

悬浮电解去污配方的去污能力及电化学性能测试

钱正华, 郑佐西, 朱欣研, 张 怡, 马梅花, 彭 浩

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要:利用自制的悬浮电解去污装置对碳钢/不锈钢模拟污染样片进行电解去污。去污结果表明: $H_2SO_4-Na_2SO_4$ 体系的悬浮电解去污配方对碳钢/不锈钢模拟污染样片能有效去污。在电解电压 6 V 时, 碳钢模拟污染样片经过 2 h 去污, 表面放射性活度可降低到本底水平; 不锈钢模拟污染样片经过 3 h 去污, 去污系数可以达到 180。电化学性能测试表明, 该电解去污配方能有效防止阳极极化, 并且在电解去污过程中具有良好的稳定性。

关键词: 悬浮电解; 去污; 去污系数

中图分类号: TL944 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2013)02-0125-04

doi: 10.7538/hhx.2013.35.02.0125

Decontamination Ability and Electrochemical Performance of Suspension Electrolysis Decontamination Formulations

QIAN Zheng-hua, ZHENG Zuo-xi, ZHU Xin-yan, ZHANG Yi, MA Mei-hua, PENG Hao

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(83), Beijing 102413, China

Abstract: The simulated samples of carbon & stainless steel were decontaminated by the suspension electrolysis decontamination device designed by our laboratory. The results of decontamination show that suspension electrolysis decontamination formula mainly contains sulfuric acid and sodium sulfate. When the electrolytic voltage is 6 V, for the simulated carbon steel samples, after 2 h decontamination, their surfacial radioactivity can drop to the background level; for the simulated stainless steel samples, after 3 h decontamination, their decontamination factor can reach 180. The electrochemical performance analysis show that the suspension electrolysis decontamination formula can prevent anodic polarization effectively, and have a good stability in the operation of electrolytic decontamination.

Key words: suspension electrolysis; decontaminate; decontamination factor

核设施退役中将产生大量结构复杂污染严重的设备、零部件等, 如放射性管道、热交换器等, 使用传统化学去污技术产生废液量较大, 去污速度较慢; 使用传统电解去污技术, 可做到快速深度去

污, 产生二次废物量较小, 但目前技术不易实现在线连续去污。

悬浮电解^[1]去污, 可实现在线或离线快速去污, 尤其是对结构复杂的污染设备、零部件等, 是

一种新型的电化学去污技术。该技术具有以下优点^[2]:(1) 用稀酸或中性电解质溶液可以有效去污;(2) 悬浮电解和研磨相结合,可以提高去污效率;(3) 对于表面形状复杂的污染物,可以均匀地去污;(4) 带电介质和电解液可以再循环使用,减少二次废物量。

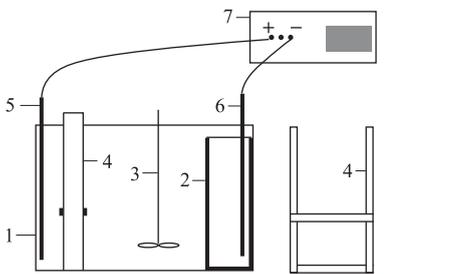
本工作拟在悬浮电解去污的实验基础上,自主研发优化的悬浮电解去污配方,并对其去污能力以及部分电化学性能进行测试,以为后续的悬浮电解去污工艺研究打下基础。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

H₂SO₄ (分析纯)、Na₂SO₄ (分析纯), 国药集团化学试剂有限公司; 石墨粉(φ100~200 μm), 青岛富润达石墨有限公司; SiC 粉(φ 300~500 μm), 姜堰市波光精磨厂。

DH1716A-7 直流稳压电源, 北京大华无线电仪器厂; SY. 59-JJ-1 精密增力电动搅拌器, 北京亿百川科技发展有限公司; BH1216 低本底 α、β 测量仪, 北京核仪器厂; CS1350 电化学工作站, 武汉科斯特仪器有限公司; 悬浮电解去污装置, 自制, 示意图示于图 1。



1—电解槽(Electrolytic cell),

2—PE 滤板槽(孔径 100 μm)(PE filter pad(φ100 μm)),

3—搅拌器(Stirrer), 4—样片托架(Sample tray),

5—阳极(Anode), 6—阴极(Cathode),

7—直流稳压电源(DC regulated power supply)

图 1 悬浮电解去污装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the suspension electrolysis decontamination device

1.2 实验方法

根据文献[3—8]和实验, 利用 H₂SO₄、Na₂SO₄、石墨粉、SiC 粉等作为悬浮电解去污配方的主要成分, 通过改变其组分和组分浓度, 优化了配方。

将一定尺寸的碳钢(A3)/不锈钢(304)模拟

样片表面去油, 利用中国原子能科学研究院的中放废液作为污染溶液, 滴加到模拟样片上, 在一定温度下烘干制成模拟污染样片。碳钢模拟污染样片的初始污染水平为 β 计数 2 500~4 500/min, 不锈钢模拟污染样片的初始污染水平为 β 计数 1 000~3 000/min。

