

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02818137.9

[51] Int. Cl.

C11D 10/02 (2006.01)

C11D 3/02 (2006.01)

C11D 11/00 (2006.01)

C11D 17/00 (2006.01)

C11D 3/12 (2006.01)

C23G 1/02 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006年9月6日

[11] 授权公告号 CN 1273578C

[51] Int. Cl. (续)

C23G 1/14 (2006.01)

G21F 9/00 (2006.01)

[22] 申请日 2002.7.15 [21] 申请号 02818137.9

[30] 优先权

[32] 2001. 7. 17 [33] FR [31] 01/9520

[86] 国际申请 PCT/FR2002/002509 2002.7.15

[87] 国际公布 WO2003/008529 法 2003.1.30

[85] 进入国家阶段日期 2004.3.16

[71] 专利权人 法国原子能委员会

地址 法国巴黎

共同专利权人 核燃料公司

[72] 发明人 S·福雷 B·福内尔

P·富恩特斯 Y·拉尔洛特

审查员 陈伊诺

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘维升 段晓玲

权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图 4 页

[54] 发明名称

用处理凝胶处理表面的方法以及处理凝胶

[57] 摘要

本发明涉及用凝胶处理表面的方法以及处理凝胶。这种处理例如可以是表面去污、擦洗或脱脂处理。该方法包括按照这个顺序的下述步骤：在待处理表面上涂布处理凝胶，处理凝胶在如此温度与相对湿度下保持在待处理表面上，以致该凝胶干燥并破碎，并且在形成干燥固体残留物前有处理该表面的时间，以及采用抽吸或洗刷从处理表面除去干燥的固体残留物。该凝胶含有粘度增强剂、处理剂和任选地氧化剂。

1. 用处理凝胶处理表面的方法，所述方法包括按照这个顺序的
下述步骤：

-处理凝胶涂布在待处理表面上，所述的处理凝胶由胶体溶液组
5 成，该溶液含有：

-以凝胶重量计，5-25 重量%热解二氧化硅和沉淀二氧化硅的混
合物，

-0.5-4mol/L 处理活性剂，以及

10 -任选地 0.05-1mol/L 在强酸性介质中标准氧化还原电位 E_0 高于
1.4V 的氧化剂或这种氧化剂的还原形态，

-处理凝胶在以致使该凝胶干燥并且在形成干燥固体残留物前有
处理该表面的时间的温度与相对湿度下保持在待处理表面上，，以及

-从处理的表面除去干燥固体残留物。

2. 根据权利要求 1 所述的处理表面方法，其中干燥温度是 20-30
15 $^{\circ}\text{C}$ ，相对湿度是 20-70%。

3. 根据权利要求 1 所述的处理表面方法，其中该热解二氧化硅
和沉淀二氧化硅的混合物是凝胶的 5-15 重量%。

4. 根据权利要求 1 所述的处理表面方法，其中该热解二氧化硅
和沉淀二氧化硅的混合物是凝胶的 5-10 重量%。

20 5. 根据权利要求 1 所述的处理表面方法，其中沉淀二氧化硅是
凝胶的 0.5 重量%，热解二氧化硅是凝胶的 8 重量%。

6. 根据权利要求 1-5 中任一权利要求所述的处理表面方法，其
中处理活性剂是无机酸或无机酸混合物。

25 7. 根据权利要求 6 所述的处理表面方法，其中无机酸选自盐酸、
硝酸、硫酸、磷酸或这些酸的混合物。

8. 根据权利要求 1-5 中任一权利要求所述的处理表面方法，其
中该凝胶含有处理活性剂，它是无机碱，其浓度是每升凝胶 0.5-2 摩
尔。

30 9. 根据权利要求 8 所述的处理表面方法，其中该无机碱选自氢
氧化钠、氢氧化钾或这些碱的混合物。

10. 根据权利要求 1-5 中任一权利要求所述的处理表面方法，其
中 所述氧化剂选自 Ce(IV) 、 Co(III) 或 Ag(II) 。

11. 根据权利要求1所述的处理表面方法, 其中处理凝胶含有5-15重量%热解二氧化硅和沉淀二氧化硅的混合物, 0.5-2mol/L硝酸和每升凝胶0.1-0.5摩尔 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ 或 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$.

12. 根据权利要求1所述的处理表面方法, 其中按照每 m^2 表面100-2000g凝胶, 将处理凝胶涂在待处理的表面上。

13. 根据权利要求1所述的处理表面方法, 其中采用刷洗和/或抽吸从处理的表面除去干燥固体残留物。

14. 根据权利要求1-13中任一权利要求所述的方法在表面脱脂、从金属表面除去氧化物层或表面去污中的应用。

15. 设备去污的方法, 该方法包括待处理设备除尘, 接着采用根据权利要求1-13中任一权利要求所述方法处理设备。

16. 根据权利要求15所述的方法, 其中设备是核设备的通风管道。

17. 由胶体溶液组成的表面处理凝胶, 它含有:

-以凝胶重量计, 5-25重量%热解二氧化硅和沉淀二氧化硅的混合物,

-0.5-4mol/L处理活性剂, 以及

-任选地0.05-1mol/L在强酸性介质中标准氧化还原电位 E_0 高于1.4V的氧化剂或这种氧化剂的还原形态。

18. 根据权利要求17所述的表面处理凝胶,

其中热解二氧化硅和沉淀二氧化硅的混合物是以凝胶重量计5-15重量%; 和

其中处理活性剂是无机酸或无机酸混合物。

19. 根据权利要求17所述的表面处理凝胶, 其中热解二氧化硅和沉淀二氧化硅混合物是凝胶的5-10重量%。

20. 根据权利要求17所述的表面处理凝胶, 其中沉淀二氧化硅是凝胶的0.5重量%, 热解二氧化硅是凝胶的8重量%。

21. 根据权利要求18所述的表面处理凝胶, 其中无机酸选自盐酸、硝酸、硫酸、磷酸或这些酸的混合物。

22. 根据权利要求17或20所述的表面处理凝胶, 其中所述氧化剂选自 $\text{Ce}(\text{IV})$ 、 $\text{Co}(\text{III})$ 或 $\text{Ag}(\text{II})$ 。

