

УДК 541.138.2

ОЧИСТКА ЛОМА НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ ОТ РАДИОАКТИВНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Г.Н. Колпаков, Н.А. Колпакова, В.А. Кузов*, В.И. Хвостов*

Томский политехнический университет
*Сибирский химический комбинат, г. Северск
E-mail: nak@anchem.chtd.tpu.ru

Показана возможность очистки лома нержавеющей стали от радиоактивных загрязнений электролитическим методом. Установлено, что для труб «холодной нитки» системы охлаждения реакторов очистка происходит за один цикл электролиза при катодной обработке очищаемой детали в растворе 40 г/дм³ хлорида натрия за 20...30 мин. при плотности тока 100...130 мА/см². Обращающиеся трубы очищаются с 4000 до 20...10 β-частиц/см²·мин.

Ключевые слова:

Радиоактивность, дезактивация, оксидные отложения, электролитическая дезактивация.

Введение

Дезактивация выводимого из эксплуатации оборудования помимо общей задачи нейтрализации радиоактивных отходов, решает, зачастую, не менее важную задачу возвращения металла в производственный цикл. В частности, это может относиться к сталям нержавеющей стали класса, имеющим высокую потребительскую стоимость. После работы в составе контура охлаждения такие стали имеют твердые отложения, насыщенные радионуклидами.

Известно, что для дезактивации от радиоактивных загрязнений оборудования применяют химические, механические, физические и электрохимические способы [1–5]. В практике очистки оборудования АЭС наиболее часто используются химические и электрохимические методы. Для химических методов очистки разработаны составы различных растворов. Если отложения состоят из оксидов алюминия (типа α -Al₂O₃), то целесообразно использование кислот. В качестве травильных растворов предлагают фосфорную кислоту или смеси: HNO₃, H₂SO₄, NaF, H₂C₂O₄. Однако использование агрессивных дезактивирующих растворов нежелательно, потому что отложения неравномерны по толщине и возможны потери металла с «оголённых» участков. Кроме того, в процессе химической обработки образуется значительное количество жидких радиоактивных отходов (ЖРО), которые необходимо утилизировать.

Более выгодны электрохимические способы дезактивации, которые не привязаны к составу отложений [5–7]. Например, если в результате дезактивации радиоактивных загрязнений со свинцовых поверхностей с использованием 29 различных химических растворов коэффициент дезактивации составлял 2...14, то с применением электрохимического способа дезактивации коэффициент дезактивации увеличился на 1–2 порядка.

Удаление радиоактивных веществ при использовании электрохимического способа дезактивации зависит от знака заряда, подаваемого на обра-

батываемую поверхность. Обрабатываемая деталь помещается в раствор фонового электролита. Процесс дезактивации происходит путем подачи на обрабатываемую поверхность отрицательного или положительного потенциала. В случае положительного потенциала на поверхности имеет место анодная обработка, а при подаче отрицательного потенциала – катодная. Так, в работе [5] удаление радиоактивных отложений происходит в растворах азотной кислоты (1...9 М) в катодном режиме (обрабатываемая деталь – катод). Материалом анода служит платина. Процесс очистки осуществляется в течение 10...60 мин. при комнатной температуре (20...30 °С) и плотности тока от 200...500 мА/см². Недостатками этого способа являются: большое количество ЖРО, использование дорогостоящих или опасных материалов (платина, кислота), а также значительные энергозатраты, обусловленные высокой плотностью тока (200...500 мА/см²) и большим временем обработки детали (до 1 ч.).

Электрохимическая очистка сталей от радиоактивных отложений проводится в растворах хлоридов щелочных металлов [6]. Очищаемая деталь является анодом. Плотность тока поддерживается 50...130 мА/см², концентрация NaCl 10 %. Время обработки составляет 5 мин. В процессе электролиза на поверхности детали образуются нерастворимые гидроксиды металлов, в том числе гидроксиды нуклидов, которые выпадают в осадок.

Радиоактивные отложения различаются в зависимости от температурных условий, при которых они образовались. Осадки, которые образовались вне активной зоны реактора: при низких температурах («холодная нитка»); при высоких температурах («горячая нитка»).

Целью работы было исследовать возможность бездиафрагменного метода электролитической дезактивации лома нержавеющей стали от радиоактивных отложений в катодном режиме для осадков, которые образовались при низких температурах вне активной зоны реактора («холодная нитка»).

