

湿式氧化法处理放射性废离子交换树脂研究进展

徐乐瑾, 隋增光

华中科技大学能源与动力工程学院核工程与核技术系, 武汉 430074

摘要 随着世界核电事业的发展,核设施产生的废离子交换树脂的安全处理已成为困扰各国的难题。湿式氧化法具有反应条件温和、工序简单、经济有效等优点,近年来在放射性废物处理领域受到广泛关注。本文概述了国内外废树脂湿式氧化处理技术,包括酸煮解、超临界水氧化分解法、间接电化学氧化分解法和湿式过氧化氢氧化法;重点分析了废树脂湿式过氧化氢氧化法的发展现状、影响因素、反应机理、反应动力学以及放射性核素的去向;并进一步探讨了湿式氧化法在废树脂处理领域的发展方向及应用前景。

关键词 放射性废离子交换树脂;湿式氧化法;反应机理;动力学模型;催化剂

离子交换树脂被广泛地应用于核电厂运行过程、核燃料循环过程、放射性废液处理、核设施去污和退役、核化学和放射化学实验中,使用一段时间后,会富集一定的放射性核素,成为核工业主要中、低水平放射性废物。废树脂中主要含有 ^{58}Co 、 ^{60}Co 、 ^{137}Cs 、 ^{134}Cs 、 ^{51}Cr 、 ^{56}Fe 、 ^{129}Te 等放射性核素,其中活化产物 ^{60}Co 和裂变产物 ^{137}Cs 的半衰期分别达5.27年和30.2年^[1-2]。废树脂一般呈分散的粉状或粒状,极易弥散,具有可燃性,长期堆积易引起火灾并辐解和降解,产生 H_2 、 CH_4 、 C_2H_6 、 NH_3 等燃爆性气体,其降解产物对设备和储存容器有较强的腐蚀性;长期储存会粉化,板结在槽罐底部,造成回收困难。废树脂遇水浸泡后,所富集的核素会被浸析出来,故不能长期储存,需要经适当方法处理后将其最终处置。

废树脂的处理一般要先经过预处理(减容)后稳定化(固化)处理,然后进行最终的处置。目前国内外采用的废树脂处理技术主要有热压压实法、微生物降解法、高整体性容器包装法、洗脱法、氧化分解法、固化法等^[1,3-4]。热压压实法操作过程需要加热装置和超级压实机,在压实过程中会产生废液和废气,因此推广受到了一定的限制。微生物降解废树脂20世纪80年代初由芬兰 Loviisa 核电站开始实验室研究,1988年开始中间规模实验处理废树脂^[5],由于微生物与核素的反应机理非常复杂,且涉及微生物培养和耐辐射能力等问题,此方法仅对低放射性树脂处理具有一定的优势^[6],至今未能在工业中得到应用。高完整容器包装能长期安全地储存中、低放废树脂,但价格高,应用尚不普遍。洗脱处理法操作工艺复杂,洗脱过程会产生较多二次废物,而且很难使中、低放

废树脂降到非放射性水平,限制了其发展。而固化法中的水泥固化技术发展较早,技术相对成熟,应用广泛。但是固化后存在包容量小、体积增容大、核素浸出率较高、遇水胀裂或破碎等问题,大大提高了废树脂最终的处置费用,根据核电站多年的运行结果统计得到,不同核电站在运行过程中废树脂的产生量有很大差异,每台轻水堆(LWR)产生3~150 m³/a的废树脂,其中每台压水堆(PWR)可产生3~10 m³/a废树脂,每台沸水堆(BWR)可产生75~150 m³/a的废树脂^[7]。减小固化体的体积获得较高的减容比,有助于降低废物的运输和最终处置管理成本,对核电的进一步推广与应用具有重大的意义。

废树脂的氧化减容技术能有效满足放射性废物最小化的处理原则,所谓减容技术就是通过物理-化学的方法减小废树脂的体积,获得较高的减容系数。废树脂氧化减容技术主要包括干式氧化分解法(如焚烧、热解、等离子体高温焚烧技术等)和湿式氧化分解法(如酸煮解、过氧化氢氧化法、超临界水氧化分解法和间接电化学氧化分解法),见表1。焚烧、热解、酸煮解、超临界水氧化分解等减容方法均存在操作复杂、条件苛刻、反应温度高、易产生二次污染等问题。

在各种减容技术中,湿式过氧化氢氧化法因具有反应条件温和、工序简单、占地面积小、经济有效等特点,近几十年来受到广泛的重视。湿式氧化技术(wet air oxidation, WAO)指在高温(125~320℃)和高压(0.5~20 MPa)条件下,将废水中的有机物氧化分解为无机物或小分子有机物的过程。最初由美国的Zimmermann^[8]在1944年研究提出的,并于1958年首次用于处理造纸黑液。湿式催化氧化技术(catalytic wet air

收稿日期:2017-03-25;修回日期:2017-06-12

基金项目:国家自然科学基金项目(51348008);中国博士后科学基金资助项目(2012M520302,2013T60131)

作者简介:徐乐瑾,副教授,研究方向为放射性废物处理及水处理技术,电子信箱:xulejin@hust.edu.cn

引用格式:徐乐瑾,隋增光.湿式氧化法处理放射性废离子交换树脂研究进展[J].科技导报,2017,35(13):29-36;doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2017.11.004

