МОБИЛЬНАЯ МОДУЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ДЕЗАКТИВАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

А. Ю. Юрченко¹, А. Н. Николаев², А. С. Баринов³

¹ФГУП «РАДОН», Москва

²АНО ДПО «Техническая академия Росатома», Обнинск

³Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН, Москва

Статья поступила в редакцию 17 августа 2020 г.

В статье описаны принцип действия и конструкция мобильной модульной установки для электрохимической дезактивации металлических поверхностей. Представлены экспериментальные данные ее испытания на различных реальных загрязненных радионуклидами объектах, имеющих на поверхности продукты коррозии и слои механического загрязнения. Установка может быть использована для дезактивации крупногабаритного металлического оборудования радиохимических производств (горячие камеры, перчаточные боксы) без его фрагментации в полуавтоматическом режиме с минимальным пребыванием персонала в зоне проведения работ.

Ключевые слова: радиоактивные отходы, электрохимическая дезактивация, радиохимическое производство, дезактивация металлов, вывод из эксплуатации, горячие камеры.

При проведении работ по выводу из эксплуатации объектов использования атомной энергии одним из наиболее проблемных вопросов является демонтаж крупногабаритного оборудования, которое, как правило, требует проведения его фрагментации, что является трудоемкой и радиационно опасной операцией, при проведении которой образуются радиоактивные аэрозоли, являющиеся причиной вторичного радиационного загрязнения. Проведение дезактивации оборудования перед началом демонтажных работ позволяет значительно повысить безопасность их выполнения.

В 2009—2017 гг. в МосНПО «РАДОН» (в последующем ФГУП «Радон») был разработан комплекс оборудования для проведения электрохимической дезактивации металлических

поверхностей *in situ* и создан ряд установок с использованием данной технологии. Создание таких установок было вызвано низкой эффективностью и большой трудоемкостью проведения дезактивации крупногабаритного металлического оборудования, особенно вертикальных и обратных горизонтальных поверхностей. Электрохимический метод дезактивации выбран как наиболее эффективный и универсальный, в первую очередь — при дезактивации металлических поверхностей [1].

В разработанном способе дезактивация производится с помощью специального инструмента, представляющего собой ячейку, удерживающуюся на поверхности дезактивируемого оборудования при создании и непрерывном поддержании разряда в ее внутренней

полости. Это решение позволяет проводить дезактивацию наклонных, вертикальных и обратных горизонтальных поверхностей без применения каких-либо фиксирующих устройств, что значительно упрощает перемещение ячейки по дезактивируемой поверхности и существенно снижает проливы дезактивирующего раствора. Используя ячейки различной формы (кривизны), возможно проводить дезактивацию не только плоских участков оборудования, но и участков цилиндрической формы, а также угловых сопряжений, которые являются наиболее трудно дезактивируемыми. Раствор электролита, используемого при проведении процесса, поступает из резервуара в зону разряжения во внутренней полости ячейки, в которой установлен электрод из нержавеющей стали 12Х18Н10Т (в случае если ячейка изготовлена из металла, электродом служит ее корпус). Вторым электродом является оборудование, подлежащее дезактивации. Края ячейки снабжены прокладкой из пористой резины для герметизации ее внутренней рабочей полости и электрической изоляции от дезактивируемого оборудования. Такая конструкция позволяет надежно удерживать дезактивирующий раствор внутри полости и предотвращает его растекание в ходе дезактивации. Удаление продуктов дезактивации (травильный шлам, содержащий радионуклиды, газы, эмульгированные органические загрязнения) происходит с отработанным дезактивирующим раствором через вакуумирующий штуцер. Схематический вид ячейки изображен на рис. 1. Фотографии реальных ячеек приведены на рис. 2 и 3.

