

臭氧预处理方法在不锈钢去污过程中的应用

刘雨昕, 郑佐西, 张 怡, 朱欣研, 马梅花

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要: 针对放射性污染的不锈钢钝化层难以去污的特点, 首先模拟不锈钢钝化行为, 然后利用臭氧的氧化性改变不锈钢钝化层结构, 使放射性核素易于去除, 从而提高去污效率。实验结果表明, 304 不锈钢在 4 mol/L 硝酸钝化液中浸泡 6 h, 可得平均厚度 26 μm 的钝化层; 利用 7.47 mg/L 的臭氧水, 对钝化后的不锈钢污染样片进行氧化 120 min, 可使钝化膜消失; 钝化的不锈钢模拟污染样片去污因子随着臭氧水浓度和氧化时间升高而升高, 但超过一定时间会到达去污平台, 去污因子不再上升。臭氧水的氧化作用可使去污剂的去污因子提高约 7.7 倍。

关键词: 钝化; 臭氧氧化; 去污; 去污因子

中图分类号: TL944 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2016)04-0247-05

doi: 10.7538/hhx.2016.38.04.0247

Ozone Pre-Treating Method on Stainless Steel Decontamination

LIU Yu-xin, ZHENG Zuo-xi, ZHANG Yi, ZHU Xin-yan, MA Mei-hua

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(83), Beijing 102413, China

Abstract: Based on the characteristics that radioactive stainless steel passivation layer is difficult to decontaminate, we simulate the stainless steel passivation behavior and change the passivation layer structure by ozone water, making decontamination easier and improving the decontamination efficiency. The results show that when 304 stainless steel is immersed in 4 mol/L passivation solution for 6 h, an average thickness of passivation layer for 26 μm can be got. When the passivation stainless steel simulation pollution samples are immersed in 7.47 mg/L ozone water for 120 min, the passivation layer can disappear. The decontamination factor of passivation stainless steel simulation pollution samples changes with of ozone water concentration and oxidation time. The decontamination factor is improved by oxidation of ozone water for 7.7 times.

Key words: passivation; ozone oxidation; decontaminate; decontamination factor

自 20 世纪 60 年代核设施退役的任务提出后, 在半个多世纪内, 退役技术得到迅速发展。如今, 世界上一批早期建设的军工核设施、研究堆和

核电实验堆、示范堆已经达到设计寿期, 正在进行退役或已完成退役。核设施的退役过程包括源项调查、去污、拆除解体、废物管理等步骤, 其中, 去

污是关键的一环。通过对核设施的去污,可降低其污染水平、减少操作人员受照剂量并方便后续拆除解体操作。

由于大部分核设施的核心构造是由不锈钢组成,因此,在核设施退役的过程中会产生大量受到放射性污染的不锈钢。在核设施内部,由于核燃料循环过程中含有强氧化性的硝酸以及放射性核素的积淀,致使管道内部不锈钢表面产生了致密钝化膜,难以去除,大大增加了核设施去污的难度。

传统的去污方法包括化学去污、机械去污、电磁去污等,其中对钢材涂层、衬里的污染,主要采用研磨、抛光、剥离等机械去污方法^[1-3]。但一些放射性核设施退役初期内部管路复杂且放射性剂量较高,机械去污的手段显然已经不能满足技术需求。普林斯顿等离子体物理实验室^[4]曾用臭氧对氟污染的各种材质表面去污,结果表明对氟污染的各种材质表面通过气相臭氧去污效果良好。本工作提出一种化学与物理相结合的去污方法——臭氧雾化预去污,即臭氧水通过雾化装置形成微米级雾滴,并通过雾滴自身的扩散,布满待去污的核设施内部空间。载带臭氧的雾滴与内壁及复杂管路表面接触后,氧化其表面钝化膜。该方法可解决核实施内部管路复杂难以进入及核设施内表面产生的致密氧化膜难以去污的难题。臭氧雾化的方法有以下优点:(1) 臭氧的强氧化性可疏松不锈钢钝化层结构、改变钝化膜组分,降低去污难度,提高去污剂的去污效率;(2) 雾化喷头可由仪表孔进入,臭氧预去污设备不必进入核设施内部,降低去污过程复杂程度。

