

# 核电厂主回路弯头化学去污及验证试验

刘斌, 李新民, 宋利君, 陈跃, 田朝晖, 方健

苏州热工研究院有限公司, 江苏 苏州 215004

**摘要:** 为了控制个人和集体剂量水平, 对系统、设备及部件进行在役化学去污可以弥补常规辐射防护措施和不足。采用铬掺杂铁氧化物溶解试验和模拟金属样腐蚀试验快速筛选出最佳化学去污工艺, 在核电厂主回路弯头化学去污的实际应用中取得了去污因子为 3.08、且对 Z2CN18-10 金属基材腐蚀深度远小于 1  $\mu\text{m}$  的满意效果。

**关键词:** 化学去污; 铬代铁氧化物; 辐射防护; 集体剂量

**中图分类号:** TL944 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2018)06-0388-05

**doi:** 10.7538/hhx.2018.YX.2017082

## Chemical Decontamination of Primary Loop Elbow and Verification Test in Nuclear Power Plant

LIU Bin, LI Xin-min, SONG Li-jun, CHEN Yue, TIAN Zhao-hui, FANG Jian

Suzhou Nuclear Power Research Institute, Suzhou 215004, China

**Abstract:** The in-service chemical decontamination of reactor systems, equipment and components is essential for reducing individual and collective dose levels, which can compensate for the shortcomings of conventional radiation protection measures. The optimized chemical decontamination process was quickly selected by Cr-substituted magnetite oxide dissolution test and pre-oxidized film corrosion test. The decontamination factor is 3.08 in the practical application of the test in decontamination of a nuclear power plant primary loop elbow, while the corrosion depth of Z2CN18-10 base metal is much less than 1  $\mu\text{m}$ .

**Key words:** chemical decontamination; Cr-substituted magnetite; radiation protection; collective dose

核电厂运行期间, 一回路系统结构材料因腐蚀、磨损等原因而进入冷却剂, 这些含铁、镍、钴的腐蚀产物在堆芯中被活化, 并以“溶解-沉积”的动态平衡方式存在于一回路系统设备及冷却剂中。压水堆核电厂 90% 左右的辐射剂量是来自这些活化腐蚀产物, 随着时间延长沉积量增大, 人员面

临越来越严重的辐照和污染危险<sup>[1]</sup>。为了控制个人和集体剂量水平, 特别是维修工作期间, 对系统、设备及部件进行放射性去污可以弥补常规辐射防护措施和不足。

在役化学去污技术尽管在全世界核电站的应用已有较多的案例, 且针对压水堆已开发出 HP/

**收稿日期:** 2017-12-05; **修订日期:** 2018-02-05

**作者简介:** 刘斌(1982—), 男, 山西运城人, 高级工程师, 应用化学专业, 主要从事核电厂水化学控制、材料腐蚀与防护的研究,

E-mail: liu-bin@cgnpc.com.cn

**网络出版时间:** 2018-09-17; **网络出版地址:** <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2045.TL.20180914.1120.004.html>

CORD-UV、AP-CITROX、CAN-DEREM、AP-LOMI、EMMAC 等成熟工艺<sup>[2-4]</sup>,但如何结合在役压水堆核电厂的实际辐射水平,根据现场实际材料和具体污染物快速进行清洗工艺评价和材料腐蚀评估,国内外目前还没有成熟经验供参考。本工作拟通过高铬掺杂铁氧化物的溶解试验和金属预氧化膜试样的腐蚀试验快速筛选出最合适的化学去污工艺,综合考虑去污设施、废液处理和效益代价分析等内容,并应用于核电厂主回路弯头的化学去污。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

试剂均为国药集团分析纯试剂,严格控制杂质离子含量。

ContrAA700 连续光源火焰-石墨炉原子吸收光谱仪,德国 Analytikjena 公司;Quanta400FEG 型场发射扫描电镜,带能谱与电子背散射衍射一体化分析系统(SEM/EDAX),美国 FEI 公司;X'PERT PRO SUPER X 射线衍射仪,荷兰 PANalytica 公司;6150AD5 便携式辐射仪,德国 Automess 公司;高纯锆  $\gamma$  谱仪,美国 Canberra 公司。