При отработке режимов дезактивации использовались различные дезактивирующие растворы 1 М KNO_3 , 0,5 М HNO_3 , 1 % NaNO_3 , 10 % NaNO_3 , 1 % NaOH , 3 % Na_2CO_3 . Было установлено, что, при отсутствии на поверхности дезактивируемого материала значительной коррозии и загрязнений органическими веществами, в качестве дезактивирующего раствора наилучшим образом зарекомендовал себя нейтральный раствор нитрата натрия или калия концентрацией 0,5–1 М. Применение нейтрального раствора снижает требования к конструкционным материалам самой установки, улучшает санитарные условия работы персонала и позволяет реализовать замкнутый цикл по дезактивирующему раствору, т. е. осуществлять его повторное использование, что существенно снижает объем вторичных радиоактивных отходов. Указанный дезактивирующий раствор позволяет эффективно удалять радиоактивные загрязнения с различных металлических поверхностей: из углеродистой и нержавеющей стали, свинца,

Рис. 1. Схематическое изображение ячейки

Рис. 2. Ячейки из нержавеющей стали площадью 0,4, 1 и 4,5 дм²

Рис. 3. Ячейка с капролоновым корпусом площадью 4 дм². На заднем плане очищенный данным инструментом участок металла

алюминия. При дезактивации поверхностей, имеющих значительное загрязнение органическими веществами, целесообразно использование щелочно-карбонатных растворов, аналогичных по составу используемым в промышленности для обезмасливания металлических деталей [2].

Реализация замкнутого цикла по дезактивирующему раствору осуществляется следующим образом. При прохождении постоянного электрического тока через раствор нитрата натрия (калия) происходят реакции:

на аноде (поверхность загрязненного металла): $\text{Fe} - 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$;

на катоде (противоэлектрод): $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{OH}^- + \text{H}_2$.

Во внутренней полости ячейки происходит взаимодействие продуктов анодной и катодной полуреакций: $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2$. Далее под действием анодной реакции и кислорода воздуха происходит окисление $\text{Fe}(\text{OH})_2$ до $\text{Fe}(\text{OH})_3$, фактически имеющей состав полимерной оксигидроокиси FeOON [3]. Аналогичные реакции протекают и для никеля, свинца, алюминия. Хром (компонент нержавеющей стали) в анодном процессе при рабочих плотностях тока (порядка 10 А/дм^2) может окисляться до хромат-иона (непосредственно или через гидроксид хрома (III) [4]).

Таким образом, нитрат натрия (калия) практически не расходуется, а образующийся шлам нерастворимых гидроксидов металлов фиксирует значительное количество удаляемых с поверхности радионуклидов. Распределение различных радионуклидов между травильным шламом гидроксидов металлов, полученном при дезактивации поверхности стали 12Х18Н10Т (реальная деталь горячей камеры), и 0,5 М раствором нитрата калия представлено в табл. 1.

Таблица 1. Распределение радионуклидов между травильным шламом и обратным раствором при дезактивации стали 12Х18Н10Т

Удельная активность	Радионуклид				
	^{137}Cs	^{239}Pu	^{241}Am	^{60}Co	^{154}Eu
Раствор, Бк/л	$5,2 \cdot 10^4$	Менее 140	Не обнаружен	Не обнаружен	Не обнаружен
Шлам, Бк/кг	$1,2 \cdot 10^6$	$1,5 \cdot 10^6$	$3,8 \cdot 10^5$	$8,2 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^4$

После механического отделения гидроксидного шлама фильтрованием или отстаиванием дезактивирующий раствор вновь пригоден к использованию. Дополнительную доочистку обратного дезактивирующего раствора от радионуклидов цезия можно произвести на сорбенте.

В определенных условиях, когда дезактивируемая поверхность покрыта толстым слоем продуктов коррозии, сажи, масла и т. п., скорость и эффективность дезактивации повышается при проведении процесса в реверсивном режиме, когда полярность электродов циклически меняется. При катодной поляризации происходит разрушение пассивирующих анодных пленок (на нержавеющей стали), механический отрыв продуктов коррозии и органических загрязнений выделяющимися пузырьками водорода, эмульгирование масляных и жировых загрязнений [2, 5]. Длительность циклов и соотношение времен анодной и катодной поляризации в ходе цикла подбирают экспериментально в зависимости от конкретных условий. Так, например, для дезактивации поверхности стали 12Х18Н10Т при плотности тока 10 А/дм^2 было подобрано следующее оптимальное соотношение: анодная поляризация загрязненной поверхности в течение 5 мин + катодная поляризация в течение 1 мин. Далее следует повторение цикла до достижения требуемой степени дезактивации. Как показал ряд экспериментов, а также по соображениям электробезопасности, напряжение между электродом-ячейкой и загрязненной поверхностью следует ограничить величиной 12–15 В.

