



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105684094 B

(45)授权公告日 2018.06.01

(21)申请号 201480059184.7

(22)申请日 2014.06.05

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105684094 A

(43)申请公布日 2016.06.15

(30)优先权数据
14/065,741 2013.10.29 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.04.28

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2014/040980 2014.06.05

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/065531 EN 2015.05.07

(73)专利权人 西屋电气有限责任公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72)发明人 K·R·克里泽 L·R·伊基达
N·D·维塔莱

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038

代理人 李跃龙

(51)Int.Cl.
G21F 9/30(2006.01)

(56)对比文件
US 2010/0246745 A1,2010.09.30,
US 2013/0281341 A1,2013.10.24,
审查员 戴龙泽

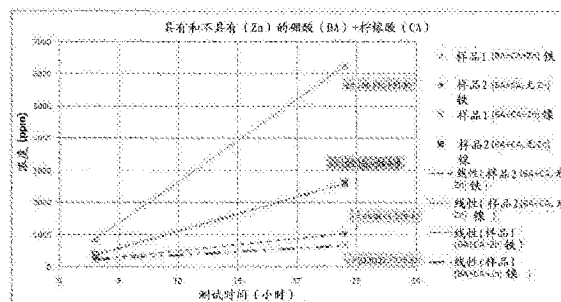
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

含有在金属氧化物中的放射性核素的核电厂部件表面的环境温度的去污

(57)摘要

本发明整体上涉及在核电厂中部件上的沉积物的放射性去污,具体涉及在环境温度下用于瓦解,溶解,去除和减少的改进的并系统和方法,所述放射性核素形成于压水反应堆中的部件和沸水反应堆的内部部件的一次侧表面上。该方法包括识别该构件,在非操作服务时取出构件,将构件与水溶液接触(例如再循环流或静态浸泡),以及向水溶液中添加有效量的固体形式的单质金属。



1. 一种将核水反应堆中的部件的一次侧面上的放射性沉积物去污的方法,包括:
识别该部件;
在非操作服役时取出该部件;
隔离该部件;和

在不存在系统热下使该作为一次侧面的部件表面上的放射性沉积物与水溶液接触,选自采用与部件的一次侧面上的放射性沉淀物接触的水溶液的再循环流动和采用部件的一次侧面上的沉积物在水溶液中的静态浸泡;该水溶液包含:

水组分;

0.001M至2M的向水溶液添加的至少一种单质金属添加剂,其选自锌、铍、铝、镁、铁、锂、和它们的混合物,为选自粒状、粉末、或胶体的固体形式;和

0.025-5.0重量%的添加剂的水溶液,所述添加剂选自隐蔽剂、螯合剂和其混合物,

其中,放射性沉积物包含沉积在所述一次侧面上的放射性核素,且其中该方法对于从部件的一次侧面上的放射性沉积物去除所述放射性核素和减小局部剂量率有效。

2. 根据权利要求1的方法,其中单质金属选自具有对低合金钢呈阳极的标准电势的金属。

3. 根据权利要求2所述的方法,其中在金属和合金的电位序中,单质金属的电势比低合金钢的电势更具有活性。

4. 根据权利要求1的方法,其中所述水溶液的pH在3.0至13的范围内。

5. 根据权利要求1的方法,其中水溶液中的水是一次侧反应堆的冷却剂水。

6. 根据权利要求1所述的方法,还包括:

从放射性沉积物分离金属离子;

沉淀金属离子以形成沉淀物;和

通过采用选自过滤、离子交换和反渗透的方法去除沉淀物。

7. 根据权利要求1所述的方法,还包括以下中的至少一种:纯化瓦解的和放射性的沉积物,将所述沉积物转移到容纳槽,向放射性废物的系统添加所述沉积物和将所述沉积物输送到远离核水反应堆的位置。

