

凝胶去污实验

刘志辉¹, 王永仙², 蒋婧^{1,*}

1. 环境保护部核与辐射安全中心, 北京 100082; 2. 中国辐射防护研究院, 山西太原 030006

摘要: 凝胶去污为一先进的放射性污染金属去污技术。氧化凝胶对不锈钢、酸性凝胶对碳钢、碱性凝胶对铝材均具有良好腐蚀效果。采用喷涂法, 实验研究凝胶用量和作用时间对腐蚀效果的影响。结果表明, 控制氧化凝胶用量大于 0.6 kg/m^2 、作用时间为 $3\sim 4 \text{ h}$ 时, 即可实现腐蚀去除不锈钢类污染金属的表层超过 $1 \mu\text{m}$; 控制酸性凝胶用量大于 0.4 kg/m^2 、作用时间为 30 min 时, 可实现对碳钢的腐蚀深度大于 $3.5 \mu\text{m}$; 控制碱性凝胶用量为 0.5 kg/m^2 、作用时间为 1 h 时, 对铝材腐蚀深度最大可达 $35 \mu\text{m}$, 但超过 2 h 时腐蚀深度出现负值。

关键词: 凝胶; 金属; 腐蚀; 去污

中图分类号: TL944 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2013)05-0317-04

doi: 10.7538/hhx.2013.35.05.0317

An Experimental Study on Gels Decontamination

LIU Zhi-hui¹, WANG Yong-xian², JIANG Jing^{1,*}

1. Nuclear and Radiation Safety Center of Ministry Environmental Protection, Beijing 100082, China;
2. China Institute for Radiation Protection, Taiyuan, 030006, China

Abstract: Gels decontamination technology is an advanced decontamination process of metal contaminated by radionuclide. Oxidizing gels have strong corrosion effects on stainless steels, so are acid gels on carbon steels and alkaline gels on aluminum. By spraying method, the experiment is focused on how the content of gels and contact time affect corrosion. The results show that the layers of stainless metals contaminated by radionuclide are stripped over $1 \mu\text{m}$ when the contents of oxidizing gels are limited to more than 0.6 kg/m^2 within $3\sim 4 \text{ h}$; the layers of carbon steels are stripped over $3.5 \mu\text{m}$ when the contents of acid gels are limited to more than 0.4 kg/m^2 within 30 min ; the layers of aluminum are stripped to the maximum of $35 \mu\text{m}$ when the contents of alkaline gels are limited to more than 0.5 kg/m^2 within 1 h , however, the corrosion depth is below zero when contact time is over 2 h .

Key words: gels; metals; corrosion; decontamination

去污是从物项上除去或减少不希望其存在的放射性物质的活动^[1]。通常, 去污可分为机械—物理法、化学法、电化学法等。凝胶去污是化学去污的改进工艺^[1], 最初由法国开发^[2], 并由高杰马

公司(COGEMA)、法国电力公司(EDF)和离子介质技术公司(STMI)实现了该技术的工程应用。凝胶去污使用的不是化学溶液而是凝胶, 其携带化学去污剂, 喷或涂刷在待去污物体的表面上, 作

收稿日期: 2013-04-15; 修订日期: 2013-08-15

作者简介: 刘志辉(1976—), 男, 河北蠡县人, 硕士, 副研究员, 主要从事放射性废物管理研究及审评工作

* 通信联系人: 蒋婧, E-mail: Jiangjing5@163.com

用一定时间之后,通过擦洗、水漂或喷淋除去凝胶物实现放射性污染的去污^[1]。凝胶去污在法国和美国的应用实践表明^[2-3],其具有去污效果好、应用范围广和二次废物产生量少等优点。随着我国第一代核设施退役活动的展开,将面临着数量众多的诸如设备室金属覆面、槽罐、手套箱等被放射性污染金属的去污。通过去污,可降低放射性水平、减少工作人员受照剂量、保护公众和保护环境^[1]。针对核设施退役产生大量金属需要去污的艰巨任务,凝胶去污技术是较为理想的选择之一。近年来,中国辐射防护研究院从法国 STMI 公司引进了凝胶去污技术^[4],并就其对不锈钢、碳钢和铝材等金属的腐蚀情况开展了实验研究与验证。

