

УДК 614.876

КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ДЕЗАКТИВАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ РАДИОАКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ, В ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СРЕДАХ И АКУСТИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

И.Д. Брус

Томский политехнический университет
E-mail: gerin@phtd.tpu.edu.ru

Показано, что процесс дезактивации оборудования от радиоактивных отложений хорошо описывается обобщенным уравнением Ерофеева-Колмогорова. Ультразвуковое поле кавитационной интенсивности ускоряет все массопередаточные процессы между моющим раствором и дезактивируемой поверхностью. Процесс дезактивации в ультразвуковом поле протекает в кинетической области реагирования, а точнее в псевдокинетической, т. е. снятие слоя радиоактивных отложений происходит не только за счет его растворения, но и за счет диспергирования аннигилирующимися кавитационными полостями.

Ключевые слова:

Дезактивация оборудования, радиоактивные отложения, моющий раствор, ультразвуковое поле, кавитация, уравнение Ерофеева-Колмогорова.

В период с 1955 по 1996 гг. в СССР построено около 250 атомных подводных лодок и 5 атомных надводных кораблей [1]. Согласно условиям договоров СНВ-1 и СНВ-2 и в результате физического и морального старения из боевого состава ВМФ России уже выведено 138 атомных подводных лодок. Остановлены почти все промышленные уран-графитовые реакторы (ПУГР) из за выработки их ресурсов. Недалеко то время, когда будут выводить из эксплуатации энергетические атомные станции. Отсутствие в настоящее время надежных, универсальных методов дезактивации оборудования, загрязненного радиоактивными веществами (р.а.) при проведении различных техногенных процессов, уже сейчас сдерживает активное развитие атомной отрасли.

Радиоактивное загрязнение поверхностей конструкционных материалов происходит при контакте последних как с газовой, так и с жидкой средами, содержащими радиоактивные изотопы. В первом случае загрязнение происходит за счет процессов адгезии, когезии, определяющихся силами сцепления молекул, ионов, атомов соприкасающихся тел. Во втором случае р.а. частицы осаждаются на поверхность под действием гравитационных сил, броуновского движения, ионного обмена, электростатического притяжения, хемосорбции, гидродинамических факторов.

Из сказанного следует, что процесс р.а. загрязнения конструкционных материалов имеет сложную физико-химическую природу, и чтобы успешно решить проблему дезактивации необходимо глубокое и всестороннее исследование процессов активации, и дезактивации, свойственных каждому производству.

В [2–4] приведен обзор и анализ возможных способов дезактивации оборудования, загрязненного р.а. веществами. В этих же работах кратко рассматривается возможность использования ультразвука (у.з.) в процессах дезактивации.

Целью настоящего исследования было изучить кинетику процесса дезактивации металлических конструкционных материалов, загрязненных радиоактивными веществами, в химически активных средах и акустических полях. Исследование этого вопроса было начато еще в 1959 г. на кафедре химической технологии редких и радиоактивных элементов (ХТРЭ) физико-технического факультета Томского политехнического института (университета).

Принцип действия ультразвуковой очистки состоит в следующем: звуковые колебания у.з. частоты вызывают кавитацию, при которой образуется большое количество мельчайших пузырьков размером около 1 мкм. При этом возникают ударные волны, приводящие к образованию трещин и пор в слое загрязнений на поверхности детали. Вибрация оставшихся пузырьков способствует проникновению их в образовавшиеся трещины и поры, в результате чего происходит отслаивание урансодержащих частиц с поверхности детали.

В лабораторных и производственных условиях проведены крупномасштабные исследования по отработке оптимальных режимов процесса дезактивации.

Процесс проводится в ультразвуковых ваннах. Источниками ультразвука служили магнитострикционные преобразователи с диапазоном частот от 18 до 25 кГц. В качестве дезактивирующих растворов использовались водные растворы минеральных и органических кислот, щелочей и солей различных концентраций. Температура процесса, в зависимости от типа и состава рабочих растворов, колеблется в диапазоне 30...70 °С.

