

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

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

² Інститут ядерних досліджень НАН України, Київ

ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ДЕЗАКТИВАЦІЯ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ОБЛАДНАННЯ, ЗАБРУДНЕНОГО РАДІОНУКЛІДАМИ



Розроблено технологічний процес електрохімічної дезактивації обладнання ядерних реакторів, забрудненого радіонуклідами. У результаті виконаних досліджень визначені склади дезактивуючих розчинів, що забезпечують не лише вилучення радіонуклідів, а й збереження вихідного стану поверхні та поліпшення її механічних властивостей та полірування. Розроблена принципово нова конструкція виносного електрода та конструкторсько-технологічна документація на його серійне виготовлення в промислових умовах.

Ключові слова: електрохімічна дезактивація, металічні поверхні, дезактиваційні розчини, стаціонарний режим, виносний електрод.

Україна має власну атомну енергетику і в майбутньому буде її розвивати. Тому забезпечення високого рівня безпечної експлуатації АЕС та безпеки обслуговуючого персоналу, зменшення екологічного тиску на довкілля є актуальним завданням сьогодення. За нормативними документами обладнання атомних електростанцій та експериментальних реакторів (теплообмінна апаратура, трубопроводи та з'єднання, пристрої для завантаження тепловідляючих елементів тощо) підлягає періодичному огляду з метою виявлення ушкоджень та профілактичного ремонту. У процесі експлуатації це обладнання забруднюється радіонуклідами і стає джерелом підвищеної небезпеки для обслуговуючого персоналу та довкілля, тому вимагає дезактивації. З огляду на події, що трапились на Чорнобильській атомній електростанції (ЧАЕС) 1986 року, проблема дезактивації технологічного обладнання в Україні є більш

гострою, ніж в будь-якій іншій країні світу. Необхідність дезактивації особливо цінного обладнання та техніки на ЧАЕС потребує створення ефективних технологій та устаткування, що відповідали б міжнародним стандартам.

Аналіз сучасного стану проблеми свідчить, що серед відомих методів дезактивації тільки електрохімічний метод дає можливість реалізувати високу інтенсивність та якість вилучення радіаційного забруднення при невисоких питомих витратах реактивів і електроенергії, забезпечуючи при цьому високу корозійну стійкість металічних поверхонь дезактивованого обладнання. Незважаючи на те, що принципи електрохімічної дезактивації відомі [1–5], технологія даного процесу практично не відпрацьована. Не визначені оптимальні параметри дезактивації в залежності від ізотопного та хімічного складу забрудненої поверхні, не розроблені конструкційні рішення дезактивації поверхонь різного розміру та конфігурацій, не встановлені питомі витрати реагентів.

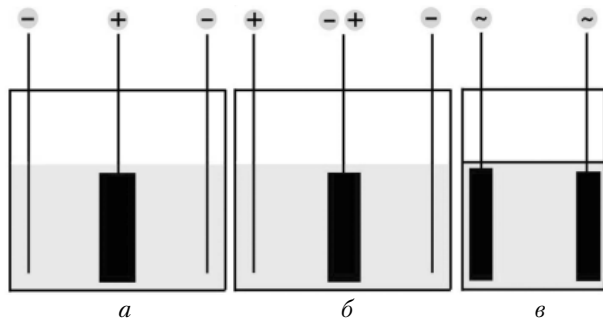


Рис. 1. Принципова схема стаціонарних ванн для дезактивації при різних умовах поляризації: *a* – анодна або знакоперемінна; *б* – біполярна; *в* – змінним струмом промислової частоти

З огляду на це Інститут загальної та неорганічної хімії (ІЗНХ) ім. В.І. Вернадського НАН України спільно з Дослідницьким ядерним реактором (ДЯР) Інституту ядерних досліджень (ІЯД) НАН України виконали інноваційний проект, метою якого була розробка та створення виробничої дільниці для електрохімічної дезактивації радіоактивно забрудненого технологічного обладнання в режимах стаціонарної ванни та виносного електрода. Результати виконання даного проекту наведені в даному повідомленні.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ АСПЕКТИ ДЕЗАКТИВАЦІЇ

Зазвичай більша частина радіоакційного забруднення накопичується в дефектах металічної поверхні (мікротріщинах та мікровпадинах) поверхневого шару, сформованого оксидними сполуками, і може бути видалена механічними, хімічними або електрохімічними методами. Товщина цього шару може сягати 50 мкм. Сутність електрохімічної дезактивації полягає в руйнуванні поверхневого шару під дією електричного струму та переведенні елементів, що його утворюють (в тому числі радіонуклідів) у дезактивуючий розчин. Розрізняють такі режими електрохімічної поляризації поверхонь, які піддають дезактивації: *анодний, знакоперемінний катодно-анодний, біполярний, змінним струмом промислової частоти* (рис. 1).