本工作拟在雾化去污技术的基础上,模拟钝化片的氧化曲线,观测臭氧氧化后钝化样片的形貌,并对臭氧氧化后的模拟污染样片进行去污,为后续的臭氧雾化去污方法打下基础。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

HNO₃、草酸、柠檬酸、NaOH、丙酮(以上试剂均为分析纯)、乙醇(体积分数 95%),国药集团化学试剂有限公司;环氧树脂、粘合剂,深圳市科晟达贸易有限公司;N,N-二乙基对苯二胺(DPD),深圳市鑫海瑞科技开发有限公司。利用中国原子能科学院的放射性废液作为污染溶液,将规格为 30 mm×30 mm×1 mm 的 304 不锈钢样片加工成模拟样片,计数不小于 1 000 min⁻¹。

奥林巴斯 BX51M 金相显微镜,北京中仪光科科技有限公司;CF-YG20 臭氧机,山美水美科技有限公司;PGD4-W-O₃ 臭氧测定仪,深圳市鑫海瑞科技开发有限公司;ES-1000E 电子天平,精度 0.1 g,常州市双杰测试仪器厂;FJ-2207α、β 表面沾污仪,上海仁日信息科技有限公司;BH1216 II 单路低本底 α、β 测量仪,北京核仪器厂。搭建臭氧氧化装置示意图示于图 1。

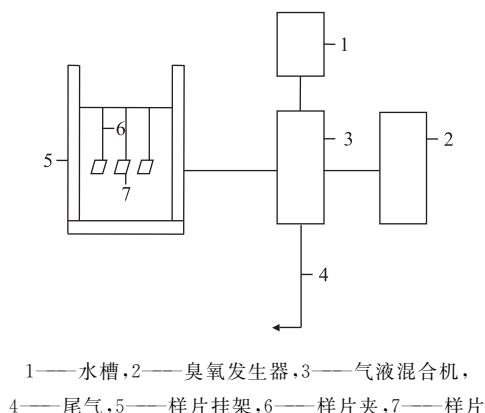


图 1 臭氧氧化装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the ozone oxidation device

1.2 实验方法

对氧化装置进行性能测试,得到装置稳定运行参数,研究氧化时间对不锈钢钝化膜厚度的影响。以硝酸、柠檬酸、草酸、去离子水为去污剂组成部分,对组分做单因素实验,选取优化试剂。在上述实验的基础上,进一步研究氧化时间、臭氧浓度对钝化的不锈钢模拟污染样片去污效果的影响。将钝化样片放在臭氧氧化装置的样片挂架上,采用单因素法,通过分别调节进水流速和氧气流速,制取不同浓度的臭氧水,并对钝化的不锈钢模拟污染样片进行氧化,氧化样片用浸泡法去污,并用单路低本底 α、β 测量仪测量 β 计数,由下式计算去污因子 DF。

$$DF = A_0/A_1$$

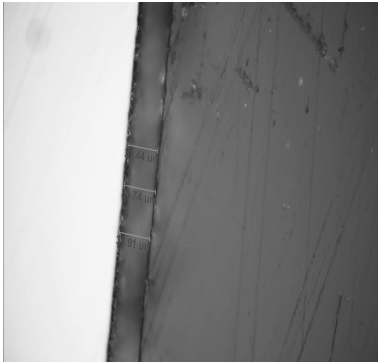
式中: A_0 ,去污前放射性核素的活度,Bq; A_1 ,去污后放射性核素的活度,Bq。最后,对污染样片直接去污、污染样片钝化后去污和钝化样片氧化后去污的去污因子进行对比。

