

УДК 544.6:544.7:502/504

А.О. Омельчук¹, І.М. Юденкова¹, В.М. Шевель², М.А. Масло³

ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ДЕЗАКТИВАЦІЯ ПОВЕРХОНЬ

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної академії наук України
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна, E-mail: omelchuk@ionc.kiev.ua

² Інститут ядерних досліджень Національної академії наук України
просп. Науки, 47, Київ, 03680, Україна

³ Національний університет харчових технологій
вул. Володимирська, 68, 01033, Київ, Україна

Сформульовано основні принципи вибору умов та режимів електрохімічної дезактивації різних конструкційних матеріалів. Найбільш придатними умовами електрохімічної дезактивації є ті, що супроводжуються поліруванням поверхні. Електрохімічне полірування покращує поверхневі властивості при дезактивації. Як базові розчини для дезактивації широкого кола конструкційних матеріалів рекомендовані композиції на основі системи $H_2SO_4-H_3PO_4-H_2O$. У порівнянні зі стаціонарним режимом електрохімічної дезактивації суттєві переваги має режим виносного електрода, що забезпечує значне скорочення питомих витрат реагентів та електроенергії. Запропоновано принципово нове конструктивне рішення виносного електрода.

Ключові слова: електрохімічна дезактивація, стаціонарний режим, виносний електрод

ВСТУП

Аналіз тенденцій сучасного розвитку науки та техніки дає підстави вважати, що одним з актуальних його напрямків є зменшення екологічного тиску на довкілля та ліквідація наслідків нештатних техногенних ситуацій. Зокрема, важливою як прикладною, так і науковою задачею є забезпечення високого рівня безпеки обслуговуючого персоналу атомних електростанцій. Згідно технологічному регламенту обладнання атомних електростанцій та експериментальних реакторів (теплообмінна апаратура, трубопроводи та з'єднання, пристрої для завантаження тепловиділяючих елементів тощо) підлягає періодичному огляду з метою виявлення ушкоджень та профілактичного ремонту. При експлуатації це обладнання забруднюється радіонуклідами і стає джерелом підвищеної небезпеки для обслуговуючого персоналу та довкілля, тому вимагає дезактивації. Крім того, як показує досвід, нерідко на атомних електростанціях виникають нештатні ситуації. Для забезпечення безпеки обслуговуючого персоналу, ліквідації наслідків нештатних ситуацій необхідні надійні, вискоєфективні технологічні процеси дезактивації технологічного обладнання.

Зазвичай технологічне обладнання АЕС забруднюється в основному активованими продуктами корозії конструкційних матеріалів та поділу ядерного палива – радіонуклідами ^{54}Mn , ^{55}Fe , ^{60}Co , ^{90}Sr , ^{137}Cs , а при пошкодженні тепловиділяючих елементів до них додаються ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Am , ^{242}Am , ^{237}Np тощо. Радіоактивне забруднення технологічного обладнання атомних електростанцій та дослідних реакторів умовно можна поділити на забруднення експлуатаційного та аварійного походження. Забруднення радіонуклідами експлуатаційного походження характерне для обладнання реакторного відділення та внутрішніх поверхонь обладнання спецводопідготовки та водоочищення. Радіоактивність аварійного походження найбільш характерна для реакторного, турбінного та електричного обладнання.

Як правило, більша частина радіонуклідів накопичується в дефектах (мікротріщинах та мікровпадинах) поверхневого шару обладнання, сформованого оксидними сполуками, і може бути видалена механічними, хімічними та електрохімічними методами [1–5]. Товщина цього шару оцінюється величиною порядку 50 мкм.

Аналіз сучасного стану проблеми [1–7] показує, що серед відомих методів дезактивації

(хімічний, механічний, абразивний та електрохімічний) тільки електрохімічний метод дозволяє реалізувати високу інтенсивність розчинення поверхневого шару і якісну дезактивацію при невисоких питомих витратах реактивів і електроенергії, забезпечуючи при цьому збереження початкової форми, розмірів, якості обробки та механічних властивостей поверхонь дезактивованого обладнання.

Незважаючи на розмаїття існуючих методів дезактивації технологічного обладнання, переважна більшість їх, серед них і електрохімічні, вимагають суттєвого вдосконалення. Наприклад, відомо, що при електрохімічній дезактивації більшість металів переходить у пасивний стан, внаслідок чого зменшується ефективність вилучення радіонуклідів із поверхневого шару, але зв'язок між умовами дезактивації та ступенем дезактивації однозначно не встановлено. Практично відсутня інформація про принцип роботи виносних електродів, особливості конструктивних рішень подачі дезактивуєчих розчинів в зону дезактивації, використання конструкційних матеріалів. Відсутня інформація й про взаємозв'язок між умовами поляризації, складом дезактивуєчих розчинів та швидкістю розчинення поверхневого шару різних конструкційних матеріалів, ступенем їхньої дезактивації, питомими витратами електричної енергії та електроліту. Відомо [8, 9], що за рахунок електрокінетичних явищ можна вилучати радіонукліди з дисперсних неелектропровідних матеріалів, зокрема ґрунтів, однак бракує інформації про дезактивацію недисперсних неелектропровідних матеріалів електрохімічним методом. Відсутність такої інформації не сприяє широкому практичному використанню високоефективних електрохімічних процесів.

Перспективи використання електрохімічних процесів дезактивації розширює можливість застосування не тільки постійного струму, але й струму змінної частоти та полярності, ультразвукової активації [10–14]. За допомогою виносного електрода [1, 4, 16] можна здійснювати дезактивацію обладнання значних геометричних розмірів без його демонтажу з робочого місця, що не можна виконати при дезактивації в стаціонарних ваннах.

Обмежена інформація щодо електрохімічної дезактивації технологічного обладнання і

конструкційних матеріалів різних розмірів та геометричної форми, вибору умов електрохімічної обробки обумовила підготовку даного повідомлення. Отримані результати можуть бути використані для розробки технологічного регламенту електрохімічної дезактивації.

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Визначення залежності ступеня дезактивації від умов електрохімічної обробки, характеру забруднення радіонуклідами матеріалів, що піддавали дезактивації, виконували на території дослідного ядерного реактора Інституту ядерних досліджень НАН України. Для дезактивації брали фрагменти його обладнання під час планового профілактичного ремонту та зразки з Чорнобильської атомної електростанції.

Досліди по дезактивації виконували на експериментальному обладнанні, виготовленому Спеціалізованим конструкторсько-технологічним бюро з Експериментальним виробництвом ІЗНХ НАН України.