У переважній більшості випадків електрохімічну дезактивацію при всіх зазначених вище

режимах поляризації здійснюють в стаціонарних ваннах. Найбільш поширеним та дослідженим є метод дезактивації, коли поверхню піддають анодній поляризації. Із наведених на рис. 1 схем стаціонарних ванн для електрохімічної дезактивації видно, що найбільшу продуктивність повинні забезпечувати ванни, де використовують режим поляризації змінним струмом, оскільки обладнання, яке потрібно дезактивувати, завантажують відразу на обидва електрода. Однак використання змінного струму промислової частоти при електрохімічній дезактивації не завжди забезпечує збереження механічних властивостей поверхні та не дає ефекту електрополірування. Біполярний режим поляризації найбільш придатний для дезактивації неелектропровідних матеріалів. При проектуванні стаціонарних ванн необхідно мати на увазі, що при тривалій анодній поляризації відбувається електрохімічне розчинення кріплень, що підводять струм до виробів, які дезактивують, тому конструктивно-технологічне вирішення даної проблеми є однією із необхідних умов створення обладнання для дезактивації.

При анодній поляризації переважна більшість металів (конструкційні матеріали – вуглецева та нержавіюча сталі, мідь та сплави на її основі тощо) переходять у пасивний стан. Типова анодна вольт-амперограма, що ілюструє такий перехід при різних гідродинамічних режимах поляризації на прикладі вуглецевої сталі, приведена на рис. 2. На ній можна чітко виділити три дільниці. Виконані дослідження показали, що електрохімічна дезактивація відбувається лише на першій та на третій дільницях, причому на першій вилучення радіонуклідів із забрудненої поверхні супроводжується розтравлюванням поверхні, що недопустимо при обробці технологічного обладнання (наприклад, пристроїв для монтажу тепловідляючих елементів у реакторі, деталей водогонів тощо).

На другій дільниці дезактивація практично не відбувається. Найкращі результати досяга-

ються за умов поляризації, що відповідають третій ділянці. Електрохімічна дезактивація за цих умов поляризації супроводжується ефектом полірування, покращенням механічних властивостей поверхневого шару за рахунок видалення дефектів поверхневого шару. Вважають, що знакоперемінна (або біполярна) поляризація сприяє уникненню стану пасивації, що в певній мірі сприяє зменшенню питомих витрат електроенергії. У режимі стаціонарної ванни та виносного електрода при вимушеній конвекції розчину (обертання електрода) густина струму переходу у пасивний стан вища, ніж без вимушеної доставки розчину до міжфазної поверхні (рис. 2).

При вимушеній конвекції розчину в пористому матеріалі (поступальне переміщення виносного електрода відносно поверхні, яку дезактивують) область пасивного стану зменшується у порівнянні з режимом стаціонарної ванни (див. рис. 2). Крім того, відмічено, що перехід із пасивного стану в режим перепасивації у випадку виносного електрода супроводжується появою осциляцій струму.

У порівнянні з вуглецевою сталлю вольтамперні характеристики нержавіючої сталі характеризуються значно більшою (від 0,0 до +1,4–1,5 В) областю пасивного стану, а густини струму, що відповідають Фладе-потенціалу, є майже вдвічі меншими. На вольтамперних характеристиках відсутня чітко виражена ділянка перепасивації, тому в цьому випадку дезактивацію рекомендовано проводити при високих густинах струму.

Характер вольтамперограм багато в чому залежить від складу розчинів, в яких виконують дезактивацію. Змінюючи склад розчинів, можна цілеспрямовано як зміщувати в бажаному напрямку потенціал переходу у пасивний стан (Фладе-потенціал), так і збільшувати, або зменшувати густину струму переходу, а отже керувати питомими енерговитратами. Чим менший потенціал поляризації і тривалість обробки, тим менші питомі витрати електроенергії. Високі густини струму сприяють зменшенню тривалос-

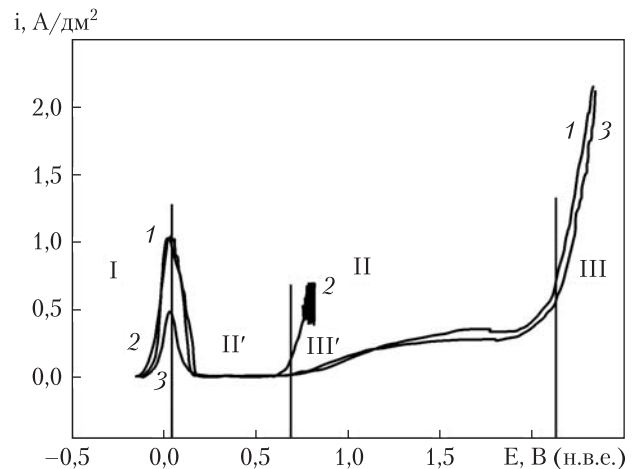


Рис. 2. Анодні вольтамперограми вуглецевої сталі (Ст. 3) в кислому дезактивуючому розчині при різних гідродинамічних режимах поляризації: 1 – стаціонарна ванна при швидкості обертання електрода 7 об./хв; 2 – виносний електрод з обертанням 7 об./хв; 3 – виносний електрод без обертання. Склад розчину (мас. %): H_2SO_4 – 40; H_3PO_4 – 40; H_2O – 20. Швидкість сканування потенціалу – 4 мВ/с