用处理凝胶处理表面的方法以及处理凝胶

技术领域

5 本发明涉及用凝胶处理表面的方法，以及在这样的方法中可使用的处理凝胶 (gel de traitement)。

这种处理例如可以是去污处理，例如放射性或有机的去污处理，表面擦洗处理或表面脱脂处理。

10 该处理可以用于任何类型的待处理表面，例如金属表面，塑料物质表面，玻璃材料表面等。

现有技术状况

这些现有技术凝胶不能干燥或在几十小时内不能干燥，应该在用水漂洗几小时后才可全部除去。这种漂洗还能够中断凝胶与壁的作用，并且还能够制约凝胶的作用时间。

15 这种漂洗的缺陷是每 kg 使用的凝胶产生约 10L 水的液体流出液。这些去污流出液涉及放射性去污时是在现有的核材料处理装置中处理。因此，这就迫使人们要加强对这样的流出物处理的研究，加强它们对装置处理循环的影响的研究。另外，应该漂洗的这样一些凝胶不可用于处理不应该被浸湿的装置表面。

20 文件 FR-A-2 380 624、EP-A-0 589 781 和 FR-A-2 656 949 描述了表面去污凝胶。这些凝胶是二氧化硅或氧化铝基的。这些文件没有说明控制凝胶干燥时间、从表面除去凝胶干残留物和这些残留物尺寸方面的问题。

发明的公开

25 本发明的确切目的是提供用凝胶处理表面的方法，以及在这样的方法中可使用的处理凝胶，该方法克服了上述现有技术的缺陷。

本处理方法包括按照这个顺序的下述步骤：

-处理凝胶涂布在待处理表面上，

30 -处理凝胶在如此温度与相对湿度下保持在待处理表面上，以致该凝胶干燥，并且在形成干燥固体残留物前有处理该表面的时间，以及

-从处理的表面除去干燥的固体残留物。

优选地，根据本发明，凝胶干燥破碎。

35 与现有技术的处理相比，这样的处理，所谓的“可吸出的 (aspirable)”凝胶处理的优点是很多的。首先，这样的处理具有凝胶处理的优点。例如，由于与部件接触时间很短而效率有限，它能够

避免放射性设备“现场”去污时排出可产生大量放射性流出液的水溶液。

然后，它能够避免通常用水或其它液体漂洗凝胶的操作，这样不会产生任何需要接着处理的液体流出液。从而导致减少流出液的量，并且简化例如去污的处理总过程。

根据本发明，该处理凝胶有利地由胶体溶液构成，该溶液含有：

-以凝胶重量计，5-25 重量%无机粘度增强剂 (agent viscosant inorganique) 或无机粘度增强剂混合物，

-0.1-7mol/L，优选地 0.5-4mol/L 处理活性剂，以及

-任选地 0.05-1mol/L 在强酸性介质中标准氧化还原电位 E_0 高于 1.4V 的氧化剂，或这种氧化剂的还原形态。

这些浓度在本发明说明书中以每升凝胶的摩尔数表示。

无机或矿物粘度增强剂例如可以是二氧化硅或二氧化硅混合物基的。优选地，根据本发明，为了保证在温度 20-30℃与平均相对湿度 20-70% 下于 2-5 小时内干燥凝胶，二氧化硅的浓度是凝胶的 5-15 重量%。这种二氧化硅可以是亲水的、疏水的，酸性的或碱性的，如 Rhodia 公司销售的 Tixosil 73(商标)二氧化硅。

在酸性二氧化硅中，特别可以列举 CABOT 公司销售的“Cab-0-Sil” M5、H5 或 EH5(商标)热解二氧化硅和 DEGUSSA 公司以商标 AEROSIL(商标)销售的热解二氧化硅。在热解二氧化硅中，优选比表面为 380m²/g 的 AEROSIL 380(商标)二氧化硅，它可为最少的无机填料赋予最大的粘性。

使用的二氧化硅也可以是所谓的沉淀二氧化硅，它例如可以采用湿法由硅酸钠溶液与酸的混合物得到。优选的沉淀二氧化硅是 DEGUSSA 公司以商品名 SIPERNAT 22 LS 和 FK 310(商标)销售的沉淀二氧化硅。

有利地，根据本发明，粘度增强剂是上述两类热解和沉淀二氧化硅的混合物。在这种情况下，为了保证在温度 20-30℃与平均相对湿度 20-70% 下于 2-5 小时内干燥凝胶，二氧化硅混合物的浓度优选地是凝胶的 5-10 重量%。事实上，这样的混合物出乎意料地影响凝胶干燥和所得到残留物的粒度。

事实上，特别是使用上述本发明组合物，干燥的凝胶呈微粒状，其尺寸控制为 0.1-2mm。

例如，向 8 重量%AEROSIL 380(商标)二氧化硅的凝胶中添加 0.5 重量%FK 310(商标)沉淀二氧化硅可提高干燥残留物的粒度，得到毫米尺寸的残留物，因此有利于采用刷洗或抽吸方法除去或回收。

无机粘度增强剂例如也可以是氧化铝 Al_2O_3 基的，它例如可以采用高温水解得到。优选地，为了保证在温度 20-30℃与相对湿度 20-70% 下于 2-3 小时内干燥凝胶，凝胶中氧化铝的浓度是 10-25 重量%。作为实例，可以列举 DEGUSSA 公司以商品名“Alumine C”销售的产品。

处理活性剂可以是一种酸或酸的混合物，它们优选地选自盐酸、硝酸、硫酸和磷酸。为了保证在温度 20-30℃与相对湿度 20-70% 下于 2-5 小时内干燥凝胶，这种酸的浓度优选地是 0.1-7mol/L，更优选地 0.5-4mol/L。

对于这类酸性凝胶，无机粘度增强剂优选地是二氧化硅或二氧化硅混合物。

本发明的处理凝胶还可以含有碱，优选地无机碱作为处理活性剂，所述的碱优选地选自氢氧化钠、氢氧化钾或它们的混合物。

为了保证在温度 20-30℃与平均相对湿度 20-70% 下于 2-5 小时内干燥凝胶，该碱的浓度有利地是低于 2mol/L，优选地 0.5-2 mol/L，更优选地 1-2 mol/L。

对于这类碱性凝胶，无机粘度增强剂优选地是氧化铝。

最后，本发明的凝胶可以含有氧化剂，在强酸性介质中，它的标准氧化还原电位高于 1400mV，即其氧化能力高于高锰酸盐的氧化能力。作为实例，这样一些氧化剂可以是 Ce(IV)、Co(III)和 Ag(II)。