Для електрохімічної обробки використовували стабілізовані за струмом та напругою джерела постійного струму. Вольтамперометричні дослідження виконували за допомогою потенціостата IPC-Pro M з комп'ютерним керуванням та реєстрацією вольтамперограм за допомогою програми «IPC2000».

Контроль рівня забруднення радіонуклідами досліджуваних зразків до та після дезактивації виконували на обладнанні Інституту ядерних досліджень НАН України за допомогою спеціальних пристроїв (радіометри КРБ-1, РКБ4-1еМ, МКС-01Р, γ -спектрометричного комплексу).

Втрату маси досліджуваних зразків при електрохімічній обробці досліджували гравіметричним методом.

Візуальний контроль стану поверхні досліджуваних зразків здійснювали на растровому електронному мікроскопі-мікроаналізаторі РЕММА-101М.

Зміну механічних властивостей поверхні визначали вимірюванням мікротвердості та рентгеноструктурним аналізом.

ДЕЯКІ АСПЕКТИ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ ДЕЗАКТИВАЦІЇ

Суть електрохімічної дезактивації полягає в руйнуванні поверхневого шару забрудненого

обладнання під дією електричного струму та переведенні елементів, які його утворюють, у сполуки, що накопичуються в дезактивуючих розчинах. Як правило, електрохімічний дезактивації піддають обладнання, виготовлене з електропровідних конструкційних матеріалів, які характеризуються різними значеннями електродних потенціалів.

За оцінками фахівців, питома частка основних конструкційних матеріалів, що входять до технологічного обладнання АЕС, складає: вуглецева сталь – до 55, нержавіючі сталі – до 44, чавун до 0.2, кольорові метали (мідь та сплави на її основі, алюміній, берилій, бронза тощо) – до 2%. Різні потенціали іонізації мають і радіонукліди, які забруднюють поверхню. Для них характерні високі від’ємні значення електродних потенціалів (радіонукліди цезію,

стронцію, актинідів тощо) та здатність при анодній поляризації переходити у пасивний стан (радіонукліди кобальту, заліза). Часто для вилучення радіоактивного забруднення з поверхневих шарів технологічного обладнання його анодно поляризують у розчинах різного складу [1–3].

Загальновідомо, що при анодній поляризації переважна більшість металів має здатність переходити у пасивний стан, при якому анодне розчинення поверхневого шару, а, значить, і дезактивація практично не відбувається (рис. 1). В зв’язку з цим при виборі умов електрохімічної дезактивації необхідно приймати до уваги інформацію про електрохімічну поведінку металів у рекомендованих дезактиваційних розчинах різного складу.

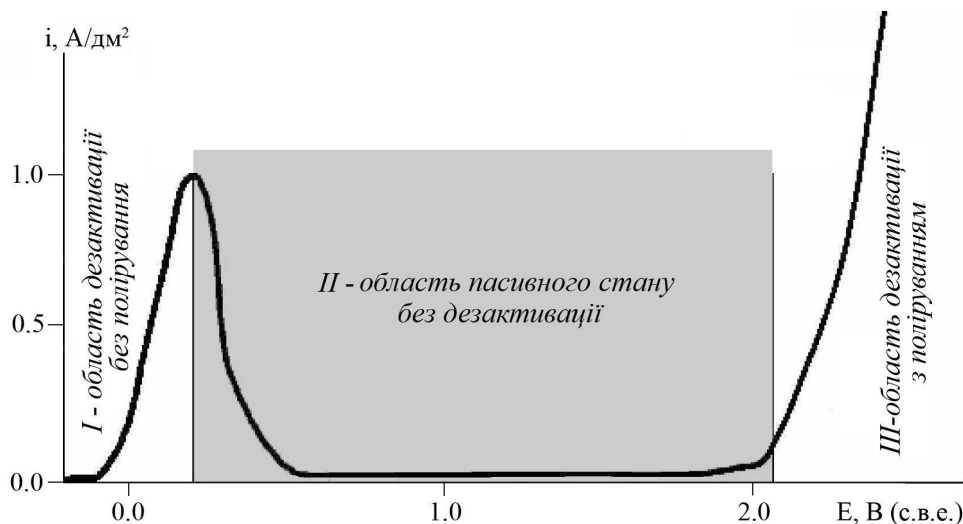


Рис. 1. Типова анодна поляризаційна крива зразка вуглецевої сталі (ст.3) в розчині $H_2SO_4(40)-H_3PO_4(40)-H_2O$ (20 мас. %) в стаціонарному режимі

На рис. 1 можна умовно виділити три ділянки. Аналіз отриманих результатів показав, що дезактивація поверхні зразку відбувається лише за умов, що відповідають першій та третій ділянці. Причому, за умов, які відповідають першій ділянці, поверхня обладнання розтраплюється, змінюються її геометричні розміри. Такі умови непридатні для дезактивації технологічного обладнання, яке повертатиметься в експлуатацію, наприклад, пристроїв для монтажу тепловиділяючих елементів у реакторі, деталей водогонів тощо. За умов, що відповідають другій ділянці поляризаційної кривої, дезактивація практично

не відбувається. Найкращі результати дезактивації досягаються за умов, що відповідають третій ділянці вольтамперної характеристики, причому в розчинах на основі суміші фосфорної та сірчаної кислот електрохімічна обробка супроводжується поліруванням [1]. Слід відзначити, що умови дезактивації, які забезпечують електрохімічне полірування поверхні, сприяють покращенню її механічних властивостей [1]. Методами рентгеноструктурного, мікроінденторного аналізу та електронної мікроскопії встановлено, що після електрохімічної дезактивації в розчинах на основі ортофосфорної та сірчаної

кислот поверхневі шари не тільки зразків із аустенітної (X18H10T) та вуглецевої (Ст. 3) сталей, але й з латуней та бронзи мають структуру, яка відрізняється від структури основної маси електродної матриці. Це проявляється, наприклад, в зміні уширення фізичних характеристичних смуг (110), (111), (220), (311). Відмічено, що зміна даного параметра залежить від тривалості електрохімічної обробки. При нетривалій короткочасній обробці, коли стравлюється поверхневий шар незначної товщини до 1 мкм, в якому власне накопичена найбільша кількість концентраторів напруг та дефектів, фіксується зменшення розширення смуг та деяке зменшення межі пружності. При зтравлюванні шару більшої товщини (до 10 мкм) величина розширення смуг стає більшою.

Є підстави вважати, що покращення структурно-пружних характеристик при анодній електрохімічній обробці визначається особливостями перебігу міжфазних процесів та формуванням при цьому нового поверхневого шару.

Для електрохімічного вилучення радіоактивного забруднення з поверхневих шарів технологічного обладнання можна використовувати не лише умови анодної поляризації, але й знакоперемінну (катодно-анодну) поляризацію [13], біполярну поляри-

зацію [1–3] та поляризацію змінним струмом [10–12].

