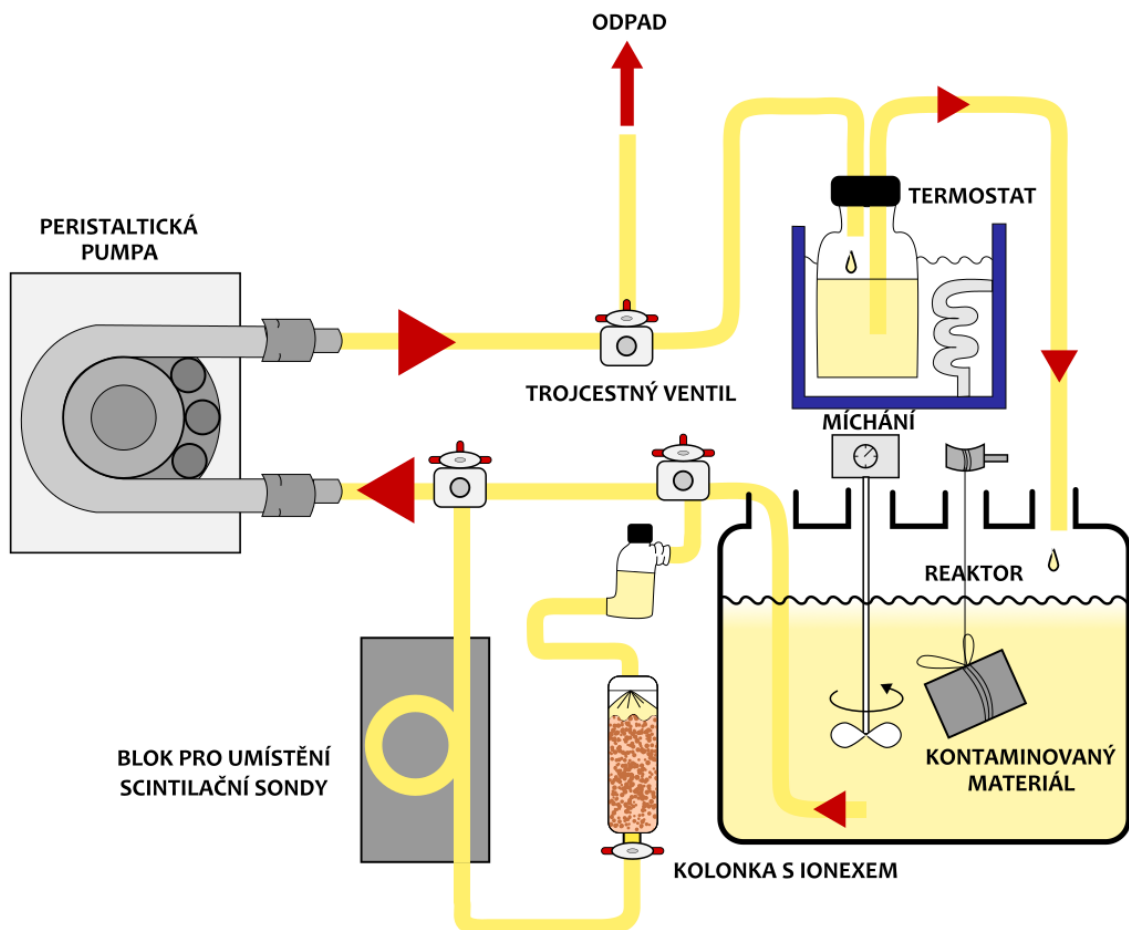
Obr. 1: Uspořádání AP kroku.