这些氧化剂中 Ce(IV)是优选的，它们一般与无机酸结合，优选地如硝酸，其合适的浓度小于 2mol/L，并且允许快速干燥凝胶。该铈一般以电解制备的硝酸铈(IV) $Ce(NO_3)_4$ 或六硝酸根铈酸二铵 $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ 形式加入。

因此，本发明的氧化性去污凝胶典型实例是由胶体溶液构成的，该溶液含有 0.1-0.5mol/L $Ce(NO_3)_4$ 或 $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ ，0.5-2mol/L 硝酸和 5-15 重量%二氧化硅。

向水溶液添加无机胶凝剂，该胶凝剂优选地具有高比表面，例如高于 $100m^2/g$ ，可以在室温下很容易制备本发明的凝胶。优选粘度至

少等于 350mPa. s, 粘度恢复时间 (temps de reprise de la viscosité) 小于一秒, 以便该凝胶能够从远处或近处喷射到待处理表面上而不流动。

因此本发明达到这个目的还在于提供具有通过快速干燥时间控制作用时间的凝胶, 其时间足以保证在温度 20-30℃与平均相对湿度 20-70%的条件下处理表面, 其时间往往是 2-5 小时, 甚至 2-3 小时。

另外, 由于本发明的凝胶含有上述浓度的粘度增强剂或优选地粘度增强剂混合物和去污活性剂, 干燥凝胶所得到的干残留物具有很容易从载体上剥离的能力。因此不需要用水进行任何漂洗, 因此该方法不产生任何二次流出液。

本发明的凝胶一般可以描述为胶体溶液, 该溶液含有一种或多种一般无机粘度增强剂, 像氧化铝或二氧化硅, 和处理活性剂, 例如酸、碱、氧化剂、还原剂或它们的混合物, 它们特别地根据处理性质和待处理表面性质进行选择。

于是, 处理在于除去在不锈钢和铁素体钢表面上呈脂肪形式的非固定污染物时, 可以使用具有脱脂性能的碱性凝胶。

使用氧化性凝胶可以除去在不锈钢表面上热固定与冷固定的污染物。使用还原性凝胶可以溶解氧化物层, 优选地补足氧化性凝胶和交替使用它们。

最后, 例如使用酸性凝胶可以除去在铁素体钢表面上冷固定的污染物。

可以采用通常的方法, 例如使用喷枪或使用刷, 例如去污刷, 在待处理表面上涂布该凝胶。

采用喷射在待处理表面上涂布凝胶时, 例如可以借助低压泵 (< 7 巴) 输送粘稠胶体溶液, 使用平喷嘴或圆喷嘴可以达到使该表面上喷射凝胶的破裂。足够短的粘度恢复时间可以使喷射凝胶粘附在壁上。

沉积在待处理表面上的凝胶量一般是 100-2000 g/m², 优选地 100-1000 g/m², 更优选地 300-700 g/m²。这些量影响凝胶的干燥时间。

本发明的凝胶干燥时间基本上取决于其在上述确定浓度范围内的组成。在温度 20-30℃与平均相对湿度 20-70%的条件下, 该时间一般是 2-5 小时, 更确切地 2-3 小时。

例如采用刷洗和/或抽吸，也可采用喷射气体，例如压缩空气，可以很容易除去干燥后所得到的干残留物。

显而易见的是进行不同的相继步骤时，每次可以使用同样的凝胶或使用不同性质的凝胶重新进行表面处理，这些步骤中的每个步骤都包括涂布凝胶，在表面处理及其干燥与除去得到的干残留物期间，凝胶都保持在该表面上。

本发明一般地应用于例如大的或不大的金属表面去污处理，这些表面不必是水平的，而它们可以是倾斜的，或甚至垂直的。

关于处理，应该理解是用于清洁、去污或擦洗所述表面的任何表面处理。例如涉及放射性或有机的去污处理(例如除去微生物、寄生虫等)，用于除去氧化物的擦洗处理或表面脱脂处理。

本发明可以用于处理任何种类的表面，例如金属表面，塑料物质表面，玻璃材料表面等。

本技术领域的技术人员可以根据待处理表面与待进行的处理，修改上述的本发明凝胶组合物。

本发明可以有利地用于例如核领域中槽、通风管道、储槽、手套箱等去污。本发明还可以用于现有设备的定期保养以及设备清洁。

事实上，本发明能够限制在处理上述部件时所产生的流出液的数量。

本发明在不准加入液体的设备的处理中也有应用。这样一种应用实例是核设备的通风管道去污。

因此，本发明还涉及设备的去污方法。

根据本发明，这种去污方法可以包括待处理设备除尘，接着采用本发明的处理方法处理设备。

为了除去非固定的固体污染物，例如采用刷洗、吹扫或抽吸尘埃，进行待处理设备的除尘。例如有大量粉尘的核设备不锈钢通风管道上进行这种预处理。

然后可以采用本发明的处理方法，将一份或多份本发明用于除去固定污染物的凝胶涂到管道内壁上。在与其表面作用后充分干燥这些凝胶，并采用抽吸方法很容易从壁上将其剥离。

参看当然非限制性说明性给出的附图，通过阅读下述实施例将体会到本发明的其它特征与优点。

附图简要说明

-图 1 表示在 30℃ 下本发明凝胶的干燥随相对湿度变化的曲线图，该凝胶具有 8%Aerosil 380(商标)和 7M HNO₃ 的配方。

5 -图 2 表示在 25℃ 下本发明凝胶的干燥随相对湿度变化的曲线图，该凝胶具有 8%Aerosil 380(商标)和 7M HNO₃ 的配方(曲线上-x- : T : 25℃, -H₂: 仅 42%SiO₂)。

-图 3 表示在 20℃ 下本发明凝胶的干燥随相对湿度变化的曲线图，该凝胶具有 8%Aerosil 380(商标)和 7M HNO₃ 的配方。

10 -图 4 表示在 20℃ 与 40%相对湿度下本发明凝胶的干燥随涂布在表面上的凝胶量变化的曲线图，该凝胶具有 8%Aerosil 380(商标)和 7M HNO₃ 的配方。

-图 5 是表示湿度速率对在不同本发明凝胶干燥温度下干燥动力学影响的图，该凝胶具有 8%Aerosil 380(商标)和 7M HNO₃ 的配方。

15 -图 6 是表示温度对在 42%相对湿度下本发明凝胶干燥动力学影响的图，该凝胶具有 8%Aerosil 380(商标)和 7M HNO₃ 的配方。

-图 7 有四个照片，该照片表明两种干燥方式用 8% Aerosil 380(商标)和 0.5% FK310(商标)混合物与 8% Aerosil 380(商标)和 1% FK310(商标)混合物得到的凝胶干残留物。