### 1.2 铬掺杂铁氧化物的制备和溶解试验

采用化学共沉淀法制备不同铬含量的 Cr 掺杂铁氧化物  $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ ,通过动态溶解试验快速评估不同清洗工艺的溶解效果<sup>[5]</sup>。

将质量分数 10% KOH 缓慢滴至化学计量比的  $\text{FeSO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  水溶液中,待其自然沉淀后洗涤,放入真空干燥箱,烘干后封入石英管(真空度小于  $10^{-2}$  Pa),1 100 °C 烧结 6 h。取出研磨成粉,按不同配比制备  $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ ,理论铬原子百分含量为 5%~20%<sup>[6]</sup>。

称取 60 mg 高铬掺杂铁氧化物粉末,置于磨口锥形瓶中,加入高锰酸钾溶液,体积定容至 500 mL,拧紧瓶塞后置于 80 °C 恒温振荡水槽中,8 h 后趁热用 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜抽真空过滤,滤膜及拦截物继续用不同去污剂还原溶解 7 h。氧化滤液及还原滤液冷却后,用原子吸收分光光度法测量铬、铁浓度并计算总的溶解率<sup>[7]</sup>。

### 1.3 金属预氧化膜样的制备和腐蚀试验

金属预氧化膜试样依据弯头材质选用 Z2CN18-10 不锈钢,材料成分列入表 1,切割成 30 mm×20 mm×2 mm 试片,水砂纸逐级打磨至 1200#,无水乙醇冲洗,烘干冷却后称重。将试样固定在合金高压釜中,采用高纯氮气除氧,恒定温度

300 °C,稳定 1 000 h 后取出<sup>[8]</sup>。试验介质模拟主回路水化学参数,硼质量浓度为 1 000 mg/L,锂质量浓度为 2.2 mg/L。

表 1 Z2CN18-10 不锈钢的化学成分  
Table 1 Chemical composition of Z2CN18-10

元素	$w/\%$	元素	$w/\%$	元素	$w/\%$	元素	$w/\%$
C	0.018	S	0.001	Cr	18.38	Co	0.05
Si	0.52	P	0.027	Cu	0.04	Fe	余量
Mn	1.06	Ni	9.25	B	0.001		

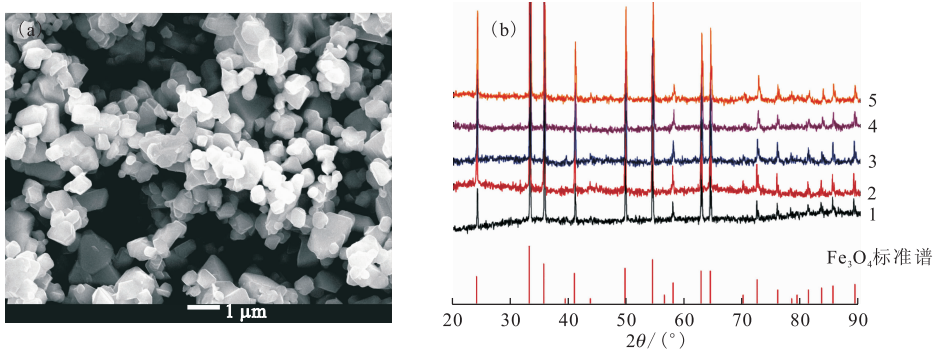
参考实际去污工艺,金属预氧化膜试样先采用高锰酸钾溶液氧化处理 8 h,水冲洗后再放入不同酸性去污溶液中清洗 6 h,温度 80 °C,旋转速率 30 r/min,根据试验前后试样质量变化及形貌变化评价腐蚀程度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 铬掺杂铁氧化物的溶解率

高铬掺杂铁氧化物  $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  的形貌 SEM 图和 XRD 粉末衍射分析示于图 1。由图 1 可知:不同铬含量的高铬掺杂铁氧化物的能谱线与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  标准峰均较吻合,表明这些化合物均为立方相结构,无析出铬,不存在杂相。采用 SEM/EDAX 观察颗粒形貌可发现窄的粒径分布, $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  晶粒大小约为 0.3~1  $\mu\text{m}$ ,EDAX 成分分析结果与理论预期相符,能定性模拟压水堆主回路腐蚀氧化物的成分、组成、结构。