Упрощенная технологическая схема мобильного электрохимического устройства для работы по замкнутому раствору циклу представлена на рис. 4.

Работа по замкнутому циклу происходит следующим образом. После создания необходимого разрежения в вакуумном ресивере с помощью насоса, ячейка устанавливается на загрязненный участок поверхности и, при открытии крана вакуумной линии, закрепляется на нем. Вакуумный насос работает в течение всего цикла дезактивации, причем конструкция насоса должна быть рассчитана на откачку не только воздуха, но и смесей жидкость-газ (таким требованиям удовлетворяют промышленные перистальтические насосы, например, типа НП-25 или зарубежные аналоги). После открывания клапана подачи дезактивирующий раствор самотеком (под действием атмосферного давления) поступает в рабочую полость ячейки. На дезактивируемую деталь и электрод установки подается напряжение от источника постоянного электрического тока. Отработанный дезактивирующий раствор вместе с травильным шламом и электролизными газами удаляется по вакуумной линии в ресивер, откуда тем же насосом прокачивается через механический фильтр и ионообменную колонку с сорбентом.

Рис. 4. Технологическая схема работы по замкнутому растворуному циклу
1 – загрязненная поверхность; 2 – ячейка; 3 – клеммы;
4 – кран вакуумной линии; 5 – отработанный дезактивирующий раствор; 6 – вакуумметр;
7 – вакуумный насос; 8 – бак дезактивирующего раствора; 9 – система регенерации дезактивирующего раствора (механический и ионообменный фильтры);
10 – клапан подачи дезактивирующего раствора;
11 – очищенный дезактивирующий раствор;
12 – вакуумный ресивер

Очищенный дезактивирующий раствор вновь поступает в расходный бак.

Указанная схема в нескольких вариантах исполнения была испытана на различных реальных объектах: загрязненных деталях установок переработки РАО, транспортных контейнерах, внутренних поверхностях горячих камер и перчаточных боксов, эксплуатировавшихся в «горячих» лабораториях.

Во многих случаях мобильная электрохимическая установка показала высокую эффективность. Например, плоские поверхности из нержавеющей стали (полки горячих камер) с начальным уровнем загрязнения 4–12 тыс. α -частиц/(см²·мин) удается очистить до уровней 3–10 α -частиц/(см²·мин) при плотности тока 10 А/дм² в реверсивном режиме за один цикл длительностью 5–45 мин. Необходимое время обработки зависит от начального состояния поверхности и плотности электрического тока. Многократной обработкой одного и того же участка удается снизить загрязненность поверхности до величины менее

Рис. 5. Участок газохода установки сжигания РАО площадью 1 дм², очищенный от сажи и радионуклидов с помощью мобильной установки. Материал газохода нержавеющая сталь 12Х18Н10Т

Рис. 6. Ячейка на дверце перчаточного бокса

Рис. 7. Участки на дверце перчаточного бокса, дезактивированные при помощи мобильной установки. Площадь каждого участка 4 дм²

1 тыс. α -частиц/(см²·мин). Некоторые результаты проведенных работ представлены в табл. 2.

На рис. 5–7 представлены внешние виды загрязненных поверхностей после дезактивации.

