

DOI:10.19431/j.cnki.1673-0062.2019.04.001

超声波与化学方法协同去除铀矿冶设备表面 放射性污染研究

王红强¹, 胡鄂明¹, 王清良^{1*}, 金 圣¹, 刘 宇¹, 陈 宽¹, 胡锦明², 周耀辉³

(1. 南华大学 资源环境与安全工程学院, 湖南 衡阳 421001; 2. 中核二七二铀业有限责任公司, 湖南 衡阳 421004; 3. 南华大学 土木工程学院, 湖南 衡阳 421001)

摘 要:核设施中的设备在运行过程中会受到不同程度的放射性污染, 因此, 需要对污染的设备进行去污处理。采用超声波与化学方法协同去除聚氯乙烯(PVC)板、有机玻璃、不锈钢和橡胶等几种核设施常用材质表面放射性污染, 并考察了去污时间、硝酸质量分数、清洗温度和有无超声波辅助等因素对去污效果的影响, 研究结果表明: 延长去污时间、增加硝酸质量分数、提高清洗温度和超声波辅助均能有效提高去污效果, 该结果对于核设施表面放射性污染的去污具有重要的指导意义。

关键词:超声波; 化学方法; 协同去除; 放射性污染; 铀矿冶

中图分类号:TL944 **文献标志码:**B **文章编号:**1673-0062(2019)04-0001-05

Experimental Study on Decontamination of the Surface Radioactivity of Uranium Mining Equipment by the Synergy of Ultrasonic and Chemical Methods

WANG Hongqiang¹, HU Eming¹, WANG Qingliang^{1*}, JIN Sheng¹,
LIU Yu¹, CHEN Kuan¹, HU Jinming², ZHOU Yaohui³

(1. School of Resource & Environment and Safety Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China; 2. No. 272 Uranium Co. Ltd., CNNC, Hengyang, Hunan 421004, China; 3. School of Civil Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China)

Abstract: Equipment of nuclear facilities are subject to different levels of radioactive contamination during operation. Therefore, the decontamination treatment of the contaminated equipment is required. In the present work, ultrasonic and chemical methods are employed

收稿日期: 2019-03-25

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(2017JJ4010)

作者简介: 王红强(1977-), 男, 副教授, 博士, 主要从事水处理技术、放射性废物处理方面的研究。E-mail: whongq77@126.com。* 通信作者: 王清良(1969-), 男, 教授, 博士, 主要从事溶浸采铀、废水处理、生物冶金等方面的研究。E-mail: 670566869@qq.com

to jointly remove the radioactive contamination on the surface of PVC, plexiglass, stainless steel and rubber. These materials are commonly used in nuclear facilities. The results showed that extended decontamination time, increased nitric acid concentration, raised cleaning temperature and ultrasonic assisted can effectively provide decontamination effect, which has important guiding significance for the decontamination of radioactive contamination on the surface of nuclear facilities.

key words: ultrasonic; chemical methods; synergistic decontamination; surface radioactivity; uranium mines and mills

0 引言

在核设施运行中,核设施中的设备、器械和构筑物等不可避免会受到不同程度的放射性污染^[1]。为了降低现场放射性水平,防止放射性的扩散,减少操作人员的受照剂量,减少产生的放射性废物量,因此,需要对污染的设施进行去污,尽可能地降低辐照剂量,也是实施辐射防护最优化的主要措施^[2]。

目前,世界上清除表面污染的方法主要有:物理去污和化学去污。常见的物理去污方法主要有吸尘法、机械擦拭法、高压水喷射法、喷丸法、干冰法、超声波法、激光清洗法,其中的喷丸法属于一种表面去除技术,其他几种方法则属于表面清洗技术;化学去污是使用特定的去污剂并通过一定的工艺流程溶解放射性核素,主要用于去除固定污染,是目前通用性较强,研究较多的一种去污技术^[1,3-4]。例如,周耀辉等^[5]曾将盐酸、硫酸、硝酸和柠檬酸用于铀矿冶设备放射性表面污染去污,取得了较好的效果。因此,结合物理方法和化学方法去污的优点,协同去除核设施表面的放射性污染具有重要的意义。

在国内外研究现状的基础上,并结合铀矿冶生产中大多采用硝酸体系的特点,利用超声波清洗结合硝酸溶液协同处理的方法,考察去污时间、硝酸质量分数、温度和有无超声波等因素对四种材质(PVC、有机玻璃、不锈钢和橡胶)表面放射性污染清洗效果的影响。