1 去污凝胶

凝胶是指在恒定的剪切应力作用下,其粘度随剪切时间的增加而减小,当应力撤除后粘度又逐渐恢复的一种流体^[5]。该性质称为触变性,它使得凝胶不但易于喷涂,且喷涂后又能牢固地粘附于立面或顶面上,即赋予了凝胶良好的施工性能。凝胶良好的施工性能和去污效果使其可广泛应用于核设施在役或退役工程中不同形状金属表面的放射性污染去除,如化工设备室的金属覆面、大型槽罐、反应堆水池、金属手套箱、热室金属覆面等。去污凝胶分为氧化凝胶、酸性凝胶和碱性凝胶。氧化凝胶主要用于放射性污染不锈钢材质的深度去污或 α 废物的非 α 过程;酸性凝胶主要用于碳钢表面污染的去污;碱性凝胶主要用于放射性污染油脂的去污或铝材去污。含有强氧化剂(如Ce(IV))的凝胶称为氧化凝胶,其去污原理(图1)为:当氧化凝胶粘附于金属表面时,其载带的强氧

化剂Ce(IV)可氧化金属表层的Fe、Cr、Ni等元素,被氧化的金属元素逐渐脱离金属表层而进入氧化凝胶涂层中,同时附着在其上的放射性污染物也进入氧化凝胶涂层中,从而实现去污的目的^[6]。

2 实验部分

2.1 实验材料

氧化凝胶、酸性凝胶和碱性凝胶,自制;1Cr18Ni9Ti不锈钢片、碳钢片、铝片,自行加工。

2.2 实验装置

凝胶喷涂装置(图2):主要由搅拌桶、搅拌机、升降装置、喷涂机、喷枪、支架、移动小车、控制箱等部分组成,配套设备主要为空气压缩机。其主体材质为304L不锈钢,外形尺寸为1 100 mm×750 mm×2 000 mm,最大操作压力为28 MPa,凝胶喷涂流量不小于52 L/h。

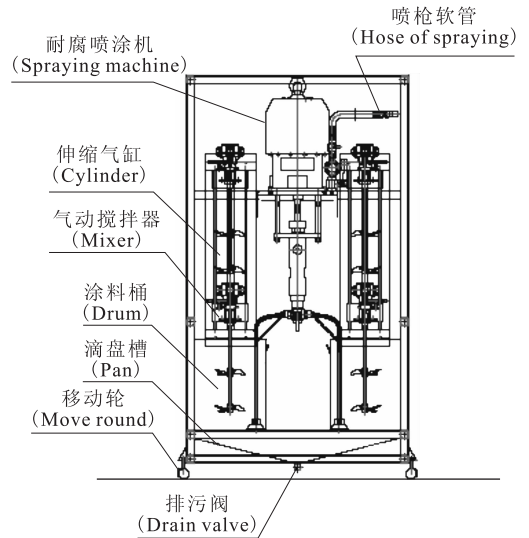


图2 凝胶喷涂装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of spraying equipment of gels decontamination

凝胶喷涂过程为:首先,将喷枪移入待去污设备(如热室、手套箱等)内,并安装好相应的喷嘴,开启搅拌装置,开启空压机为凝胶喷涂装置提供动力;而后,检查凝胶喷涂装置的各个部件、压力表等的工作情况,打开吸料管阀门,开启凝胶输送泵、高压喷涂机的相关阀门;最后,打开喷枪,实施喷涂作业等。