Таблица 2. Результаты работ по дезактивации различных объектов

Начальное загрязнение	Режим обработки	Остаточное загрязнение	Коэффициент дезактивации
Лист нержавеющей стали из газохода установки сжигания РАО. Поверхность покрыта сплошным толстым слоем сажи			
36 β-частиц/(см ² ·мин) 36 α-частиц/(см ² ·мин)	Реверсивный. Длительность анодного и катодного периодов по 5 мин каждый. Общее время обработки 15 мин. Расход раствора 0,37 л/мин. Плотность электрического тока 6–10 А/дм ²	2–3 β-частиц/(см ² ·мин) 2–4 α-частиц/(см ² ·мин)	15,7
Лист нержавеющей стали из «горячей камеры». Поверхность покрыта небольшим налетом продуктов коррозии			
13 β-частиц/(см ² ·мин) 125 α-частиц/(см ² ·мин)	Анодный. Общее время обработки 30 мин. Расход раствора 0,3 л/мин. Плотность электрического тока 10 А/дм ²	2–4 β-частиц/(см ² ·мин) 2–3 α-частиц/(см ² ·мин)	5,8 по β-загрязнению, 53,5 по α-загрязнению
Лист нержавеющей стали из «горячей камеры». Имеются небольшие пятна продуктов коррозии коричневого цвета			
4500 α-частиц/(см ² ·мин)	Реверсивный. Длительность анодного периода 2 мин, катодного периода 1 мин. Общее время обработки 15 мин. Расход раствора 0,21 л/мин. Плотность электрического тока 10 А/дм ²	3–4,5 α-частиц/(см ² ·мин)	1216
Лист нержавеющей стали из «горячей камеры». Имеются небольшие пятна продуктов коррозии коричневого цвета			
10000 α-частиц/(см ² ·мин)	Реверсивный. Длительность анодного периода 2 мин, катодного периода 1 мин. Общее время обработки 30 мин. Расход раствора 0,2 л/мин. Плотность электрического тока 10 А/дм ²	5–8 α-частиц/(см ² ·мин)	1577
Лист нержавеющей стали из «горячей камеры». Приблизительно 40–50 % площади покрыто толстым слоем продуктов коррозии коричневого цвета			
3700 α-частиц/(см ² ·мин)	Реверсивный. Длительность анодного периода 2 мин, катодного периода 1 мин. Общее время обработки 15 мин. Расход раствора 1,0 л/мин. Плотность электрического тока 10 А/дм ²	9–10 α-частиц/(см ² ·мин)	368
Лист нержавеющей стали из «горячей камеры». На поверхности имеются глубокие «язвы» с продуктами коррозии			
5400 α-частиц/(см ² ·мин)	Реверсивный. Длительность анодного периода 2 мин, катодного периода 1 мин. Общее время обработки 30 мин. Расход раствора 0,2–0,33 л/мин. Плотность электрического тока 10 А/дм ²	11 α-частиц/(см ² ·мин)	487
Лист нержавеющей стали из «горячей камеры». Поверхность матовая, светло-серый цвет металла			
1900 α-частиц/(см ² ·мин)	Реверсивный. Длительность анодного периода 2 мин, катодного периода 1 мин. Общее время обработки 15 мин. Расход раствора 0,33 л/мин. Плотность электрического тока 10 А/дм ²	5–7 α-частиц/(см ² ·мин)	317
Лист нержавеющей стали из «горячей камеры». Поверхность матовая, светло-серый цвет металла			
340 α-частиц/(см ² ·мин)	Реверсивный. Длительность анодного периода от 2 до 4 мин, катодного периода 1 мин. Общее время обработки 24 мин. Расход раствора 0,34–0,64 л/мин. Плотность электрического тока 10 А/дм ²	0,9 α-частиц/(см ² ·мин)	378

Эффективность дезактивации сильно снижается при наличии на поверхности металла непроявляющих лакокрасочных покрытий, глубоких забоин, толстых слоев продуктов коррозии (в последнем случае время обработки участка приходится существенно увеличивать). Практически не поддаются электрохимической дезактивации в нейтральном электролите металлические поверхности со сплошным слоем прокатной окалины (Fe₃O₄), однако такие объекты очень редки.