Результаты исследований

Объектами исследований были образцы труб высоколегированной хромоникелевой стали демонтированного контура охлаждения промышленного реактора. Внутренняя поверхность труб имела оксидную плёнку толщиной около 0,5 мм сложного состава, насыщенную радионуклидами ^{60}Co , ^{137}Cs , ^{152}Eu . Исследования состава оксидной плёнки показали, что она содержит: Al_2O_3 – 48...63 %; Fe_2O_3 – 17...21 %; MgO и CaO – 6...17 %; SiO_2 – 14...21 %; CrO_2 менее 0,39 % и NiO_2 – менее 0,42 %. Образованная путём осаждения примесей воды, при температуре менее 100 °С, она не имеет химической связи с подложкой или эпитаксии (структурного соответствия) и относится к слабофиксированным отложениям.

Результат очистки от радиоактивных отложений можно оценить разными способами: по величине эффективности дезактивации ε или по коэффициенту дезактивации K_d :

$$\varepsilon = \frac{A_{до}}{A_{после}} \cdot 100\%, \quad K_d = \frac{A_{до}}{A_{после}},$$

где $A_{до}$ и $A_{после}$ – удельная «активность» объекта дезактивации до и после дезактивации; применительно к поверхности оборудования $A_{до}$ и $A_{после}$ это β -активности оксидной плёнки. Можно результат дезактивации оценивать по изменению мощности дозы γ -излучения.

Трубы напорной части контура охлаждения реактора не входят в состав активной зоны и не имеют наведенную активность. Плотность потока β - и γ -излучения и мощность экспозиционной дозы образцов труб, подлежащих очистке, измерялась с помощью дозиметрических приборов ДРГ-0,5, РУП-1, ДКС и γ -спектрометра Канберра. Процесс электролитической очистки осуществлялся в электролизере, который представлял собой емкость, объемом 9 дм³, заполненную электролитом. В емкость погружался образец трубы, являющийся одним из электродов. В центре этой трубы был размещен, с помощью дистанцирующих вставок, второй электрод. Межэлектродное расстояние составляло 2,5...4,0 см. Ход электролиза контролировался плотностью тока, которая измерялась амперметром, и не превышала 130 мА/см².

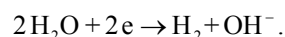
Мы попытались воспроизвести опыты по очистке лома нержавеющей стали от радиоактивных отложений в условиях, предложенных в работе [6], когда очищаемая деталь была одним из электродов, а именно анодом (анодный режим очистки). В качестве катода мы использовали не платину, а нержавеющую сталь. Электролитом служил раствор NaCl с концентрацией 100 г/дм³, время электролиза варьировалось от 5 до 10 мин. Наши исследования показали, что использование условий электрохимической очистки, описанных в работе [6] со стальным катодом, отличает очень низкая эффективность очистки от оксидных отложе-

ний, насыщенных радионуклидами, что может быть связано со следующими факторами:

1. оксидная плёнка удаляется не полностью, оставляя «не отмытые» участки;
2. при многократном использовании электролита или увеличении времени процесса, а также при увеличении плотности тока, был обнаружен эффект, когда окисленный металл повторно выделялся из раствора на катоде и частично на аноде. В нашем случае это были кристаллы глубокого чёрного цвета, похожие на титан.

Нами предложен способ электролитической дезактивации лома нержавеющей стали от радиоактивных отложений в бездиафрагменных фоновых растворах с низкой концентрацией хлорида натрия (80...40 г/дм³), когда очищаемая деталь была катодом (катодный режим) [7]. При выборе концентрации раствора хлорида натрия мы исходили из принципа экономии и из соображений достаточности для создания электропроводящих свойств электролита; применение низких концентраций фоновых электролитов снижает также активность ЖРО. Все исследования проводились при плотности тока, не превышающей 100 мА/см², время дезактивации варьировалось от 10 до 30 мин.

При подаче на очищаемую поверхность катодного напряжения возникает катодный ток, связанный с электрохимической реакцией разложения воды:



Процесс электролиза сопровождается интенсивным выделением водорода в зазоре между поверхностью стали и оксидным отложением. Электролит подщелачивается. Под воздействием пузырьков водорода оксидная пленка, содержащая радиоактивные нуклиды, отслаивается, а не растворяется, что приводит к накоплению твердых радиоактивных отходов, которые легко удалить.

Было замечено, что электрическое сопротивление пленки и время очистки зависят от пористости отложений.

Оценка пористости отложений, образующихся в «холодной нитке» реакторного контура, определялась по способу пропитки отложений водой (ОСТ В95 1020-71). Из полученных результатов видно, что чем больше пористость отложений, тем меньше время дезактивации образца от радиоактивных загрязнений, табл. 1.

Рассмотрена возможность использования в качестве анода стальных и графитовых электродов.