表 1 废树脂氧化处理方法

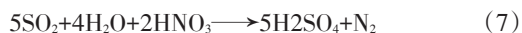
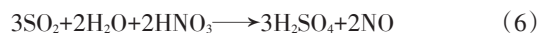
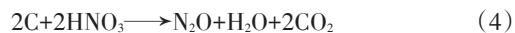
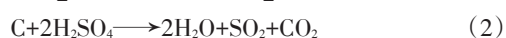
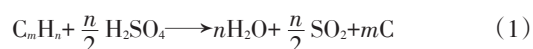
Table 1 Treatment of spent radioactive ion exchange resins by various oxidation processes

处理方法	优点	缺点	综合评价	
干法氧化分解	焚烧法	减容比大	树脂燃烧不完全、对尾气处理系统和设备抗腐蚀性要求高	
	等离子氧化分解	减容比大	投资高、产生有害气体	
氧化分解	酸煮法	减容比大、二次废液少	腐蚀性大、对设备要求高、产生二次污染	
	湿法氧化分解	超临界水氧化分解	反应迅速、氧化彻底、设备简单	需高温、高压的操作条件
		间接电化学氧化分解	减容比大	需要电流强度较大
	过氧化氢氧化分解	减容比大,无二次废物处理问题	过氧化氢利用率低	主要处理中、低放废树脂,反应条件温和

oxidation, CWAO)是 20 世纪 70 年代在湿式氧化技术的基础上发展起来的,通过加入适当的催化剂,能有效降低反应所需的压力和温度,提高氧化剂的氧化分解能力和效率,最终降低处理成本。针对废离子交换树脂的氧化处理,国内外也进行了大量研究。本文概述了各种湿式氧化法分解废树脂的基本原理、工艺流程及发展现状,并着重介绍了湿式过氧化氢氧化法的影响因素、反应机理、反应动力学及应用前景。

1 酸煮解法

酸煮解(acid digestion)又称酸消化,是用热浓硫酸和硝酸(250℃)浸煮可燃固体废物,将有机物分解成简单的气体组分,把大部分无机物转变为硫酸盐和氧化物^[9]。有机物的分解包括有机物碳化和碳化物进一步氧化两个步骤。其化学反应比较复杂,主要反应方程式为



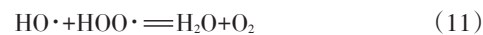
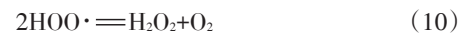
酸煮解工艺由预处理、酸浸煮、尾气处理、残渣处理 4 部分组成,反应过程中硫酸的作用是把有机物碳化,为硝酸的氧化提供高温介质。硫酸虽然能把碳氧化,但反应速度较慢,因此需要加入硝酸。碳化物的氧化主要是靠硝酸来完成的。硝酸还把硫酸分解有机物形成的 SO₂氧化成 SO₃。有毒气体经尾气处理后排向大气,与此同时大部分硫酸、NO_x和 HCl 得到回收^[8]。主要用于处理 α 废物,反应完成后放射性核素会被富集到残渣中。酸煮解的优点在于减容比大,能处理高氯和高含钷量的废物,>95% H₂SO₄和 70%~80% HNO₃能回

收再利用,二次废液少。缺点是腐蚀性大,对设备材料要求高,产生二次污染需要进行尾气处理。

20 世纪 80 年代初,Kobayashi 等^[10]采用 H₂O₂代替 HNO₃与 H₂SO₄一起在 200~260℃条件下氧化分解废树脂,实验结果表明,不论是对阳离子交换树脂还是阴离子交换树脂,H₂O₂/H₂SO₄体系对树脂的氧化效果都要优于 HNO₃/H₂SO₄体系,并且不会产生 NO_x等气体。

2 超临界水氧化分解法

20 世纪 80 年代中期,Modell 等^[11]首次提出了超临界水氧化(SCWO)技术,在超临界条件下(压力大于 22.1 MPa,温度大于 374℃),超临界水作为反应介质氧化分解有机物。在反应过程中,在超临界水的作用下,使有机物、氧化剂和水形成均一相,氧化剂(氧气)作用于有机物中较弱的 C-H 键产生自由基 HOO·,HOO·与有机物中的 H 结合生成 H₂O₂,H₂O₂进一步分解为亲电性很强的 HO·自由基,HO·具有很强的氧化性,在其作用下最终将有机物氧化成 CO₂、H₂O 和 N₂等无害物质。朱自强^[12]和王亮^[13]等对 SCWO 反应机理等进行了研究,提出了很多的反应途径,但几乎所有有机物的超临界水氧化都离不开下列基本反应步骤:



Akai 等^[14]研究了超临界水氧化处理离子交换树脂过程中反应时间、H₂O₂用量和树脂浓度的影响,并考查了反应动力学。结果表明,随着反应时间和 H₂O₂用量的增加,树脂分解率增加;当反应温度为 673 K、压力为 30 MPa、30% H₂O₂用量为 0.57 mL 时,反应 30 min 后树脂的分解率大于 99%。阳树脂的分解包括两步:苯环上磺酸基的去除和链式结构的氧化