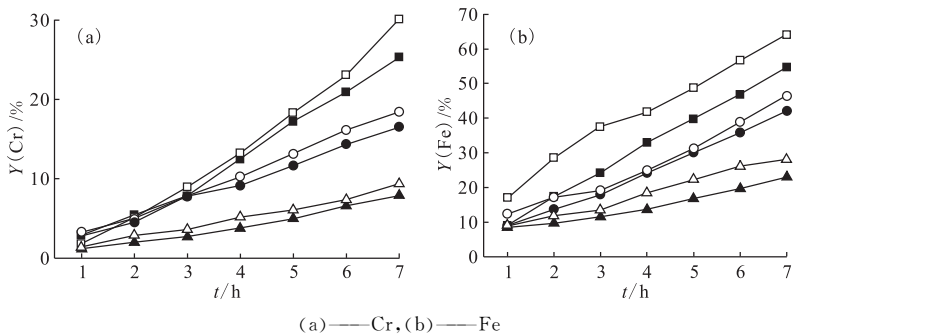
压水堆还原性水化学工况下,奥氏体不锈钢表面最外层氧化产物为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和 Ni、Cr 取代的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,其中  $\text{Cr}^{3+}$  (0.064 nm) 和  $\text{Fe}^{3+}$  (0.067 nm) 的离子半径很相近,铬取代量直接影响铁氧化物的稳定性<sup>[9]</sup>。通过测试铬掺杂铁氧化物在不同去污工艺的溶解效果,对清洗工艺进行初步筛选。由于采用单独的还原工艺已不能溶解铬掺杂铁氧化物,所以先氧化预处理使外层三价铬氧化为六价铬,再进一步通过还原清洗工艺来溶解。20% 铬含量  $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  在不同去污工艺中的溶解率(Y)示于图 2。由图 2 可知,在高锰酸钾质量浓度为 0.5 g/L 时,酸性高锰酸钾(NP, pH = 2.0)和碱性高锰酸钾(AP, pH = 12)氧化 8 h 均能促进铬掺杂铁氧化物的溶解,其中 NP 工艺更优,而三种去污配方在相同浓度的前提下,对氧化物溶解率也有明显差异。VC 工艺是以柠檬酸、抗坏血酸为主的还原性有机酸,其溶解率比以氨



(a):Cr 原子百分数为 20%;(b):理论铬原子百分数:1—0.2—5%,3—10%,4—15%,5—20%

图 1  $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  的 SEM 形貌图(a)与 XRD 粉末衍射分析(b)

Fig. 1 SEM image(a) and XRD patterns(b) of 20% Cr-substituted magnetite



(a)——Cr,(b)——Fe

$\rho(\text{KMnO}_4)=0.5 \text{ g/L}$ ,去污工艺中有效成分的质量浓度均为  $1.0 \text{ g/L}$

$\Delta$ ——NP+ACA, $\blacktriangle$ ——AP+ACA, $\circ$ ——NP+VC, $\bullet$ ——AP+VC, $\square$ ——NP+VC+ACA, $\blacksquare$ ——AP+VC+ACA

图 2 20%铬含量  $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  在不同去污工艺中的溶解

Fig. 2 Dissolution of 20%Cr-substituted magnetite in different decontamination solution

基羧酸为主要成分的 ACA 工艺有优势,但 VC+ACA 工艺综合了两种工艺的优势,无论是酸性还是碱性氧化预处理后,均表现出优异的溶解效果,这一方面是由于氨基酸配位络合能力有效增大金属离子溶解度,另一方面也与其避免有机酸铁沉积包裹氧化物粉末阻碍溶解过程有关。

## 2.2 金属预氧化膜试样的腐蚀

为准确评估清洗工艺对材料的腐蚀影响,分段模拟清洗工艺的氧化还原关键步骤,测试对金属材料的影响。氧化步骤参考成熟经验采用 AP 工艺,再通过旋转挂片腐蚀试验,对比测试三种去污工艺循环 5 次对金属预氧化膜的影响。