Степень дезактивации по α -, β - и γ -излучателям определялась по формуле:

$$\alpha = \frac{(N_n - n_{\phi}') - (N_n - n_{\phi}^n)}{N_n - n_{\phi}'} \cdot 100 \%,$$

где α – степень дезактивации детали за соответствующее время озвучивания, %; N_n и N_k – начальное и конечное число импульсов с учетом фона n_{ϕ}' и n_{ϕ}^n .

Абсолютная активность рассчитывается по формуле:

$$N_p = N_{\text{имп}} / K_c,$$

где N_p и $N_{\text{имп}}$ – число распадов и число импульсов в единицу времени с 1 см^2 поверхности детали; K_c – коэффициент счета радиометрической установки.

$$K_c = \frac{N_{\text{имп}}}{N_3},$$

где N_3 – число распадов эталона на телесный угол 2π за единицу времени; $N_{\text{имп}}'$ – число импульсов при замере эталона.

Данный способ позволяет извлекать такие дорогостоящие материалы, как уран, высокообогащенный по изотопу ^{235}U , плутоний и другие радиоактивные элементы, дезактивируя оборудование до санитарно-допустимых норм и фоновых значений по α -, β - и γ -активности.

Процесс дезактивации, или процесс взаимодействия химических соединений радиоактивных веществ и насыщенных радиоактивными веществами коррозионных отложений с растворами химических реагентов в условиях ультразвуковой кавитации может рассматриваться как частный случай топочимической кинетики, и поэтому его временная характеристика может выражаться уравнением [5]:

$$\varepsilon = 1 - \exp(-k \cdot \tau^n), \quad (*)$$

где ε – степень дезактивации за время τ ; k и n – константы.

Кинетический анализ экспериментальных данных по дезактивации деталей диффузионного производства от α -активности рассмотрим на примере дезактивации медного вентиля ВС-1 в 3 % растворе HNO_3 .

Уравнение (*) является изотермой процесса. В дважды логарифмированном виде оно представляет уравнение прямой в координатах

$$\lg[-\lg(1 - \varepsilon)] = f(\lg \tau),$$

$$\lg[-\lg(1 - \varepsilon)] = n \lg \tau + \lg k + \lg \lg e.$$

Показатель n определяется как тангенс угла наклона изотерм к оси абсцисс.

Значение k находится из выражения $b = \lg k + \lg \lg e$, где b – отрезок, отсекаемый изотермой на оси ординат.

Уравнение для расчета степени дезактивации медных вентилях ВС-1 в 3 % водном растворе HNO_3 при температуре 50°C имеет вид:

$$\varepsilon(\tau) = [1 - \exp(-1,55\tau^{0,22})],$$

Вентиль ВС-1 выбран в качестве примера, потому что он имеет сложную геометрию с наличием каналов, отверстий, тупиковых объемов.

Кроме вентиля ВС-1 дезактивации подвергались корпуса и детали задвижек, регуляторов, масленок, сильфонных вентилях, подшипники, крепеж. Указанные детали были выполнены из следующих материалов: медь М-3, сталь 35, сталь 35, покрытая никелем, сталь 40, сталь 25, алюминий А-1, сталь ШХ-15, сталь 1Х13 и др.

Результаты расчетов по ур. (*) приведены в таблице.

Таблица. Кинетические данные по дезактивации медного вентиля ВС-1 в 3 % водном растворе HNO_3 и ультразвуковом поле частотой 24 кГц интенсивностью 3 Вт/см²

Температура, °C	τ , мин	ε	$\lg[-\lg(1-\varepsilon)]$	n	b	k	K	$10^3/T$
30	3	0,77	-0,19	0,26	-0,3	1,12	0,44	3,32
	5	0,82	-0,18					
	7	0,85	-0,08					
	10	0,87	-0,05					
	12	0,875	-0,04					
	15	0,88	-0,03					
50	3	0,88	-0,03	0,22	-0,17	1,55	1,66	3,10
	5	0,92	0,04					
	7	0,93	0,06					
	10	0,935	0,07					
	12	0,94	0,09					
	15	0,945	0,10					
60	3	0,87	-0,05	0,22	-0,12	1,74	3,39	3,0
	5	0,93	0,06					
	7	0,94	0,09					
	10	0,95	0,11					
	12	0,96	0,15					
	15	0,96	0,15					
70	3	0,92	0,04	0,25	-0,03	2,14	5,25	2,92
	5	0,96	0,15					
	7	0,97	0,18					
	10	0,98	0,23					
	12	0,985	0,26					
	15	0,99	0,30					