将待去污的碳钢/不锈钢模拟污染样片放置在样片托架上, 在一定电解电压和搅拌速度下进行电解去污, 每隔一定时间取出模拟污染样片, 用蒸馏水冲洗模拟污染样片表面, 烘干之后用低本底 α、β 测量仪测量其表面污染水平变化, 计算其去污系数, 去污系数(DF)的计算公式:

$$DF = A_0/A_1$$

式中:DF, 去污系数; A₀, 物体去污前的放射性计数率, min⁻¹; A₁, 物体去污后的放射性计数率, min⁻¹。

利用优化的去污配方以及碳钢/不锈钢模拟样片模拟去污过程, 用电化学工作站测量其阳极极化曲线, 同时测量最佳电压下的电流密度-时间曲线。悬浮电解的电流密度(J_d)的定义为每单位隔膜面积(或与电流方向相垂直的单位面积)上所通过的电流强度, 即:

$$J_d = I/S$$

式中:J_d, 电流密度, A/m²; I, 电流强度, A; S, 与电流方向相垂直的隔膜面积, m²。

2 实验结果与讨论

2.1 去污配方的去污能力测试

(1) 改变电解电压对去污系数的影响

电解电压依次取 5、6、7、8 V, 进行电解去污 1 h。碳钢/不锈钢模拟污染样片的去污系数分别示于图 2、3。从图 2、3 中看出, 随着电解电压增大, 碳钢的去污系数逐渐增加, 在 7 V 时出现一个

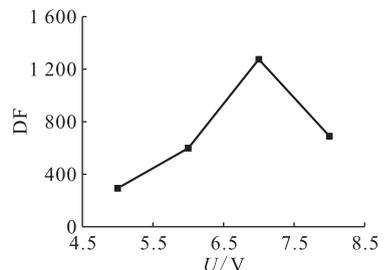


图 2 电解电压对碳钢模拟污染样片去污系数的影响

Fig. 2 Effect of voltage on decontamination factor of the simulated carbon steel samples

峰值;不锈钢变化较小。但电解电压升高,使得电解液中的水电解加剧,产生的气体增多,导致石墨漂浮严重,使石墨不能发挥有效作用,影响电解去污效率,所以电解电压取 6 V 较为合适,此时碳钢模拟污染样片的去污系数达到 500,不锈钢模拟污染样片的去污系数达到 20。

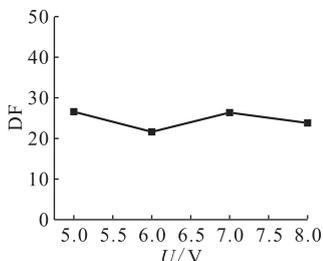


图 3 电解电压对不锈钢模拟污染样片去污系数的影响

Fig. 3 Effect of voltage on decontamination factor of the simulated stainless steel samples

(2) 改变电解去污时间对去污系数的影响

电解电压 6 V, 不锈钢模拟污染样片的电解去污时间间隔取 0.5 h, 碳钢模拟污染样片的电解去污时间间隔取 20 min, 进行电解去污。碳钢/不锈钢模拟污染样片的去污系数分别示于图 4、5。从图 4、5 可以看出, 随着电解去污时间增加, 碳钢/不锈钢模拟污染样片的去污系数都不断上升, 碳钢模拟污染样片在 1.5 h 左右去污系数可达到 1 000, 并且最后放射性活度降到本底水平; 不锈钢模拟污染样片电解去污 3 h 之后去污系数在 180 左右, 几乎不再变化。

2.2 去污配方的电化学性能测试

电解去污配方的阳极极化曲线示于图 6; 电

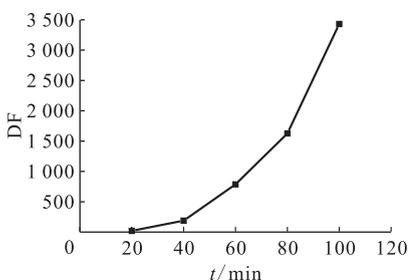


图 4 电解去污时间对碳钢模拟污染样片去污系数的影响

Fig. 4 Effect of electrolytically decontaminating time on decontamination factor of the simulated carbon steel samples

解电压 6 V 时电流密度-时间曲线示于图 7。从图 6 可以看出: 电解电压从 0 增加到 9 V, 开始电流密度随电压缓慢增加, 此时碳钢/不锈钢模拟样片溶解速度缓慢, 到 1.5 V 以后电流密度几乎呈直线上升, 未出现极化平台。图 6 中所示的只是悬浮电解的电流密度, 此时悬浮电解的电流密度比按悬浮颗粒表面积计算的的真实电流密度要大