1 材料与方法

1.1 仪器及试剂

实验所用 α 、 β 、 γ 射线测量仪(RAM-100)购自北京雷腾环境科技有限公司,超声波清洗机(Wt-600)购自杭州法兰特超声波科技有限公司。各种化学药品均为市购分析纯。PVC板、304不锈钢片、有机玻璃及橡胶均购于衡阳市市场。

1.2 碳酸铀酰溶液配制

分别称取11.91 g重铀酸钠、35.00 g碳酸钠和35.00 g碳酸氢钠,放置于1 L的烧杯中;向烧杯中加入蒸馏水,将烧杯放置在加热磁力搅拌器上,加热溶解,温度控制80℃,转速600 r/min,药品完全溶解后调节pH至2,再转移至1 L容量瓶中定容至1 L,即得到质量浓度为5 g/L的铀溶液。

1.3 样品制备

由于实验所用 α 、 β 、 γ 射线测量仪的扁平探头有效直径是 $\varphi 44.45$ mm,清洗容器采用250 mL的小烧杯,综合考虑各方面因素之后,决定取6 cm×6 cm的样品进行研究,裁剪的过程中严格控制样品规格,适当借助加工机械裁剪,例如不锈钢、PVC、有机玻璃均用加工机械切割原样板得到6 cm×6 cm×2 mm的薄片,用无水乙醇及用蒸馏水依次冲洗干净,室温晾干待用。

将切割好的四种样品均匀地浸泡在配置的5 g/L的铀溶液之中,基本保持每隔一天搅动放置样品的铀溶液以确保放射性物质有效地均匀污染样品。保持大约45 d后即可从烧杯中取出污染放射性的样品,用于放射性污染清洗实验研究。

1.4 放射性污染活度测定

将从碳酸铀酰溶液中取出的样品或清洗后的样品用蒸馏水冲洗放在风扇下风干待测。

放射性活度测量时,先固定仪器探头,探头与样品之间的距离为10 mm,仪器每秒读取一次表面污染活度值,10 s后自动计算前10次的平均值,记录连续3次的表面污染活度平均值。

1.5 放射性污染清洗

将测量过放射性表面污染初始值的样品均匀地浸没在配置好的不同质量分数的硝酸溶液中,将烧杯固定在超声波清洗机内,且保持烧杯内溶液液面和超声仪内液面基本保持一致,按照规定的时间和条件清洗原样品。调节超声波清洗机的加温到32℃,把准备好的4个烧杯置于超声波

清洗机的清洗槽中,调节超声波清洗机功率为600 W,频率为26.1 kHz。

1.6 数据分析

去污率 = $100\% \times (\text{去污前放射性活度} - \text{去污后放射性活度}) / \text{去污前放射性活度}$

2 结果与讨论

2.1 去污时间对放射性污染清洗效果的影响

由图1可见,在清洗温度为32℃,有超声波辅助条件下用质量分数为2%的硝酸清洗PVC、有机玻璃、不锈钢和橡胶四种材质表面的放射性污染效果均随清洗时间的增加而增强,但各种材质的清洗效果又各有差异。清洗前PVC的污染物活度最高为30.58 Bq/cm²,清洗15 min,去污率可达57%,延长清洗时间至45 min去除率可增

加到80%,继续延长清洗时间至90 min,去污率有小幅增加至89%。

清洗前橡胶的污染物活度也比较高为15.00 Bq/cm²,用质量分数为2%的硝酸清洗效果不是很理想,当清洗时间为45 min时去污率为60%,随着清洗时间延长去污率增加缓慢,清洗2 h,去污率也仅为75%,这可能与橡胶被污染过程中被腐蚀较严重,表面变得比较粗糙,铀污染深度较深有关^[6]。清洗前有机玻璃和不锈钢的污染物活度值比较低,当清洗时间分别超过45 min和75 min后,污染活度值可以降至1 Bq/cm²以下。由此可见,在清洗温度为32℃,有超声波辅助条件下用质量分数为2%的硝酸清洗四种材质表面放射性污染时,随着清洗时间的延长可以提高去污效果。