Сутність знакоперемінної дезактивації полягає в тому, що поверхню, яку піддають електрохімічній обробці, поляризують імпульсами постійного струму прямокутної форми, які послідовно чергуються в катодному та анодному напрямках, причому амплітуда імпульсу та його скважність тієї чи іншої полярності у кожному випадку підбирається емпіричним шляхом. При біполярній дезактивації поверхня обладнання, обернена до катоду, поляризується анодно, протилежна – катодно. Такий режим дезактивації потребує розробки ванн спеціальної конструкції, що запобігає витoku струму в обхід об'єкта, з якого вилучають радіоактивне забруднення. При дезактивації змінним струмом найбільш доцільно використовувати синусоїдальний струм частотою 20–100 Гц [12]. Виконані дослідження дають підстави вважати, що знакоперемінна та біполярна поляризація сприяють зменшенню негативного впливу пасивного стану поверхні на ступінь вилучення радіоактивного забруднення.

Як правило, описані методи електрохімічної дезактивації реалізують в стаціонарних умовах у ваннах спеціальної конструкції (рис. 2).

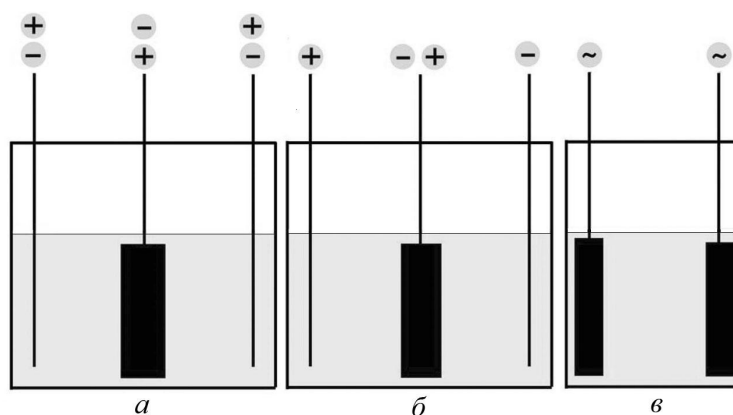


Рис. 2. Принципова схема реалізації стаціонарного режиму дезактивації при різних умовах поляризації: а – анодна або знакоперемінна; б – біполярна; в – змінним струмом

Із наведених схем видно, що найбільшу продуктивність повинні забезпечувати ванни, де використовують режим поляризації змінним струмом, оскільки обладнання, яке потрібно дезактивувати, завантажують відразу на обидва електроди. Однак використання змінного

струму промислової частоти при електрохімічній дезактивації не завжди забезпечує електрополірування. Біполярний режим поляризації, як буде показано далі, найбільш придатний для дезактивації неелектропровідних матеріалів.

До недоліків стаціонарного режиму дезактивації відноситься необхідність періодичної заміни анодних струмовідводів, які при тривалій експлуатації руйнуються в дезактивуючих розчинах і потребують заміни. Крім того, зазначений режим малоприсаєднаний для дезактивації обладнання великих габаритних розмірів внаслідок великих питомих витрат реагентів та електроенергії, не забезпечує вилучення радіонуклідів із внутрішніх поверхонь, наприклад, поверхонь трубопроводів.

З метою усунення цих недоліків розроблено метод дезактивації в режимі виносного електроду [1, 4, 15]. Суть розробки полягає в тому, що поверхню, яку необхідно дезактивувати, з'єднують з позитивним полюсом джерела постійного струму (або роблять одним із електродів, якщо використовують змінний струм). По ній поступальними рухами переміщують катод, який контактує з анодом через шар пористого діелектричного матеріалу, насиченого дезактивуючим розчином (рис. 3).

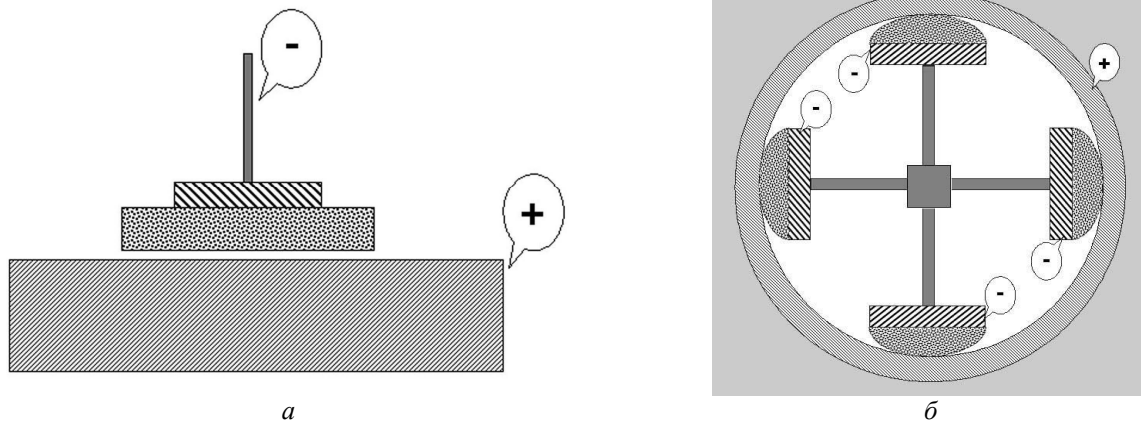


Рис. 3. Дезактивація в режимі виносного електроду відкритих (а) та внутрішніх (б) поверхонь

Катод має систему пристроїв, що забезпечують живлення електричним струмом, безперервну подачу дезактивуючого розчину у пористий діелектрик, переміщення по поверхні аноду з будь-яким нахилом, швидку заміну пористого матеріалу при насиченні його радіонуклідами, не допускає контакту обслуговуючого персоналу з джерелом радіоактивного забруднення. Радіонукліди, що переходять у розчин при електролізі, накопичуються в пористому матеріалі. Як пористий матеріал рекомендовані кремнеземні або базальтові багаточарові тканини. Вони мають високу здатність утримувати дезактивуючі розчини 0.8–1.0 мл/г та сорбувати радіонукліди, які переходять в розчин під час електрохімічної обробки. Питомі витрати розчину при використанні цих матеріалів оцінюються величиною 3–4 мл/дм² поверхні. На відміну від стаціонарного режиму, розроблений метод дозволяє виконувати дезактивацію обладнання без демонтажу з місця експлуатації та без обмежень за розмірами.