20 -图 8 是表示 2.5 和 5mol/L 氢氧化钠的两种氧化铝凝胶随着时间变化的质量损失(M=质量, t=时间)的图。

在这些图上, Te 表示以百分数表示的开始溶剂量的蒸发速率, ts: 以分钟表示的干燥时间, T: 每个曲线以℃表示的干燥温度, Hr 表示以百分数表示的不同试验的相对湿度。

实施例

25 实施例 1

在这个实施例中研究了以 Aerosil 380 二氧化硅, 380m²/g 高比表面热解二氧化硅为基的凝胶的干燥性能。

30 本发明人进行的初步试验能够证明, 在 7M 浓硝酸介质中, 使用浓度为 8-10 重量%的例如 Aerosil 380(商标)类的热解二氧化硅为基的配方, 能够得到在几小时(约 2-5 小时)后很容易剥离的干残留物。因此, 这些接触时间足以处理表面。因此, 本发明人研究了二氧化硅含量为约 8 质量%。

在该表面上沉积的凝胶量对干燥特性，更特别地对剥离能力只有轻微的影响。在表面上沉积了不同量的凝胶，其量为 $0.1-2\text{Kg}/\text{m}^2$ 。凝胶量为约 $0.3-0.7\text{Kg}/\text{m}^2$ 是优选的。

5 这些干燥条件构成了本发明方法最重要的参数。其中，发现干燥温度和干燥空气湿度。对流的存在也是很重要的。由绘制干燥曲线图可定量了解这些参数的影响。

保持的温度范围是 $20-30^\circ\text{C}$ ，干燥空气的相对湿度范围是 $20-70\%$ ，相对湿度定义为在一定温度下水蒸汽压与在相同温度下饱和水蒸汽压之比。

10 新的 304 L 不锈钢部件涂布凝胶。下述试验没有明确指出其沉积凝胶量时，其量是 $0.5\text{kg}/\text{m}^2 (\pm 5\%)$ 。

在圆柱形烧杯中采用螺旋桨式搅拌器以 800 转/分预混合这些二氧化硅，以便保证二氧化硅充分混合。制备时采用同样的搅拌系统以 500 转/分搅拌凝胶。

15 这些涂布的试样放到控制温度与湿度的气候室中。该气候室商标为 KBF，体积为 115 升。注入由电流通过增湿器所产生的蒸汽可保证调节湿度。在任何情况下可以认为在试样表面上的对流速度都是相同的，并且强度非常低。跟踪随着时间推移每组固定的温度/湿度时的涂布质量。

20 1°) 温度的影响

对于三个温度 30°C 、 25°C 和 20°C ，图 1-3 分别绘出多个相对湿度值的曲线图。

图 1 是相应于 30°C 曲线图的曲线。

25 这个图上得到的曲线有一个线性部分，该部分相应于不变的干燥速度段。干燥速度越慢，湿度就越高，这样是一致的。对于低湿度 (20% 和 35%)，注意到从约 200 分钟开始出现一个平台。这个平台相应于 100% 蒸发的溶剂，这表明低速度的干燥段是几乎不存在的。由此得出，湿度一低于 35% ，在约三小时后凝胶就完全干燥。另一方面，对于更高的值，在试验时间后未达到这个平台。由开始的不变速度干燥段外推可以得到这个平台。在这些条件下，观察到在没有对流的情况下，湿度 50% 得到外推的干燥时间为约 8 小时，这仍是与去污操作相
30 容的。相对湿度高于 70% 在这种情况下导致过分的干燥时间。

相应于 25℃ 曲线图的曲线列于图 2。考虑到在 30℃ 所观察的更长干燥时间，取消了 70% 相对湿度的试验。

这些所得到的曲线与 30℃ 有相同的变化。不过，干燥时间延长。在 35% 相对湿度下在约 5 小时内可达到完全干燥。考虑到在 30℃ 下进行的试验，采用外推方法确定，采用 20% 相对湿度，对于在 25℃ 这个值，完全干燥时间是 3-5 小时。在 50% 湿度，外推完全干燥时间是 9 小时，这在表面处理方法中仍可接受。

借助下述试验，有可能推导出屏蔽室气氛的实际值。曾绘制出在 DEMETER 商标屏蔽室中的干燥曲线图，该室的空气温度是 22℃。在气候室中于 20℃ 下得到的相应于这个试验以及其它试验的曲线列在附图 3 上。在这个图上，参考号《Cell》代表 DEMETER 室(商标)。

在这个 DEMETER 室中进行的试验与在气候室中于 42% 相对湿度下进行的试验叠加。这样能够导出一个屏蔽室气氛，即 20℃ 与约 42% 相对湿度的代表性值。这种类似性没有考虑在气候室与屏蔽室之间的可能对流偏差。

关于在 20℃ 总干燥时间，考虑到实验结果，曾估算出在 35% 相对湿度下约 7 小时与在 42% 相对湿度下约 8 小时。

2°) 涂布凝胶量的影响

附图 4 汇集了三个在 20℃ 与 42% 相对湿度下沉积凝胶量所得到的曲线。

这个图表明在 0.33-0.42 kg/m² 沉积凝胶之间不太影响干燥动力学。在这些条件下，因此，明显是优先选取相对低的涂布率，约 0.3kg/m²。

3°) 湿度对干燥动力学的影响

为了评价湿度的影响程度，在固定温度下进行前述试验时，曾用所观测的凝胶不变速度干燥段的特征点绘制出一些曲线。这些曲线列在附图 5 上。在这个图上，《L》代表用相应曲线平均值绘制的在 30℃ 干燥 120 分钟的干燥线。这条线的方程式是 $y = -1.6039x + 110.27$ ，其中 x 是以 % 表示的相对湿度， y 是蒸发速率(开始溶剂量的%)。

对于一定的温度，在不变速度的干燥范围内选择这些特征时间，横坐标的湿度百分比与干燥速率成比例地变化。另一方面，一个温度与另一个温度直接比较是不可能的，因为对于所有的温度，保持的特