分解;在树脂的氧化分解过程中,乙酸的分解为限速步骤;最终树脂被氧化分解为 CO_2 、 H_2O 和 H_2SO_4 。Leybros等^[15-16]考查了超临界水氧化Amberlite IRN77阳树脂和IRN78阴树脂,结果显示,阳树脂的降解率高于阴树脂,两种树脂的氧化降解率均高达99%以上;通过检测树脂降解中间产物可知,主要降解产物为苯酚类物质,如苯酚、间苯二甲醛、乙酰苯、苯甲酸、苯甲酰胺、硝基酚、苯甲腈等,以及这些物质的降解产物;最后,反应后的残液中主要含有甲醇、乙醇、甲酸、乙酸等物质,放射性核素全滞留在残液中,气相产物主要为 CO_2 和 CO 。韩国电力公司(KEPCO)、水电与核能公司(KHNP)和韩华化学研发中心的Kim等^[17-18]对超临界和亚临界水氧化处理废树脂进行了小试和中试研究,结果表明,在反应温度 $< 515^\circ\text{C}$ 、压力为24.8 MPa条件下,树脂的氧化降解效果很好,反应后阳树脂的COD值为85~185 mg/L, pH值为4.0~6.0, Ni、Fe、Cr和Mo浓度均小于1.0 mg/L,废气中的 SO_2 仅为3 mg/L。该工艺对废树脂的处理容量可达150 kg/h,可作为小型商业处理设施或者可移动式处理装置投入使用。

此外,在超临界水氧化反应中加入适量的催化剂可以缩短反应时间,降低反应温度,优化反应途径,有效提高有机化合物的转化率^[19]。但是反应过程中催化剂存在容易中毒、失活等问题,需要进一步的实验研究。

超临界水氧化技术的优点是反应速度快,氧化效率高,无二次污染排放。但是对设备腐蚀性大,反应过程中产生的无机盐严重时堵塞管路,并且该方法价格昂贵也阻碍了其工业应用。整个反应处在高温高压的苛刻条件下进行,所以很难实时控制反应速率。Kritzer等^[20]总结了超临界水氧化法存在的问题,提出了一些解决办法,例如腐蚀问题可选用合适的材料减轻或避免。目前该方法主要应用处理难降解的有机废水中,随着反应器设计的完善和技术的发展,超临界水氧化技术将在未来的废树脂处理领域有着巨大的潜力。

3 间接电化学氧化分解法

间接电化学氧化(indirect electro-chemical oxidation)技术是指在电化学作用下形成高价态(强氧化态)的媒介物质,利用媒介物质的强氧化性和电化学的共同作用,在近室温、常压条件下进行有机废物的氧化分解或TRU(超铀废物)的去污处理等一系列技术的统称。该技术一般以多价态过渡

金属离子为媒介物质,其中 Ag^{2+} 氧化还原电位最高,具有强氧化性。通过对不同电流的实验进行对比,结果显示电流强度越大,树脂的降解速度越快^[21]。成章等^[22]采用银媒间接电化学氧化(Ag/MEO)体系对(TBP)进行氧化分解,结果表明,当满足温度为 50°C 、硝酸浓度为8 mol/L,电流密度为 $1 \text{ A}/\text{cm}^2$ 的条件时,TBP能够被迅速完全的分解。马辉等^[23]通过 Ag^{2+} 氧化阳离子交换树脂实验结果表明,阳离子交换树脂分解速率与硝酸浓度、硝酸银浓度、电流密度有密切的联系,而温度和搅拌速度在一定条件下对阳离子交换树脂的分解无显著影响。硝酸浓度和硝酸银浓度越高,电流密度越大,越有利于阳离子交换树脂的降解。

间接电化学氧化技术通过无机试剂破坏废树脂中的有机物,反应结束后,放射性核素全富集在液相内,便于后期的固化处理,不会出现膨胀现象,有助于增大废树脂的减容比。该技术具有反应条件温和、氧化产物富集在溶液中,反应过程几乎没有二次污染、操作简单等优点。但是由于对该技术的研究起步较晚,从经济性和安全性看,此方法有所欠缺,实现大规模推广应用还有一定的难度。

4 湿式过氧化氢氧化法

湿式过氧化氢氧化(catalytic wet peroxide oxidation, CWPO)技术的基本反应为Fenton反应。1894年,英国的Fenton^[24]发现采用 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系能氧化多种有机物,后人为了纪念他将 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 称为Fenton试剂。湿式过氧化氢氧化处理废树脂工艺流程图如图1所示。

日本挥发油公司(Japan Gasoline Corp., JGC)从1980年开始研究过氧化氢湿式氧化废树脂,1994年建成先进的系统处理核电厂的废树脂和其他有机废物^[25]。美国橡树岭国家实验室的研究结果表明,以 Fe^{2+} 作为催化剂与 H_2O_2 反应在pH值为3~5和温度为 $60\sim 100^\circ\text{C}$ 条件下可成功氧化放射性废树脂^[26]。Zahorodna等^[27-28]采用 $\text{Fe}^{2+}-\text{H}_2\text{O}_2$ 体系氧化分解Amberjet 10.5 1500H型阳树脂(Rohm & Hass),并发现在该体系中引入紫外光的作用加强了树脂的矿化程度。Gunale等^[29-30]以 CuSO_4 为催化剂与 H_2O_2 反应分解阳树脂,然后联合温度为 $453\sim 493 \text{ K}$ 和氧分压为 $0.34\sim 1.38 \text{ MPa}$ 的湿式氧化工艺进一步将树脂矿化;对于阴树脂,先采用 $\text{Cu}^{2+}-\text{H}_2\text{O}_2$ 体系分解树脂聚合物,超声处理后联合温度为 $483\sim 523 \text{ K}$ 的湿式空气氧化