2.3 实验方法

采用单因素法,实验研究凝胶用量、作用时间对腐蚀效果的影响。

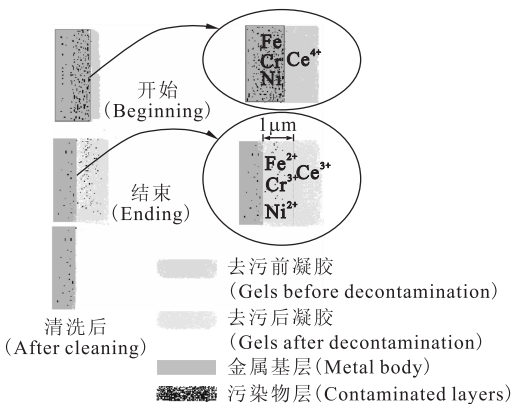


图1 氧化凝胶去污原理示意图

Fig. 1 Process chart of oxidizing gels decontamination technology

喷涂挂片法,即将试片悬挂于同一材质的模拟去污对象(如304L不锈钢板)表面,视为其一部分,将凝胶通过喷涂设备均匀喷涂于去污对象表面,取样称量喷涂量,待达到作用时间后,冲洗,测量腐蚀去除量。

采用差量法计算试片的腐蚀失重量,即利用天平称量金属试片腐蚀前后的质量差;进而通过试片的表面积和密度常数计算得到平均腐蚀深度,以此表征腐蚀效果。平均腐蚀深度 \bar{d} (μm)的计算公式如下:

$$\bar{d} = \Delta m / \rho \cdot S$$

其中: Δm 为试片腐蚀前后的质量差,g; ρ 为密度, g/cm^3 ;S为试片表面积, cm^2 。

腐蚀速率 v 是指单位时间的腐蚀深度, $\mu\text{m}/\text{h}$ 。

2.4 实验内容

核设施退役产生的放射性污染金属,其材质主要为不锈钢、碳钢和铝材等。针对不同材质金属的去污,法国分别开发了氧化凝胶、酸性凝胶和碱性凝胶。本实验研究主要是利用自制的三种凝胶分别对不锈钢、碳钢和铝材开展腐蚀特性研究。考虑到凝胶用量和作用时间为放射性污染金属去污需要控制的重要参数,为此,以氧化凝胶为例,重点研究了凝胶用量和作用时间对不锈钢的腐蚀情况;在此基础上,分别开展了酸性凝胶对碳钢、碱性凝胶对铝材的腐蚀实验。

3 结果与讨论

3.1 氧化凝胶对不锈钢的腐蚀研究

3.1.1 凝胶用量对腐蚀深度的影响 采用喷涂挂片法实验研究氧化凝胶用量对304L不锈钢的腐蚀效果。试片尺寸为 $75\text{ mm} \times 90\text{ mm}$,挂片数量为40片,试片衬板尺寸为 $1\ 200\text{ mm} \times 2\ 400\text{ mm}$ 。氧化凝胶喷涂用量范围为 $0.3 \sim 1.5\text{ kg}/\text{m}^2$,作用时

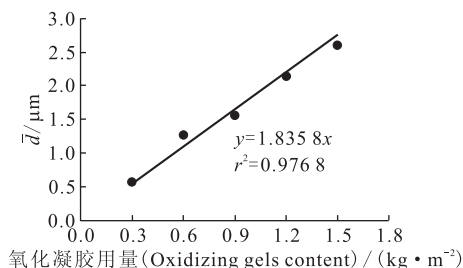


图3 氧化凝胶用量对不锈钢腐蚀深度的影响

Fig. 3 Effects of oxidizing gels content on corrosion depth of stainless steels

间为4 h。实验结果示于图3。图3结果表明,当凝胶用量由 $0.6\text{ kg}/\text{m}^2$ 增加至 $1.2\text{ kg}/\text{m}^2$ 时,腐蚀深度由 $0.5\ \mu\text{m}$ 增至 $2.5\ \mu\text{m}$ 左右。通常,不锈钢类金属的放射性污染主要存在 $1\ \mu\text{m}$ 左右的表层内^[2],控制氧化凝胶用量大于 $0.6\text{ kg}/\text{m}^2$ 即可满足去污要求。同时,由图3得出,在4 h作用时间内,腐蚀深度随着凝胶用量的增加而增大,呈现线性趋势。为此,应用氧化凝胶去污时,可依据不锈钢类金属的污染情况,选择适宜的凝胶用量;在实现去污目标的情况下,尽量减少氧化凝胶用量,以降低成本和减少二次废物产生量。