В режимі виносного електроду, на відміну від режиму стаціонарної ванни, масообмін між електродами здійснюється через пористий діелектричний матеріал, насичений дезактивуючим розчином. Перебіг електродних процесів в системах, де електроліт знаходиться в матриці пористого матеріалу, відрізняється від звичайних систем, де суттєвий внесок в масоперенос забезпечує конвективна дифузія. В зв'язку з цим були досліджені вольтамперні характеристики при різних режимах масопереносу до міжфазної поверхні (рис. 4). Режим вимушеної конвекції задавали шляхом обертання досліджуваних електродів зі швидкістю 7 об/хв.

Для вольтамперних залежностей аустенітної сталі, як і для вуглецевої (рис. 1), також характерна наявність декількох дільниць, причому область пасивного стану обмежена менш позитивними значеннями потенціалів +(1.4–1.5) В відносно стандартного водневого електрода (с.в.е.).

Потенціал переходу в пасивний стан фіксується близько 0.0 В, а густини струму, що відповідають Фладе-потенціалу, майже вдвічі

менші. Відмічено, що зменшенню густини струму переходу в пасивний стан сприяє введення в дезактивуючі розчини інгібіторів корозії: триетаноламіну та ПБ-5 (продукт конденсації аніліну з уротропіном), а також поляризація в режимі виносного електрода з вимушеним конвективним масопереносом (рис. 4 а, б). В присутності інгібіторної добавки ПБ-5 перша дільниця, що передуює переходу у пасивний стан, не реєструється взагалі (рис. 4 в). Це дозволяє виконувати дезактивацію при відносно невисоких (до 10 A/дм^2) густинах струму.

Виконані дослідження показали, що змінюючи склад розчинів можна цілеспрямовано

зміщувати в бажаному напрямку як потенціал переходу у пасивний стан (Фладе-потенціал), так і збільшувати, або зменшувати густину струму переходу, а, значить, керувати питомими енерговитратами. Чим менший потенціал поляризації і тривалість обробки, тим менші питомі витрати електроенергії. Високі густини струму сприяють зменшенню тривалості обробки поверхні. Ось чому для оптимізації умов дезактивації необхідна детальна інформація про вольтамперні характеристики металів, які піддають електрохімічній обробці.

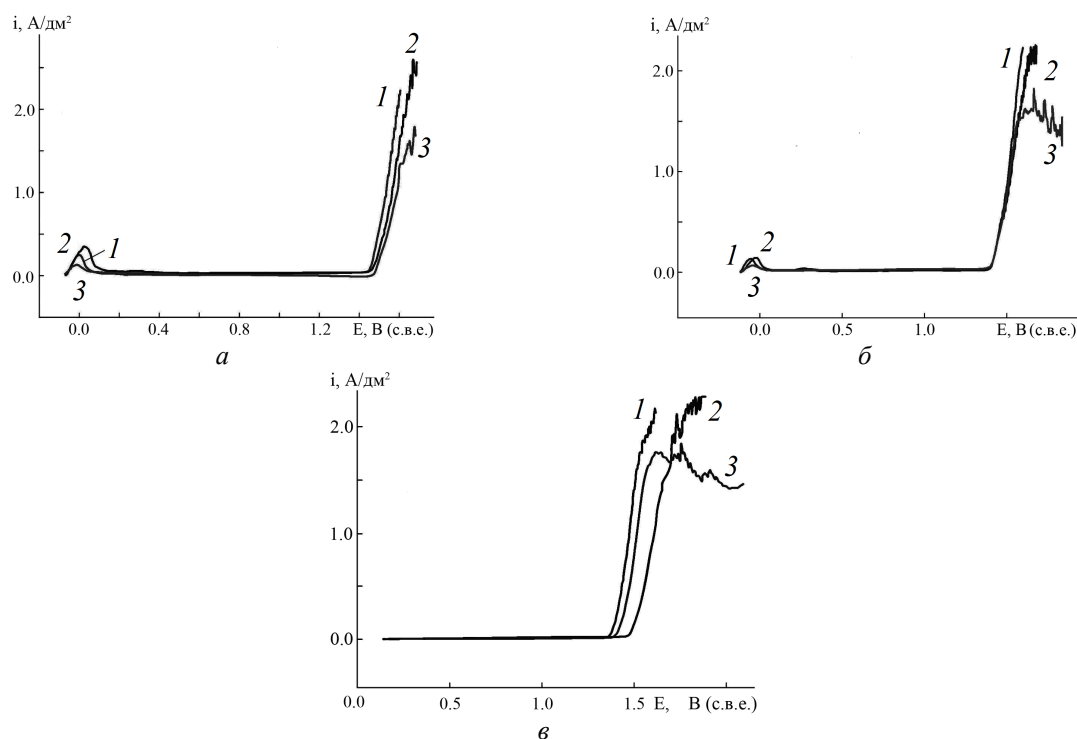


Рис. 4. Вольтамперні характеристики аустенітної сталі X18H10T в розчинах наступного складу, мас. %: $(40)\text{H}_2\text{SO}_4-(40)\text{H}_3\text{PO}_4-(20)\text{H}_2\text{O}$ (а); з добавками, г/л: $-120(\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ (б) та $80(\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N} + 40\text{ПБ-5}$ (в) при анодній поляризації в режимах, що відповідають: 1 – стаціонарній ванні при швидкості обертання електрода 7 об/хв; 2 – виносного електрода з обертанням 7 об/хв; 3 – виносного електрода без обертання

Аналіз наукової та науково-технічної літератури [1–7], а також результатів власних досліджень показав, що ефективність електрохімічної дезактивації суттєвим чином залежать від складу розчинів, які при цьому використовують. Від нього залежить ступінь вилучення радіоактивного забруднення з поверхневих шарів обладнання, стан поверхні після дезактивації, збереження механічних

властивостей, зовнішній вигляд, придатність до повторного використання та багато інших факторів. Незважаючи на те, що принципи компонування складів дезактивуючих розчинів на сьогодні однозначно не сформульовані, наявна інформація дозволяє визначити певні критерії відбору придатних для цього сполук.