征温度是不相同的。

这个图表明在这个实验范围内，对于所有这些温度，相对湿度速率增加时干燥速率线性降低。温度降低时，湿度百分比的影响趋于轻微增加，这是一致的。

- 5 湿度增加 10%，则干燥速率降低 16%。这表明人们熟知在本发明方法中涂布凝胶时干燥条件的重要性。

4°) 温度对干燥动力学的影响

在 42%相对湿度下进行试验时，比较了在不同温度下的动力学。这些结果列于图 6。

- 10 如前面一样，可以评价温度增加 10%导致干燥速率增加约 13%。因此，观察到它们的相反影响。

在这个实施例中确定的干燥曲线图能够预料实施本发明方法时需要的干燥时间，只要管道中的空气温度及其相对湿度是已知的。

- 15 曾估计屏蔽室气氛的代表性范围其中心在下述值范围周围：温度：20℃和相对湿度：40%。在 DEMETER 室(商标)中进行干燥试验同样地得到这些值。

关于干燥时间与去污操作的相容性，这些曲线图表明温度一高于 20℃，湿度低于约 40%，相容性就很好。对于更低温度或更高湿度，可能需要调节管道中的对流状态，这样可以半对流状态运行实施。

20 实施例 2

在这个实施例中，以二氧化硅混合物为基的凝胶干燥性能，该混合物由 8 重量% AEROSIL 380(商标)和 0.5 重量% FK 310(商标)沉淀二氧化硅组成，AEROSIL 380 是一种 380m²/g 高比表面热解二氧化硅。

- 25 在 AEROSIL 380(商标)和 FK 310 混合物的情况下干燥后所得到残留物的尺寸，与在只有 AEROSIL 380(商标)二氧化硅的情况下所回收残留物的尺寸进行了比较。

- 30 在附图 7 上列出两种干燥方式，一种在 30℃下，另一种在室温(25℃)下用 8% AEROSIL 380(商标)和 0.5% FK 310(商标)的混合物(记为《A》)，与用 8% AEROSIL 380(商标)和 1% FK 310(商标)的混合物(记为《B》)得到的干燥残留物照片。

这些结果表明干残留物尺寸不太取决于干燥条件，这成为一个优点。关于残留物尺寸，在所有情况下都观察到，其尺寸大大高于在只

有 AEROSIL 380 二氧化硅的情况下所得到的尺寸。这里，最大的残留物尺寸在只有 AEROSIL 380(商标)二氧化硅的情况下高于毫米，接近 $600 \times 10^{-6} \text{m}$ 。大尺寸残留物的比例高得多。同时，尺寸非常小的残留物少得多，除去干燥残留物时，这些小尺寸的残留物能够不被再带走。

5 没有进行精确的粒度分布定量分析，干燥残留物的平均尺寸增加时可以向前的 2-3 个数量级，考虑添加的少量二氧化硅时，这是惊人的。一添加 0.5% FK 310(商标)就观察到这个结果。

这个结果是非常重要的，因为它表明本发明提供的凝胶具有接近通常去污凝胶的特性，只要按照接触时间与组成它不是干燥的。另一方面，凝胶是干燥的时，借助添加沉淀二氧化硅，其残留物具有与干燥特性相对无关的方式控制的尺寸。这些优点特别是没有粉尘残留物，得到的尺寸是约 0.1-3mm，因此有利于残留物从表面上剥离能力，以及采用洗刷或抽洗回收。

实施例 3

15 在这个实施例中制备碱性凝胶使用的粘度增强剂是氧化铝。涉及 DEGUSSA 公司提供的铝氧化物 Al_2O_3 ，其微粒基本尺寸是约 13 纳米，比表面 BET 是 $100 \text{m}^2/\text{g}$ 。

15g 氧化铝倒入 100mL 水中或 100mL 确定浓度的氢氧化钠溶液中。用机械搅拌器搅拌该溶液 2-3 分钟，该搅拌器装有三个桨叶，搅拌速度为 600-800 转/分。得到的凝胶是均匀的，可以用 FEVDI 公司销售的低压泵雾化。每 100mL 溶液为 15g 氧化铝的量能够得到可允许低压雾化 (< 7 巴) 的粘度，这种粘度还可保证与壁有很长的接触时间，因为凝胶不会在垂直壁上流动。

氢氧化钠浓度在 0.5-5M 之间改变可制备四种凝胶。

25 用刮刀将每种凝胶均匀地涂布在新的 304L 不锈钢板(商标)上，其板尺寸为 5cm × 6cm。采用称重控制沉积凝胶的质量，并且将该质量固定在 $500 \text{g}/\text{m}^2$ 。该板然后在 $22^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 烘箱中在大量对流空气流下进行干燥。相对湿度控制并固定在值 $42 \pm 1\%$ ，其值被估计是核设备通风管道中遇到的湿度条件代表值。

30 这时跟踪在这个时间在溶剂(水)蒸发过程中凝胶质量损失。

在这个时间跟踪在氢氧化钠中两种最浓凝胶(即 2.5 和 5M)的质量。开始的沉积凝胶质量是 1.5g，即约 220mg 干氧化铝。

在氢氧化钠中两种最浓凝胶(即 2.5 和 5M)没有干燥。2.5M 凝胶质量损失在 5 小时后达到一个平台, 在 24h 后凝胶质量稳定在约 330mg。该凝胶还含有水, 仍粘着在钢板上。5M 最浓凝胶质量损失在 24h 后继续损失质量, 并且该凝胶还含有比 2.5M 凝胶更多的水。

5 这两种凝胶因此不能用于所希望的应用, 因为它们在温度 20-30 °C 下不能快速干燥, 还不能从载体上剥离下来。

另一方面, 0.5M 氢氧化钠凝胶在 75 分内干燥, 并且施加轻微的机械应力可从板上完全剥离其残留物。1 M 氢氧化钠凝胶在 2 小时内干燥, 也非常容易剥离。因此, 有必要降低氢氧化钠的量, 以便充分蒸去水, 得到可从载体剥离的残留物。

因此, 浓度为 1-2mol/L 往往是优选的: 这个浓度得到可相对快速干燥的凝胶, 即在 2-3 小时可干燥的凝胶, 并且施加轻微应力非常容易地从载体上剥离下来。

用 DELASCO(商标)泵润滑油, 适当粘性的硅氧烷润滑油, 或润滑万向节的称之 G12 的易流动润滑油涂布的表面, 沉积凝胶的效率是很高的, 因为 75-90%润滑油从载体除去。用板轻微振动就很容易除去干凝胶, 因此容易再抽吸走。