OX krok

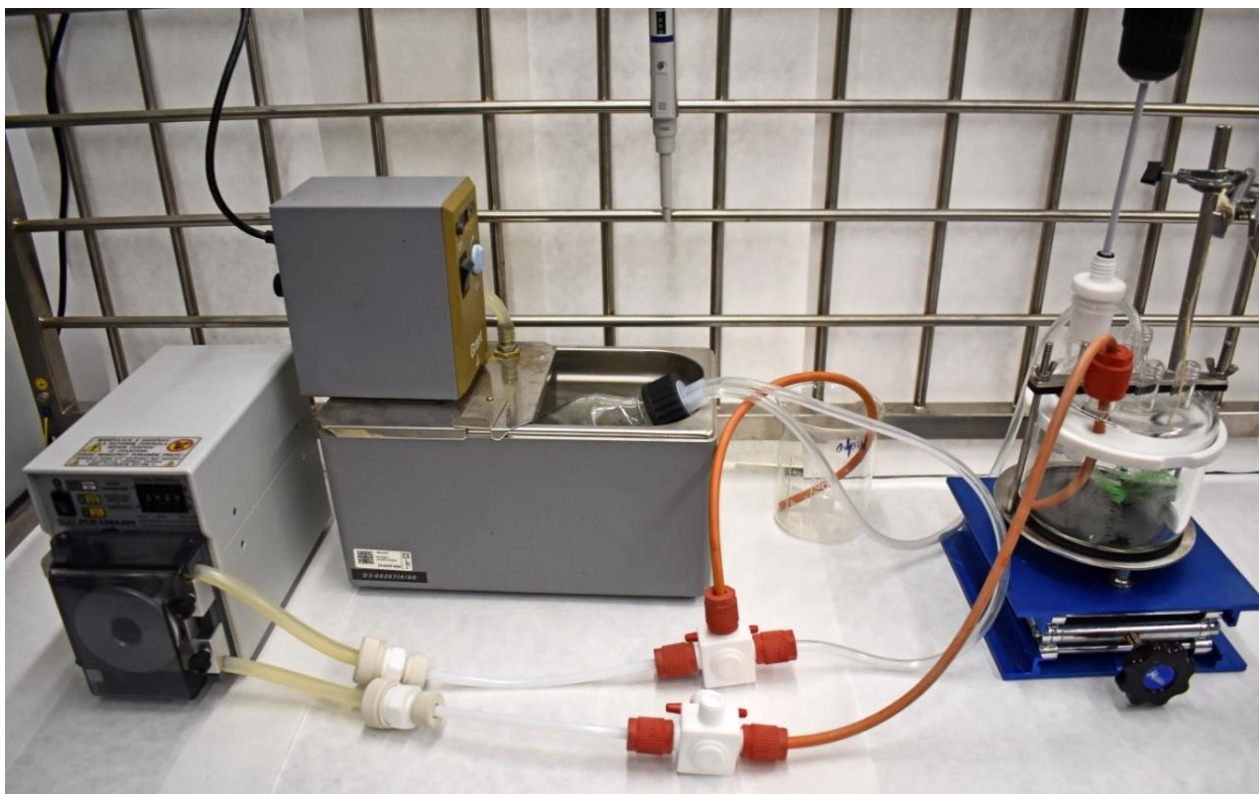
- Sestavte okruh dle schématu (Obr. 2), naplňte jej destilovanou vodou, otestujte těsnost spojů a správnou funkci všech součástí a vodu vypusťte.
- Roztok OX zahřejte v kádince za stálého míchání na magnetické míchačce na teplotu přibližně 65°C a odeberte slepý vzorek o objemu 3 ml do 4ml ampulky.
- Zavěste do reaktoru plíšek tak, aby po naplnění reaktoru na přibližně 500 ml byl celý povrch plíšku pod hladinou roztoku. Na termostatu nastavte teplotu o cca 15°C vyšší, než je požadovaná, a počkejte, až se lázeň zahřeje.
- Okruh naplňte předehřátým roztokem OX a odeberte první 3ml vzorek. Neprodleně spusťte míchání, cirkulaci i kontinuální měření roztoku za kolonou pomocí scintilační sondy.
- Roztok nechte působit 1,5 h, přičemž v intervalech 5–15 min odebírejte z reaktorové nádoby vzorky o objemu 3 ml do připravených 4ml ampulek a pomocí vhodného

detektoru měřte aktivitu odebraných vzorků. Dbejte při tom na zachování stejné geometrie měření.

- Průběžně vizuálně sledujte chování roztoku a dekontaminovaného materiálu, zaznamenávejte teplotu v okruhu. V případě potřeby nastavení teploty na termostatu upravte.
- Pokud není možné v průběhu dekontaminace používat kontinuální měření za ionexovou kolonou, odpouštějte v pravidelných intervalech malé množství roztoku pomocí odpadního vývodu, odeberte automatickou pipetou 3 ml k měření a sledujte tak aktivitu roztoku i v místě za kolonou a před reaktorem.
- Po uplynutí 1,5 h vypněte ohřev a roztok vypusťte. Vyjměte plíšek a propláchněte okruh destilovanou vodou.
- Opět změřte aktivitu plíšku ve stejné geometrii jako před dekontaminací.



Obr. 2: Sestavení smyčky pro aktivní provedení úlohy.



Obr. 3: Uspořádání okruhu pro OX krok.

1.6 Vyhodnocení výsledků

1. Ze získaných dat sestrojte graf závislosti objemové aktivity (cpm/ml) roztoku v reaktoru a za ionexovou kolonou na době působení dekontaminačního roztoku. Výsledky diskutujte.
2. Okomentujte vizuálně pozorované změny v průběhu dekontaminace (barva roztoku, povrch plíšku před a po dekontaminaci), případně dokumentujte fotografií.
3. Z výsledků měření četnosti impulsů plíšku před dekontaminací (I_0) a po dekontaminaci (I_d) vypočtete dekontaminační faktor D_f a účinnost dekontaminace D_i ze vztahů (1) a (2). Získané hodnoty diskutujte. Jakým způsobem by bylo možné účinnost dekontaminačního procesu vylepšit?

Poznámky:

- V případě použití radionuklidu s krátkým poločasem je nutné zohlednit jeho rozpad během procesu dekontaminace.
- S plíškem manipulujte pouze pomocí pinzety a co nejméně se při tom dotýkejte kontaminovaného místa.

