



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101809675 B

(45) 授权公告日 2013. 08. 21

---

(21) 申请号 200880108505. 2 *G21F 9/12* (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 07. 16 (56) 对比文件

(30) 优先权数据  
102007038947. 9 2007. 08. 17 DE US 4508641 , 1985. 04. 02,  
US 5278743 A, 1994. 01. 11, 全文 .  
US 5752206 A, 1998. 05. 12,

(85) PCT申请进入国家阶段日  
2010. 03. 24 US 2003/0172959 A1, 2003. 09. 18,  
US 6028113 A, 2000. 02. 22,

(86) PCT申请的申请数据  
PCT/EP2008/059289 2008. 07. 16 审查员 韩德凯

(87) PCT申请的公布数据  
W02009/024417 DE 2009. 02. 26

(73) 专利权人 阿利发 NP 有限公司  
地址 德国埃朗根

(72) 发明人 R·盖森 C·斯蒂帕尼  
H·O·博索尔特 B·齐莱尔

(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 邓毅

(51) Int. Cl.  
*G21F 9/00* (2006. 01)  
*G21F 9/28* (2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页

---

(54) 发明名称  
净化被  $\alpha$  辐射体污染的核装置表面的方法

(57) 摘要

本发明涉及用于净化被  $\alpha$  辐射体污染的核装置表面的方法,所述方法在以去除氧化物层为目标的净化方法之后实施。利用包含阳离子或两性离子表面活性剂和草酸的水溶液来处理所述表面,其中所述溶液的至少一部分在其作用于对所述表面之后被引导通过离子交换器。

1. 用于净化被  $\alpha$  辐射体污染的核装置表面的方法,即,用于净化核电站的冷却系统部件内表面的方法,所述用于净化被  $\alpha$  辐射体污染的核装置表面的方法在至少部分去除表面上存在的氧化物层的净化方法之后实施,在所述用于净化被  $\alpha$  辐射体污染的核装置表面的方法中利用包含阳离子或两性离子表面活性剂和草酸的水溶液来处理所述表面,其中作为两性离子表面活性剂使用通式为  $\text{HOOOC-R-NH}_2$  且具有 4 至 24 个 C 原子的脂肪族残基 R 的氨基酸或通式为  $\text{R1-(NO)(R2)(R3)}$  的 N-氧化物,其中脂肪族残基 R1 具有 4 至 24 个 C 原子,脂肪族残基 R2、R3 分别具有 1 至 10 个 C 原子;并且作为阳离子表面活性剂使用通式为  $\text{R-NH}_2$  且具有 8 至 24 个 C 原子的脂肪族残基 R 的伯胺,其中所述溶液的至少一部分在其作用于表面之后被引导通过离子交换器。

2. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于,使用阳离子交换器。

3. 根据前述权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于,所述草酸的浓度大于 250ppm。

4. 根据权利要求 3 的方法,其特征在于,所述草酸的浓度为 250ppm 至 15000ppm。

5. 根据前述权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于,所述用于净化被  $\alpha$  辐射体污染的核装置表面的方法在对表面的净化之后实施,其中利用包含草酸的清洗溶液来至少部分去除所述表面上存在的氧化物层。

6. 根据前述权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于,所述用于净化被  $\alpha$  辐射体污染的核装置表面的方法利用二甲基胺-十八烷基-N-氧化物来实施。

7. 根据前述权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于,利用大于 20ppm 的表面活性剂浓度来操作。

8. 根据权利要求 7 的方法,其特征在于,所述表面活性剂浓度为 50ppm 至 5000ppm。

9. 根据前述权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于,所述用于净化被  $\alpha$  辐射体污染的核装置表面的方法在大于 30°C 的温度下实施。

10. 根据权利要求 9 的方法,其特征在于,所述温度为 60°C 至 100°C。

11. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于,所述 N-氧化物包含具有 12 至 24 个 C 原子的残基 R1 和分别具有 1 至 3 个 C 原子的残基 R2、R3。

## 净化被 $\alpha$ 辐射体污染的核装置表面的方法

[0001] 本发明涉及用于净化被  $\alpha$  辐射体污染的核装置表面的方法,也就是用于净化核电站的冷却系统部件表面的方法,下文示例性地对其进行引用。

[0002] 在发电厂运行期间,在冷却系统部件,例如管线、泵、蒸汽发生器管的内表面上形成放射性氧化物层,在改造闲置的核电厂时必须去除所述氧化物层,以便将部件的放射性辐射降至可容许值。