Як правило, для дезактивації використовують розчини мінеральних кислот, їхніх солей

або сумішей в присутності комплексоутворювачів, інгібіторів корозії та пасиваторів. Розчини повинні бути придатними для дезактивації широкого кола конструкційних матеріалів (від чорних до кольорових металів, сплавів та композитів на їхній основі, незалежно від потенціалу іонізації), мати високу електропровідність з метою уникнення локальних перегрівів і зменшення питомих енерговитрат та не містити в своєму складі певних аніонів. Для приготування дезактивуєчих розчинів непридатні сполуки, що містять галогенідні аніони, бо вони ініціюють корозійне руйнування переважної більшості металів. Сульфатні аніони (без добавок сполук інших кислот та інгібіторів) викликають руйнування хромонікелевих сталей. Крім того, дезактивуєчі розчини повинні містити в своєму складі пасиватори, що забезпечують формування на поверхні металу захисної плівки, не допускати корозійного руйнування та утворення кольорів мінливості. Виконані дослідження показали, що в найбільшій мірі таким вимогам відповідають розчини, приготовлені на основі ортофосфорної та сірчаної кислот з добавками інгібіторів корозії, комплексоутворювачів та поверхнево-активних сполук. Як інгібітори корозії рекомендовано використовувати суміші продуктів конденсації з наступною полімеризацією аніліну та уротропіну (до 30 об. %) з триетаноламіном або трибензилтригідротриазином (решта). Вміст інгібіторної композиції в дезактивуєчих розчинах має складати 5–9 об. %.

Як комплексоутворюючі добавки рекомендовано використовувати сегнетову сіль (до 50 г/л), ацетанлід (до 30 г/л), бензтриазол (до 20 г/л), щавелеву або лимонну кислоту (до 25 г/л). Вони сприяють формуванню в'язкої плівки, яка захищає металічну поверхню від травлення компонентами розчину та створенню умов переходу поверхні металу в стан нестійкої пасивності, що є необхідною умовою рівномірного розчинення поверхневого шару та електрохімічного полірування. Виявлені області складів потрійної системи $H_2SO_4-H_3PO_4-H_2O$ (рис. 5), що забезпечують не лише високий ступінь дезактивації, але й високу якість полірування поверхні і можуть бути рекомендовані як базові дезактивуєчі розчини для різних конструкційних матеріалів.

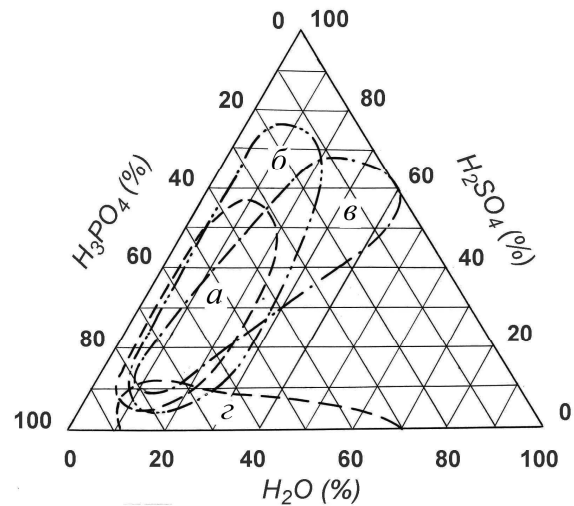


Рис. 5. Области складів потрійної системи $H_2SO_4-H_3PO_4-H_2O$, рекомендовані як базові дезактивуєчі розчини для різних конструкційних матеріалів: *a* – вуглецевих і низьколегованих сталей; *б* – нержавіючих сталей; *в* – високохромистих сталей, хрому та нікелю; *з* – міді та сплавів на її основі

ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ДЕЗАКТИВАЦІЯ В СТАЦІОНАРНИХ УМОВАХ

Дезактивацію виконували в стаціонарних ваннах (рис. 1 *a*) в дезактивуєчих розчинах наступного складу, мас. %: H_3PO_4 – 65, H_2SO_4 – 20, H_2O – 15, інгібіторна композиція ПБ-5 – 7.5 об. % (№ 1); H_3PO_4 – 60, H_2SO_4 – 20, H_2O – 20 + 125 г/л сольової композиції: $NaK_4C_4H_4O_6 \cdot 4H_2O : C_6H_5NH(COCH_3) : C_6H_5N_3 = 2:2:1$ (№ 2).

Виконані дослідження показали (табл. 1), що електрохімічна дезактивація поверхонь обладнання з різних конструкційних матеріалів у розроблених електролітах забезпечує досить високий ступінь вилучення радіонуклідів. При цьому встановлено, що відбувається рівномірне розчинення поверхні та повне видалення оксидних плівок. Електрохімічна дезактивація сприяє згладжуванню рельєфу поверхні і не приводить до розвитку корозії. Запропоновані склади розчинів забезпечують при електрохімічній обробці ефект полірування. Електрохімічне полірування знижує здатність металевих поверхонь сорбувати радіонукліди. Істотною перевагою випробуваних електролітів є можливість дезактивації композиційних матеріалів (плакована арматура, обойма з впресованою бронзовою втулкою). Потужність експозиційної дози радіоактивного забруднення досліджуваних зразків після дезактивації

не перевищувала значень контрольних рівнів, припустимих для приміщень з періодичним перебуванням персоналу.

В окремих дослідах була встановлена швидкість анодного розчинення конструкційних матеріалів, з яких виготовлено технологічне обладнання (табл. 2). Дані приведено для кислого розчину (склад № 1).

З часом в дезактивуючих розчинах накопичуються нерозчинні продукти електрохімічної обробки технологічного обладнання (сполуки компонентів, що входять до складу конструкційних матеріалів), при цьому ефективність дезактивації дещо зменшується.

За попередніми оцінками, термін експлуатації зазначених вище розчинів на основі сірчаної та фосфорної кислот складає 500 А·год/л. Після пропускання зазначеної кількості електрики бажано провести коригування складу розчину. З цією метою з розчину фільтруванням вилучають нерозчинні сполуки (переважна більшість радіонуклідів накопичується саме в них). Отриманий осад сушать і відправляють на захоронення, або утилізацію. Розчин за результатами хімічного аналізу коригують на вміст сірчаної та фосфорної кислот. Питомі витрати електроенергії залежать від густини струму та тривалості дезактивації, оцінюються величинами порядку 50–150 Вт·год/дм².