2 结果与讨论

2.1 硝酸钝化不锈钢

取硝酸浓度依次为 3、4、5、6、7 mol/L,钝化时间(t)依次为 0.5、3、6、12、18、24 h 做正交试

验,用金相显微镜^[5]观察不锈钢样片钝化后表面钝化膜厚度。结果表明,不锈钢样片在 4 mol/L 硝酸溶液中钝化 6 h,可得完整、平滑、致密的钝化膜,钝化膜呈黑色,平均膜厚度为 36.03 μm,金相显微镜放大 1 000 倍下拍摄的不锈钢钝化膜厚度照片示于图 2。



$c(\text{HNO}_3)=4\text{ mol/L}, t=6\text{ h}$

图 2 不锈钢钝化膜厚度照片(×1 000)

Fig. 2 Image of the passivation layer thickness by metallographic analyzer(×1 000)

2.2 臭氧氧化不锈钢

利用臭氧氧化装置制取臭氧水^[6],对在 $c(\text{HNO}_3)=4\text{ mol/L}, t=6\text{ h}$ 的条件下制得的不锈钢钝化样片进行氧化,氧化条件列入表 1。臭氧氧化时间(t')对不锈钢钝化层厚度的影响和 H1 号不锈钢样片表面形貌图示于图 3。由图 3 可知:在臭氧水平均质量浓度为 7.47 mg/L 的条件下,随着氧化时间的增加,不锈钢钝化膜的厚度 δ 急剧下降;初始值为钝化后的平均厚度 26 μm,

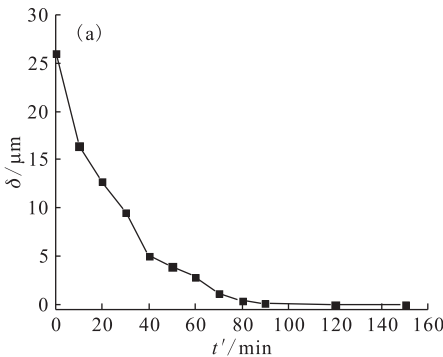
氧化 120 min 后,表面钝化膜可全部氧化,氧化速率为 0.22 μm/min;同时,不锈钢钝化样片的表面形貌腐蚀程度也随之升高,壑状加深。从电化学上分析,不锈钢的过钝化电位为 1 V,二次过钝化电位为 1.4 V,而臭氧的氧化电位为 2 V,超过不锈钢二次过钝化电位,因此,臭氧可以彻底氧化不锈钢钝化膜。从化学动力学上分析^[7],不锈钢钝化膜中包含 Fe、Cr 的氧化物,这些氧化物可作为臭氧分子分解的活性位点,从而产生 O^* 活性中间体,并引发 $^*\text{OH}$ 活性中间体,可诱导并促使臭氧分解成氧气,进一步氧化不锈钢钝化膜,改变其结构,使钝化层结构疏松,从而释放包含的放射性核素。不锈钢表面的形貌变化亦即钝化膜结构的改变,而包含在钝化膜中的放射性污染也随着钝化膜结构的改变而裸露在不锈钢样片表面,此时使用优化的去污剂^[8],可进行高效去污。

表 1 臭氧氧化不锈钢钝化样片的条件

Table 1 Oxidation condition with different time

编号	t'/min	p/kPa	$\rho(\text{O}_3)/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
A1—A3	10	137.9	7.45
B1—B3	20	151.7	7.44
C1—C3	30	151.7	7.49
D1—D3	40	144.8	7.53
E1—E3	50	151.7	7.68
F1—F3	60	131.0	7.69
G1—G3	70	151.7	7.49
H1—H3	80	131.0	7.10
I1—I3	90	137.9	7.33
J1—J3	120	137.9	7.46
K1—K3	150	144.8	7.49

注: $v(\text{O}_2)=1.5\text{ L/min}, v(\text{H}_2\text{O})=2\text{ L/min}$



$c(\text{HNO}_3)=4\text{ mol/L}, t=6\text{ h}, \bar{\rho}(\text{O}_3)=7.47\text{ mg/L}$