[0003] 去除部件表面上的氧化物层例如通过两阶段净化方法来进行,其中在第一阶段中利用强氧化剂例如高锰酸钾或高锰酸预处理所述氧化物层,在第二阶段中利用包含一种或多种可形成络合物的酸的清洗溶液溶解所述氧化物层。所消耗的包含溶解形式的氧化物层成分的清洗溶液,或者被蒸发至剩余量或者被引导通过离子交换器,以便将以离子形式存在的氧化物层成分从清洗溶液中去除。耗尽的离子交换材料和蒸发浓缩时残留的清洗溶液的剩余量被以适当的形式输送到中间储存器或最终储存器中。

[0004] EP 753 196 B1 公开了一种清除事先用于去除铁素体覆层的清洗水溶液的方法。所述清洗溶液包含有机酸和以铁络合物形式溶解的含铁素体覆层。所公开的方法使得可以借助于循环过程将所有有机酸转化成  $\text{CO}_2$  和水。在实施该循环过程之后,在溶液中只剩下相对少量的铁盐,其可以借助于阳离子交换器而被去除。因为循环过程的前提条件是清洗溶液中存在铁离子,在开始时要向所述清洗溶液中导入铁离子,只要铁离子通过前面的净化过程还未以足够的浓度存在。

[0005] US 4,729,855A 公开了一种类似的清洗方法,其中首先将核反应器的内表面氧化,随后借助含酸的清洗溶液来处理。放射性金属离子在此过程中进入溶液中,并随后借助离子交换器从清洗溶液中去除。

[0006] 在这类净化或类似的、在冷却系统日常维修工作 (Revisionsarbeiten) 中实施的净化基本上只将  $\gamma$  核素例如 Cr-51 和 Co-60 考虑在内。这些核素例如大部分以其氧化物的形式并入在部件的氧化物层中,其中它们相对容易地被传统净化溶液的有效物质,例如被络合酸溶解。超铀元素如 Am-241 也被部分地溶解。

[0007] 但是,在例如利用前述清洗方法净化的,也就是不含氧化物层的表面上保留着肉眼不可见的氧化物颗粒,其包含  $\alpha$  辐射体或者结合到  $\alpha$  辐射体上。这种颗粒只是松散地附着在事先去除了氧化物层的部件表面上,使得  $\alpha$  辐射体在擦拭测试中可以用抹布部分拭去。除了所述颗粒之外,在部件表面上还可能存在包含  $\gamma$  辐射体的颗粒。

[0008] 在改造核技术设备时,应对冷却系统的部件进行再利用,这只有在如下情况下才可能,当再所述部件上测量的  $\gamma$  辐射和  $\beta$  辐射的放射性以及  $\alpha$  辐射的放射性不超过预先给定的界限值时。

[0009] US 2003/0172959A 1 公开了一种用于表面净化的方法。为此目的提出的清洗溶液包含表面活性剂作为润湿剂以及酮胺作为活性清洗组分。所述清洗溶液可以额外配备有酸,例如草酸。在进行表面处理之后,排放所消耗的清洗溶液并且收集在适当的容器中。所消耗的清洗溶液此时可以通过未详细说明的,一般常见的清理方法,例如蒸发来处理。

[0010] 由此出发,本发明的目的在于,提出一种方法,利用所述方法可以简单且有效地去

除在核装置的表面上,例如在核电站的冷却系统部件上存在的  $\alpha$  辐射体,其中特别是应保持尽可能少的放射性残余废物量。

[0011] 为了实现该目的,利用水溶液处理所述部件的表面,所述水溶液除了阳离子和/或两性离子表面活性剂之外还包含草酸。这种处理在至少部分去除所述表面上存在的氧化物层的净化方法之后实施。所述水溶液的至少一部分在作用于表面之后被引导通过离子交换器。

[0012] 在利用各种物质进行广泛试验而没有成功之后,非常令人惊奇的是,利用根据本发明的处理可以去除附着在表面上的具有  $\alpha$  活性的颗粒。在此,所述颗粒可以由  $\alpha$  辐射体的氧化物构成。所述颗粒也可以是表面上附着有  $\alpha$  辐射体的其它颗粒。