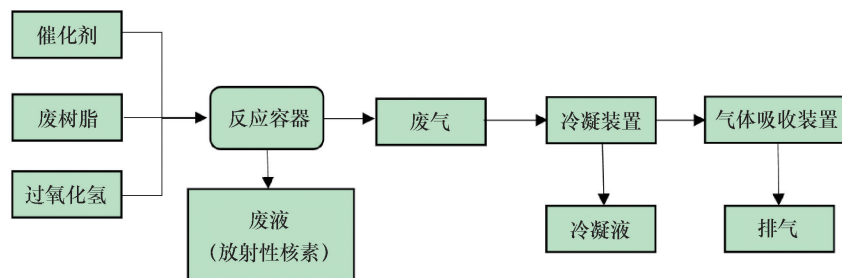


图1 废树脂过氧化氢氧化工艺流程

Fig. 1 Processflow diagram ofhydrogen peroxide oxidation ofspent resin

工艺将其矿化。黄庆村^[31]开发了废树脂湿式氧化减容技术以及树脂残渣的固化技术,其中湿式氧化法采用FeSO₄为催化剂。清华大学核能技术设计研究院云桂春课题组^[32-35]研究了Ni²⁺/Cu²⁺-H₂O₂、Mn²⁺/Cu²⁺-H₂O₂、Fe²⁺-H₂O₂、Cu²⁺-H₂O₂和Fe²⁺/Cu²⁺-H₂O₂体系对阳、阴及混合树脂的氧化分解行为,结果表明Fe²⁺和Cu²⁺分别是阳树脂和阴树脂分解的有效催化剂,对混合树脂则Fe²⁺/Cu²⁺协同的催化效果最好。清华大学王建龙课题组^[36-37]采用0.2 mol的Fe²⁺和150 mL 30%的H₂O₂溶液在pH为0.3、反应温度为60℃条件下氧化降解阳树脂,其COD去除率和减重率分别为99%和39%;采用0.5 mol的Cu²⁺和200 mL 30%的H₂O₂溶液在pH为3、反应温度为95±2℃条件下氧化降解阴树脂,其COD去除率、减重率和减容率分别为97%、68%和75%。梁志荣等^[38-39]考查了Fe²⁺-H₂O₂芬顿氧化法预处理含铈废树脂,取得了较好的氧化降解效果。

4.1 影响因素

废树脂的氧化及减容效果受很多因素的影响,如树脂类型、反应时间、温度、初始pH值、催化剂用量、H₂O₂用量等。研究表明,不同类型的树脂,其功能基、交联度、含水率等参数不同,抗氧化能力也不同,因此所需的氧化降解条件也有所差异^[40-41]。随着催化剂与H₂O₂反应的进行,树脂的COD去除率随反应时间的延长而增大,当反应进行到一定程度后COD去除率基本稳定^[39]。

湿式催化氧化法的反应温度一般在100℃以下。Zahorodna等^[27]采用的反应温度为40~60℃;Taylor^[26]采用的反应温度为70~90℃;也有研究表明反应温度控制在97~99℃较合适^[34]。树脂的分解随着温度上升而加快,但是过高的温度反而会降低树脂的COD去除率,这是因为过高的温度加速了副反应的进行以及H₂O₂的自身分解^[39,42]。

湿式氧化的Fenton反应必须在酸性条件下进行。黄庆村^[31]的实验结果显示,反应液pH值小于1时,阴、阳及混合树脂的氧化效果皆很好;梁志荣等^[39]发现pH值为2.5时体系对树脂的氧化性能最好;Taylor^[26]采用的pH值范围为3~5,这是由于pH值小于3时反应速率较慢,pH值大于5时H₂O₂自身分解较快。

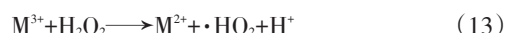
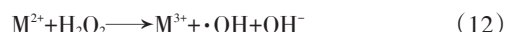
据报道,催化剂浓度对树脂氧化分解效率的影响比较大^[27-28,42]。废树脂的氧化分解效率随着催化剂溶液的浓度增加而上升,当浓度达到一定限值时,氧化分解效率即不再随之上升^[31, 40]。当溶液中催化剂浓度过低时,反应产生的·OH较少,树脂的降解率较低;随着催化剂浓度的增加,降解率提高;但是当催化剂浓度过高时,由于催化剂(如Fe²⁺)与·OH的副反应造成·OH损失较大,使得降解率呈下降趋势^[39]。H₂O₂用量对树脂的氧化分解效率也有类似的影响,即随着H₂O₂初始浓度的增加,树脂降解率先增加后趋于稳定^[35,38]。提高H₂O₂初始浓度使得反应体系中·OH产生量增加,从而促进反应的进行,但是当其浓度过高时,H₂O₂与·OH之间发生副反应,使得COD去除率呈下降趋势^[38]。

因此,对不同类型不同处理量的废树脂,需优化其氧化

降解条件,从而达到提高氧化效率并降低处理成本的目的。

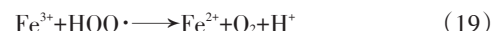
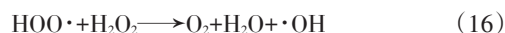
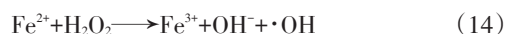
4.2 反应机理

湿式催化氧化法的基本原理为Fenton反应,利用金属离子催化剂(M²⁺)与过氧化氢作用,产生高度活性羟基自由基·OH,进而引发链式氧化反应,见式(12)和(13)^[30,35]。