При дальнейшем развитии этой технологии дезактивации была разработана и изготовлена мобильная установка, позволяющая проводить

дезактивацию плоских горизонтальных, наклонных, вертикальных поверхностей, которая работает по замкнутому циклу с обеспечением очистки раствора для его повторного использования. Установка позволяет проводить дезактивацию помещений и оборудования перед фрагментацией для снижения радиационных нагрузок на персонал, а также очистку поверхностей действующего оборудования для его дальнейшего безопасного использования.

Окончательный вариант установки (рис. 8) представляет собой модульную конструкцию, собираемую на месте работы при помощи

Рис. 8. Модульная установка для проведения электрохимической дезактивации (крышки боксов модулей сняты)

гибких резиноканевых рукавов с резьбовыми штуцерами. Каждый модуль представляет собой бокс из нержавеющей стали, внутри которого размещены различные узлы установки. Каждый бокс работает под разрежением не менее 200 Па и исключает пролив радиоактивного раствора в случае разгерметизации основного оборудования. На щит выведены органы управления электроприводами насоса, вытяжного вентилятора, задвижек и электромагнитных клапанов. Также на него выводятся показания температуры и уровня дезактивирующего раствора в емкостях, разрежения в вакуумной системе и рабочем пространстве боксов, гидравлического сопротивления фильтров, расхода раствора через дезактивационную ячейку. В комплект установки входит источник постоянного электрического

тока оригинальной конструкции, снабженный электронным таймером и обеспечивающий работу по заданной программе (в т. ч. в реверсивном режиме).

Конструкция установки запатентована [6, 7].

Литература

1. Ампелогова Н. И., Симановский Ю. М., Трапезников А. А. Дезактивация в ядерной энергетике. Под ред. В. М. Седова. М.: Энергоиздат, 1982. 256 с.
2. Бельский М. А., Иванов А. Ф. Электроосаждение металлических покрытий. Справочник. М.: Металлургия, 1985. 292 с.
3. Чалый В. П. Гидроокиси металлов (закономерности образования, состав, структура и свойства). Киев, Наукова думка, 1972. 160 с.
4. Справочник по электрохимии. Под ред. проф. А. М. Сухотина. Ленинград, Химия, 1981. 488 с.
5. Ажогин Ф. Ф., Бельский М. А., Галль И. Е. и др. Гальванотехника. М.: Металлургия, 1987. 736 с.
6. Пат. 2448380 Российская Федерация, МПК G21F 9/28. Установка для электрохимической дезактивации металлических поверхностей / Баринов А. С., Карлина О. К., Юрченко А. Ю., Николаев А. Н.; заявитель и патентообладатель ГУП МосНПО «Радон», № 2010142626/07; заявл. 19.10.2010; опубл. 20.04.2012.
7. Пат. 2453939, Российская Федерация, МПК G21F 9/28. Установка для электрохимической дезактивации металлических поверхностей / Баринов А. С., Карлина О. К., Юрченко А. Ю., Николаев А. Н.; заявитель и патентообладатель ГУП МосНПО «Радон», № 2011106385/07; заявл. 22.02.2011; опубл. 20.06.2012.

Информация об авторах

Юрченко Андрей Юрьевич, кандидат технических наук, руководитель проекта, ФГУП «РАДОН» (119121, Москва, 7-й Ростовский переулок, д. 2/14), e-mail: zlovrednikov@yandex.ru.

Николаев Артем Николаевич, кандидат технических наук, ведущий эксперт кафедры ЯРБ, АНО ДПО «Техническая академия Росатома» (249031, Калужская обл., г. Обнинск, ул. Курчатова, д. 21), e-mail: ANNikolaev@rosatomtech.ru.

Баринов Александр Сергеевич, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН (115191, Москва, Б. Тульская ул., д. 52), e-mail: barinov@ibrae.ac.ru.

Библиографическое описание статьи

Юрченко А. Ю., Николаев А. Н., Баринов А. С. Мобильная модульная установка для электрохимической дезактивации металлических поверхностей // Радиоактивные отходы. 2020. № 3 (12). С. 32–38. DOI: 10.25283/2587-9707-2020-3-32-38.