2 Alternativní varianta bez použití radionuklidů

Není-li možné či žádoucí aktivní provedení úlohy, je možné úlohu v omezeném rozsahu provést bez použití radionuklidů. V tomto případě nelze stanovit dekontaminační faktor a účinnost dekontaminace, proto je tato verze úlohy založena na sledování množství železa rozpuštěného v dekontaminačním roztoku a vizuálním zhodnocení míry odstranění korozní vrstvy.

2.1 Pracovní postup

- Připravte potřebné objemy dekontaminačních roztoků:
 - **500 ml** roztoku AP: 0,4% KMnO_4 + 2% KOH,
 - **1 l** roztoku OX: 0,5% H_2O_2 .

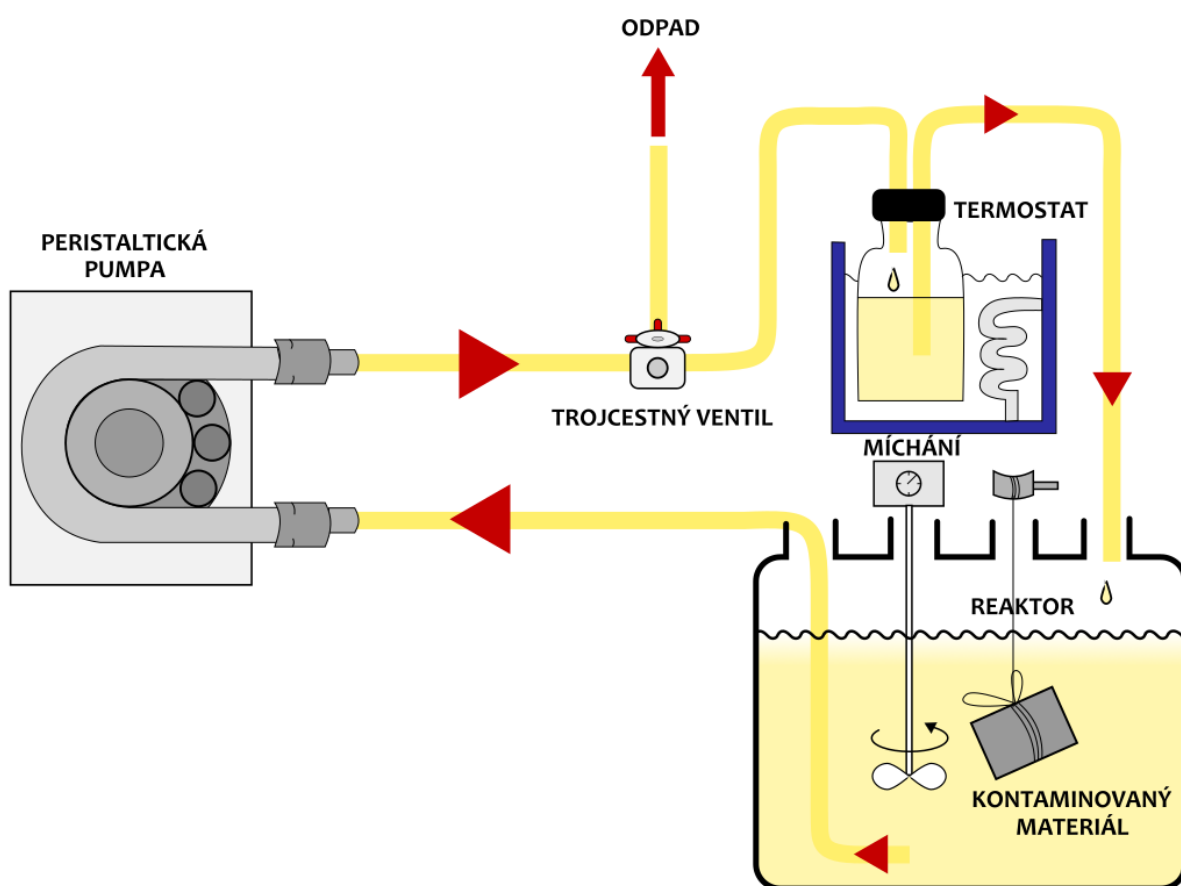
AP krok

- Ocelový plíšek umístěte do plastové sítky a zavěste na kovový držák upevněný ke stojanu.
- Roztok AP zahřejte v kádince za stálého míchání na magnetické míchačce na teplotu přibližně 65°C . Po ustálení požadované teploty ponořte plíšek do roztoku a nechte loužit po dobu 1,5 h. Po uplynutí této doby plíšek vyjměte a opláchněte destilovanou vodou.