在模拟压水堆主回路高温高压硼锂水化学条件下制备金属预氧化膜试样,采用扫描电镜对氧化膜形貌及组成分析,表面氧化物可分为两层,内层颗粒细小结构致密,外层颗粒粗大且有明显间距,进一步放大估算内层氧化物颗粒平均粒径约为  $100 \text{ nm}$ ,外层多边形氧化物平均粒径为  $0.7 \mu\text{m}$  左右。EDAX 能谱分析氧化外层主要是 Fe、Cr、

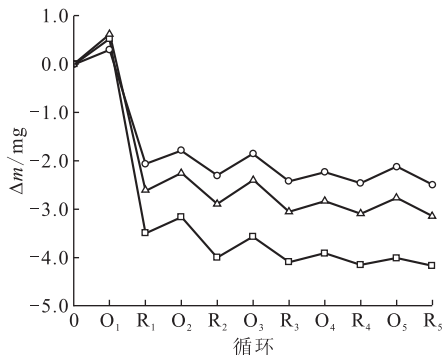
Ni 的金属氧化物颗粒,而内层氧元素含量较低,表明细小致密氧化层很薄,部分信号来自基体金属。在役化学去污技术的特点就是采用低质量浓度( $\leq 0.1\%$ )化学试剂循环清洗工艺,通过氧化还原和络合溶解作用去除金属外层含放射性核素的氧化物,而对内层氧化物及基材基本无影响。

不同去污工艺对金属预氧化膜试样腐蚀的影响示于图 3。由图 3 可知:在采用相同 AP 预氧化工艺的前提下,三种去污工艺对氧化膜试样有明显溶解效果,而 AP+VC+ACA 工艺效果最显著,这与铬掺杂铁氧化物溶解试验的结果一致。在 5 次氧化还原循环中,氧化膜试样的质量均呈折线状下降,即氧化后增重,还原后减重,特别是第一个氧化还原循环对失重( $\Delta m$ )影响最大,表明随着清洗时间的延长,溶解率逐渐降低。金属预氧化膜试样去污试验前后的微观形貌示于图 4。由图 4 可知:在腐蚀试验前,试样表面呈均匀致密的黑色氧化膜,模拟去污试验后其表面颜色变浅,呈灰黑

色,扫描电镜进一步分析表面形貌,去污前呈晶粒状沉积致密结构,而去污后变成多孔疏松结构,三种去污工艺去污后的形貌基本一致。尽管根据失重换算平均减薄量仅不足 0.6  $\mu\text{m}$ ,但化学去污过程对金属氧化膜表面宏观和微观形貌仍有显著影响。

在确定还原步骤采用同样的 VC+ACA 工艺后,进一步改变氧化步骤高锰酸钾溶液的 pH 值,进行 5 次氧化还原循环,结果示于图 5。由图 5 可知,基材试样质量在氧化阶段增大,还原阶段减轻,酸性条件下现象更明显,这与高锰酸钾的还原产物受 pH 值影响在试样表面沉积状态有关。酸性条件下的氧化副产物致密牢固,而碱性条件下的副产物疏松易脱落,表现为酸性氧化阶段增重较大,碱性氧化阶段增重较小,甚至当 NaOH 质量浓度大于 1 g/L 时,氧化副产物引起的增重与基材的腐蚀失重相比可忽略不计,失重曲线表现为折状下降。无论是什么条件的预氧化处理,但采用 VC+ACA 工艺还原后,试样均恢复了初始的金属光泽。高锰酸钾溶液中加入酸或

碱,均会加剧金属基材的腐蚀,pH 值越低及 pH 值越高,基材腐蚀的量也就越大。在相同条件下,酸性高锰酸钾比碱性高锰酸钾对基材的腐蚀更严重。因此,化学去污清洗工艺中氧化溶液的 pH



$O_n$ :第  $n$  次氧化; $R_n$ :第  $n$  次还原  
 ○—AP+ACA,△—AP+VC,□—AP+VC+ACA

图 3 不同去污工艺各氧化还原阶段对金属预氧化膜试样腐蚀的影响  
 Fig. 3 Corrosion effects of different decontamination process on pre-oxidized film samples