MOBILE MODULAR UNIT FOR ELECTROCHEMICAL DECONTAMINATION OF METAL SURFACES

Yurchenko A. Yu.¹, Nikolaev A. N.², Barinov A. S.³

¹FSUE "RADON", Moscow, Russia

²Rosatom Technical Academy, Obninsk, Kaluga rgn., Russia

³Nuclear Safety Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Article received on August 17, 2020

The article describes operation principle and design of a mobile modular unit for electrochemical decontamination of metal surfaces. It presents the experimental data on its testing which involved various real-world radioactively contaminated objects with corrosion products and layers of mechanical contamination present on their surfaces. The unit can be used to decontaminate large-size metal equipment of radiochemical plants (hot cells, glove boxes) without fragmentation, in semi-automatic mode with a minimum exposure time of personnel in the work area.

Keywords: radioactive waste, electrochemical decontamination, radiochemical production, metal decontamination, decommissioning, hot cells.

References

1. Ampelogova N. I., Simanovskiy Yu. M., Trapeznikov A. A. *Dezaktivatsiya v yadernoy energetike* [Decontamination in nuclear power]. Ed. by V. M. Sedov. Moscow, Energoizdat Publ., 1982. 256 p.
2. Belenkiy M. A., Ivanov A. F. *Elektroosazhdeniye metallicheskih pokrytiy* [Electrodeposition of metal coatings]. Handbook. Moscow, Metallurgiya Publ., 1985. 292 p.
3. Chalyy V. P. *Gidrookisi metallov (zakonomernosti obrazovaniya, sostav, struktura i svoystva)* [Metal hydroxides (patterns of formation, composition, structure and properties)]. Kiev, Naukova Dumka Publ., 1972. 160 p.
4. *Spravochnik po elektrokhimii* [Handbook on electrochemistry]. Ed. by prof. A. M. Sukhotin. Leningrad, Khimiya Publ., 1981. 488 p.
5. *Gal'vanotekhnika* [Electroplating technology]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1987. 736 p.
6. Ustanovka dlya elektrokhimicheskoy dezaktivatsii metallicheskih poverkhnostey [Installation for electrochemical decontamination of metal surfaces]. Patent № 2448380 Russian Federation, IPC G21F 9/28. / Barinov A. S., Karlina O. K., Yurchenko A. Yu., Nikolaev A. N.; Applicant and patent holder — State Unitary Enterprise MosNPO Radon — No. 2010142626/07; application date: 19.10.2010; publication date: 20.04.2012.
7. Ustanovka dlya elektrokhimicheskoy dezaktivatsii metallicheskih poverkhnostey [Installation for electrochemical decontamination of metal surfaces]. Patent № 2453939 Russian Federation, IPC G21F 9/28. / Barinov A. S., Karlina O. K., Yurchenko A. Yu., Nikolaev A. N.; Applicant and patent holder — State Unitary Enterprise MosNPO Radon — No. 2011106385/07; application date: 22.02.2011; publication date 20.06.2012.

Information about the authors

Yurchenko Andrej Yur'evich, PhD, project manager (2/14, 7th Rostovsky per., Moscow, 119121, Russia), e-mail: zlovrednikov@yandex.ru.

Nikolaev Artem Nikolaevich, PhD, senior expert, Rosatom Technical Academy (21, Kurchatov st., Obninsk, Kaluga rgn., 249031, Russia), e-mail: ANNikolaev@rosatomtech.ru.

Barinov Aleksandr Sergeevich, PhD, Senior Researcher, Nuclear Safety Institute of the Russian Academy of Sciences (52, Bolshaya Tuskaya st., Moscow, 115191, Russia), e-mail: barinov@ibrae.ac.ru.

Bibliographic description

Yurchenko A. Yu., Nikolaev A. N., Barinov A. S. Mobile Modular Unit for Electrochemical Decontamination of Metal Surfaces. *Radioactive Waste*, 2020, no.3 (12), pp. 32–38. (In Russian). DOI: 10.25283/2587-9707-2020-3-32-38.