ті обробки поверхні. Ось чому при оптимізації умов дезактивації необхідна детальна інформація про вольтамперні характеристики металів, які піддають електрохімічній обробці.

РЕКОМЕНДОВАН ДЕЗАКТИВУЮЧІ РОЗЧИНИ

Зазвичай дезактивацію здійснюють у розчинах мінеральних кислот, їхніх солей або сумішей у присутності комплексоутворювачів, інгібіторів корозії та пасиваторів. Існують певні правила підбору сполук для приготування дезактивуючих розчинів.

Розчини повинні бути придатними для дезактивації широкого набору конструкційних матеріалів (від чорних до кольорових металів, сплавів та композитів на їхній основі, незалежно від потенціалу іонізації), мати високу електропровідність для уникнення локальних перегрівів і зменшення питомих енерговитрат та не містити в своєму складі певних аніонів. Для приготування дезактивуючих розчинів сполуки, що містять галогенідні аніони, непридатні, бо вони ініціюють корозійне руйнування

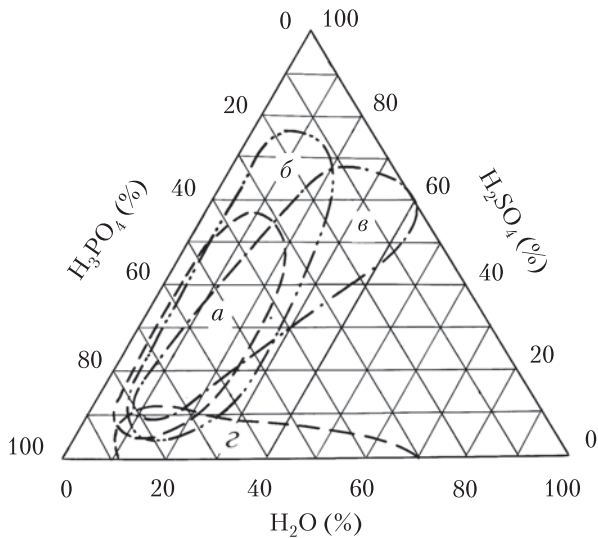


Рис. 3. Рекомендовані складі дезактивуючих сумішей на основі сірчаної та ортофосфорної кислот у присутності 7,5 об. інгібіторної композиції для: *a* – вуглецевих і низьколегованих сталей; *б* – нержавіючих сталей; *в* – електролітичного хрому та нікелю; *з* – міді та латуні

переважної більшості металів. Сульфатні аніони (без добавок сполук інших кислот та інгібіторів) викликають руйнування хромонікелевих сталей. Крім того, дезактивуючі розчини повинні мати в своєму складі пасиватори, що забезпечують формування на поверхні металу захисної плівки, не допускаючи корозійного руйнування та утворення кольорів мінливості.

Виконані дослідження показали, що найбільше таким вимогам відповідають розчини, виготовлені 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 дезактивуючих 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), шавлеву або лимонну кислоту (до 25 г/л).

Зазначені добавки сприяють формуванню в'язкої плівки, яка захищає металічну поверхню від травлення компонентами розчину та створює умови переходу поверхні металу в стан нестійкої пасивності, що є необхідною умовою одержання рівномірного розчинення поверхневого шару та електрохімічного полірування. Виявлені області складів дезактивуючих сумішей для різних конструкційних матеріалів, в яких забезпечується не лише високий ступінь дезактивації, але й висока якість полірування поверхні, наведені на рис. 3.

КОНЦЕПТУАЛЬНЕ РІШЕННЯ ДІЛЬНИЦІ ДЛЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ ДЕЗАКТИВАЦІЇ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ОБЛАДНАННЯ В СТАЦІОНАРНОМУ РЕЖИМІ

Дільниця для електрохімічної дезактивації створена на території ДЯР ІЯД НАН України. Дана установа має ліцензію на виконання робіт з джерелами радіоактивного випромінювання і може бути як полігоном для виконання невідкладних екстрених робіт по дезактивації, так і демонстраційно-навчальним та виставковим центром для зацікавлених організацій та потенціальних споживачів створених процесів. Необхідними умовами для організації та виконання дезактиваційних робіт, проектування та розміщення дільниці були:

- ✦ наявність у виділеному приміщенні системи контролю за рівнем радіаційного забруднення обслуговуючого персоналу та технологічного обладнання;
- ✦ наявність приміщення для переодягання обслуговуючого персоналу у робочу одягу та зберігання чистого одягу;
- ✦ забезпечення невідкладними заходами для санітарно-профілактичної обробки персоналу;
- ✦ наявність припливно-витяжної вентиляції; системи забезпечення проточною водою; системи накопичення радіоактивних відходів та їх зберігання; приладів дозиметричного контролю.