Таблиця 1. Результати електрохімічної дезактивації радіоактивно забруднених зразків технологічного обладнання в стаціонарному режимі

Назва зразку	Конструкційний матеріал	Поверхня зразка, дм ²	Номер електроліту	Густина струму, А/дм ²	Тривалість обробки, хв.	Забруднення радіонуклідами, β-розпадів/см ² ·хв		Радіонуклідний склад забруднення
						до ЕХД	після ЕХД	
втулка насоса водогону 1-го контуру	12X18H10T	2.2	1	10.0	20	800	40	¹³⁷ Cs, ¹³⁴ Cs, ⁶⁰ Co, ⁹⁰ Sr, ⁵⁵ Fe
реакторна пробка	12X18H10T	0.3	2	7.0	15	100	–	¹³⁷ Cs, ⁹⁰ Sr, ⁶⁰ Co, ⁵⁵ Fe
ущільнююче кільце насоса 1-го контуру	20X13	0.3	2	9.6	10	450	100	¹³⁷ Cs, ¹³⁴ Cs, ⁶⁰ Co, ⁹⁰ Sr, ⁵⁵ Fe
берилієвий витискач нейтронів	берилій	2.0	1	15.0	15	650	40	¹³⁷ Cs, ⁶⁰ Co, ¹⁵⁴ Eu, ⁹⁰ Sr
гвинт	09Г2С	0.4	2	12.5	40	250	–	¹³⁷ Cs, ¹³⁴ Cs, ⁶⁰ Co, ⁹⁰ Sr, ⁵⁹ Fe
гвинт з гайками	10ХСНД	0.5	1	12.0	10	50	–	¹³⁷ Cs, ¹³⁴ Cs, ⁶⁰ Co, ⁹⁰ Sr, ⁵⁹ Fe
обойма підшипника	40ЮТ	1.5	1	20.0	30	5000	200	¹³⁷ Cs, ⁹⁰ Sr, ⁶⁰ Co, ⁵⁵ Fe, ¹⁵⁴ Eu
композитне кріплення	ХН35ВТ10 БРОЦ-10-2	1.5	1	15.0	40	8000	10	¹³⁷ Cs, ¹³⁴ Cs, ⁶⁰ Co, ⁹⁰ Sr
сальниковий замок	12X18H10T	1.7	2	6.0	15	150	30	¹³⁷ Cs, ¹³⁴ Cs, ⁶⁰ Co, ⁹⁰ Sr, ⁵⁹ Fe
настилка спеціальна	09Г2С	1.0	1	10.0	20	50	–	¹³⁷ Cs, ¹³⁴ Cs, ⁶⁰ Co, ⁹⁰ Sr, ⁵⁹ Fe
ріжок	10ХСНД	2.0	1	5.0	15	30	–	¹³⁷ Cs, ¹³⁴ Cs, ⁶⁰ Co, ⁹⁰ Sr, ⁵⁹ Fe

Таблиця 2. Швидкість розчинення поверхневого шару конструкційних матеріалів при анодній поляризації в розчині складу № 1

Конструкційний матеріал	Густина струму, А/дм ²	Швидкість розчинення поверхневого шару, мкм/хв
12Х18Н10Т	35	1.4–1.5
12Х18Н10Т	15	0.5–0.6
вуглецева сталь (ст.3)	40	1.5
вуглецева сталь (ст.3)	25	1.4
вуглецева сталь (ст.3)	10	0.7
40Х	10	0.6
40Х	5	0.5
40ЮТ	30	0.9
40ЮТ	20	0.7
ХН35ВТЮ	20	1.2
ХН35ВТЮ	10	0.8
БРОЦ 10-2	30	1.0
БРОЦ 10-2	15	0.5

ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ДЕЗАКТИВАЦІЯ НЕЕЛЕКТРОПРОВІДНИХ МАТЕРІАЛІВ

При виконанні досліджень з дезактивації було відмічено, що за певних умов електрохімічним методом можна зменшити інтенсивність радіоактивного забруднення і на поверхні неелектропровідних матеріалів (табл. 3). Механізм та процеси, що при цьому відбуваються, детально не вивчали. Не виключено, що цей ефект реалізується за рахунок електрокінетичних явищ. Дезактивацію неелектропровідних матеріалів виконували як в кислому розчині зазначеного вище складу № 1, так і в розчині на основі сульфату натрію: сульфат натрію – 1 М, трилон Б – 30 г/л, сегнетова сіль – 30 г/л в стаціонарній ванні, біполярний режим поляризації (рис. 2 б). Видно, що як кислий, так і нейтральний розчини в присутності комплексоутворювачів забезпечують достатньо високий ступінь дезактивації.

ДЕЗАКТИВАЦІЯ В РЕЖИМІ ВІНОСНОГО ЕЛЕКТРОДА

Вище було відмічено, що при виконанні заходів з дезактивації часто виникає проблема обробки поверхонь великих геометричних розмірів, які до того ж не можна демонтувати з місць експлуатації. Наприклад, поверхні резервуарів систем водопідготовки, боксів для роботи з високоактивними матеріалами, внутрішні поверхні трубопроводів, водогонів тощо. Створення стаціонарних ванн для

дезактивації такого обладнання не завжди економічно доцільне та виправдане. Нерідко потрібно виконувати дезактивацію обладнання, яке не підлягає демонтажу з місця використання. В цих випадках використовують режим дезактивації за допомогою виносного електрода [1, 4, 15].

Нами розроблено принципово нове конструкційне рішення електрода для локальної електрохімічної обробки металічних виробів, яке забезпечує підвищення продуктивності процесу та безпеку для обслуговуючого персоналу. Розроблена конструкція електрода відрізняється принципово новим конструктивним вирішенням робочої активної зони електрода та пристрою для заміни пористого матеріалу, в якому власне і відбуваються електрохімічні процеси та накопичуються радіонукліди. Створений електрод усуває безпосередній контакт обслуговуючого персоналу з робочою зоною, де накопичується радіоактивне забруднення, має систему подачі дезактивуючого розчину та механізм швидкої заміни пористого матеріалу. Розроблена універсальна конструкторсько-технологічна документація, що дозволяє організувати серійний випуск таких виносних електродів. Зовнішній вигляд виготовленого електрода приведено на рис. 6. Як пористий матеріал використовувалися кремнеземні або базальтові багатшарові тканини. Питомі витрати розчину при використанні цих матеріалів становлять 3–4 мл/дм² поверхні. Площа робочої поверхні електрода 1 дм², маса 2 кг. Максимальне

струмове навантаження – 80 А, що дозволяє виконувати дезактивацію при високих густинах

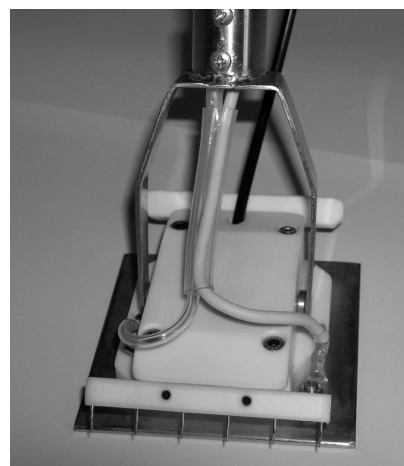
струму (до 80 А/дм²). Максимальна потужність електрода 1.5 кВт.