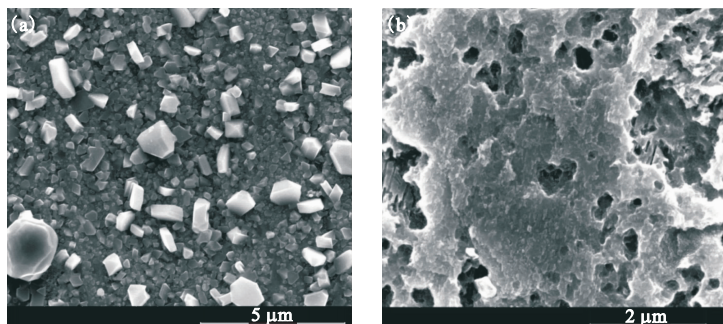
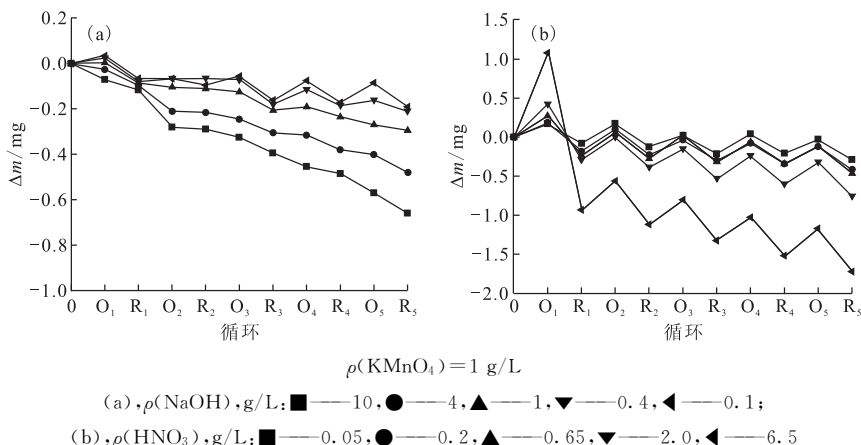


图 4 金属预氧化膜试样去污试验前(a)、后(b)的微观形貌

Fig. 4 Morphology of pre-oxidized film samples before(a) and after(b) decontamination tests



$\rho(\text{KMnO}_4) = 1 \text{ g/L}$

(a),  $\rho(\text{NaOH})/\text{g/L}$ : ■—10, ●—4, ▲—1, ▼—0.4, ◀—0.1;

(b),  $\rho(\text{HNO}_3)/\text{g/L}$ : ■—0.05, ●—0.2, ▲—0.65, ▼—2.0, ◀—6.5

图 5 高锰酸钾预氧化对不锈钢基材腐蚀的影响

Fig. 5 Corrosion effects of oxidative pretreatment on Z2CN18-10 base metal

值应合理调节,不同 pH 值的氧化溶液也应严格控制不同的反应时间,防止发生过度清洗。

### 2.3 现场主回路弯头去污的应用

采用筛选的 AP 预氧化及 VC+ACA 去污工艺,现场实施了主回路弯头的去污。去污试验装置由厂房 3 个储液罐(氧化剂罐、还原剂罐、冲洗液罐)、循环泵、大小头、紧固件、腐蚀试片及必要的管阀组成,就地搭制脚手架固定牢靠弯头,做好安全防范措施。

化学清洗储药罐体积均为  $3.1 \text{ m}^3$ , 温度  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , 闭式循环,最大流速  $24 \text{ m}^3/\text{h}$ , 共计 3 次氧化还原清洗,耗时 42 h。弯头去污前后弯头各监测点的剂量当量率示于图 6。由图 6 可知:根据弯头去污前后排空状态下表面剂量当量率的实测值计算,在初始剂量当量率不足  $1000 \mu\text{Sv}/\text{h}$  的前提下,采用该去污工艺 3 个循环后,弯头的表面剂量当量率降至初始值的 32% 以下。11 个测点的去污因子平均值为 3.08,弯头下游管口中心点内侧的去污因子最高为 7.2。根据去污废液中  $^{60}\text{Co}$  的活度浓度、去污回路总容积和总面积估算系统的去污因子为 3.80,扣除外部环境干扰的影响,确认去污因子为 3.08。整个去污对金属基材的腐蚀失重最大为  $0.2 \text{ mg}$ , 换算为平均腐蚀深度远小于  $1 \mu\text{m}$ 。