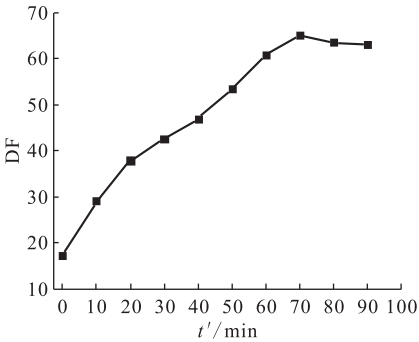
图 3 臭氧氧化时间对不锈钢钝化层厚度的影响(a)和 H1 号不锈钢样片表面形貌图(×1 000)(b)

Fig. 3 Effect of oxidation time on stainless steel passivation layer(a) and surface image of No. H1 stainless steel sample by metallographic analyzer(×1 000)(b)



2.3 臭氧氧化预处理对不锈钢去污的影响

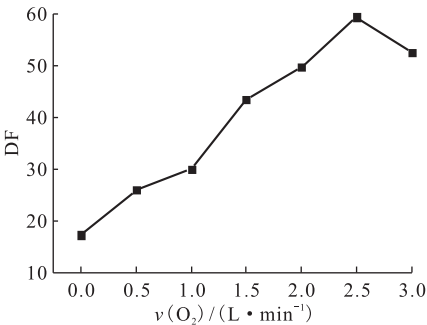
2.3.1 氧化时间对不锈钢去污的影响 臭氧氧化时间对钝化的不锈钢模拟污染样片去污因子的影响示于图 4。从图 4 中可以看出:在 $\rho(\text{O}_3)=7.49\text{ mg/L}$ 时,钝化样片经臭氧氧化后的去污因子随着氧化时间的增加而上升,并且上升的趋势逐渐变缓,在 70 min 以后形成了一个平台;随着时间的上升,不锈钢表面的腐蚀程度逐渐变缓,当表面的氧化膜全部氧化后,去污效果变化不明显。去污时间为 70 min 时,去污因子最大值为 65。



$c(\text{HNO}_3)=4\text{ mol/L}, t=6\text{ h}, \rho(\text{O}_3)=7.49\text{ mg/L}$

图 4 臭氧氧化时间对钝化的不锈钢模拟污染样片去污因子的影响
Fig.4 Effect of oxidation time on decontamination factor of the passivation simulated stainless steel pollution samples

2.3.2 臭氧浓度对不锈钢去污的影响 不同臭氧浓度对钝化的不锈钢模拟污染样片去污因子的影响示于图 5。由图 5 可知,随着臭氧浓度升高,



$c(\text{HNO}_3)=4\text{ mol/L}, t=6\text{ h}, t'=70\text{ min}$

图 5 不同臭氧浓度对钝化的不锈钢模拟污染样片去污因子的影响
Fig.5 Effect of ozone water concentration on decontamination factor of the passivation simulated stainless steel pollution samples

钝化的不锈钢模拟样片去污因子与其呈正相关。在氧化时间为 70 min 的条件下,不锈钢钝化样片的腐蚀程度随臭氧浓度的增加而增加,对应的去污因子也随之升高。由于臭氧装置中臭氧机的进气口压力和混合机进水口的压力是相互制约的,即氧气流量超过一定值后继续增加,混合机的进水流量会随之降低,此时不能保证水流量的稳定性,导致产生臭氧的浓度不稳定。因此在装置运行稳定的范围内,在氧气流速为 2.5 L/min、水流速为 2 L/min 时,臭氧的质量浓度达到最大值 8.58 mg/L,去污因子也达到最大值 65。当氧气流速为 3.0 L/min 时,由于氧化装置系统呈现不稳定的状态,致使臭氧浓度下降,进而导致去污因子降低,这也符合臭氧浓度与去污因子之间的变化关系。

通过以上实验,可初步探究臭氧雾化预去污实验中臭氧氧化部分的实验参数。氧气流速在 1.5~2.5 L/min、水流速在 2~3 L/min 时,臭氧氧化装置性能稳定,应在此范围内进行实验。在氧气流速为 2.5 L/min,氧化时间为 70 min 的条件下,钝化片的 $\text{DF}\geq 60$ 。