[0013] 例如由不锈钢或镍基合金构成的核装置的部件,例如冷却系统的部件,则不需要高成本的清理,而是可以重复利用的。在此,发射  $\alpha$  辐射体的核素(以下简称为  $\alpha$  核素)的含量可能如此降低,以至于表面具有小于  $0.1\text{Bq}/\text{cm}^2$  的活性。通过降低  $\alpha$  活性,得到这样的  $\gamma$  衰变值与  $\alpha$  衰变值的比例,其通常大大超过 10 的界限值。如果检测到该部件的界限值,则对于其解除管制(Freigabe)例如对于重新利用仅仅需要测量  $\gamma$  辐射,这利用简单的仪器和少量的时间就可以进行。如果不能检测到界限值为 10,则必须进行在时间和仪器技术上高成本的  $\alpha$  辐射的测量,且必须以时间长和成本高的方式利用对  $\alpha$  核素的吸收(Inkorporation)的离析分析(Ausscheidungsanalysen)来监控人员。

[0014] 通过所述处理,附着在部件表面上的所述颗粒转移到溶液中,其中还降低了存在于表面上的  $\gamma$  活性。在最好对所述溶液进行其它处理,例如蒸发,或者再利用之前,为了降低体积,引导所述水溶液通过阳离子交换器。非常令人惊奇地发现,结合到表面活性剂上的  $\alpha$  活性进入到离子交换器中。通过这种措施可以将必须以适当形式导入最终储存器或中间储存器中的清洗之后残留的残余废物减少至非常少的程度。草酸残留在溶液中并且可以例如利用从 EP 0 753 196 中已知的方法去除。

[0015] 为什么草酸和表面活性剂的组合对颗粒从部件表面的分离起作用还是未知的。令人惊奇的还有,无论在使用阳离子还是使用两性离子表面活性剂时,含  $\alpha$  核素的颗粒都结合到阳离子交换树脂上,并且因此可以以简单的方式从溶液中去除。

[0016] 根据本发明的方法在公知的以去除氧化物层为目标的净化方法之后实施,其中特别有利的是,如果在所述方法中已经使用草酸。草酸的计量加入因此成为不必要的,或者至少只需要更低的程度。为了去除从氧化物层中溶出的颗粒,所述颗粒主要为金属离子,将溶液的至少一部分导入离子交换器,优选阳离子交换器。

[0017] 每种情况下适合的草酸浓度主要取决于待去除的氧化物层的种类和厚度,但无论如何应至少为 250ppm。草酸浓度的上限为 15000ppm。超出该范围的含量几乎不产生显著的效果。

[0018] 特别好地适于实施根据本发明的方法的表面活性剂,一方面必须在从表面分离颗粒方面与草酸协同起效。另一方面,它必须促进颗粒结合到阳离子交换器上,以便从溶液中去掉至少部分颗粒。在这种情况下它是通式为  $\text{R-NH}_2$  的伯胺,其具有 8 至 24 个 C 原子的脂肪族残基,其中强调十六烷基胺是特别适合的。在两性离子表面活性剂方面,通式为  $\text{HOO-C-R-NH}_2$  的氨基酸(其具有 4 至 24 个 C 原子的脂肪族残基),和通式为  $\text{R}_1\text{-N}(\text{O})(\text{R}_2)(\text{R}_3)$  的 N-氧化物证明是合适的,其中在后一种情况下存在具有 4 至 24 个 C 原子的脂肪族残基

R1 以及分别具有 1 至 10 个 C 原子的脂肪族残基 R2 和 R3。在此,特别优选的是 N- 氧化物,其中 R1 包含 12 至 24 个 C 原子且 R2 或 R3 包含 1 至 3 个 C 原子。在该组表面活性剂中,二甲基 - 十八烷基胺 -N- 氧化物作为最有效的表面活性剂证明是合适的。

[0019] 无论如何,在大于 30°C 的升高的温度下进行处理是有利的。考虑到处理的效率和持续时间,优选至少 50°C 的温度,其中上限为 200°C。

[0020] 每种情况下所使用的表面活性剂的浓度主要取决于其化学结构,和由此得到的有效性,以及取决于氧化物覆层的种类和厚度。涵盖广泛的应用领域的浓度范围在 50ppm 和 3000ppm 之间。