3.1.2 作用时间对腐蚀深度的影响 在氧化凝胶用量实验基础上,开展作用时间(t)对304L不锈钢腐蚀效果的影响研究。实验条件同3.1.1节,实验结果示于图4。图4结果表明,在控制氧化凝胶用量(如 $1\text{ kg}/\text{m}^2$)一致情况下,1~4 h内,作用时间对腐蚀深度影响明显,作用时间为1 h时,腐蚀深度为 $0.8\ \mu\text{m}$ 左右,且在3~4 h的作用时间内,腐蚀深度可出现“平台”,最大可达 $2.2\ \mu\text{m}$ 左右;4~24 h内,作用时间对腐蚀深度影响较小。考虑到不锈钢类金属腐蚀深度达到 $1\ \mu\text{m}$ 即可实现去除大部分放射性污染核素的要求^[2],可控制氧化凝胶对不锈钢类金属的作用时间约为2 h,从而提高了去污作业效率,减少了作业人员在现场的停留时间。实验还发现,随作用时间的延长,试片的冲洗难度增大,导致冲洗用水量增加,废液产生量大^[4,7]。

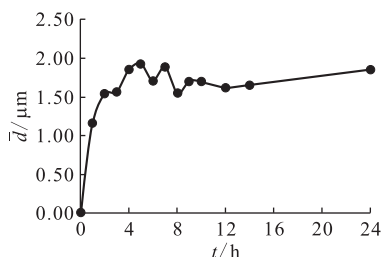


图4 氧化凝胶作用时间对腐蚀深度的影响

Fig. 4 Effects of the contact times on corrosion depth of stainless steels

3.2 酸性凝胶对碳钢的腐蚀研究

采用喷涂法实验研究酸性凝胶用量对碳钢的腐蚀情况,酸性凝胶用量范围为 $0.4 \sim 2.0\text{ kg}/\text{m}^2$,试片尺寸为 $40\text{ mm} \times 70\text{ mm}$,作用时间为30 min。实验结果示于图5。图5结果表明,在30 min的

作用时间内,腐蚀深度随酸性凝胶用量增加而增大,呈现正比关系。用量为 0.4 kg/m^2 时,腐蚀深度为 $3.5 \mu\text{m}$ 左右;用量为 2 kg/m^2 左右时,腐蚀深度可达 $15 \mu\text{m}$ 。基于此,在实际应用酸性凝胶去污时,可依据碳钢的污染现状,控制酸性凝胶用量。

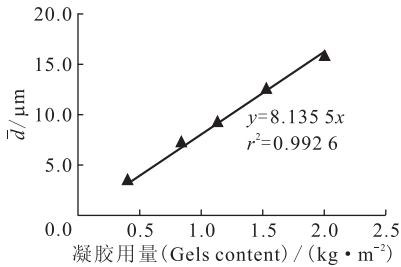


图 5 酸性凝胶用量对腐蚀深度的影响
Fig. 5 Effects of acid gels content on corrosion depth of carbon steels