含有在金属氧化物中的放射性核素的核电厂部件表面的环境温度的去污

技术领域

[0001] 本发明整体上涉及在环境温度下对在核电厂中的部件上的沉积物放射性去污的系统和方法,并且具体涉及在环境温度下瓦解、溶解、去除和减少形成于在压水反应堆中的部件和沸水反应堆的内部部件的一次侧表面上的放射性核素。

背景技术

[0002] 在核能水反应堆,例如压水反应堆和沸水反应堆中,含氧化物垢的放射性核素通常附着于或产生于构件的表面上,所述构件例如在反应堆操作期间与流体例如冷却剂接触延长的时间段的部件和相关零件或管道。核水反应堆通常是热反应堆,其中水被用作冷却剂。水通过大量的金属部件,如不锈钢和合金600、合金690或800合金管子。即使这些建造材料高度耐腐蚀,随着时间仍在反应堆的功率操作期间在冷却剂润湿的部件和相关零件或管道的表面区域上产生薄氧化物涂层(或膜)。已发现,氧化物涂层部分可以溶于冷却剂,并且可以由冷却剂输送通过系统,例如反应堆冷却剂系统。在构件的表面上氧化物垢和沉积物的聚集可对构件的操作性能和完整性具有不利影响。

[0003] 一次侧面,例如反应堆冷却剂系统,在压水反应堆(PWR)中的部件和沸水反应堆(BWR)中的内部部件的表面,含有在反应堆操作过程中形成的放射性核素。在镍铁体晶格中,放射性核素通常是放射性钴。在现有技术中已开发各种系统和方法以去除或减少放射性核素在BWR的内部部件和PWR部件的一次侧表面上的存在。现有技术中已知通过化学注入减少放射性核素。例如,可将锌化合物注入核水反应堆的冷却水(以全功率)以减少或去除放射性核素。此外,已知采用高温工艺,在该工艺中制备清洁溶液,将其加热并注入到整个系统或局部注入。许多这些已知的去污方法已被证明是麻烦的,并且需要处理高温流体和多个化学步骤,例如氧化和还原。

[0004] 因此,取决于待去污的目标部件,公知的放射性去污通常包括升高温度的溶解或机械诱导湍流或它们的组合。此外,已知的技术需要高温流体的流动,机械手清洁(在冷却剂泵的情况下)和在机械搅拌下的一定时间长度。此外,这些技术需要化学条件为侵蚀性,例如从氧化到还原条件的转化。一般地,公知的技术采用温度,pH和氧化还原势的变化用于放射性核素的去除或减少,且这些技术很少在核反应堆工厂中进行,这是由于所产生的放射性废物的量。

[0005] 在现有技术中期望开发用于局部去污和沉积物去除的方法,其不需要增加的热量,例如可在室温或液流下进行。

发明内容

[0006] 在一个方面,本发明提供用于至少部分地瓦解或去除在核水反应堆中的构件的表面上形成的放射性沉积物的方法。该方法包括识别该构件,在非操作服役时取出该构件,使该构件的表面与水溶液接触,和向水溶液添加有效量的固体形式的单质金属。在环境温度

下实施所述方法。

[0007] 放射性沉积物包括选自放射性核素、氧化物垢和腐蚀产物中的一种或多种材料。

[0008] 单质金属可选自对具有低合金钢呈阳极的标准电势的金属。在金属和合金的电位序中,单质金属的电化学电势可比低合金钢更具有活性。单质金属可选自锌、铝、镁、铍、锂、铁和它们的混合物。在特定实施方案中,单质金属可以是锌。

[0009] 单质金属可以为选自板坯、粒状、粉末、胶体和它们的组合的形式。胶体形式可以含有选自微米尺寸的颗粒,纳米尺寸的颗粒和它们的组合的颗粒。

[0010] 所述方法可包括向水溶液添加选自隐蔽剂、螯合剂、分散剂、氧化剂、还原剂和它们的混合物的一种或多种材料。

[0011] 该方法可以在选自关闭和保养的非操作服役的条件下实施。

[0012] 该方法还可包括从放射性沉积物分离金属离子,沉淀金属离子和通过采用选自过滤、离子交换和反渗透的方法去除沉淀物。

[0013] 该方法还可包括以下中的至少一种:纯化所述瓦解的和放射性的沉积物,将所述沉积物转移到容纳储槽,向放射性废物的系统添加所述沉积物和将所述沉积物输送到远离核水反应堆的位置。