Дільниця спроектована на базі наданих приміщень та з урахуванням аналізу геометричних роз-

мірів сортаменту найбільш вживаних виробів і обладнання, що підлягатимуть дезактивації.

На дільниці передбачені:

- ✦ місця для монтажу забруднених деталей на електродні держачи та визначення вихідного рівня радіаційного забруднення;
- ✦ ванна для проведення дезактиваційної електрохімічної обробки;
- ✦ ванни першої та другої промивки обладнання після дезактивації;
- ✦ ванна осушування та вилучення залишків дезактиваційних розчинів;
- ✦ місце для розвантаження дезактивованого обладнання та здійснення радіаційного контролю;
- ✦ пристрій для переміщення електродного комплексу із ванни в ванну під час проведення дезактиваційних робіт;
- ✦ джерело постійного струму.

РЕЖИМ РОБОТИ ВІНОСНОГО ЕЛЕКТРОДА

Під час проведення робіт по дезактивації часто виникає необхідність обробки поверхонь великих розмірів. Створення стаціонарних ванн для такого обладнання є досить матеріаломістким процесом і не завжди економічно доцільним та виправданим. Нерідко потрібно виконувати дезактивацію обладнання, яке не підлягає демонтажу з місця використання. У таких випадках використовують режим дезактивації за допомогою виносного електрода [4–6].

Принцип роботи виносного електрода полягає в тому, що поверхню, яку піддають обробці, використовують як анод. Електрохімічні перетворення здійснюють, пропускаючи електричний струм через пористий матеріал, насичений електролітом, та допоміжний катод. Комплекс пристроїв та механізмів, який містить струмопідвід, допоміжний виносний катод, пористий матеріал, що утримує дезактивуючий розчин, кріплення цього матеріалу, яке дає можливість робити його швидко, безпечно для обслуговуючого персоналу заміну та систему подачі дезактивуючого розчину в зону електролізу, називають виносним електродом.

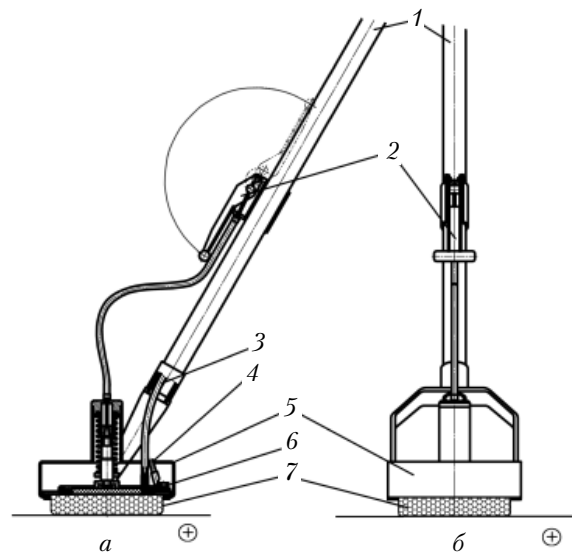


Рис. 4. Загальний вигляд робочої частини виносного електрода збоку (а) та спереду (б): 1 – телескопічна штанга, за допомогою якої здійснюється переміщення електрода по поверхні виробу; 2 – важіль замка для кріплення пористого матеріалу; 3 – магістраль подачі дезактивуючого розчину; 4 – струмопідвід; 5 – пристрій для кріплення та заміни пористого матеріалу; 6 – катод; 7 – пористий матеріал

Нами розроблено принципово нове конструкційне рішення електрода для локальної електрохімічної обробки металічних виробів, яке дає можливість підвищити продуктивність процесу та забезпечити безпеку обслуговуючого персоналу. Розроблена конструкція електрода відрізняється тим, що вона містить принципово нове конструкційне рішення робочої активної зони електрода та пристрою для заміни пористого матеріалу, який усуває безпосередній контакт з ним обслуговуючого персоналу, систему подачі дезактивуючого розчину. Принципова схема пристрою для дезактивації в режимі виносного електрода наведена на рис. 4.

Як пористий матеріал рекомендовано використовувати кремнеземні або базальтові багатшарові тканини. Вони мають високу здатність утримувати дезактивуючі розчини (0,8–1,0) г/л та сорбувати радіонукліди, які переходять в розчин під час електрохімічної обробки. Питомі витрати розчину при застосуванні цих

матеріалів оцінюються величиною 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.