OX krok

- Sestavte okruh dle schématu (Obr. 4), naplňte jej destilovanou vodou, otestujte těsnost spojů a správnou funkci všech součástí a vodu vypusťte.
- Roztok OX zahřejte v kádince za stálého míchání na magnetické míchačce na teplotu přibližně 65°C a odeberte slepý vzorek o objemu 3 ml do 4ml ampulky.
- Zavěste do reaktoru plíšek tak, aby po naplnění reaktoru na přibližně 500 ml byl celý povrch plíšku pod hladinou roztoku. Na termostatu nastavte teplotu o cca 15°C vyšší, než je požadovaná, a počkejte, až se lázeň zahřeje.
- Okruh naplňte předehřátým roztokem OX a odeberte první 3ml vzorek. Neprodleně spusťte míchání a cirkulaci.
- Roztok nechte působit 1,5 h, přičemž v intervalech 5–15 min odebírejte z reaktorové nádoby vzorky o objemu 3 ml do připravených 4ml ampulek.

- Průběžně vizuálně sledujte chování roztoku a dekontaminovaného materiálu, zaznamenávejte teplotu v okruhu. V případě potřeby nastavení teploty na termostatu upravte.
- Po uplynutí 1,5 h vypněte ohřev a roztok vypusťte. Vymějte plíšek a propláchněte okruh destilovanou vodou.
- Odebrané vzorky včetně slepých vzorků zpracujte k analýze dle instrukcí operátora přístroje použitého k analýze (ICP-MS či AAS).



Obr. 4: Sestavení smyčky pro neaktivní provedení úlohy.

2.2 Vyhodnocení výsledků

- Ze získaných dat sestrojte graf závislosti koncentrace železa v roztoku na době působení dekontaminačního roztoku a výsledky diskutujte.
- Okomentujte také vizuálně pozorované změny v průběhu dekontaminace (barva roztoku, povrch plíšku před a po dekontaminaci).

3 Metodické pokyny

Příprava vzorků:

Vzorky pro dekontaminaci jsou ocelové plíšky rozměru 4 cm × 5 cm s přirozeně vytvořenou korozní vrstvou.

Řízená koroze vzorku: Pro vytvoření nové korozní vrstvy na plíščích pro opakované použití je možné plíšek (po očištění povrchu vodou a ethanolem) ponechat ponořený v 5% roztoku NaCl po dobu 1–2 týdnů.

Kontaminace vzorku: Kontaminaci vhodným radionuklidem lze realizovat nanesením aktivního zásobního roztoku po max. 100μl krocích a vysušením pod infralampou. Známou hodnotu nanesené aktivity, stanovenou metodou měření srovnatelnou s měřením použitým v úloze, lze využít pro zhodnocení aktivní bilance jednotlivých kroků procesu.

Teplota, kterou je třeba nastavit na termostatu, je závislá na počtu komponent a délce a materiálu spojovacích hadic.

Doporučený výkon peristaltické pumpy je 20–40 % (3–5 ml/s), při zapojení ionexové kolonky je preferována menší průtoková rychlost.

Hladina roztoku by neměla klesnout pod úroveň sloupce ionexu, doporučuje se proto zařazení vyrovnávací lahve před ionexovou kolonku. Pokud přesto dojde k zavzdušnění ionexu, je možné bublinky vzduchu odstranit krátkým spuštěním pumpy ve zpětném chodu.

V případě využití metody ICP-MS nebo AAS je nutná předchozí domluva s operátorem přístroje o provedení měření a způsobu úpravy vzorků.

Otázky pro studenty:

- Proč provádíme dekontaminaci ve dvou krocích a s roztoky uvedeného složení?
- Jaký význam má oplach plíšku mezi kroky?
- Proč je cílem odstranění korozní vrstvy?
- Proč necháváme každý roztok působit více než hodinu?
- Jaký očekáváte časový průběh koncentrace železa v roztoku?
- Jaký efekt bude mít cirkulace roztoku přes ionexovou kolonku?

1 Decontamination of metallic surfaces

1.1 Introduction

Decontamination of metallic surfaces has particular importance in the field of nuclear energy, both during standard operation and during decommissioning of facilities at the end of their projected lifetimes. Most radioactive contamination in a nuclear power plant is localized in the primary circuit, which is routinely decontaminated to lower the radiation dose that workers are exposed to during maintenance or decommissioning.

Specialized stainless steel alloys represent a majority of primary circuit construction materials. Despite extensive measures to prevent corrosion in the primary circuit, including the composition of the steel itself and the chemical conditions in coolant, a corrosion layer does gradually form on the inner surface of the steel components over the course of operation. Products of corrosion may be released from the surface and transported by the coolant into the active zone, where they are activated by intense neutron flux. Radionuclides produced by corrosion product activation, such as ^{51}Cr , ^{56}Mn , ^{59}Fe , ^{58}Co , ^{60}Co , ^{63}Ni and ^{95}Zr , are therefore a significant group of radioactive contaminants found in the primary circuit. These radionuclides can then be incorporated back into the corrosion layer, complicating their removal. To a degree, contaminants of different origin (fission products, or the products of other nuclear reactions in the coolant) may behave similarly. Therefore, in order to ensure effective removal of contaminants, it is necessary to remove the corrosion layer.