实施例 4

为了使铝去污, 制备了以 8 重量% AEROSIL 380 二氧化硅(商标)和硝酸与磷酸混合物为基的凝胶。每种酸的浓度优选地小于 2mol/L。超过这个浓度, 在温度 25°C 与 40%相对湿度下该凝胶不干燥。每种酸的浓度为 1-2M 时, 在温度 25°C 与 40%相对湿度下观察的干燥时间是 2-4 小时。

特别制备了一种凝胶(HNO_3 1M / H_3PO_4 1M), 对来自核废物再处理工厂气动转移网络的铝法兰 (bride en aluminium) 进行去污试验。在仅一次通过凝胶后 ($\text{Cs } 137$: $1300\text{Bq}/\text{cm}^2$ 至 $110\text{Bq}/\text{cm}^2$) 得到去污因子约 14 ($\text{Cs } 137$ 、 $\text{Eu } 154$), 再补充通过一次, 比放射性降低到 $50\text{Bq}/\text{cm}^2$ 以下。

实施例 5

30 为了使不锈钢或铬镍铁合金(商标)去污, 使用 3M 硝酸和 0.1-0.3M Ce(IV) 制备了本发明的氧化性凝胶。

这些凝胶在不到 3 个小时内快速干燥, 并且很容易用刷除去。在

铬镍铁合金上涂布 $500\text{g}/\text{m}^2$ 所达到的腐蚀结果是十分有意义的，因为普遍的侵蚀实际上是 $0.1-0.3$ 微米。

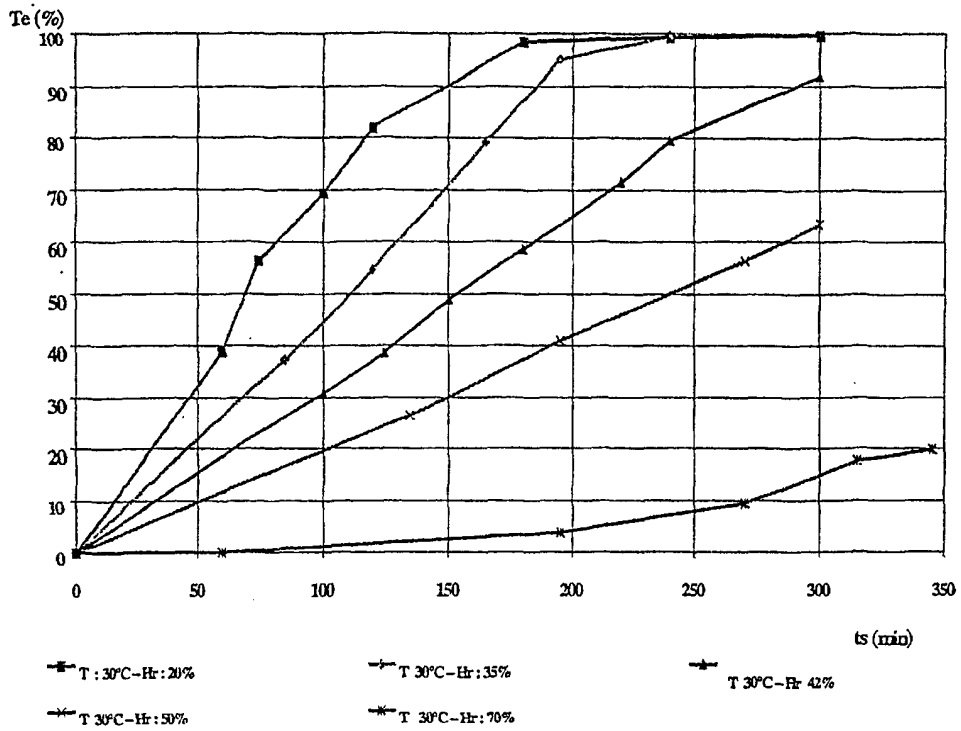


图 1