Розроблена універсальна конструкторсько-технологічна документація, що дозволяє організувати серійний випуск виносних електродів.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ДЕЗАКТИВАЦІЯ МАТЕРІАЛІВ, ЗАБРУДНЕНИХ РАДІОНУКЛІДАМИ

Для дезактивації нами використовувалися фрагменти обладнання ДЯР під час планового профілактичного ремонту та зразки з ЧАЕС.

Контроль рівня радіоактивного забруднення досліджуваних зразків до та після дезактивації виконували на обладнанні ІЯД НАНУ за допомогою радіометрів КРБ-1, РКБ4-1еМ, МКС-01Р та γ-спектрометричного комплексу.

Результати дезактивації різних конструкційних матеріалів (в тому числі неелектропровідних) як у стаціонарних ваннах, так і за допомогою виносного електрода наведені в табл.1. Дезактивацію металічних зразків виконували в дезактивуючому розчині такого складу (мас. %): ортофосфорна кислота – 65; сірчана кислота – 20; вода – 15; інгібіторна композиція (продукт конденсації з наступною полімеризацією аніліну та уротропіну) – 7,5 об. %. Дезактивацію неелектропровідних матеріалів

Таблиця 1

Показники електрохімічної дезактивації різних конструкційних матеріалів

Конструкційний матеріал	Умови та режим дезактивації	Радіоактивне забруднення, β-розпади / (см ² хв)		Ізотопний склад забруднення
		до дезактивації	після дезактивації	
Нержавіюча сталь (12Х18Н10Т) – деталі водогону І контуру теплообмінника	Кислий розчин, $i = 35$ А/дм ² , $\tau = 30$ хв; стаціонарний режим	5000	30	¹³⁷ Cs, ¹³⁴ Cs, ⁶⁰ Co, ⁹⁰ Sr, ⁵⁵ Fe
Вуглецева сталь (ст.3) плакована нержавіючою – деталі арматури	Кислий розчин, $i = 35$ А/дм ² , $\tau = 40$ хв; виносний електрод	$1 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^3$	¹³⁷ Cs, ⁹⁰ Sr, ⁶⁰ Co, ⁵⁵ Fe, ¹⁵⁴ Eu
Нержавіюча сталь 12Х18Н10Т (реакторна пробка)	Кислий розчин, $i = 7$ А/дм ² , $\tau = 15$ хв; стаціонарний режим	100	–	¹³⁷ Cs, ⁹⁰ Sr, ⁶⁰ Co, ⁵⁵ Fe
Нержавіюча сталь (12Х18Н10Т) – внутрішні стінки «гарячої камери»	Кислий розчин, $i = 8$ А/дм ² , $\tau = 3$ хв; виносний електрод	360	10	¹³⁷ Cs, ¹³⁴ Cs, ⁶⁰ Co, ⁹⁰ Sr
Нержавіюча сталь (12Х18Н10Т) – обладнання водопідготовки	Кислий розчин, $i = 10$ А/дм ² , $\tau = 4$ хв; виносний електрод	450	35	¹³⁷ Cs, ¹³⁴ Cs, ⁶⁰ Co, ⁹⁰ Sr, ⁵⁹ Fe
Композит: нержавіюча сталь ХН 35ВТ10 та бронза БРОЦ-10-2	Кислий розчин, $i = 15$ А/дм ² , $\tau = 40$ хв; стаціонарний режим	8000	10	¹³⁷ Cs, ¹³⁴ Cs, ⁶⁰ Co, ⁹⁰ Sr
Нержавіюча сталь 40ЮТ (обойма підшипника)	Кислий розчин, $i = 20$ А/дм ² , $\tau = 30$ хв; стаціонарний режим	5000	200	¹³⁷ Cs, ⁹⁰ Sr, ⁶⁰ Co, ⁵⁵ Fe, ¹⁵⁴ Eu
Берилієвий витискач нейтронів	Кислий розчин, $i = 15$ А/дм ² , $V, \tau = 15$ хв; стаціонарний режим	650	–	¹³⁷ Cs, ⁶⁰ Co, ¹⁵⁴ Eu, ⁹⁰ Sr
Гумові ущільнюючі кільця теплообмінного контуру	Нейтральний розчин, $I = 6$ А, $\tau = 35$ хв; стаціонарний режим	450	100	¹³⁷ Cs, ⁶⁰ Co, ¹⁵⁴ Eu, ⁹⁰ Sr, ⁵⁹ Fe
Фарфор (кільця Рашека)	Нейтральний розчин, $I = 6$ А, $\tau = 35$ хв; стаціонарний режим	600	100	¹³⁷ Cs, ¹³⁴ Cs, ⁶⁰ Co, ¹⁵⁴ Eu
Фарфор (кільця Рашека)	Кислий розчин, $I = 15$ А, $\tau = 35$ хв; стаціонарний режим	600	20	¹³⁷ Cs, ¹³⁴ Cs, ⁶⁰ Co, ¹⁵⁴ Eu
Поліхлорвініл	Кислий розчин, $I = 15$ А, $\tau = 15$ хв; стаціонарний режим	500	50	¹³⁷ Cs, ¹³⁴ Cs, ⁶⁰ Co