[0021] 为了检验单个表面活性剂的作用,对由不同的体系,例如初级回路 (Primärkreis) 和蒸汽发生器的管道构成的原始样本进行测试。利用在发电厂运行期间产生的、具有并入的或附着的活性的氧化物层覆盖表面。为了去除氧化物层,相应于专利 EP 0160831 首先氧化处理所述表面,随后借助于包含草酸的净化溶液将其从样本表面分离。以这种或类似的方式和方法处理过的表面显露出肉眼可见的金属裸露。然而,在其上附着有不可见的颗粒,主要是前面提到的包含 α 核素的颗粒。

[0022] 为了去除所述颗粒,将所述样本置入到容器中,该容器装有包含浓度为至少 150ppm、350ppm 或 2000ppm 的表面活性剂和浓度超过 50ppm 的草酸的水溶液。将所述样本在 50°C 至 200°C 的升高的温度下处理 5 至 40 小时。

[0023] 所实施的措施的效果通过观察表面上总共存在的核素中的两种典型代表,也就是 镅 -241 (α 辐射体) 和 钴 -60 (γ 辐射体) 来进行检验。由于镅可以经由伴随其 α 衰变的 γ 辐射利用相对简单的手段来测定,因此选择镅。分别对处于未经处理的状态 (存在发电厂运行中产生的氧化物层) 下,在分离氧化物层之后并且在利用包含表面活性剂和草酸的溶液处理之后进行测量,并且计算各自的 γ - 活性与 α - 活性的比例。

[0024] 利用十六烷基胺 (A) 作为阳离子表面活性剂和二甲基 - 十八烷基胺 -N- 氧化物 (B) 作为两性离子表面活性剂来实施的测试的结果可以从下面的表 1 中获得。在表 2 中给出了在所述测试中所得到的净化因子。

[0025] 表 1 :

[0026]

测试	表面活性剂	ppm (mg/l)	核素	未经处理的 [Bq/cm <sup>2</sup> ]	分离氧化物层之后 [Bq/cm <sup>2</sup> ]	利用表面活性剂 / 草酸 (10000ppm) 处理之后 [Bq/cm <sup>2</sup> ]
1	A	350	Co-60 Am-241 比例	4.4E+05 4.1E+03 106	3.4E+00 4.4E+00 8	9.8E-01 2.4E-03 408
2	A	150	Co-60 Am-241 比例	6.5E+06 3.3E+03 2000	1.5E+04 8.5E+0 1760	6.4E+03 6.2E-01 10330
3	B	2000	Co-60 Am-241 比例	4.1E+04 1.9E+02 215	2.5E+02 2.3E+00 109	8.5E+01 8.1E-02 1050

[0027] 表 2 :

[0028]

	H2C204 之后 DF	α 之后 DF
Co-60	50-1000	300-90000
Am-241	50-1000	1000-350000

[0029] 对于传统的氧化物分离,经常发现  $\gamma$ -活性与  $\alpha$ -活性的比例 (Co-60/Am-241) 小于还未经处理的零件或者其表面的相应比例,也就是说,  $\alpha$  辐射体的相对份额增加了。与此相反,如果采用根据本发明的方法,在前面所述的测试的情况下所述方法是在传统的氧化物分离之后进行的,则去除大部分零件表面上存在的  $\alpha$  核素,这反映在  $\gamma/\alpha$  比例上。这在测试 1 中升高了约 500 个因子,在测试 2 时升高了约 6 个因子且在测试 3 中升高了约 10 个因子。传统的处理在出现裸露的金属表面时结束,但该表面经常具有不能容忍的剩余活性,该剩余活性利用已知的化学方法不能进一步降低。通过下面的所提出的类型的表面活性剂处理,可以大大降低剩余活性或净化因子 (DF),也就是对于 Co-60 降低约 6 至 90 倍,对于 Am-241 降低约 20 至 350 倍。

[0030] 使含有从样本表面分离的活性的溶液与阳离子交换树脂接触,随后机械过滤,并且然后测定所述活性到交换树脂上,滤液中和过滤残渣上的百分比分布。作为结果确认,约 95% 的 Co-60 和 100% 的 Am-241 结合到阳离子交换树脂上。绝大部分的活性可以以这种方式从溶液中去除并且结合到阳离子交换树脂上。所述阳离子交换树脂可以被输送到常规清理途径中。

[0031] 残留的溶液可以通过如下方式进一步处理:在 UV 辐射的作用下分解 (**zerstört**) 在所述溶液中存在的草酸,随后为了进一步的清洗引导其经过固体床。然后,可以再次利用所述溶液或者将其蒸发浓缩用于最终储存。