Таблиця 3. Показники електрохімічної дезактивації різних конструкційних матеріалів

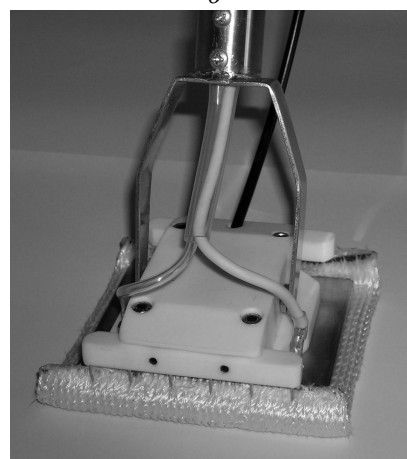
Діелектричний матеріал	Умови та режим дезактивації	Радіоактивне забруднення, (β-розпади/см ² хв)		Радіонуклідний склад забруднення
		до дезактивації	після дезактивації	
гумові ущільнюючі кільця теплообмінного контура	нейтральний розчин, I = 6 А, τ = 35 хв.;	450	100	¹³⁷ Cs, ⁶⁰ Co, ¹⁵⁴ Eu, ⁹⁰ Sr, ⁵⁹ Fe
фарфор (кільця Рашека)	нейтральний розчин, I = 6 А, τ = 35 хв.;	600	100	¹³⁷ Cs, ¹³⁴ Cs, ⁶⁰ Co, ¹⁵⁴ Eu
фарфор (кільця Рашека)	кислий розчин №1, I = 15 А, τ = 35 хв.;	600	20	¹³⁷ Cs, ¹³⁴ Cs, ⁶⁰ Co, ¹⁵⁴ Eu
поліхлорвініл	стаціонарний режим кислий розчин №1, I = 15 А, τ = 15 хв.;	500	50	¹³⁷ Cs, ¹³⁴ Cs, ⁶⁰ Co
	стаціонарний режим			



а



б



в

Рис.6. Загальний вигляд виносного електрода (а) та робочої зони без пористого матеріалу (б) та з ним (в)

Виносний електрод оснащено ультразвуковим активатором, телескопічною штангою, на якій змонтовані пристрої для подачі дезактивуючого розчину та електричного струму, швидкої заміни пористого матеріалу. Для живлення ультразвукового активатора використовують змінний струм промислової частоти потужністю 15 Вт. Шарнірне з'єднання робочої зони зі штангою забезпечує зручне переміщення електрода під будь-яким кутом нахилу.

В режимі виносного електрода на території дослідного ядерного реактора Інституту ядерних досліджень НАН України була проведена дезактивація внутрішніх поверхонь (12X18H10T) боксу для роботи з високоактивними матеріалами. Як дезактивуючий розчин використовували розчин приведеного вище складу № 2. Робоча поверхня виносних електродів складала 60 та 300 см². Забруднення радіонуклідами внутрішньої поверхні бокса складало 150 β-розпадів/см²·хв. Характер забруднення – поверхневий. Радіонуклідний склад: ¹³⁷Cs, ¹³⁴Cs, ⁶⁰Co, ⁹⁰Sr. Протягом 3 хв при густині струму 8 А/дм² було оброблено 20.0 дм² поверхні. Результати дозиметричного контролю показали, що рівень забруднення зменшився до 10 β-часток/см²·хв. Забруднення робочої поверхні виносного електрода складало 70 β-розпадів/см²·хв. Поверхню “гарячого боксу” (30 дм²) з рівнем радіоактивного забруднення 500 β-розпадів/см²·хв дезактивували виносним електродом протягом 5 хв при густині струму 10 А/дм². Після дезактивації рівень забруднення радіонуклідами складав 5 β-розпадів/см²·хв.

Фрагменти арматури (вуглецева сталь (ст. 3) плакована нержавіючою) – (деталі арматури) мали питому активність понад 10⁶ β-розпадів/см²·хв, потужність еквівалентної дози (ПЕД) γ-випромінювання складала 1.5 Бер/год. Після обробки зразків виносним електродом при 25 А/дм² протягом 30 хв потужність експозиційної дози складала 60 мБер/год, а забруднення радіонуклідами – 3·10³ β-розпадів/см²·хв.

Вище зазначалось, що деполяризацію металічних поверхонь можна здійснювати також змінним струмом промислової частоти. При електрохімічній дезактивації нержавіючої сталі 12X18H10T в режимі виносного електрода в кислому дезактивуючому розчині

швидкість розчинення поверхневого шару така ж сама, як і при постійному струмі і складає 0.24 г/дм²·хв при падінні напруги між електродами 15 В. Швидкість розчинення міді при використанні змінного струму зменшується. При постійному струмі та падінні напруги 15 В між електродами вона складає 0.19 г/дм²·хв, при змінному – 0.11 г/дм²·хв.

У порівнянні із стаціонарним режимом дезактивації режим виносного електрода при однаковому ступені вилучення радіонуклідів дозволяє суттєво скоротити як питомі витрати електроенергії (до 5–10 Вт·год/дм²), так і питомі витрати електроліту (до 3–6 мл/дм²).

ВИСНОВКИ

- Встановлені основні принципи вибору умов та режимів електрохімічної дезактивації різних конструкційних матеріалів. Показано, що найбільш придатними є умови, що забезпечують збереження вихідної форми, геометричних розмірів та механічних властивостей поверхні, яку дезактивують. Такі умови забезпечує електрохімічна дезактивація в розчинах на основі сірчаної та фосфорної кислот в присутності комплексоутворювачів та інгібіторних добавок.
- Сформульовані основні принципи компонування розчинів для електрохімічної дезактивації. Сполуки, які входять до складу дезактиваційних розчинів, повинні забезпечувати консервацію поверхні після дезактивації і не містити сполук, що спричиняють корозійне руйнування поверхні та при необхідності забезпечувати полірування. Виявлені області складів потрійної системи H₂SO₄–H₃PO₄–H₂O, що можуть бути рекомендовані як базові для дезактивації широкого кола конструкційних матеріалів: вуглецевої і нержавіючих сталей, хрому, нікелю, міді та її сплавів.
- Показано, що електрохімічна дезактивація, що супроводжується поліруванням поверхні, сприяє покращенню її механічних властивостей за рахунок зменшення концентрації мікродефектів та мікроступорень.
- Встановлено, що при поляризації в електричному полі постійного струму електрохімічній дезактивації піддаються не лише металічні вироби, але й вироби з неелектропровідних матеріалів. Запропоно-

вано технічне рішення для дезактивації неелектропровідних матеріалів.

- Показано, що при забезпеченні однакового ступеня вилучення радіонуклідів дезактивація в режимі виносного електрода дозволяє суттєво скоротити питомі витрати електроенергії та електроліту, реалізувати вилучення радіонуклідів з поверхонь значних геометричних розмірів без демонтажу з місць використання.