виконували як в кислому розчині зазначеного вище складу, так і в розчині на основі сульфату натрію: сульфат натрію – 1М; трилон Б – 30 г/л; сегнетова сіль – 30 г/л в стаціонарній ванні; біполярний режим поляризації. Виконували дезактивацію зразків трубопроводу I контуру (матеріал – нержавіюча сталь 12Х18Н10Т); деталі теплообмінного контуру: обойма підшипника (сталь 40ЮТ), композит – обойма з впресованою бронзовою втулкою (сталь ХН35ВТЮ, бронза БРОЦ 10-2); компакт-арматура реакторного залу (вуглецева сталь, плакована нержавіючою сталлю). Крім того, виконували дезактивацію зразків матеріалів, вилучених з ДЯР під час планового експлуатаційного ремонту. Дезактивації піддавали нержавіючу сталь 12Х18Н9Т, сталь 09Г2С, берилієвий витискач нейтронів, гуму, поліхлорвініл, фарфор (кільця Рашека), іонообмінну смолу. Дезактивацію металічних зразків виконували в дезактивуючих розчинах такого складу (мас. %) ортофосфорна кислота – 65; сірчана кислота – 20; вода – 15; інгібіторна композиція (продукт конденсації з наступною полімеризацією аніліну та уротропіну) – 7,5 об. % по відношенню до об'єму суміші кислот.

Виконані нами дослідження показали, що при біполярному режимі поляризації можна здійснювати дезактивацію не лише електропровідних, але й неелектропровідних матеріалів. Цей ефект досягається за рахунок електрокінетичних явищ. Принципова схема електрохімічної комірки для дезактивації неелектропровідних матеріалів в електричному полі наведена на рис. 1, б. Дезактивацію неелектропровідних матеріалів виконували як в кислому розчині зазначеного вище складу, так і в розчині на основі сульфату натрію: сульфат натрію – 1М, трилон Б – 30 г/л, сегнетова сіль – 30 г/л. Електрохімічна дезактивація поверхонь обладнання як з нержавіючої сталі, так і з низьколегованих вуглецевих сталей забезпечує високий ступінь вилучення радіонуклідів. Потужність експозиційної дози радіаційного забруднення досліджуваних зразків після де-

зактивації не перевищувала значень контрольних рівнів, допустимих для приміщень з періодичним перебуванням персоналу. В окремих дослідах була встановлена швидкість анодного розчинення конструкційних матеріалів, з якого виготовлено технологічне обладнання (табл. 2). Дані наведено для кислого розчину, склад якого зазначено вище.

При зростанні густини струму швидкість розчинення поверхневого шару збільшується. Найбільші значення характерні для аустенітних та вуглецевих сталей.

Збільшення температури та наявність комплексотворюючих добавок в складі кислих дезактивуючих розчинів також сприяє збільшенню швидкості розчинення поверхневого шару. Так, наприклад, якщо у випадку нержавіючої сталі 12Х18Н10Т при температурі 25 °С та густині струму 15 А/дм² швидкість розчинення поверхневого шару складає 1,5 мкм/хв, то при 60 °С вона сягає 2,1.

Вище зазначалось, що дезактивацію металічних поверхонь можна здійснювати також змінним струмом промислової частоти. При електрохімічній дезактивації нержавіючої сталі

Таблиця 2

Швидкість розчинення поверхневого шару конструкційних матеріалів при анодній поляризації

Конструкційний матеріал	Густина струму, А/дм ²	Швидкість розчинення поверхневого шару, мкм/хв
12Х18Н10Т	35	1,4–1,5
»	15	0,5–0,6
Вуглецева сталь (Ст. 3)	40	1,5
» » »	25	1,4
» » »	10	0,7
Ст.40Х	10	0,6
»	5	0,5
Ст.40ЮТ	30	0,9
»	20	0,7
ХН35ВТЮ	20	1,2
»	10	0,8
БРОЦ 10-2	30	1,0
»	15	0,5

12X18H10T за допомогою виносного електрода в кислому дезактивуючому розчині швидкість розчинення поверхневого шару така ж, як і при постійному струмі, і складає $0,24 \text{ г/дм}^2 \cdot \text{хв}$ 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 $0,19 \text{ г/дм}^2 \cdot \text{хв}$, при змінному – $0,11 \text{ г/дм}^2 \cdot \text{хв}$.