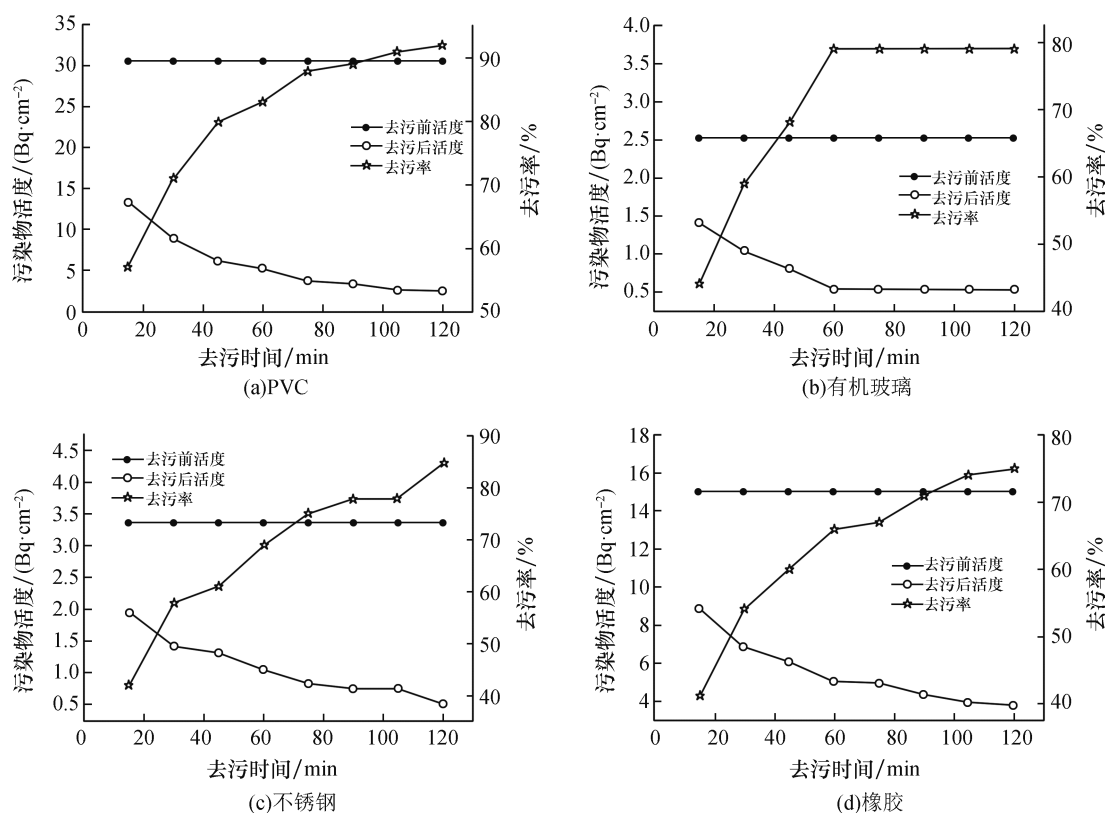


图1 去污时间对四种材质表面放射性污染清洗效果的影响

Fig.1 The influence of decontamination time on the cleaning effect of radioactive contamination on the surface of four materials

2.2 硝酸质量分数对放射性污染清洗效果的影响

在清洗温度为32℃,有超声波辅助条件下清洗1 h,不同质量分数硝酸对PVC、有机玻璃、不锈钢和橡胶四种材质表面放射性污染的清洗效果见图2。本次实验中所用同一材质的清洗前污染

物活度值不同,并有较大差异,但并不影响清洗效果的判断。总的来说随着硝酸质量分数的增加清洗效果增强。除了橡胶之外,其它三种材质在硝酸质量分数为8%时,清洗1 h后,污染活度值可以小于1 Bq/cm²以下。对于橡胶而言,硝酸质量

分数增加还是可以提高清洗效果的,例如,清洗1 h,在硝酸质量分数为2%时去污率为71%,当硝酸质量分数为8%时去污率可以达到83%。但污染活度值依然还有 7 Bq/cm^2 ,即使硝酸质量分数增加到16%时,污染活度值还有 2.81 Bq/cm^2 。因此,针对橡胶等腐蚀后表明不光滑的材质应考虑将其它清洗工艺与化学去污联合使用提高清洗效果。

周耀辉等^[5]将去污前表面活度值小于 1.62 Bq/cm^2 的吸附塔,经人工切割成 $100 \text{ cm} \times 150 \text{ cm}$ 左右的钢块,先用小钢铲铲除其表面附着的一薄