- Розроблена принципово нова конструкція виносного електрода та конструкторсько-технологічна документація на серійне його виробництво. Виготовлена серія дослідних виносних електродів, зразки яких пройшли апробацію на дослідному реакторі Інституту ядерних досліджень НАН України та Чорнобильській АЕС.

Электрохимическая дезактивация поверхностей

А.А. Омельчук, **И.Н. Юденкова**, В.Н. Шевель, Н.А. Масло

*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского Национальной академии наук Украины
просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина, omelchuk@ionc.kiev.ua
Институт ядерных исследований Национальной академии наук Украины
просп. Науки, 47, Киев, 03680, Украина
Национальный университет пищевых технологий
ул. Владимирская, 68, Киев, 01033, Украина*

Сформулированы основные принципы выбора условий и режимов электрохимической дезактивации разных конструкционных материалов. Наиболее подходящими условиями электрохимической дезактивации являются те, которые сопровождаются полировкой поверхности. Электрохимическое полирование улучшает поверхностные свойства при дезактивации. В качестве базовых растворов для дезактивации широкого круга конструкционных материалов рекомендованы композиции на основе системы $H_2SO_4-H_3PO_4-H_2O$. По сравнению со стационарным режимом электрохимической дезактивации существенными преимуществами обладает режим выносного электрода, который обеспечивает значительное сокращение удельных затрат реагентов и электроэнергии. Предложено принципиально новое конструкционное решение выносного электрода.

Ключевые слова: электрохимическая дезактивация, стационарный режим, выносной электрод

Electrochemical surface decontamination

А.А. Omel'chuk, **I.N. Yudenkova**, V.N. Shevel, N.A. Maslo

*Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
32/34 Akademician Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine, omelchuk@ionc.kiev.ua
Institute for Nuclear Research of National Academy of Sciences of Ukraine
47 Nauky Pr., Kyiv, 03680, Ukraine
National University of Food Technologies
68 Volodymyrska Str., Kyiv, 01601, Ukraine*

General principles for the selection of conditions and modes of electrochemical decontamination of different construction materials are formulated. The most suitable conditions for the electrochemical decontamination are those which are accompanied by surface polishing. The electrochemical polishing improves the surface properties during decontamination. Compositions based on the system $H_2SO_4-H_3PO_4-H_2O$ are recommended as basic solutions for decontamination of a wide range of construction materials. In

comparison with the stationary electrochemical decontamination mode, external electrode mode has significant advantages and provides essential reduction of specific reagent and electricity consumption. A fundamentally new design of external electrode is proposed.

Keywords: *electrochemical decontamination, stationary mode, external electrode*

ЛІТЕРАТУРА

1. Омельчук А.О., Юденкова І.М., Шевель В.М. Електрохімічна дезактивація радіоактивно забрудненого технологічного обладнання // Наука та інновації. – 2012. – Т. 8, № 1. – С. 77–86.
2. Kinnunen P. ANTIOXI–Decontamination techniques for activity removal in nuclear environments. – Research Report No VTTR0029908 12.3.2008 – <http://www.vtt.fi/liitetiedostot/muut/ANTIOXI%20WP%203%20DECO%20report%20VTT-R-00299-08%20FINAL.pdf>
3. Lee J.H., Lim Y.K., Yang H.Y. et al. Application of a modified electrochemical system for surface decontamination of radioactive metal waste // Transactions of the 17th International Conference on Structural Mechanics in Reactor Technology (SMiRT 17) Prague (Czech Republic). – August 17 – 22. – 2003. – P. 1–7.
4. Wedman D.E., Lugo J.L. Electrochemical decontamination of metallic wastes // Los Alamos Science. – 2000. – V. 26. – P. 453.
5. Nash K.L., Barrans R.E., Chiarizia R. et al. Fundamental investigations of separations science for radioactive materials // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 2000. – V. 18, N 4. – P. 605–631.
6. Decontamination techniques used in decommissioning activities. – A Report by the NEA Task Group on Decontamination, Nuclear Energy Agency, 1999 – <https://www.oecd-nea.org/rwm/reports/1999/decontec.pdf>
7. State of the art technology for decontamination and dismantling of nuclear facilities. – Technical reports series, ISSN 0074–1914, no. 395 – International atomic energy agency, Vienna, 1999. – 207 p.
8. Kornilovich B., Mishchuk N., Abbruzzese K. et al. Enhanced electrokinetic remediation of metals-contaminated clay // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2005. – V. 265. – P. 114–123.
9. Корнілович Б.Ю., Сорокін О.Г., Павленко В.М., Кошик Ю.Й. Природоохоронні технології в урановидобувній та переробній промисловості. – Київ, 2011. – 156 с.
10. А.с. № 1349347 СССР, С25F 3/02. Способ электрохимической дезактивации не ржавеющих сталей / Захарчук Г.Н., Васильева Л.Н., Смирнов Н.Н., Уланов В.Е., Усолкин А.Н., Юрьевский А.К. – Оpubл. 30.07.1991. Бюл. №28.
11. А.с. №1262997 СССР, С25F 3/02. Способ электрохимической дезактивации нержавеющей сталей / Ампелогова Н.Н., Болуков Р.В., Васильева Л.И., Захарчук Г.А., Морозов В.В., Пентин В.Ч., Рюмин Г.В., Смирнов Н.А., Уланов В.Е. – Оpubл. 15.08.91. Бюл. №30.
12. Патент № 30368 Україна, С25F 7/00, С25F 3/00, Спосіб електрохімічної дезактивації металевих поверхонь / Омельчук А.О., Юденкова І.М., Захарченко М.Ф., Скриптух І.М., Близнюк А.В., Козін В.Х., Ускова Н.М. – Оpubл. 25.02.2008 р. Бюл. №3.
13. Патент № 29653 Україна, G21F 9/28. Спосіб електролітичної дезактивації металічних поверхонь технологічного обладнання / Козін В.Х., Омельчук А.О., Юденкова І.М., Козін Р.В. – Оpubл. 25.01.2008 р. Бюл. №2.
14. Патент № 60-208500 Япония, С25A3/16. Способ дезактивации и очистки металлических изделий / Тосио Кобаяси, Коити Кадзуга, Такэси Сасаки, Сюдзаку Хирао. – Оpubликовано 21.10.1985.
15. Патент № 60694 А. Україна, С25F 7/00, С25F 3/00. Електрод для електрохімічної дезактивації та обробки металічних поверхонь. / Зарубицький О.Г., Омельчук А.О., Будник В.Г., Юденкова І.М., Козін В.Х. – Оpubл. 15.10.2003 р. Бюл. №13.

Надійшла 06.10.2014, прийнята 26.11.2014