ВПЛИВ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ ДЕЗАКТИВАЦІЇ НА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОВЕРХОНЬ

Методами рентгеноструктурного, мікроінтензорного аналізів та оптичної мікроскопії нами досліджувалася зміна механічних властивостей поверхонь до та після електрохімічної дезактивації. Електрохімічну обробку виконували в суміші фосфорної та сірчаної кислоти (мас. %): H_3PO_4 – 70; H_2SO_4 – 10; 70 г/л інгібіторної композиції на основі бензтриазолу та ацетаніліду; решта – вода. Обробку виконували при густині струму 15 А/дм^2 протягом 20 хв. Досліджували аустенітну сталь 12X18H10T та вуглецеву сталь (Ст. 3).

У результаті виконаних досліджень встановлено (табл. 3), що після електрохімічної дезактивації в обох зразках на поверхні зменшується наявна кількість мікродфектів, мікродислокацій та інших мікростворень II роду (параметр $\Delta\alpha/\alpha$ зменшується). Так, наприклад, якщо до обробки параметр $\Delta\alpha/\alpha$ для сталі Ст. 3 складав $1,2 \times 10^{-3}$, то після обробки він практично не ідентифікується. Густина дислокацій менша, ніж в еталоні. Мікротвердість вуглецевої сталі після електрохімічної обробки зменшується в середньому в 1,2–1,3 рази; вихідне значення (до обробки) складає $189 \text{ кг} \cdot \text{мм}^{-2}$. Поверхня аустенітної сталі після обробки також втрачає свою мікротвердість. В середньому вона зменшується в 1,6–1,8 рази (вихідна $382 \text{ кг} \cdot \text{мм}^{-2}$).

Для сталі X18H10T відмічено покращення структурно-напруженого стану. Це проявляється у зменшенні мікростворень II та III роду та у зменшенні густини дислокацій більше ніж у 3 рази.

Виконані дослідження показали, що електрохімічна обробка аустенітної сталі X18H10T та вуглецевої сталі Ст. 3 сприяє покращенню її

Таблиця 3

Результати рентгеноструктурних досліджень тонкої кристалічної структури поверхонь сталей після електрохімічної дезактивації

Параметри кристалічної структури поверхневого шару	Досліджуваний зразок			
	Нержавіюча сталь X18H10T		Вуглецева сталь Ст. 3	
	до обробки	після обробки	до обробки	після обробки
$(\Delta\alpha/\alpha) \cdot 10^2$	0,2	0,01	0,12	—
$D \cdot 10^6, \text{ см}$	$6,62 \cdot 10^{12}$	0,12	5,27	—
$a, \text{ \AA}$	$3,589_7$	$3,589_7$	2,866	2,868
$\sqrt{U^2}, \text{ \AA}$	0,25	—	0,41	0,42
$\rho \cdot 10^{-12}, \text{ см}^{-2}$	2,12	0,64	0,51	—
$1,5\alpha + \beta$	0,36	—	0,62	—
Розширення смуги (110), рад. $\times 10^2$	(111)	(111)	(110)	(110)
	1,03040	0,56755	0,47068	Співрозмірна з еталоном
Розширення смуги (220), рад. $\times 10^2$	(311)	(311)	(220)	(220)
	1,30018	Менше за еталон	1,90581	Співрозмірна з еталоном
Вміст Fe γ , %	—	—	—	1,0
Вміст α -Fe складової, %	8,66	91,34	100,0	—

механічних властивостей. Суттєво зменшується кількість мікроспотворень та дислокацій, покращується структурно-напружений стан.

Ефект, що спостерігається, можна віднести на рахунок того, що при електрохімічній обробці відбувається розчинення насиченого концентраторами напруг та дислокацій поверхневого шару. На металічній поверхні при анодній поляризації формується більш однорідна оксидна плівка, яка перешкоджає виходу на поверхню дислокацій та сприяє підвищенню опору матеріалу пластичній деформації.

Виконані нами рентгеноструктурні дослідження показали, що поверхневі шари зразків не тільки із нержавіючої та вуглецевої сталі, але й з латуней та бронзи мають структуру, яка відрізняється від структури основної маси електродної матриці. Це проявляється, наприклад, в зміні розширення фізичних характеристичних смуг (110), (111), (220), (311). Зазначимо, що зміна даного параметра залежить від тривалості електрохімічної обробки. При нетривалій короточасній обробці, коли стравлюється поверхневий шар незначної товщини (до 1 мкм), у якому накопичена найбільша кількість концентраторів напруг та дефектів, фіксується зменшення розширення смуг та деяке зменшення межі пружності. При стравлюванні 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.

ВИСНОВКИ

1. Створена дільниця для електрохімічної дезактивації радіаційно забрудненого технологічного обладнання в режимах стаціонарної ванни та виносного електрода. Технологічний регламент передбачає дезактивацію при анодній, біполярній, знакоперемінній поляризації та поляризації змінним струмом промислової частоти.