3.3 碱性凝胶对铝材的腐蚀研究

实验研究碱性凝胶对铝材的腐蚀情况。铝材试片的尺寸为 $60 \text{ mm} \times 80 \text{ mm}$,挂片数量为 40 片,试片衬板尺寸为 $1000 \text{ mm} \times 2000 \text{ mm}$,碱性凝胶喷涂用量为 0.5 kg/m^2 左右。实验结果示于图 6。图 6 结果表明,碱性凝胶用量为 0.5 kg/m^2 左右时,1 h 作用时间内,碱性凝胶对铝材的腐蚀深度可达 $35 \mu\text{m}$,作用时间超过 1 h 后,随着时间的增加腐蚀深度显著下降,且在超过 2 h 后,腐蚀深度(或速率 v)为负值,该现象不符合客观规律。实验中注意到,随着作用时间的增加,失去活性的碱性凝胶干燥并沉积在铝材表面,清洗困难,即试片表面有凝胶残留现象。经分析,当试片表面的凝胶残留量大于腐蚀前后质量差时,即差量为负数时将导致腐蚀速率为负值,该结果有待深入研究证实。实验中还发现,碱性凝胶与铝材反应剧烈,开始几分钟,有明显的气泡产生,试片有发热

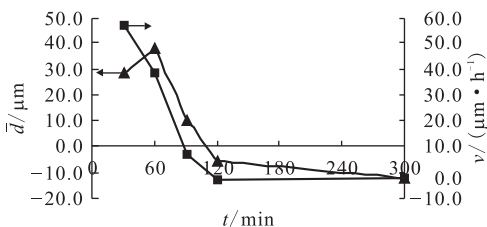


图 6 碱性凝胶作用时间对腐蚀深度的影响
Fig. 6 Effects of alkaline gels content on corrosion depth of aluminum

现象。结合图 6 的实验结果,建议实际应用碱性凝胶对铝材去污时,应尽量缩短作用时间,不宜大于 90 min,即去污作业结束后应及时清洗,以防止干燥沉积,影响去污效果。

4 结 论

凝胶去污实验研究表明,氧化凝胶对不锈钢、酸性凝胶对碳钢、碱性凝胶对铝材均有良好腐蚀效果。凝胶用量和作用时间是腐蚀深度的重要影响因素,实际应用凝胶对放射性污染金属实施去污时,应结合污染现状和腐蚀特性,控制凝胶用量和作用时间,以减少二次废物产生量、提高作业效率。

氧化凝胶对不锈钢类金属的去污,控制用量大于 0.6 kg/m^2 、作用时间为 3~4 h 时,即可实现腐蚀去除不锈钢类污染金属的表层超过 $1 \mu\text{m}$ 的目标。酸性凝胶对碳钢类金属的去污,控制用量大于 0.4 kg/m^2 、作用时间 30 min 时,腐蚀深度可大于 $3.5 \mu\text{m}$ 。碱性凝胶对铝材的去污,控制用量为 0.5 kg/m^2 、作用时间 1 h 时,腐蚀深度最大可达 $35 \mu\text{m}$,超过 2 h 后,腐蚀深度出现负值。

参考文献:

- [1] 罗上庚,张振涛,张华.核设施与辐射设施的退役[M].北京:中国环境科学出版社,2010:75.
- [2] Bagues S, Solente N. A Simple Decontamination Process: STMI Gels[C]// Waste Management '05 (Proc Int Conf Tucson, 2005), Waste Management Symposia, Tucson, AZ, 2005.
- [3] Scheele R D, Trent D S, Cooper T D, et al. Thermal Stability Studies of Candidate Decontamination Agents for Hanford's Plutonium Finishing Plant Plutonium Contaminated Gloveboxes: PNNL-15410[R]. USA: Pacific Northwest National Laboratory, 2005.
- [4] 刘志辉,张涛革,马鹏勋.含 Ce(IV)去污技术废液安全问题探讨[C]//核与辐射设施退役及放射性废物治理研讨会论文集,“二十一世纪初辐射防护论坛”第十次会议,北川.2012:251-258.
- [5] 沈钟.胶体与表面化学[M].第二版.北京:化学工业出版社,2003:119.
- [6] 刘志辉,王永仙,梁宇,等.氧化凝胶去污技术初步研究[G]//中国核科学技术进展报告(第一卷)核化工分卷.北京:原子能出版社,2009:82-88.
- [7] 王永仙,刘志辉.模拟氧化凝胶去污废液的预处理初步研究[J].化学研究与应用,2012,(24):1 882-1 885.