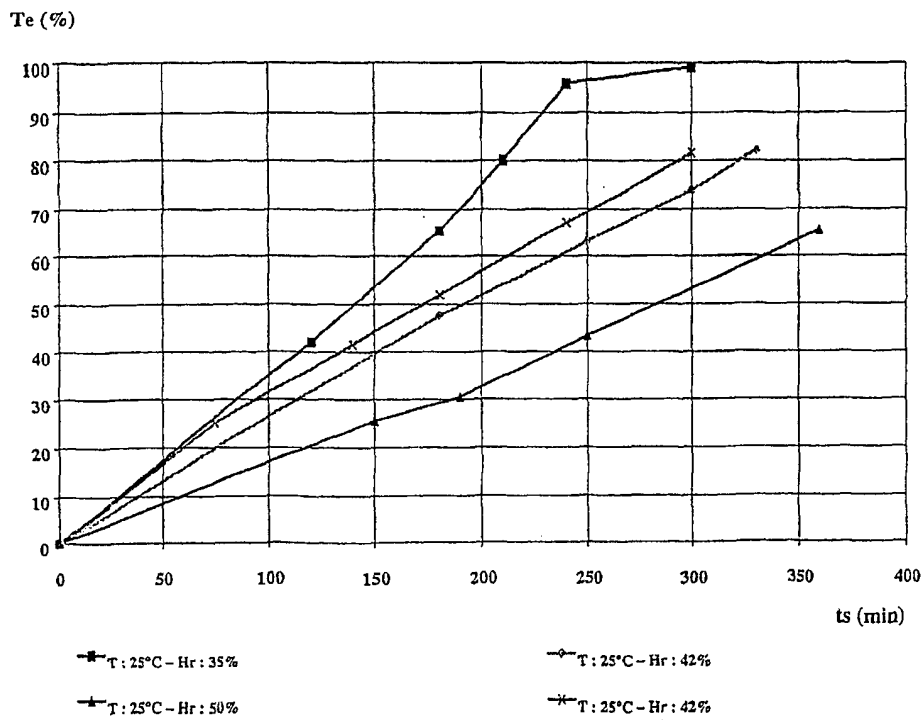


图 2

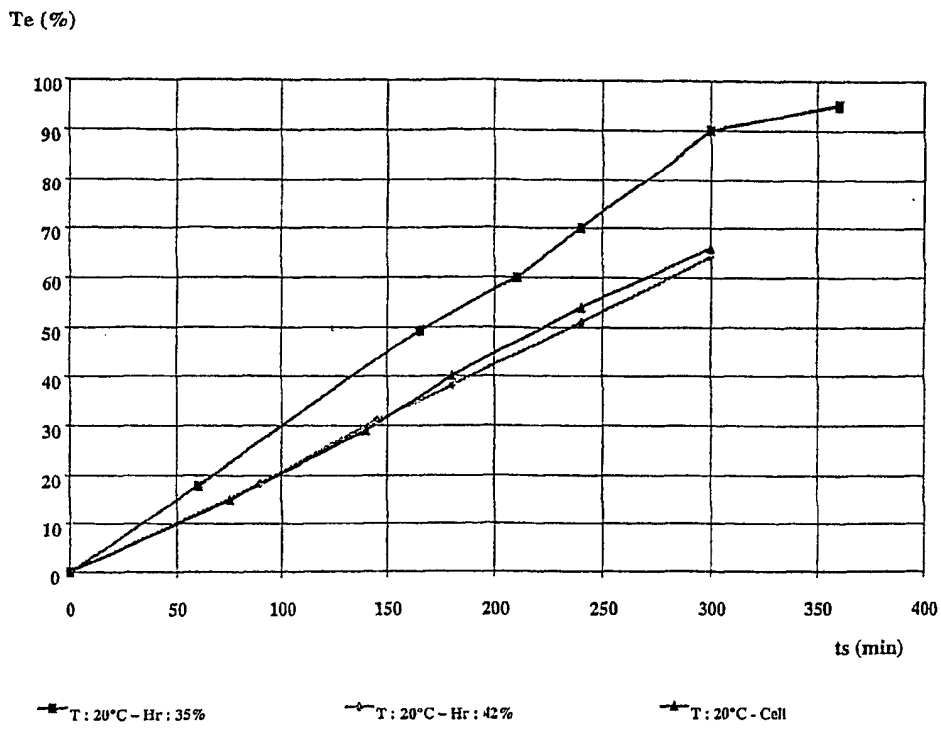


图 3

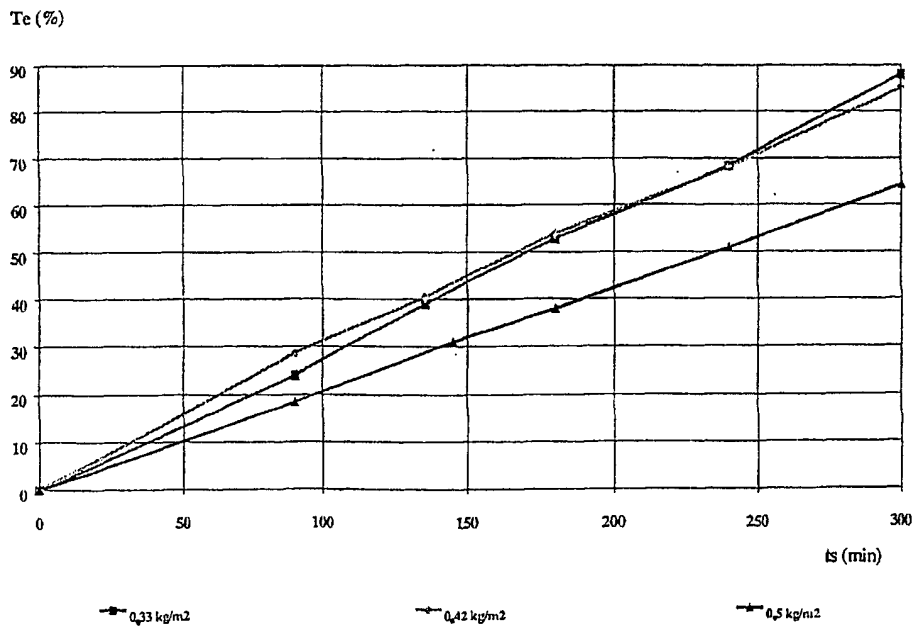


图 4

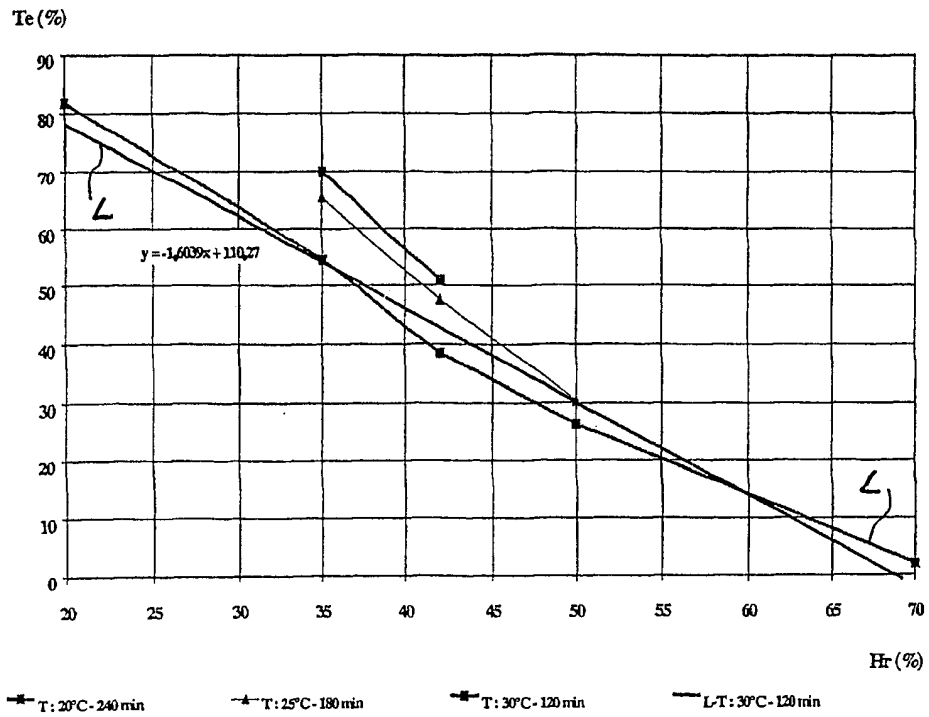


图 5

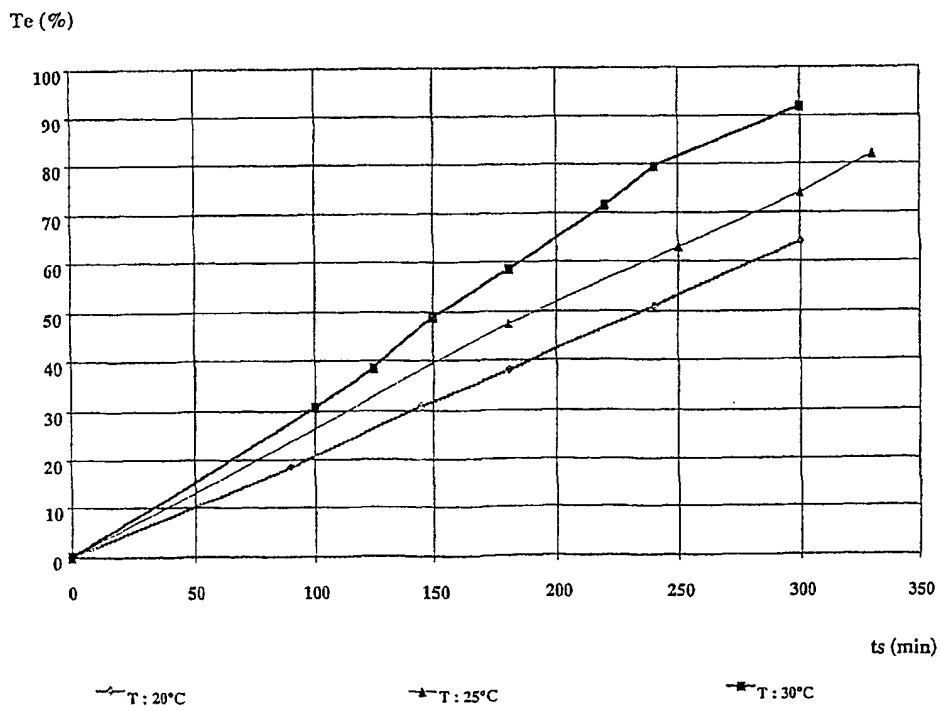


图 6

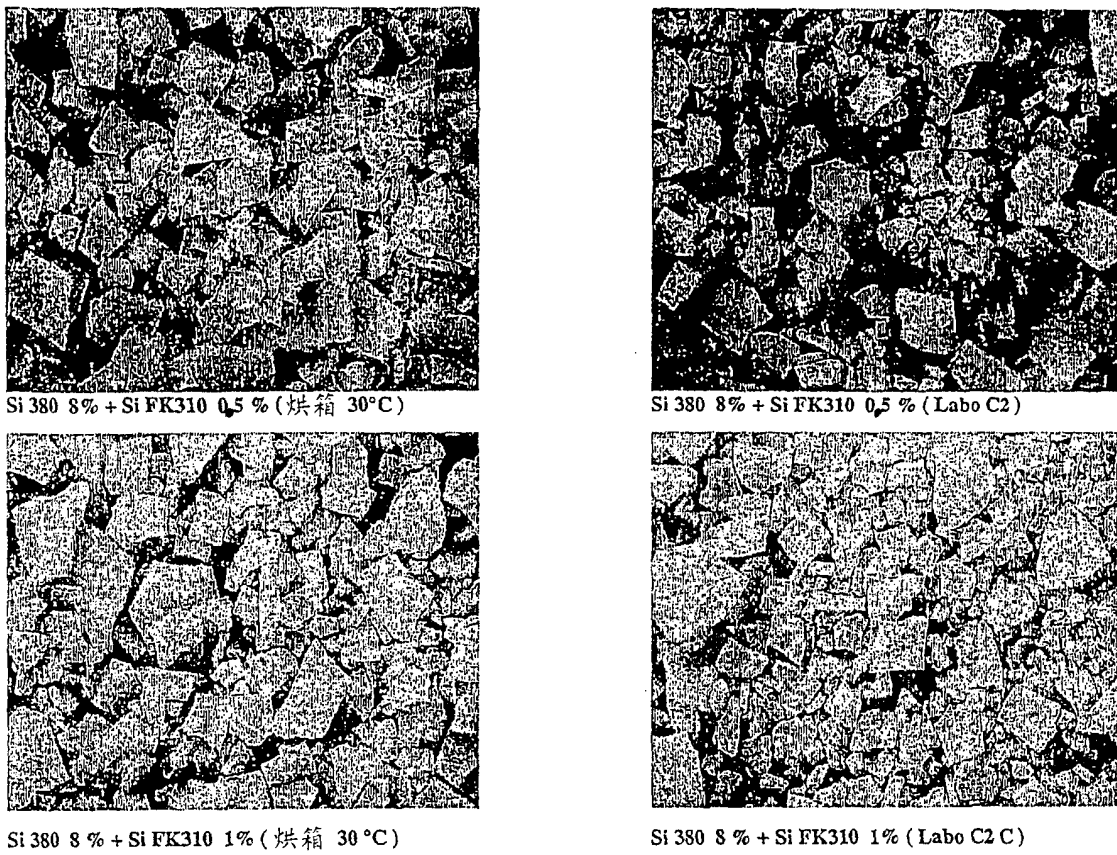


图 7

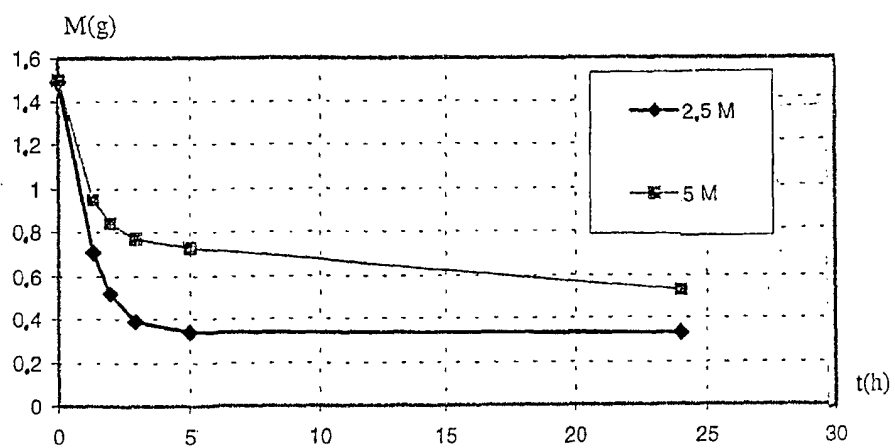


图 8