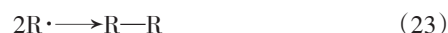
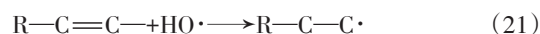


大量学者针对Fenton试剂具有强氧化性的原因做了相关的研究,目前有两种解释:一种是1934年Haber等^[43]首次提出的自由基机理,另一种是Bray等^[44]提出的高价铁氧中间体机理。两种解释的区别在于具有强氧化性的活性物种的不同,前者认为活性物种是羟基自由基(·OH),即H₂O₂在Fe²⁺的催化作用下,产生具有较高活性的·OH自由基,大分子有机物在·OH自由基的强氧化性作用下分解成小分子的物质。而后者则认为具有强氧化性的是FeO²⁺和FeO³⁺,而不是·OH。到目前为止,一般认为反应属于自由基反应^[45]。

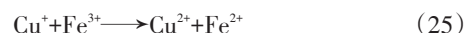
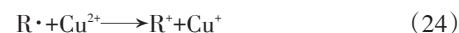
在反应过程中,·OH自由基是一种氧化性极强的活性基团。以Fe²⁺为催化剂与氧化剂H₂O₂作用产生·OH,继而发生一系列链式反应,具体反应式如下:



上述反应中产生的·OH可与有机物发生两种类型的反应,即与有机物分子上活泼氢的加氢反应和发生在有机物分子的活泼不饱和键上的加成反应。在废树脂的氧化分解过程中,高聚物被·OH自由基逐渐分解,最终生成CO₂、H₂O和小分子物质。·OH自由基对有机物的氧化历程可表达为^[46]:



对于Fenton试剂,加入Cu²⁺将有利于反应的进行,其机理见式(24)和(25)^[46]。加入Cu²⁺加强了有机物的分解,同时增加了反应体系中的Fe²⁺,进一步促进H₂O₂分解成更多的自由基。



核级树脂主要是以二乙烯苯为交联剂、以苯乙烯为单体、经磺化或胺化成立体网状结构的苯乙烯型树脂。系统中产生的·OH与废树脂接触后即发生反应,树脂转化为水溶性直链聚苯乙烯、二氧化碳和水,并产生硫酸根或铵根(如式26),此后直链聚苯乙烯继续被进一步氧化为二氧化碳和水(如式27)^[34-35]。

离子交换树脂+HO·→线性可溶的苯乙烯聚合物+



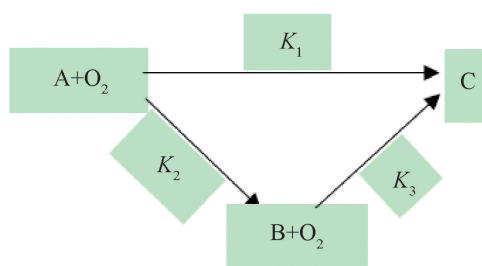
线性可溶的苯乙烯聚合物 + $\text{HO}\cdot \rightarrow$ 小分子物质 +



为考察树脂的氧化降解行为,已有研究者监测了树脂降解过程中产生的 CO_2 、 SO_4^{2-} 和有机酸情况^[40,42]。Taylor^[26]分析了气体产物 O_2 、 NO 、 CO 和 CO_2 的变化,发现反应初始时主要产生 CO_2 ,此后随着 TOC 的降低, O_2 的产量增加,反应过程中还有少量的 CO 产生;此外,还监测了反应过程中产生的二乙苯、丙酮、苯和总挥发性有机物的最大浓度。Zahorodna 等^[28]观察了 Fenton 和光-Fenton 体系氧化降解阳树脂过程中 SO_4^{2-} 、 CO_2 、甲酸和草酸的产生;结果表明树脂颗粒的溶解过程主要是由于 $\cdot\text{OH}$ 对树脂聚合物的脱磺酸基作用以及氧化分裂树脂聚合物,然后进一步矿化溶液中的有机物和小分子酸。综合利用多种现代仪器分析技术,如紫外可见分光光度计(UV-VIS)、高效液相色谱仪(HPLC)、离子色谱仪(IC)、气相色谱仪(GC)、气相-质谱联用仪(GC/MS)等,检测树脂降解过程中的中间产物及终产物,考察目标污染物的转化路径以及分子/原子尺度反应机制等等仍有待于进一步开展。

4.3 动力学分析

湿式氧化反应过程比较复杂,反应动力学模型一般都是建立在实验的基础上完成的。国外学者通过对湿式氧化技术反应机理的研究提出了动力学模型。Li 等^[47]首先提出了催化氧化反应的动力学模型,即“三集总模型”。此模型能够较好的应用于非催化湿式氧化反应,其中 A 表示废水中原有的有机物和反应生成的不稳定中间化合物(不包括乙酸),B 表示反应过程中生成的难以氧化的中间产物,C 表示氧化的最终产物 CO_2 和 H_2O 。此过程可表达为图 2 所示,然而此模型忽略了催化剂对动力学模型产生的影响。



注: K_1 、 K_2 、 K_3 为反应速率常数。

图 2 反应动力学模型

Fig. 2 Reaction kinetics model

为了弥补上述模型的不足,Zhang 等^[48]提出了一个简单的动力学模型,在该模型中 B 类物质表示“部分氧化”的最终产物,没有进一步转换。然而,此模型中极其难溶的物质 B 在实验中难以被证实。