层淡黄色产品,再用钢刷刷掉铁锈,将其置入各个用黄土围好的试验围堰($114 \text{ cm} \times 35 \text{ cm}$)内,加入不同质量分数的硫酸(1%、2%、5%和10%)去污剂溶液1.5 L,浸泡20 min,用钢刷刷洗10 min,再浸泡2 min,用钢刷刷洗10 min,倒掉刷洗液,用1.5 L清水冲洗,凉干后测量,去污率最高可达90%。当前的研究工作中,去污前表面活度值最高可达 26.18 Bq/cm^2 ,大多数处理样品去污前表面活度值高于 10 Bq/cm^2 ,并且采用超声波替代了钢刷刷洗的方法,降低了劳动强度。

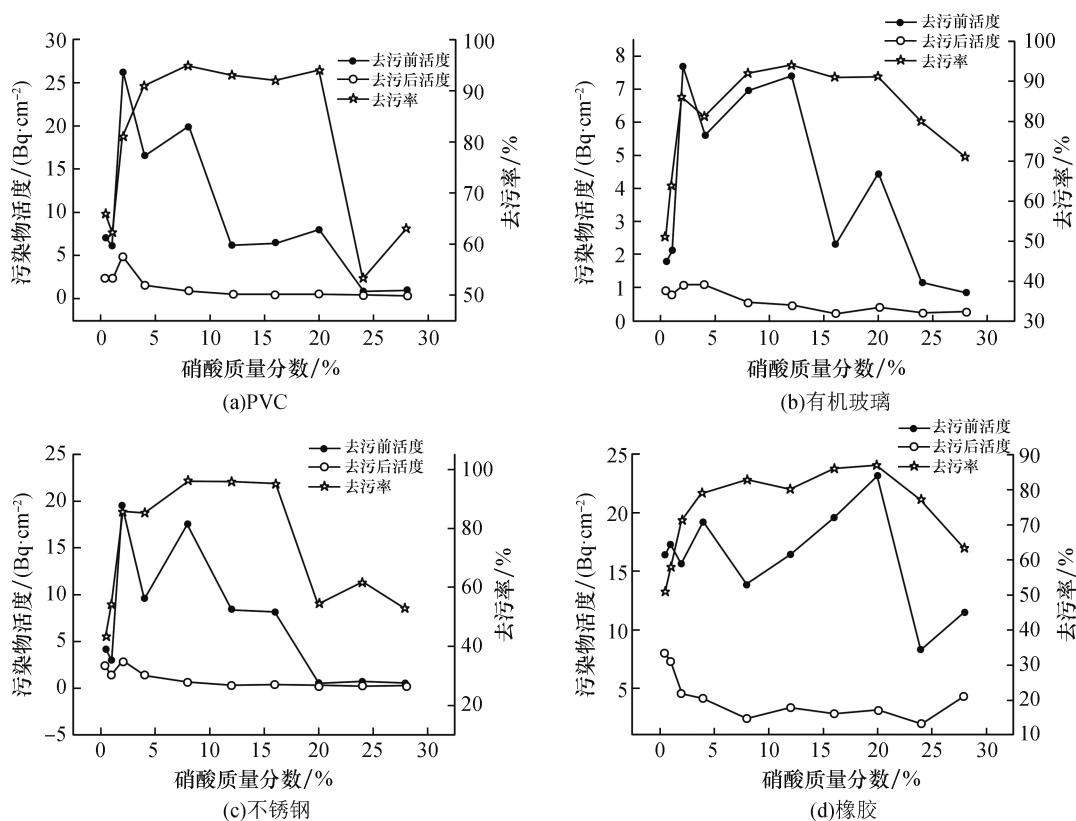


图2 硝酸质量分数对四种材质表面放射性污染清洗效果的影响

Fig. 2 The influence of acidity on the cleaning effect of radioactive contamination on the surface of four materials

2.3 超声波对放射性污染清洗效果的影响

表1所示为清洗温度 32°C 、硝酸质量分数为10%、清洗时间1 h,有无超声波辅助对PVC、有机玻璃、不锈钢和橡胶四种材质表面放射性污染的清洗效果。超声波辅助均提高了放射性污染的清洗效果,但是对不同材质清洗效果的提高程度不同,强化效果由高到低依次为:橡胶>PVC>不锈钢>有机玻璃。超声波辅助对表面粗糙、污染层深的橡胶强化效果更明显^[6],相对于无超声波辅助的清洗效果提高了4倍多;而对于表面相对光滑的其它三种材质清洗效果最高也就提高了2倍