Chemical decontamination methods often consist of two or more steps. The first step is usually oxidation, with the goal of partially breaking up the corrosion layer and topmost layer of bulk metal. In the second step, the corrosion layer is dissolved, generally applying a suitable complexing agent which forms highly stable and soluble coordination compounds with the present metal ions. Contaminants are transferred from the metallic surface into the decontamination solution, which must then be treated as radioactive waste. To reduce the volume of the liquid radioactive waste produced, various separation techniques can be applied to concentrate the radionuclide, e. g. adsorption on an ion exchange resin followed by elution with a small volume of an appropriate regeneration solution.

An example of a two-step chemical decontamination method used for primary circuit decontamination is the APOX method (AlkalinePermanganate – OXalate), which is the focus of this laboratory task. The first step is oxidation with an alkaline solution of potassium permanganate (KMnO_4). Permanganate is a very strong oxidation agent, but its effects are dampened by the alkaline environment to reduce damage to the bulk steel. The second (complexation) step is the application of oxalic acid (H_2Ox), which forms stable and soluble complexes especially with iron (III) ions, dissolving the corrosion layer. Each solution is applied for 1–3 hours at a high temperature. Between steps, washing the surface with distilled water is necessary to avoid reactions between the different decontamination agents.

Various parameters may be used to evaluate the efficiency of the decontamination process, e.g. the decontamination factor D_f , defined as the ratio of the initial activity (or specific activity) A_0 of the contaminated material or object, and the activity after decontamination A_d . Provided that measurement conditions are consistent, the activity may be expressed directly as the measured count rate I_0, I_d :

$$D_f = \frac{I_0}{I_d}. \quad (1)$$

Decontamination efficiency D_e is defined by the relation:

$$D_e = \frac{I_0 - I_d}{I_0} \cdot 100 \% = \left(1 - \frac{1}{D_f}\right) \cdot 100 \% . \quad (2)$$

1.2 Aims

The aim of the laboratory task is to demonstrate the principles of chemical decontamination of metal surfaces, particularly stainless steels, using the APOX method.

1.3 Tasks

1. Perform a radiochemical characterization of the contaminated material.
2. Carry out the first (oxidation) step of the APOX process and compare the activity of the sample afterwards with its initial activity.
3. Carry out the second (complexation) step of the APOX process in continuous mode. Observe the process over time.
4. Evaluate the efficiency of each step of the decontamination process based on activity measurements of the sample.

1.4 Equipment and chemicals

Reagents for decontamination solutions: KMnO_4 , KOH , $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Sample for decontamination (steel plate with a corrosion layer, contaminated with a suitable radionuclide).

Beakers, 1l and 500ml volumetric flasks, glass stirrers, pipettes, scales and weighing equipment, thermometer, magnetic stirrer, plastic netting, string, 4ml vials, support stand with clamps and test tube holders.

Decontamination loop in the following arrangement: 1l reactor, peristaltic pump, (flow rate sensor, flow-through temperature sensor), stirrer, heating bottle and thermostat with a water bath, column with cation exchange resin, continuous activity measurement setup for scintillation probe.

Scintillation probe, high resolution gamma spectrometer.

1.5 Working procedure

- Using high-resolution gamma spectrometry, identify the radioactive contaminant and apply knowledge of its chemical behavior to determine whether the two-step APOX process or only the second OX step should be applied.
- Use a suitable detector and configuration to measure the activity of the contaminated sample.
- Prepare the decontamination solutions:
 - 500 ml AP: 0.4% KMnO_4 + 2% KOH ,
 - 1l OX: 0.5% H_2O_2 .

AP step

- Place the steel sample inside plastic netting and hang it on a string attached to a clamp.
- Preheat the AP solution to about 65°C while stirring in a 1l beaker. After the desired temperature is stabilized, fully submerge the sample. After 1.5 h, remove the sample and wash with distilled water.
- Measure the activity of the sample in the same configuration as before starting the decontamination process.