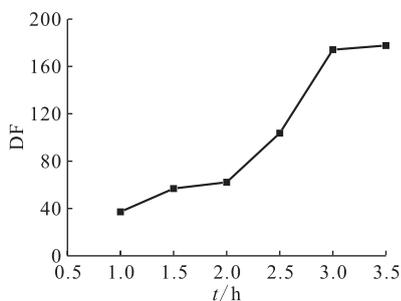


图 5 电解去污时间对不锈钢模拟污染样片去污系数的影响

Fig. 5 Effect of electrolytically decontaminating time on decontamination factor of the simulated stainless steel samples

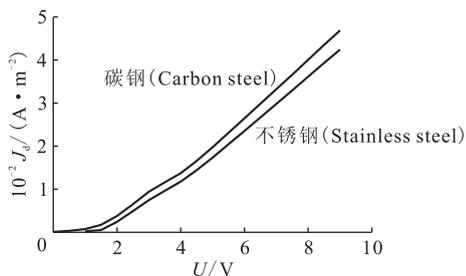


图 6 电解去污配方的阳极极化曲线
Fig. 6 Anodic polarizing curves of the suspension electrolysis decontamination formula

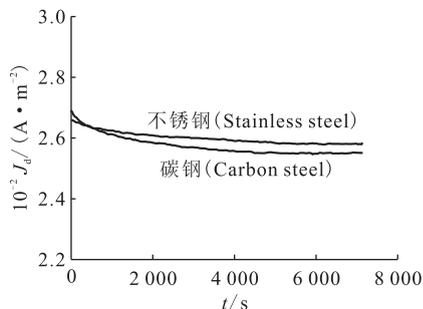


图 7 电解去污配方的电流密度-时间曲线(电压 6 V)
Fig. 7 Curves of the current density versus time of the suspension electrolysis decontamination formula (the voltage is 6 V)

很多(相差 2~3 个数量级),悬浮固体颗粒表面上的真实电流密度和板状电极的电流密度相比,要降低很多,从而可以消除浓差极化;同时电解去污配方中悬浮固体颗粒的湍动显著降低了扩散层的厚度,说明该电解去污配方能有效防止阳极极化,提高电解去污效率。图 6 中电解电压 5~7 V,电流密度达到 200~300 A/m²,在此范围内可有效进行电解去污,电解电压过小则电流密度太小,导致去污速度慢;电解电压过高,使得电解液中的水电解加剧,不利于电解去污。如图 7 所示,电解电压 6 V 时,电解去污配方在电解碳钢/不锈钢模拟样片时,开始电流密度随时间降低,但降低的幅度很小,碳钢电流密度从 270 A/m²降到 258 A/m²,不锈钢从 267 A/m²降到 262 A/m²,20 min 之后基本保持不变。说明在电解去污过程中,电解去污配方的电阻率几乎没有变化,具有良好的稳定性。

3 结 论

(1) 悬浮电解去污配方对碳钢/不锈钢模拟污染样片能有效进行去污。最佳电解电压为 6 V,悬浮电解电流密度可以达到 200~300 A/m²。碳钢模拟污染样片电解去污 2 h,表面放射性活度降到本底水平;不锈钢模拟污染样片去污 3 h,去污系数可以达到 180 左右。

(2) 悬浮电解去污配方能有效防止阳极极化,提高电解去污效率;在电解去污过程中电阻率几乎没有变化,具有良好的稳定性。

参考文献:

- [1] 迟久志. 悬浮电解工艺简介[J]. 有色金属(冶炼部分),1979(2):57-61.
- [2] 廖沼克嘉,新井修,菱沼行男,等. 悬浮液流动电解研磨去污技术-复杂形状污染物的去污技术及其应用[J]. 原子力 eye,2000,46(1):82-85.
- [3] 王东文,窦天军,赵玉杰. 不锈钢管的电解去污实验[J]. 原子能科学技术,2004,38(3):266-270.
- [4] Apparatus and Method for Electrochemical Decontamination of Radioactive Metallic Waste: US005877388[R]. 1999.
- [5] 刘文仓,张渊,任宪文,等. 金属管道内壁的电解去污试验[J]. 辐射防护,1993,13(3):226-231.
- [6] Paramguru R K, Kammel R. Bed Performance in the Direct Electrowinning of Lead From Suspension Galena Anodes[J]. Metall Mater Trans B, 1988, 19B: 67.
- [7] Paramguru R K, Kuzeci E, Kammel R. Direct Electrowinning of Lead From Suspension Galena Concentrate Anode in Different Electrolytes [J]. Metall Mater Trans B, 1988, 19B: 59.
- [8] 李邦忠,周锦进. 不锈钢电化学机械镜面加工电解液研究[J]. 中国机械工程,2004,15(11):954-958.