[0014] 在另一方面,本发明提供一种组合物,在非操作条件下该组合物与在核水反应堆中的构件的表面接触时,该组合物对于至少部分地瓦解和溶解形成于该构件的表面上的放射性沉积物是有效的。该组合物包含含水组分和固体形式的单质金属组分。该组合物对于从放射性沉积物的氧化物晶格分离金属离子是有效的。

附图说明

[0015] 在结合附图阅读时,可以从优选实施方案的以下描述获得本发明的进一步理解,其中:

[0016] 图1是显示单质锌在硼酸条件下对于镍铁体(nickel ferrite)沉积物的溶解的影响的曲线图;及

[0017] 图2是显示单质锌在还原条件下对于镍铁体沉积物的溶解的影响的曲线图。

具体实施方式

[0018] 本发明涉及在环境温度下至少部分瓦解、溶解、去除和减少在核水反应堆中的放射性沉积物的系统和方法。放射性沉积物包括放射性核素、氧化物垢和腐蚀产物,其沉积在一次侧面,例如反应堆冷却剂系统,在压水反应堆中的部件表面和相关的管道以及在沸水反应堆中的内部部件表面上。作为反应堆操作的结果,含有放射性核素的沉积物可以形成和积聚在这些表面上。另外,在反应堆操作过程中,其它的腐蚀产物也可以沉积在这些表面上。例如,该沉积物可以包括污染物,例如铝、锰、镁、钙、镍、和/或硅的形态。去除和减少这些产物可有效地减少部件周围的系统中的局部剂量率,防止或阻止流动障碍物(其因腐蚀产物积聚而发生),并抑制由放射性氧化物垢的存在引起的腐蚀。本发明的方法使用在环境温度下的电化学技术从而至少部分地瓦解、溶解、去除和减少放射性氧化物垢。放射性氧化物垢的组成可以变化,并且通常可包括铁、镍、钴、铬和它们的放射性同位素中的至少一种。

[0019] 本发明采用具有含水组分和固体金属组分的水溶液。含水组分包括水,例如反应

堆的冷却剂水。金属组分包括固体形式的单质金属。该水溶液可有效地从放射性沉积物的氧化物晶格分离金属离子。

[0020] 该单质金属是选自具有对低合金钢呈阳极的标准电势的公知金属。在某些实施方案中,在金属和合金的电位序中,单质金属的电势比低合金钢更具有活性。用于本发明的单质金属的合适的实例包括但不限于锌、铝、镁、铍、锂、铁或它们的混合物。在某些实施方案中,单质金属是锌。单质金属可以是各种固体或粒料形式,例如但不限于板坯、粒状、粉末、胶体、以及它们的组合。在其中该单质金属是胶体形式的某些实施方案中,它可以包括微米尺寸的颗粒,纳米尺寸的颗粒以及它们的组合。单质金属可以以变化的量存在,和该量可以取决于该系统的体积,目标去污的部件和/或相关的设备。在某些实施方案中,单质金属的浓度可以为约0.001M至约2M,基于所述水溶液的体积。

[0021] 该水溶液的pH可以改变。在某些实施方案中,pH可以在约3.0至约13.0的范围内调整。此外,该水溶液可被硼酸化并含有至多6ppm的锂。

[0022] 本发明的方法整体上包括以有效量向循环的冷却剂添加固体例如粒料形式的单质金属,所述有效量即是足以至少部分地瓦解、溶解、去除或减少放射性沉积物的量或水平的量,所述放射性沉积物存在于位于压水反应堆的一次侧面中或在沸水反应堆中的构件的表面上。可以在环境温度下,且因此在不存在施加于该构件或含有所述构件的系统的系统热或外部热源的情况下,实施本发明的方法。因此,当在非操作服役,例如在核水反应堆中保养或关闭条件期间取出所述部件和相关管道时,可以采用本发明的方法。