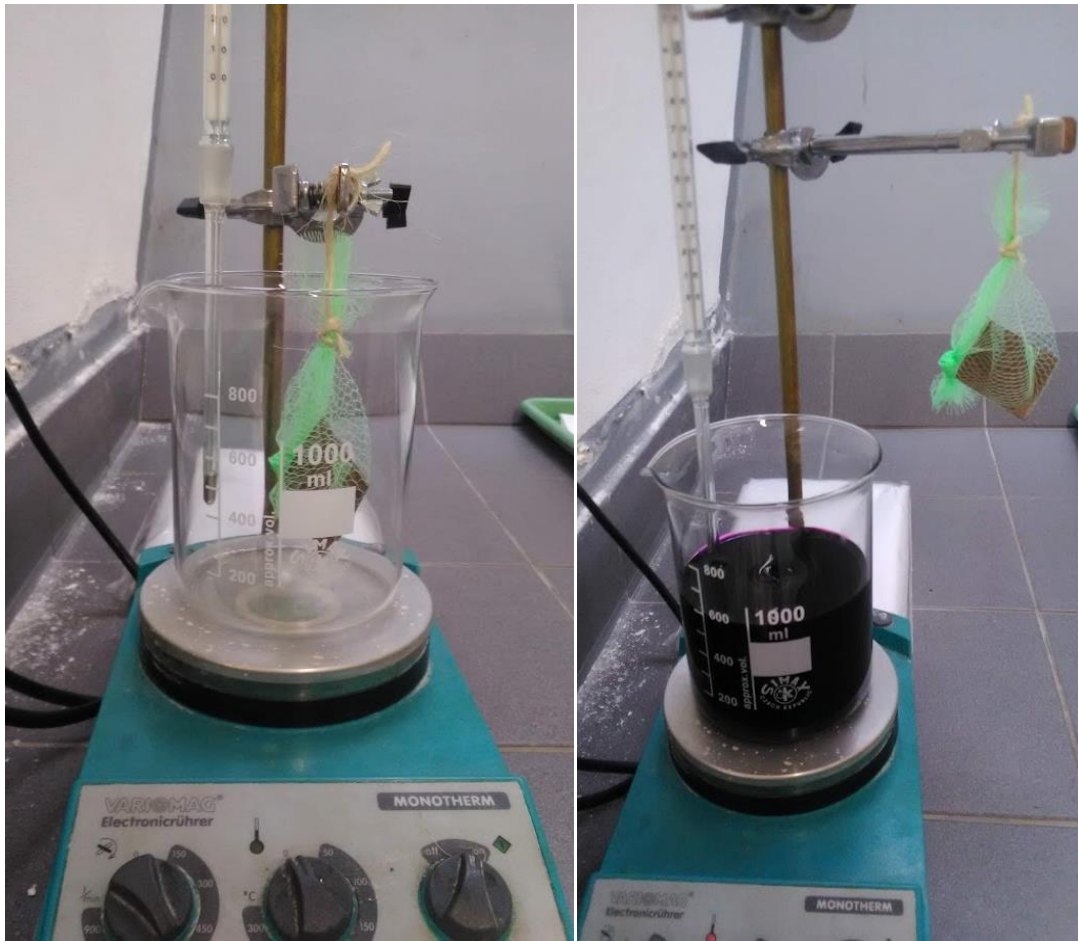


Fig. 1: AP step setup.

OX step

- Assemble the circuit according to Fig. 2, fill with approximately 1 l distilled water, and test circulation to ensure there are no leaks and all components are operational, then empty the circuit.
- Preheat the OX solution to about 65°C while stirring in a 1l beaker and take a 3ml blank sample into a 4ml plastic vial.
- Suspend the sample inside the reactor so that it will be fully submerged in about 500 ml of solution. Set the temperature on the thermostat to about 15°C higher than the desired temperature and wait for the bath to heat.
- Fill the circuit with the preheated solution and take the first sample. Immediately start the mechanical stirring, circulation, and continuous scintillation probe measurement.
- Let the solution circulate for 1.5 h while taking 3ml samples from the reactor in 5–15min intervals into 4ml plastic vials. Use a suitable detector to measure the activity of the samples, making sure to keep the same configuration.

- Visually observe the behavior of the decontamination solution and sample throughout the process and monitor the temperature. If necessary, adjust the set temperature on the thermostat.
- Every 5–15 minutes, note down also the activity past the ion exchange column measured by the scintillation probe. If continuous measurement past the ion exchange column is not available, use the waste outlet to let out a small amount of solution in regular intervals and take a 3ml sample for activity measurement.
- After 1.5 h, turn off heating and empty the circuit. Remove the decontaminated sample and wash the circuit with distilled water.
- Measure the activity of the decontaminated sample again in the same configuration.