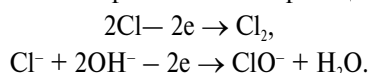
При анодной поляризации металлов в кислородсодержащих средах на аноде выделяется кислород, в результате чего поверхность металлов покрывается оксидами. Оксиды увеличивают сопротивление прохождению тока, что приводит к энергопотерям. Для предотвращения этого процесса в качестве материала анода чаще всего выбирают дорогостоящие аноды из платины, например, оксиднорутениевый-титановый анод [8].

Графит – один из самых широко используемых в промышленном электролизе электродных материалов. Он обладает высокой электропроводностью, приближающейся к металлической, проявляет стойкость к химическим и электрохимическим воздействиям, имеет невысокую стоимость.

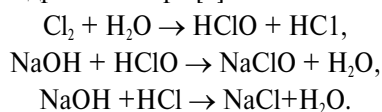
Таблица 1. Оценка пористости образцов отложений, взятых с «холодной нитки» лома нержавеющей стали контура реактора

№ образца	1	2	3	4	5	6
Начальная масса, г	30,7	20,8	22,0	10,8	45,1	8,5
Масса образца после пропитки, г	38,9	26,5	28,0	13,7	59,4	10,9
Толщина, мм	2,2	2,2	1,9	1,9	2,4	2,4
Объем, см ³	24,4	15,5	17,4	8,4	38,7	7,7
Пористость, %	33,7	37,0	34,3	35,2	37,0	30,7
Время полной очистки, мин	25	30	26	28	30	20

На графитовом аноде при электролизе растворов поваренной соли в электролизерах без диафрагмы окисляются ионы хлора, в результате чего в фоновом электролите образуется хлор и гипохлорит-ионы по электрохимическим реакциям [8]:



Одновременно в электролизере происходит химическое образование гипохлорита за счет взаимодействия образовавшейся на катоде щелочи с продуктами гидролиза хлора [8]:



Все это способствует появлению у фонового электролита после электролиза сильнейших окислительных свойств. К недостаткам пористых графитовых анодов следует отнести их сравнительно быстрый износ в процессе электролиза¹.

Проведенные нами исследования показали, что для целей электролитической дезактивации принципиально не важно, какой использован материал анода. Однако состав фонового электролита после электролиза при использовании стальных и графитовых анодов в бездиафрагменном режиме электролиза не одинаков. На стальных анодах в процессе электролиза хлорида натрия практически не происходит выделение хлора. Однако за счет интенсивного разложения воды на катоде pH фонового электролита очень быстро достигает величины 11. На поверхности анода образуется плохо проводящая ток оксидная пленка.

На графитовой поверхности анода оксидная пленка не образуется; его сопротивление прохождению тока практически не меняется, но интенсивно выделяется хлор. Однако pH фонового элект-

ролита изменяется незначительно, хотя в растворе накапливаются сильные окислители.

В табл. 2 и 3 приведены результаты исследований электролитической дезактивации внутренней поверхности образцов труб «холодной нитки» нержавеющей сталей с графитовым анодом. Как видно из таблицы, за 20...40 мин. электролиза в «катодном» режиме радиоактивные оксидные отложения с образца удаляются полностью.

Электролит можно использовать многократно, а, будучи отработанным, он может служить для химической отмывки методом погружения очищаемых образцов в раствор, полученный после электролиза. Проникая в поры пленки, «трансформированной» электролит достигает поверхности самой стали, частично ее растворяет (окисляет), что способствует отслаиванию нерастворенной пленки от поверхности очищаемой детали. Так, образец 6 в табл. 3 не подвергался электролитической отмывке, а был погружен в отработанный электролит на 3 сут., в результате чего радиоактивное отложение с его поверхности было удалено полностью.

Таблица 2. Результаты дезактивации нержавеющей стали в катодном режиме с графитовым анодом. Концентрация NaCl 40 г/дм³

№ образца	Условия электролиза		Радиоактивность, до/после дезактивации		pH
	Плотность тока, А/м ²	Время, мин	β-частиц/ (см ² ·мин)	γ, мкР/ч	
1	656	20	1100/10	140/38	6,5
2	548	20	1100/20	180/40	6,5
3	656	40	900/10	130/36	6,5
4	987	20	1400/50	170/60	Не измерялась
5	767	20	1000/20	180/35	Не измерялась

Таблица 3. Результаты электролитической дезактивации внутренней поверхности образцов труб «холодной нитки» с графитовым анодом. Концентрация NaCl 80 г/дм³

№ детали	Кратность использования электролита	Время электролиза, мин	Плотность тока, мА/см ²	Радиоактивное загрязнение до/после, β-частиц/ (см ² ·мин.)	Степень удаления отложения, %
1	1	15	90	3000/200	40
2	2	30	100	4000/20	100
3	3	30	79	2500/10	100
4	4	30	130	3500/30	100
5*	5	30	130	4000/20 (вн) 1000/20 (нар)	100
6*	Отработанный электролит	Погружение в раствор		3500/<100 (вн) 1000/<10 (нар)	100

*Осуществлялась одновременная отмывка внутренней (вн) и внешней (нар) поверхностей

¹Износ графитовых анодов может быть механическим и химическим. Выделение кислорода в порах графитового анода при электрохимических реакциях приводит к «сгоранию» графита, что вызывает расширение пор и ускорение механического осыпания зерен. Химический износ графита обусловлен реакциями взаимодействия его с гипохлоритом и хлоратом с образованием газа CO₂.