[0023] 此外,本发明的方法整体上包括识别待电化学去污的部件和/或相关设备,例如管道,在非操作服役时取出部件和/或相关设备,从一次侧面(例如反应堆冷却剂系统)其余部分隔离部件和/或相关设备,使用与所述部件和/或相关的设备接触的水溶液的再循环流动或所述部件和/或相关的设备在水溶液中的静态浸泡,以及向水溶液添加(例如注入)有效量的固体或粒料形式的单质金属。

[0024] 不希望受任何特定理论的束缚,认为该单质金属释放一个或多个其电子,所述电子受到存在于用于放射性去污的目标构件表面上的放射性沉积物例如氧化物垢膜的接受。从沉积物释放金属离子,结果,改变沉积物的表面电荷,例如出现电荷不平衡。放射性沉积物的晶格不稳定并具有金属离子的释放的增加速率,例如分离的金属离子。在某些实施方案中,单质锌与氧化铁沉积物反应,造成铁离子从晶格释放。

[0025] 在某些实施方案中,单质金属可以与隐蔽剂,螯合剂或它们的混合物或掺合物结合。可在添加单质金属以前、一起、或以后向水溶液添加所述隐蔽剂和/或螯合剂。合适的隐蔽剂和螯合剂可选自现有技术中已知的那些。非限制性的隐蔽剂的实例包括如下的酸和盐:正磷酸盐、多磷酸盐、1-羟基亚乙基-1,1-二膦酸、以及它们的混合物。非限制性的螯合剂的实例包括选自如下的配体:乙二胺四乙酸(EDTA)、羟乙基乙二胺三乙酸(HEDTA)、月桂基取代的EDTA、聚天冬氨酸、草酸、谷氨酸、二乙酸(GLDA)、乙二胺-N,N'-二琥珀酸(EDDS)、葡糖酸、葡庚糖酸、N,N'-亚乙基双-[2-(邻羟基苯基)]甘氨酸(EHPG)、吡啶二羧酸(PCDA)、次氨基三乙酸(NTA)、它们的盐和酸,以及它们的混合物。

[0026] 该隐蔽剂和/或螯合剂可以以不同量使用。在某些实施方案中,隐蔽剂和/或螯合剂中以约0.025-约5.0重量%的量存在,基于溶液组合物的重量。

[0027] 一种或多种这些试剂的使用可有效地从沉积物释放络合物离子,例如分离的金属

离子。在某些实施方案中,可以使用隐蔽剂,螯合剂或其掺合物从放射性沉积物的晶格络合铁、镍、钴和它们的相应的同位素。也可以通过如下方式使分离的金属离子络合:使分离的金属离子沉淀并使用分散剂去除胶体沉淀。合适的分散剂可以从现有技术中已知的那些中选择。非限制性的分散剂的实例包括聚丙烯酸,胺中和的聚丙烯酸、聚丙烯酰胺、聚甲基丙烯酸酯,以及它们的混合物。合适的分散剂的非限制性的实例可以以商品名OptiSpense PWR 6600从通用电气公司购得。可以从氧化物沉积物沉淀所分离的金属离子,和可通过采用过滤、反渗透、或离子交换去除胶态的沉淀物。

[0028] 在某些实施方案中,可使水溶液循环通过分光光度计以测定其中所含的络合金属的浓度。此外,可通过在线离子交换床,叠置过滤组件或低微米尺寸的过滤器排出所消耗的水溶液。