Belkacemi 等^[49]对广义集总动力学模型进行了重新设计,最终提出了一种严格的“扩展集总动力学模型”。该模型能

适用于各类有机物的氧化反应,更符合实际情况。此过程可表达为图 3 所示,但是该模型的建立并没有考虑催化剂表面生成的沉积物对反应过程的影响。

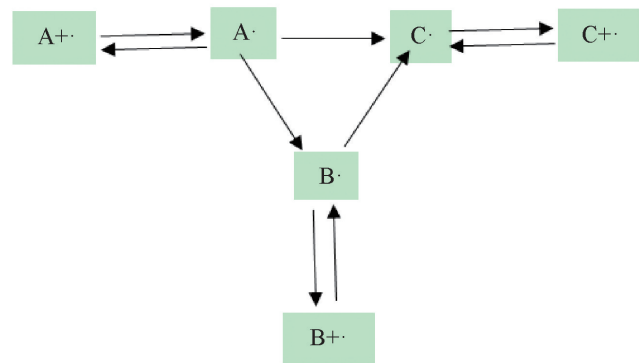


图 3 扩展后的动力学模型

Fig. 3 Extended kinetics model

对于反应动力学的研究,国内外相关报道相对较少,通过对反应动力学过程的研究可以揭示其反应规律,减少实际应用中的盲目性。国外有关研究者针对不同的废水做了初步的探索,得到了经验公式^[50]。

$$-dC/dt = K_0 \exp(-E_a/RT) C^m C_0^n \quad (28)$$

式中, K_0 为指前因子(只由反应本性决定而与反应温度及系统中物质浓度无关); E_a 为活化能(KJ/mol); T 为温度(K); C 为污染物的物质质量的浓度(mol/L); C_0 为氧化剂的物质质量的浓度(mol/L); t 为反应时间(s); m 、 n 为反应级数; R 为气体常数(8.314 J/mol·K);

该经验公式根据不同的污染物参数值取不同值。

据 Gunale 等^[30]报道,温度为 453~493 K 和氧分压为 0.34~1.38 MPa 的湿式催化氧化阳树脂过程符合 2 阶段拟一级反应动力学,包括快速氧化有机物阶段及缓慢氧化小分子有机酸(如乙酸、草酸等)阶段。由于废树脂实际氧化反应过程比较复杂,进一步系统研究湿式催化氧化法对废树脂的氧化降解动力学和作用机制,对反应条件的优化、氧化减容效果的提高及湿式催化氧化工艺的实际应用都具有重要的意义。

4.4 放射性核素去向

张晔^[33]采用湿式催化氧化法分解中国核废物处理厂的放射性废树脂,8 次热实验结果表明,放射性废树脂经氧化分解后,气相、冷凝液、分解残液、残渣中的放射性比活度分别为 2.41×10^{-4} Bq/L、830 Bq/L、 2.78×10^5 Bq/L 和 1.14×10^7 Bq/kg,在废树脂总放射性中的占比分别为 ~0、0.04%、72.28% 和 27.68%。因此,放射性废树脂经湿式催化氧化分解后,所携带放射性核素大部分都滞留在分解残液和残渣中,只有极微量的放射性核素随雾沫夹带而出,经冷凝后滞留在冷凝液中,最终排放的气体不含放射性;冷凝液属低放废水,可采取槽式方式排放。分解残液经蒸发浓缩后,气相、冷凝液和浓缩残液中的放射性比活度分别为 ~0、1.65 Bq/L 和 1.14×10^7 Bq/L;说明分解残液中所含放射性核素几乎全部滞留在浓缩

液中,气相不含放射性,冷凝液中放射性比活度为 1.65 Bq/L,可采取槽式方式排放或作为普通废水排放。

4.5 催化剂的研发

在湿式氧化过程中加入催化剂有助于提高反应速率,使反应的条件更加温和,因此近年来催化剂的研究已成为湿式氧化法的研究热点。目前在湿式催化氧化法中应用最多的催化剂是 Fe^[51]、Cu^[52]、Mn^[53]、Ni^[54]、Cr^[55]、Co^[56] 6 种元素,它们既可以作为活性组分单独使用,也可以与多种金属共同起催化作用。按其在反应中存在的状态不同,可分为均相催化剂和非均相催化剂。

对于均相催化剂的研究较早,此类催化剂以过渡金属及其可溶性盐为主要活性成分,以分子或离子形态对反应过程起催化作用;反应条件温和,催化效率高。但是由于催化剂与反应溶液相互混合,反应结束后催化剂的回收困难,间接造成了二次污染。在树脂氧化分解过程中同时引入催化剂和 H₂O₂ 溶液,虽然得到了很好的氧化降解效果,但是其减容效果并不理想,分解残液仍需经过蒸发浓缩后进行固化处理^[31],间接增加了废树脂的处理成本。

近年来,非均相类 Fenton 体系已广泛应用于降解各种有机污染物,该体系使用非均相的纳米铁系催化剂代替均相的金属离子与 H₂O₂ 反应^[57-61]。非均相催化剂,包括贵金属催化剂、过渡金属催化剂、稀土金属催化剂和复合型催化剂,具有容易分离、活性高且反应过程无二次污染的优点^[62]。非均相 Fenton 反应过程中有机物被吸附到催化剂表面,在金属离子和 H₂O₂ 的共同作用下发生氧化分解反应。非均相 Fenton 反应既保留了均相 Fenton 反应的优点,又放宽了对溶液 pH 值的要求,扩大了其应用范围。目前,非均相 Fenton 反应的主要研究方向集中在催化剂载体的选择上,包括有机载体、无机载体、铁氧化物、复合金属等。将非均相纳米材料应用于类 Fenton 体系处理放射性废树脂是未来的研究方向之一。