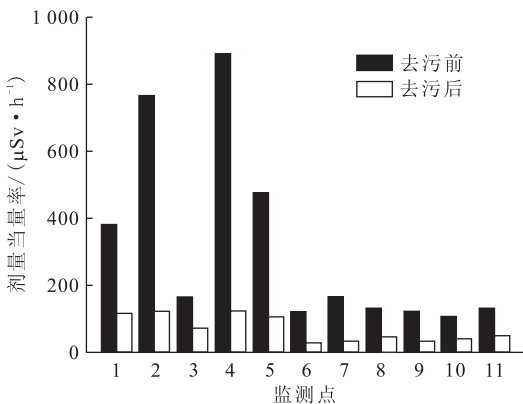


图 6 弯头去污前后弯头各监测点的剂量当量率

Fig. 6 Different site dose equivalent rates of elbow before and after decontamination

去污前污染水平越高的区域,去污效果越明显,污染水平低的区域则去污因子也相对较低。去污后废液中长寿命核素  $^{60}\text{Co}$  的活度浓度为  $18 \text{ MBq}/\text{m}^3$ , 估算去污过程清洗出  $56 \text{ MBq}$  的放射性物质。去污后氧化废液加草酸还原处理,还原废液加双氧水

湿法氧化处理,最终废液排至电厂配套的三废处理系统,经蒸发浓缩再进行水泥固化处理。

### 3 结论

采用化学共沉淀法制备 Cr 原子百分含量为 20% 的高铬掺杂铁氧化物,定性模拟压水堆主回路腐蚀氧化物的成分、组成、结构,通过测试铬掺杂铁氧化物在不同去污工艺的溶解效果,对清洗工艺进行初步筛选。进一步采用金属预氧化膜试样,分段模拟清洗工艺的氧化还原关键步骤,准确评估清洗工艺对材料的腐蚀影响。在尽可能提高去污因子及不损伤设备的前提下,围绕去污效果稳定、材料兼容性好、二次废物量少等原则对实际应用中的化学去污工艺进行了优化。将该工艺应用于核电厂主回路弯头的化学去污,去污因子为 3.08,且对金属基材腐蚀深度远小于  $1 \mu\text{m}$ ,取得了满意的去污效果。

### 参考文献:

- [1] 顾景智,杨茂春,陈德淦,等. 大亚湾核电站辐射源项控制的实践[J]. 辐射防护, 2004, 24(3-4): 227-229.
- [2] 刘斌,李新民,宋利君,等. 压水堆核电站在役化学去污工艺进展[J]. 辐射防护通讯, 2015, 35(2): 19-23.
- [3] 谭昭怡,李焯,孙宇,等. 反应堆一回路系统去污工艺及其对结构材料腐蚀的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2012, 24(4): 276-278.
- [4] Varga K, Németh Z, Somlai J, et al. Hydrodynamics of the effectiveness of the AP-CITROX decontamination technology[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2002, 254(3): 588-594.
- [5] Jayappa M, Gopala V. Effect of oxidative pretreatment for the dissolution of Cr-substituted hematites/magnetites[J]. Ind Eng Chem Res, 2002, 41(13): 3053-3063.
- [6] 宋利君,李新民,刘斌,等. 一种高含量铬掺杂四氧化三铁粉体的制备方法:中国, CN107265515A[P]. 2017-10-20.
- [7] 刘进军,苏雪峰. 几种去污工艺对压水堆一回路模拟氧化物的溶解及腐蚀研究[J]. 核化学与放射化学, 2014, 36(2): 53-61.
- [8] NB/T 20142-2012 压水堆核电厂一回路系统及设备化学去污[S]. 北京: 国家能源局, 2012.
- [9] 方岚,徐春艳,刘新华,等. 压水堆核电站一回路活化腐蚀产物源项控制措施探讨[J]. 辐射防护, 2012, 32(1): 8-12.