多,有机玻璃仅略有提高。

超声波的去污(或清洗)作用是建立在“空化效应”的基础上的,大量空化泡犹如一颗颗“微型炸弹”,将工件表面附着的污垢剥离、粉碎并分散开来,达到去污的目的。另外,由于超声波也同普通声波一样具有绕射、衍射、透射等特性,故即使对于表面形状比较复杂,带有细孔、狭缝的工件,也一样能在缝隙孔洞内部产生空化并去污,不存在明显的死角,这是其他各种机械去污法如刷洗、喷洗等所不能比拟的^[7]。

表 1 有无超声波对四种材质表面放射性污染清洗效果的影响

Table 1 The influence of ultrasonic and without ultrasonic on the cleaning effect of radioactive contamination on the surface of four materials

试样	去污前 α 表面活度 /(Bq · cm ⁻²)	超声波清洗机工作状态		去污后 α 表面活度 /(Bq · cm ⁻²)	去污率/%
		功率/W	频率/kHz		
橡胶	2.04	600.00	26.1	1.34	34
	3.20	0.00	0.00	2.95	8
PVC	0.58	600.00	26.1	0.28	52
	0.78	0.00	0.00	0.59	25
有机玻璃	0.53	600.00	26.1	0.43	19
	0.53	0.00	0.00	0.45	15
不锈钢	0.55	600.00	26.1	0.34	38
	0.47	0.00	0.00	0.40	15

2.4 清洗温度对放射性污染清洗效果的影响

表 2 所示为硝酸质量分数为 10%、清洗时间为 1 h,有超声波辅助下清洗温度对 PVC、有机玻璃、不锈钢和橡胶四种材质表面放射性污染的清洗效果。温度对四种材质表面放射性污染的清洗效果影响均比较明显,对不同材质清洗效果的提高倍数由高到低依次为:有机玻璃>PVC>橡胶>不锈钢。由此可见,提高清洗温度也是强化清洗效果的有效途径之一。

表 2 温度对四种材质表面放射性污染清洗效果的影响

Table 2 The influence of temperature on the cleaning effect of radioactive contamination on the surface of four materials

试样	去污前 α 表面活度 /(Bq · cm ⁻²)	去污温度 /℃	去污后 α 表面活度 /(Bq · cm ⁻²)	去污率 /%
橡胶	2.42	32	1.91	21
	1.89	52	0.50	73
PVC	0.71	32	0.60	16
	0.69	52	0.22	68
有机玻璃	0.50	32	0.44	11
	0.53	52	0.19	65
不锈钢	0.72	32	0.45	37
	0.46	52	0.17	63

3 结 论

1)在清洗温度为 32 ℃,有超声波辅助条件下用质量分数为 2%的硝酸清洗四种材质表面放射性污染时,随着清洗时间的延长可以提高去污效果。

2)随着硝酸质量分数的增加四种材质表面

放射性污染的清洗效果均得到了提高。除了橡胶之外,其它三种材质在硝酸质量分数为 8% 时,清洗 1 h 后,污染活度值可以小于 1 Bq/cm² 以下。

3)超声波辅助可以提高放射性污染的清洗效果,但是对不同材质清洗效果的提高程度不同,强化效果由高到低依次为:橡胶>PVC>不锈钢>有机玻璃。

4)温度对四种材质表面放射性污染的清洗效果影响均比较明显,对不同材质清洗效果的提高倍数由高到低依次为:有机玻璃>PVC>橡胶>不锈钢。

参考文献:

[1] 李烨,谭昭怡,张东,等. 干冰喷射去除表面放射性污染技术研究[J]. 辐射防护,2018,38(2):142-147.

[2] 段淙凯,齐利,张雪峰. 核电厂 201/102 大修放射性物品去污技术改进探讨[J]. 产业与科技论坛,2018,17(20):69-70.

[3] 王鹏,夏良树. 核设备在役去污技术现状及发展趋势[J]. 化学工程与装备,2017(5):193-195.

[4] ANTHOFER A, LIPPMANN W, HURTADO A. Laser decontamination of epoxy painted concrete surfaces in nuclear plants[J]. Optics & laser technology, 2014,57: 119-128.

[5] 周耀辉,张晓文,刘耀驰,等. 铀水冶厂和铀矿山放射性表面污染去污方法研究[J]. 铀矿冶,2004,23(4): 210-214.

[6] 刘宇,王清良,王红强,等. 硝酸介质中铀矿冶设备表面放射性污染规律模拟研究[J]. 核化学与放射化学,2019,41(3):304-310.

[7] 陈坚. 移动式超声波去污装置在核电站的应用实践[J]. 辐射防护通讯,2011,31(4):40-42.

(责任编辑:周泉)