[0029] 不希望受任何特定理论的束缚,认为在去污过程中原位产生氢气,且其促进溶液和粒料的混合和机械搅拌。

[0030] 此外,该水溶液可以用惰性气体或空气喷射用于混合,和包含用于去污的目标部件和/或相关设备的系统可以是在氧化或还原条件下。为了氧化的条件,可以使用氧清除剂。合适的氧清除剂可以从现有技术中已知的那些中选择。为了还原条件,可以使用还原剂。适宜的还原剂可以从现有技术中已知的那些中选择。还原剂的非限制性的实例包括抗坏血酸、柠檬酸、肼、碳酰肼、催化肼、氢醌、甲基乙基酮肟、二乙基羟胺、异抗坏血酸及其混合物。

[0031] 在某些实施方案中,可向核反应堆的局部区域添加单质金属。非限制性的实例包括向含有喷射泵孔或反应堆冷却剂泵的局部区域添加单质金属。

[0032] 在某些实施方案中,可以用贵金属调节沉积物例如放射性核素和/或放射性氧化物垢。可以在向水溶液添加单质金属之前进行此调节步骤。

[0033] 在某些实施方案中,系统是绝热的。

[0034] 从部件和/或相关设备的表面至少部分地瓦解和/或去除沉积物例如放射性核素和/或放射性氧化物垢,并将其进行处理。该处理可以包括通过如下方式对所产生的沉积物进行纯化:去除粒料或将沉积物转移到容纳储槽或向放射性废物系统添加沉积物或将沉积物从电厂位置输送到另一个位置。

[0035] 不希望受任何特定理论的束缚,认为根据本发明,单质形式的固体锌可以与放射性沉积物反应以产生含有锌离子的副产物。在某些实施方案中,在正常操作期间将锌离子用作对于应力腐蚀开裂的抑制剂。副产物锌离子防止从一次表面氧化物过量释放锌,所述氧化物因在线的锌添加而形成(通过通常离子效应)。

[0036] 本发明的方法不要求冲洗步骤,并且可以提供碳分子,所述碳分子对于核燃料上的污物积聚可以是有利的。

[0037] 在没有升高温度(例如不需要系统热和/或外部热源)的情况下,本发明的方法对于至少部分瓦解、溶解、去除和减少沉积物物是有效的。因此,当系统处于关机或保养条件时,可以在环境温度下施加胶态或粒料形式的单质金属。

[0038] 虽然已经详细描述了本发明的具体实施方案,但本领域技术人员理解,鉴于本公开的整体教导,可以对这些细节发展各种修改和替代。因此,关于本发明的范围,所公开的具体实施方案意在仅为说明性的,而不是限制性的,对于所述范围给出所述权利要求的全

部范围及其任何和所有等同物。

[0039] 实施例

[0040] 在实验室中,在环境溶解的氧硼酸的条件(在关机浓度)下,和在碱性非硼酸化的条件下,进行镍铁体溶解测试。样品1-4如下制备。对于每个样品,测试体积为200毫升。样品1和2包括硼酸(约2500ppm的硼),且样品3和4分别为碱性,且不包括硼酸。

[0041] 具体而言,样品1和2包含约1.84克的柠檬酸和1.29克的硼酸。向样品1添加约0.78克锌,而样品2不含任何锌。

[0042] 对于样品3和4,制备起始的润湿保养溶液,使得每个样品含有约0.009克的碳酰肼和0.2毫升乙醇胺,并用添加氢氧化铵进行pH调节。润湿保养溶液的最终pH为约10.2。向两个样品3和样品4添加约4克的EDTA。接着,向样品4添加0.8克锌,而样品3不含任何锌。