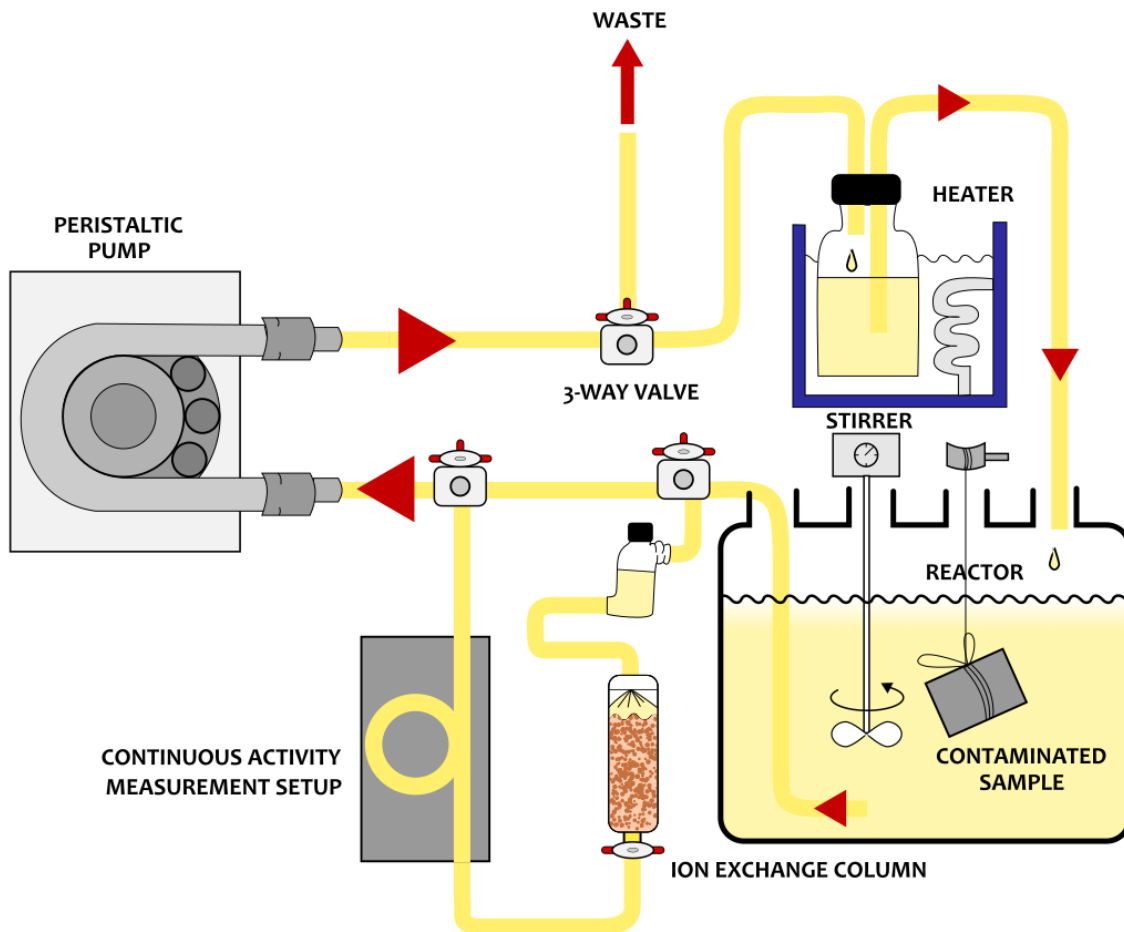


Fig. 2: Decontamination loop configuration for OX step.



Fig. 3: Decontamination loop setup.

1.6 Processing of the results

1. Plot the time dependence of specific activity for the samples taken from the reactor, and the activity measured by the scintillation probe. Discuss the results and compare the two plots.
2. Discuss the visual changes throughout the decontamination process, such as the color of the solution and the appearance of the steel surface.
3. Use the activity measurements of the contaminated sample before (I_0) and after (I_d) the decontamination process to calculate the decontamination factor D_f and decontamination efficiency D_e from relations (1) and (2).
4. Discuss the results, evaluate the decontamination process, and suggest potential ways to improve it, if appropriate.

Notes:

- If a radionuclide with a short half-life is used, its decay during the decontamination process must be taken into account.
- Always use tweezers to handle the contaminated sample and avoid touching the contaminated spot.

2 Alternative version without radionuclides

In the case that use of radionuclides is not possible or desired, the laboratory task can be performed without the use of radionuclides to a limited extent. In this case, the decontamination factor and decontamination efficiency cannot be determined, so this version of the task is based on monitoring the amount of iron dissolved in the decontamination solution and visual observation of the degree of corrosion layer removal. ICP-MS and AAS are suitable to determine the concentration of iron.

2.1 Working procedure

- Prepare the decontamination solutions:
 - 500 ml AP: 0.4% KMnO_4 + 2% KOH,
 - 1 l OX: 0.5% H_2O_x .

AP step

- Place the steel sample inside plastic netting and hang it on a string attached to a clamp.
- Preheat the AP solution to about 65°C while stirring in a 1l beaker. After the desired temperature is stabilized, fully submerge the sample. After 1.5 h, remove the sample and wash with distilled water.

OX step

- Assemble the circuit according to Fig. 4, fill with approximately 1 l distilled water, and test circulation to ensure there are no leaks and all components are operational, then empty the circuit.
- Preheat the OX solution to about 65°C while stirring in a 1l beaker and take a 3ml blank sample in a 4ml plastic vial.
- Suspend the sample inside the reactor so that it will be fully submerged in about 500 ml of solution. Set the temperature on the thermostat to about 15°C higher than the desired temperature and wait for the bath to heat.
- Fill the circuit with the preheated solution and take the first sample. Immediately start the mechanical stirring and circulation and run for 1.5 h while taking 3ml samples from the reactor in 5–15min intervals into 4ml plastic vials.

- Continuously visually observe the behavior of the decontamination solution and sample throughout the process and monitor the temperature. If necessary, adjust the temperature set on the thermostat.
- After 1.5 h, turn off heating and empty the circuit. Remove the decontaminated sample and wash the circuit with distilled water.
- Prepare the samples taken throughout for analysis according to the instructions of the operator of the instrument used for analysis (ICP-MS or AAS).