湿式催化氧化技术能十分有效的应用于处理有机废水和废树脂,但是普遍存在催化剂失活的问题。催化剂失活主要有两个原因:1) 催化剂的流失,主要是由于 pH 值的影响,使催化剂的活性组分溶出;2) 催化剂积炭失活,也就是催化剂的污染失活。因此,研究催化剂的失活现象并找出其中的原因对改进催化剂的性能以及进一步将其工业应用都非常重要,是今后的研究热点与难点之一。

5 结论

综上所述,废树脂的各种湿式氧化处理技术,包括酸煮解、超临界水氧化分解法、间接电化学氧化分解法和湿式过氧化氢氧化法,各有自身的优缺点,虽然已有实验室规模的研究工作,但是仍然有很大的改进空间,离实际推广应用尚有一段距离。其中,湿式过氧化氢催化氧化法处理废树脂反应条件温和,无二次污染,具有很好的应用前景和极大的推广价值,也预示着废树脂处理方法的未来发展趋势。

但是,湿式过氧化氢催化氧化法处理废树脂技术还存在

一些问题,需要进一步的探索和完善。主要有以下几点:1) 湿式过氧化氢催化氧化处理阴离子废树脂结果不理想,反应缓慢,反应过程存在起泡现象,造成氧化剂反应速率降低。2) 湿式过氧化氢催化氧化处理废树脂的反应机理和动力学模型的认识还不够深入,需要进一步的深入研究。3) 反应过程中,如何提高催化剂的氧化降解能力,如何提高催化剂的稳定性实现重复利用,进而降低成本,这也是急需解决的问题。

参考文献 (References)

- [1] 陈斌. 核电厂低中放废树脂处理工艺[J]. 辐射防护通讯, 2010, 30(1): 13-16.
Chen Bin. Process research of spent resin treatment from NPP[J]. Radiation Protection Bulletin, 2010, 30(1): 13-16.
- [2] 孙奇娜, 李俊峰, 王建龙. 水胶比对水泥固化放射性废树脂的影响[J]. 原子能科学技术, 2012, 46(11): 1301-1306.
Sun Qina, Li Junfeng, Wang Jianlong. Effect of water/binder ratio on cementation of radioactive spent resin[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2012, 46(11): 1301-1306.
- [3] 罗上庚. 废离子交换树脂的优化处理[J]. 核科学与工程, 2003, 23(2): 165-172.
Luo Shangeng. Optimizing the management of spent ion exchange Resin[J]. Chinese Journal of Nuclear Science and Engineering, 2003, 23(2): 165-172.
- [4] Wang J L, Wan Z. Treatment and disposal of spent radioactive ion-exchange resins produced in the nuclear industry[J]. Progress in Nuclear Energy, 2015, 78: 47-55.
- [5] Järnström R. Microbiological treatment of radioactive waste ion exchange resins[M]//Ion Exchange Advances. Springer Netherlands, 1992: 245-249.
- [6] 邱亮, 丰俊东. 微生物对放射性核素吸附行为的研究进展[J]. 环境工程, 2015(6): 30-34.
Qiu Liang, Feng Jundong. Research progress on biosorption of radionuclides[J]. Environmental Engineering, 2015(6): 30-34.
- [7] Vijayan S, Kikuchi M, Komatsu A. Technology perspectives on the management of spent-resin wastes generated from nuclear power reactor operations [C]. Tenth International Conference on Nuclear Engineering, Arlington, VA, April 14-18, 2002.
- [8] Zimmermann F J. New waste disposal process[J]. Chemical Engineering Journal, 1958, 65(8): 117-121.
- [9] 罗上庚. 放射性废物概论[M]. 北京: 原子能出版社, 2003: 109-116.
Luo Shangeng. An outline of radioactive waste[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 2003: 109-116.
- [10] Kobayashi Y, Matsuzuru H, Akatsu J, et al. Acid digestion of radioactive combustible wastes: Use of hydrogen peroxide for acid digestion of ion exchange resins[J]. Journal of Nuclear Science and Technology, 1980, 17(11): 865-868.
- [11] Modell M. Processing methods for the oxidation of organics in supercritical water: WO, US 4338199 A[P]. 1982-07-06.
- [12] 朱自强. 超临界流体技术: 原理和应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 506-509.
Zhu Ziqiang. Supercritical fluid technology: principles and applications [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000: 506-509.
- [13] 王亮, 王树众, 张钦明, 等. 含油废水的超临界水氧化反应机理及动力学特性[J]. 西安交通大学学报, 2006, 40(1): 115-119.