[0043] 在对于样品1-4的每个建立化学组成(chemistries)后,向每个添加2.5克的镍铁体,并将瓶子加盖。在测试过程中,从每个样品1-4拉拔出2-3样品,并且对于每次样品拉拔记录时间。样品的尺寸约为1ml。通过0.45 μ m的注射器过滤器过滤所述样品。进行测试23.5小时。然后用100 μ L的食人鱼(piranha)浴溶液准备(prepped)所拉拔的样品,所述浴溶液含有硫酸和过氧化氢,稀释因子为1:20,并通过感应耦合等离子体(ICP)光谱分析铁和镍。结果表明,在酸性硼酸化条件和碱性无硼酸化的条件下,腐蚀产物的溶解速率的六倍增大,如图1和图2所示。图1示出了在硼酸条件下(即样品1和2)单质锌对于镍铁体沉积物的溶解的影响。图2显示了在还原条件下(即样品3和4)单质锌对于镍铁体沉积物的溶解的影响。测得的铁浓度的斜率的六倍增大是在两种化学体制下溶解速率的六倍增大的指示。

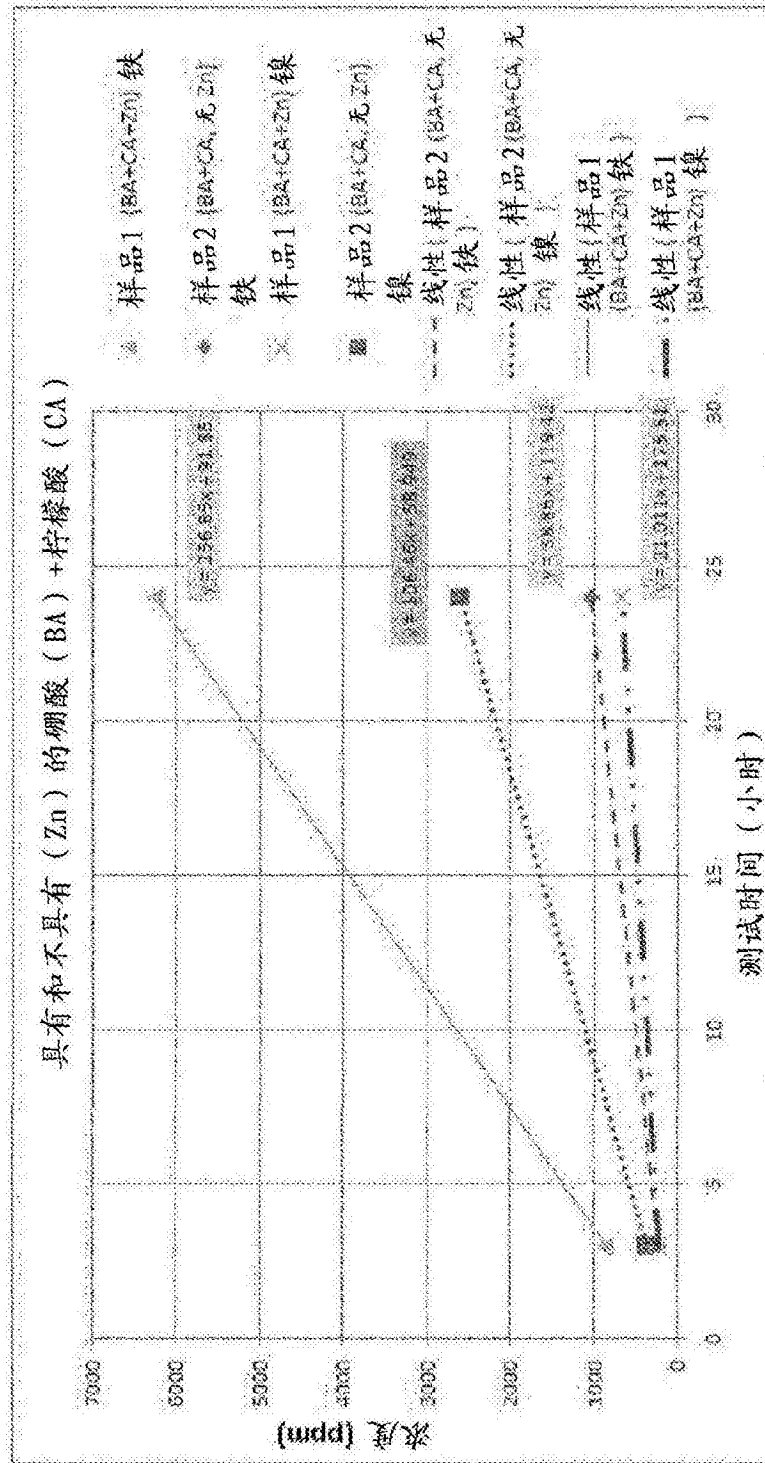


图1

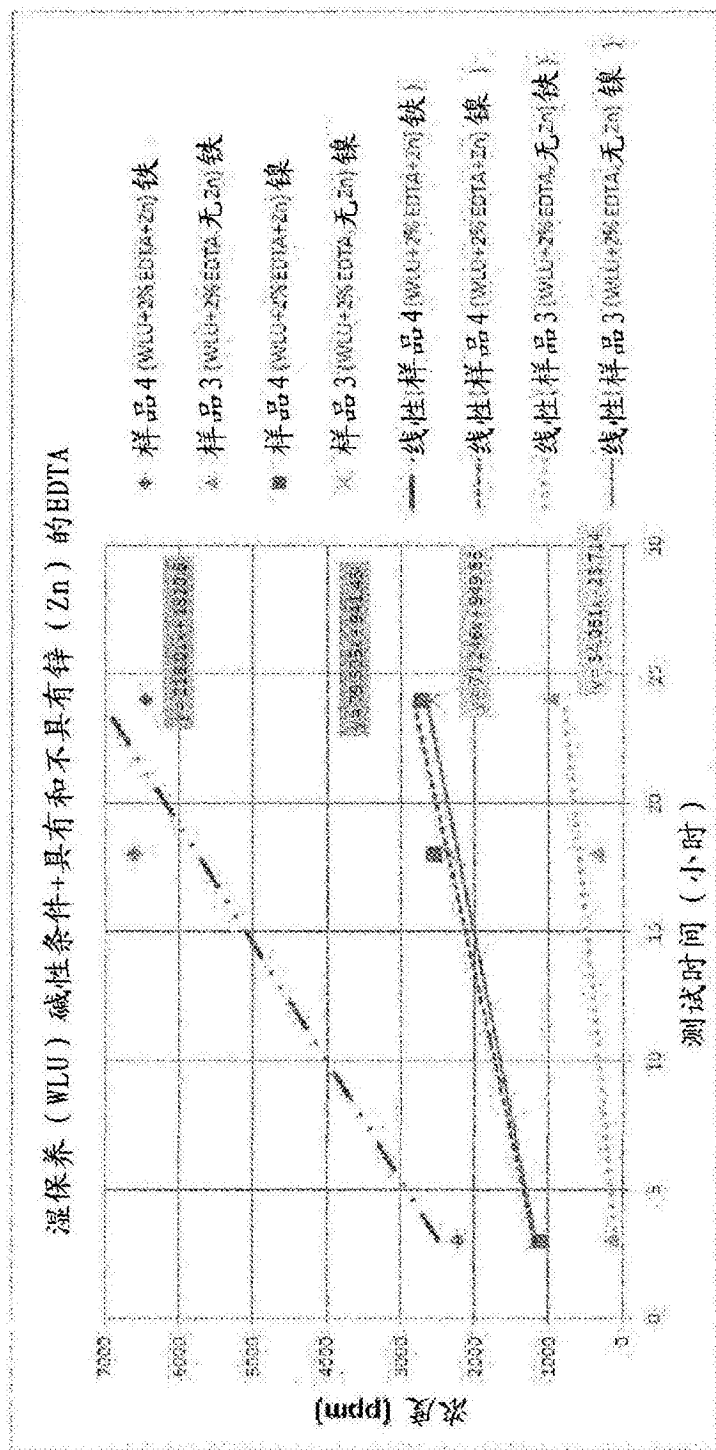


图2