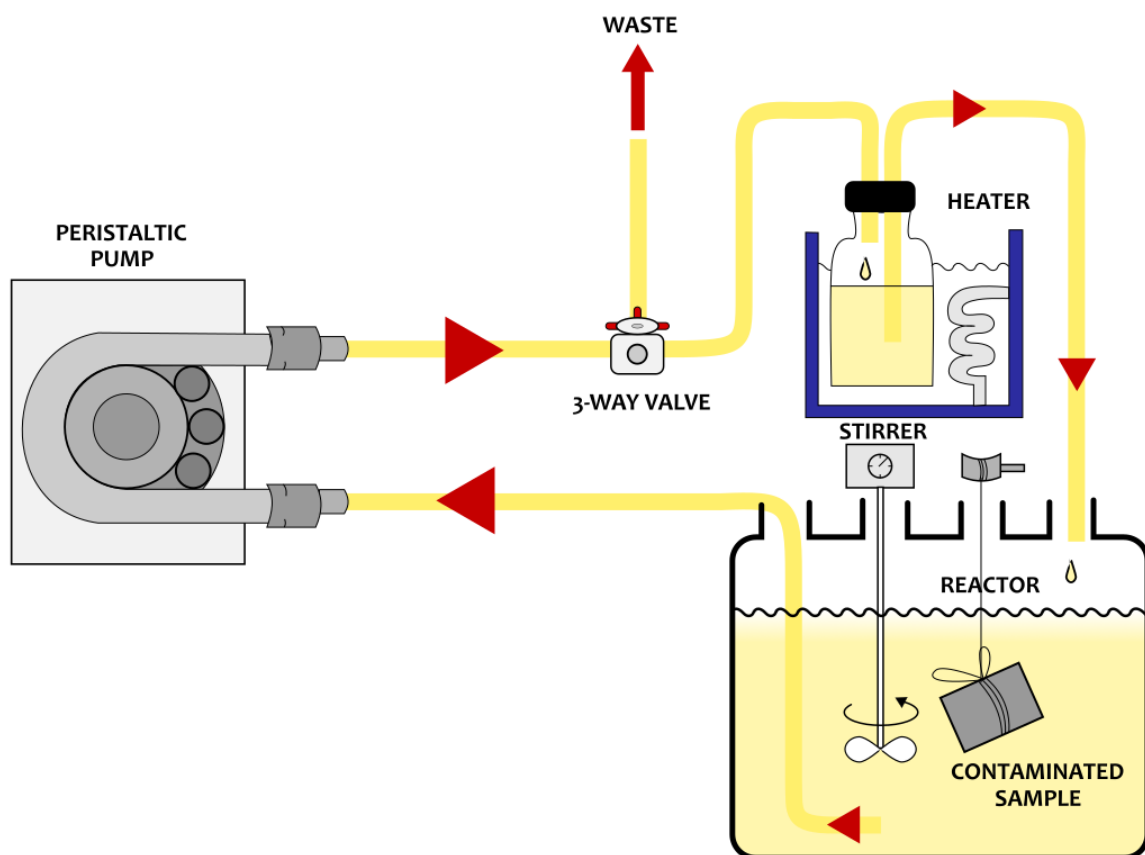


Fig. 4: Decontamination loop configuration (non-active version).

2.2 Processing of the results

- Plot the time dependence of iron concentration in solution and discuss the results.
- Discuss the visual changes throughout the decontamination process, such as the color of the solution and the appearance of the steel surface.

3 Guidelines for lecturers

Sample preparation:

The samples provided for decontamination are 4 cm × 5 cm steel plates with a corrosion layer.

Controlled corrosion: The steel samples used for the exercise may be reused. To create a new corrosion layer, clean the surface with water and ethanol, then submerge the steel sheet in a 5% NaCl solution for 1–2 weeks.

Sample contamination: Contamination with a suitable radionuclide may be carried out by applying the active stock solution in max. 100µl steps and drying under an infrared lamp. The known total activity (determined by a comparable measurement to that used in the task) can be used to evaluate the activity balance of the individual steps.

The thermostat setting temperature depends on the number of components and tubing length and material.

Recommended peristaltic pump output is 20–40 % (3–5 ml/s). A lower flow rate is preferred when the ion exchange column is engaged.

There should always be enough liquid in the ion exchange column so that the resin is fully submerged (this is the purpose of including a compensatory bottle). If any air does enter the resin, the air bubbles can be removed by briefly running the pump in reverse.

If the ICP-MS or AAS method is used, prior agreement with the instrument operator on the measurement and sample preparation method is required.

Questions for the student:

- Why is the decontamination process carried out in two steps and with the specific solutions described?
- What is the purpose of washing with water between steps?
- Why is it necessary to remove the corrosion layer?
- Why is the sample left in contact with each solution for over an hour?
- What is the expected time dependence of iron concentration (activity) in solution?
- What is the expected effect of the ion exchange column?