Константу скорости процесса, как показали Г.В. Сакович и А.Я. Розовский [7, 8] можно рассчитать, зная n и k , из соотношения:

$$K = n \cdot k^{\frac{1}{n}}.$$

Данные исследований процесса дезактивации при различных температурах позволяют определить энергию активации по уравнению Аррениуса:

$$K = B \cdot e^{-\frac{E}{RT}},$$

где K – константа скорости; B – предэкспоненциальный множитель; E – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная.

Уравнение в логарифмической форме имеет вид:

$$\lg K = -\frac{E}{RT} \cdot 0,43 + \lg B.$$

Из графика зависимости $\lg K = f(1/T)$, $\lg B$ определяются как отрезок на оси ординат, отсекаемый прямой.

Тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс равен:

$$\text{tg} \Psi = -\frac{E}{R} \cdot \lg e,$$

отсюда энергия активации

$$E = -\frac{R \cdot \text{tg} \Psi}{0,43}.$$

Для медного корпуса вентиля в 3 % растворе HNO_3 имеем значение энергии активации $E=117,4$ кДж/моль.

Аналогичным образом были произведены расчеты кинетических данных для оптимальных концентраций других дезактивирующих сред и деталей.

Энергии активации для водных растворов 10 % NH_4HCO_3 ; 20 % Na_2CO_3 и 3 % H_2SO_4 равны, соответственно: 182,3; 123,9 и 134,3 кДж/моль.

До разработки и внедрения уз. способа дезактивации деталей на заводе разделения изотопов очистка производилась ручным способом в растворах Na_2CO_3 , $\text{NH}_4\text{HCO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$, HNO_3 с помощью щеток, ершей, салфеток.

Выводы

Кинетический анализ экспериментальных данных показал, что процесс дезактивации оборудования от радиоактивных отложений хорошо описывается обобщенным уравнением Ерофеева-Колмогорова.

Ультразвуковое поле кавитационной интенсивности ускоряет массопередаточные процессы между моющим раствором и дезактивируемой поверхностью. Процесс дезактивации в ультразвуковом поле протекает в кинетической области реагирования, а точнее в псевдокинетической, т. к. снятие слоя радиоактивных отложений происходит не только за счет его растворения, но и за счет диспергирования аннигилирующимися кавитационными полостями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Павлов А.С. Военные корабли СССР и России, 1945–1995 г. – Якутск, 1994.
2. Ампелогова Н.П., Симановский Ю.М., Трапезникова А.А. Дезактивация в ядерной энергетике. – М.: Энергоатомиздат, 1982. – 256 с.
3. Итиге Х., Такигути Х. Химическая дезактивация на АЭС // Атомная техника за рубежом. – 2001. – № 6. – С. 10–24.
4. Шульга Н.А., Блинова И.В., Соколова И.Д. Технология дезактивации оборудования при выводе из эксплуатации ядерных установок // Атомная техника за рубежом. – 2007. – № 6. – С. 3–10; № 7. – С. 3–8.
5. Ерофеев Б.В. Обобщенное уравнение химической кинетики и его применения к реакциям с участием твердых тел // Доклады АН СССР. – 1946. – Т. 52. – № 6. – С. 691–694.
6. Ермолаев В.А., Похолков Ю.П., Шустов М.А., Исмаилова О.Л., Азикова Г.И., Руднев С.В. Радиография и радиографические ячейки. – Томск: Изд-во РИО Пресс-интеграл ЦПК ЖК, 1997. – 224 с.
7. Сакович Г.В. Ученые записки Томского госуниверситета. – 1955. – Т. 26. – С. 103.
8. Розовский А.Я. Кинетика топочимических реакций. – М.: Химия, 1973. – С. 43–53.

Поступила 18.02.2008 г.