Как видно из табл. 3, поверхностное загрязнение на образцах до очистки составляло 3000...4000 β -частиц/(см²·мин).

Внешняя поверхность образцов не имела отложений, за исключением фрагментов (пятен) антикоррозионной обработки (фуриловый лак). Её загрязненность не превышала 1000 β -частиц/(см²·мин). При электрохимическом воздействии на внутреннюю поверхность трубы одновременно дезактивируется и внешняя поверхность образца. В результате её радиоактивное загрязнение снижается до 100 β -частиц/(см²·мин).

Таким образом, в результате проведенных испытаний было установлено, что электролитическим способом детали труб «холодной нитки» отмываются от радиоактивных отложений в «катодном» режиме за одну стадию в течение 20...30 мин. Удельный расход энергии в процессе дезактивации составляет 24 кВт·ч/м². Расход хлорида натрия составил 0,545 кг/м².

Использование небольших напряжений и разбавленных растворов хлорида натрия приводит к тому, что внутренняя поверхность труб после дезактивации имеет зеркальную поверхность и радиоактивность 10...30 β -частиц/(см²·мин.). Измеренная мощность ионизирующего излучения образцов со-

ставляла до отмывки – 0,9 мкР/с, а после отмывки – 0,01 мкР/с, что близко к фоновому значению.

Выводы

Разработан бездиафрагменный электролитический способ дезактивации «холодной нитки» лома нержавеющей сталей от оксидных слабофиксированных отложений, насыщенных радионуклидами. Процесс электролиза необходимо проводить в катодном режиме, в растворе NaCl концентрации 40...80 г/дм³ со стальным или графитовым анодом. Процесс удаления радиоактивной оксидной пленки с нерадиоактивной поверхности металла происходит при плотностях тока 60...130 мА/см² за счет:

- а) действия пузырьков водорода, образующегося на границе раздела фаз (оксид-металл) вследствие электрохимического разложения воды на катоде;
- б) химического растворения оксидной пленки трансформированным электролитом, содержащим сильные окислители.

Измеренная мощность γ -излучения образцов составляла до отмывки – 0,9 мкР/с; после отмывки – 0,01 мкР/с.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ампелогова Н.И., Симановский Ю.М., Трапезников А.А. Дезактивация в ядерной энергетике. – М.: Энергоатомиздат, 1982. – 130 с.
2. Зимон А.Д., Пикалов В.К. Дезактивация. – М.: Атомная техника, 1994. – 180 с.
3. Захарова Е.В., Казарин В.И., Лишкова Г.Н. Совершенствование способов дезактивации оборудования первого контура АЭС // Атомная энергия. – 1995. – Т. 79. – Вып. 7. – С. 71–76.
4. Мюррей А.П. Процесс химической дезактивации для дезактивации ядерных реакторов // Ядерная технология. – 1986. – Т. 74. – № 3. – С. 324–329.
5. А.с. 1783585 СССР. МКИ⁵ G21F 9/34. Способ дезактивации нержавеющей сталей / Е.Б. Ворович, М.И. Моченов, А.П. Не-

стеренко, П.И. Черемисин. Заявл. 05.04.1991. Оpubл. 23.12.1992, Бюл. № 47. – 5 с.

6. Пат. 57-76700 Япония. МКИ³ G21F 9/28. Способ электролитической дезактивации сталей в растворах хлоридов щелочных металлов. Заявл. 03.10.1980. Оpubл. 05.06.1982. – 5 с.: ил. 1.
7. Пат. 2328050 РФ. МПК⁸ G21F 9/28. Способ электролитической дезактивации металлических отходов / В.И. Бойко, Г.Н. Колпаков, Н.А. Колпакова, Е.А. Комаров, В.А. Кузов, В.И. Хвостов. Заявлено 10.01.2006. Оpubл. 27.06.2008, Бюл. № 18. – 5 с.: ил. 1.
8. Фиошин М.Я., Смирнова М.Г. Электрохимические системы в синтезе химических продуктов. – М.: Химия, 1985. – 252 с.

Поступила 10.03 2009 г.