2. Встановлено, що електрохімічній дезактивації піддаються не лише металічні вироби,

але й вироби із неелектропровідних матеріалів. Запропоновано технічне рішення для дезактивації неелектропровідних матеріалів в електричному полі постійного струму.

3. Розроблені розчини для електрохімічної дезактивації різних конструкційних матеріалів, в тому числі для міді та сплавів на її основі. Основу таких розчинів складають ортофосфорна та сірчана кислоти, сульфат, нітрит та нітрат натрію. З метою зменшення корозії, поліпшення дезактивуєчої та поліруючої здатності до складу розчинів вводять комплексоутворювачі, інгібіторні композиції на основі органічних та неорганічних сполук. Визначено склад дезактивуєчих розчинів, що забезпечують не лише вилучення радіонуклідів, але й полірування поверхні.

4. На території ДЯР ІЯД НАН України на виготовленому експериментальному обладнанні виконана дезактивація фрагментів технологічного обладнання, знятого з реактора в процесі планового профілактичного ремонту. Визначені умови, що забезпечують заданий рівень дезактивації різних конструкційних матеріалів, виконана оцінка втрат металу при дезактивації, питомих витрат реактивів та електроенергії. На основі отриманих результатів розроблений технологічний регламент на проведення робіт по електрохімічній дезактивації в режимі стаціонарної ванни та за допомогою виносного електрода.

5. Розроблено принципово нову конструкцію виносного електрода, яка на відміну від відомих має пристрій безпечної заміни пористого матеріалу, що власне і виконує основну функцію при дезактивації, містить вузол подачі дезактивуєчого розчину до робочої поверхні.

6. Розроблена конструкторсько-технологічна документація на серійне виготовлення виносних електродів у промислових умовах. Виготовлена серія виносних електродів для промислового виробництва з різною системою кріплення пористих матеріалів до робочої поверхні електрода. Показано, що проведення дезактивації виносним електродом дозволяє суттєво скоротити витрати реагентів та електроенергії.

7. Виконані дослідження показали, що електрохімічна обробка аустенітної сталі 12Х18Н10Т та вуглецевої сталі Ст. 3 сприяє покращанню їх механічних властивостей: суттєво зменшується кількість мікроступорень та дислокацій, покращується структурно-напружений стан.

ЛІТЕРАТУРА

1. *State of the art technology for decontamination and dismantling of nuclear facilities.* – Technical reports series no. 395 // International atomic energy agency, Vienna, 1999. – 207 p.
2. *Kenneth N., Richard B., Renato Ch.* Fundamental investigation science for radioactive materials // Solution ext. and Ion exchange. – 2000. – V. 18, № 4. – P. 1–10.
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. *Волков С.В., Омельчук А.А., Юденкова И.Н., Шевель В.Н.* Электрохимическая дезактивация металлов // Тезисы докл. XVIII Менделеевского съезда по общей химии // Москва, 23–28 сентября 2007 г. – Т. 3. – 2007. – С. 46.
5. *Wedman D.E., Lugo J.L.* Electrochemical Decontamination of Metallic Wastes // Los Alamos Science. – 2000. – № 26. – P. 453.
6. Патент України № 60694 А. МПК 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. – Опубл. 15.10.2003 р. Бюл. № 13.

А.О. Омельчук, И.М. Юденкова, В.М. Шевель

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ДЕЗАКТИВАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ, ЗАГРЯЗНЕННОГО РАДИОНУКЛИДАМИ

Разработан технологический процесс электрохимической дезактивации оборудования ядерных реакторов, загрязненного радионуклидами. В результате выполненных исследований определены составы дезактивирующих растворов, обеспечивающих не только извлечение радионуклидов, но и сохранение исходного состояния поверхности и улучшение ее механических свойств и полировки. Разработана принципиально новая конструкция выносного электрода и конструкторско-технологическая документация на его серийное изготовление в промышленных условиях.

Ключевые слова: электрохимическая дезактивация, металлические поверхности, дезактивационные растворы, стационарный режим, выносной электрод.

A.A. Omel'chuk, I.N. Yudenkova, V.N. Shevel

ELECTROCHEMICAL DECONTAMINATION OF PROCESS EQUIPMENT CONTAMINATED WITH RADIONUCLIDES

The technological process of electrochemical equipment decontamination of nuclear reactor equipment contaminated with radionuclides is developed. As a result of the research the compositions of decontamination solutions, providing extraction of the radionuclides, preservation of the initial state of surfaces and improvement of their mechanical properties and polishing are determined. Fundamentally new design of the external electrode and technological documentation for its serial production in industrial conditions have been developed.

Key words: electrochemical decontamination, metal surfaces, decontaminating solutions, steady-state mode, external electrode.

Стаття надійшла до редакції 15.04.11