2.3.3 不锈钢模拟污染样片在不同情况下去污因子对比 将不锈钢模拟污染样片按不同条件进行去污,分别为:(1)对不锈钢模拟污染样片直接去污;(2)将不锈钢模拟污染样片在 2.1 节的条件下钝化,对钝化样片进行去污;(3)将钝化后的样片在 7.67 mg/L 的臭氧水中氧化 60 min 后去污。实验结果示于图 6。由图 6 可知:直接去污得到的去污因子平均值为 17.02;钝化样片去污

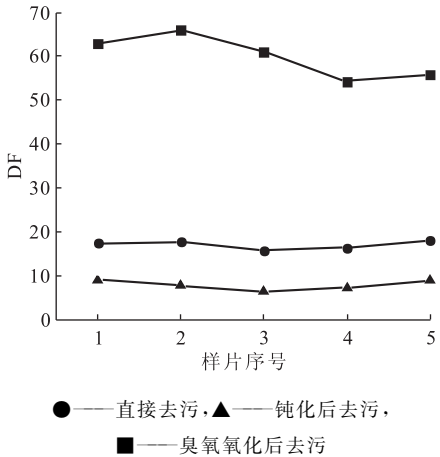


图 6 不锈钢模拟污染样片在不同情况下去污因子
Fig.6 Decontamination factor of the simulated stainless steel pollution samples in different situation

因子平均值为 7.78;臭氧氧化后的去污因子平均值为 60.05。臭氧氧化后的去污因子比钝化样片的去污因子提高约 7.7 倍。由此可知,臭氧的强氧化作用改变了不锈钢钝化膜的结构,可将包含在钝化膜中的放射性核素释放出来,从而降低去污的难度,提高去污剂的去污因子。

3 结 论

(1) 臭氧的氧化作用影响不锈钢钝化膜的厚度及表面形貌,在 7.47 mg/L 的臭氧水中钝化 120 min 后,26 μm 的不锈钢钝化膜消失,氧化速率为 0.22 $\mu\text{m}/\text{min}$ 。

(2) 臭氧氧化时间和臭氧水浓度影响不锈钢钝化样片的去污因子,要结合装置的稳定性控制实验参数。当氧气流速为 2.5 L/min 时,臭氧水质量浓度为 8.58 mg/L,钝化时间在 70 min 以后形成了一个去污平台,最高去污因子可达 65。

(3) 臭氧水氧化不锈钢钝化膜,可改变钝化膜的致密结构,释放放射性污染核素,使去污剂高效去污,去污因子可提高约 7.7 倍。

该结论为后续的臭氧雾化预去污实验提供了数据支持,验证了臭氧雾化预去污方法的可行性。

参考文献:

- [1] 郑瑞堂,许嗣坤,于承泽,等.核设施化学清洗去污[J].化学清洗,1998,14(3):20-25.
- [2] (日)石樽显吉等.核设施去污技术[M].左民,李学群等,译.北京:原子能出版社,1997:338-346.
- [3] Alejandro R, Burelova J. Methods for the minimization of radioactive waste from decontamination and decommissioning of nuclear facilities[M]. Vienna: Intenational Atomic Energy Agency, 2001: 18-22.
- [4] Charles A G. Tritium contamination experience in an operation D-T fusion reactor[M]. USA: Princeton University Plasma Physics Laboratory, 1995.
- [5] 汪轩义,吴荫顺,张琳,等.不锈钢钝化膜表面形貌的表征[J].金属功能材料,1999,6(5):221-224.
- [6] 宗旭,杨波,白希尧,等.制取高浓度臭氧水的实验研究[J].环境污染治理技术与设备,2003,4(3):12-14.
- [7] 印红玲,谢家理,杨庆良,等.臭氧在金属氧化物上的分解机理[J].化学研究与应用,2003,15(1):1-5.
- [8] 郑佐西,朱欣研,廖元宗,等.大型中放废液贮罐退役去污配方及工艺研究[C]//第七届全国核化学与放射化学学术讨论会论文摘要集.北京:中国核学会,2005.