- Wang Liang, Wang Shuzhong, Zhang Qinning, et al. Reaction mechanism and kinetics of oil-bearing sewage disposal by supercritical water oxidation[J]. Journal of Xian Jiaotong University, 2006, 40(1): 115-119.
- [14] Akai Y, Yamada K, Sako T. Ion-exchange resin decomposition in supercritical water[J]. High Pressure Research, 2001, 20: 515-524.
- [15] Leybros A, Roubaud A, Guichardon P, et al. Ion exchange resins destruction in a stirred supercritical water oxidation reactor[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2010, 51: 369-375.
- [16] Leybros A, Roubaud A, Guichardon P, et al. Supercritical water oxidation of ion exchange resins: Degradation mechanisms[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2010, 88: 213-222.
- [17] Kim K, Son S H, Kim K, et al. Treatment of radioactive ion exchange resins by super- and sub-critical water oxidation (SCWO)[J]. Nuclear Engineering and Design, 2010, 240: 3654-3659.
- [18] Kim K, Choi M, Son S H, et al. Treatment of ion exchange resins used in nuclear power plants by super- and sub-critical water oxidation—A road to commercial plant from bench-scale facility[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 189-190: 213-221.
- [19] 程娟, 李全伟. 放射性废树脂氧化分解处理技术[J]. 同位素, 2012, 25(2): 124-128.
Cheng Juan, Li Quanwei. New research progress on the oxidative decomposition technology for spent radioactive ion exchange resin[J]. Journal of Isotopes, 2012, 25(2): 124-128.
- [20] Kritzer P, Dinjus E. An assessment of supercritical water oxidation (SCWO): Existing problems, possible solutions and new reactor concepts[J]. Chemical Engineering Journal, 2001, 83(3): 207-214.
- [21] 邢海青, 马辉, 张振涛, 等. Ag(II)间接电化学氧化处理TBP技术研究[J]. 中国原子能科学研究院年报, 2009, 2010: 396-396.
Xing Haiqing, Ma Hui, Zhang Zhen tao, et al. Study on the treatment of TBP by indirect electrochemical oxidation using Ag(II)[J]. Annual Report For China Institute of Atomic Energy, 2009, 2010: 396-396.
- [22] 成章, 王京刚, 文明芬, 等. 间接电化学氧化体系处理废有机溶剂[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2008, 35(2): 14-17.
Cheng Zhang, Wang Jinggang, Wen Mingfen, et al. Treatment of spent solvent by mediated electrochemical oxidation[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 2008, 35(2): 14-17.
- [23] 马辉, 张振涛, 邢海青, 等. Ag(II)氧化处理TBP和离子交换树脂技术研究[C]. 第九届全国核化学与放射化学学术研讨会, 赤峰, 8.23-27, 2010.
Ma hui, Zhang Zhen tao, Xing Haiqing, et al. Study on the oxidative treatment of TBP and ion exchange resin using Ag(II)[C]. The Ninth National Symposium on Nuclear Chemistry and Radiation Chemistry, Chifeng, August 23-27, 2010.
- [24] Fenton H J H. LXXIII.—Oxidation of tartaric acid in presence of iron [J]. Journal of the Chemical Society, Transactions, 1894, 65(0): 899-910.
- [25] Todo F, Sasaki T, Suzuki K. Decomposition of organic wastes by wet oxidation with hydrogen peroxide oxidant[C]. Proceedings of the Fifth International Conference on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation, ICEM '95, 1995, 1099-1101.
- [26] Taylor P A. Destruction of ion-exchange resin in waste from the HFIR, T1 and T2 Tanks using Fenton's reagent[R]. Orltm, 2002.
- [27] Zahorodna M, Bogoczek R, Oliveros E, et al. Application of the Fenton process to the dissolution and mineralization of ion exchange resins[J]. Catalysis Today, 2007, 129(1-2): 200-206.
- [28] Zahorodna M, Oliveros E, Wörner M, et al. Dissolution and mineralization of ion exchange resins: differentiation between heterogeneous and homogeneous (photo-)Fenton processes[J]. Photochemical & Photobiological Sciences, 2008, 7(12): 1480-1492.
- [29] Gunale T L, Mahajani V V, Watal P K, et al. Liquid phase mineralization of gel-type anion exchange resin by a hybrid process of Fenton dissolution followed by sonication and wet air oxidation[J]. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 2009, 4(1): 90-98.
- [30] Gunale T L, Mahajani V V, Watal P K, et al. Studies in liquid phase mineralization of cation exchange resin by a hybrid process of Fenton dissolution followed by wet oxidation[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 148(2): 371-377.
- [31] 黄庆村. 放射性废离子交换树脂减容与安定化技术之建立[C]. 第五届两岸核能学术交流研讨会论文集, 中国台湾台北, 2005, 18: 269-286.
Huang Qingcun. The establishment of volume reduction and immobilization technology for radioactive spent ion exchange resins[C]. Proceedings of The Fifth Cross-strait Workshop for Nuclear Energy Academic Exchange, China Taiwan Taipei, 2005, 18: 269-286.
- [32] 耿作红. 放射性废离子交换树脂的湿法化学氧化技术研究[D]. 北京: 清华大学核能技术设计研究院, 1993.
Geng Zuohong. A study on wet chemical oxidation of radioactive spent ion-exchange resin[D]. Beijing: Institute of Nuclear Energy Technology of Tsinghua University, 1993.
- [33] 张晔. 放射性废离子交换树脂稳定化技术研究[D]. 北京: 清华大学核能技术设计研究院, 1994.
Zhang Ye. A study on the immobilization technology of radioactive spent ion-exchange resin[D]. Beijing: Institute of Nuclear Energy Technology of Tsinghua University, 1994.
- [34] 蹇兴超, 云桂春. 放射性废离子交换树脂过氧化氢湿法催化氧化技术研究[J]. 辐射防护, 1995, 15(3): 203-209.
Jian Xingchao, Yun Guichun. A Study on wet catalysis oxidation of spent radioactive ion-exchange resin by hydrogen peroxide[J]. Radiation Protection, 1995, 15(3): 203-209.
- [35] Jian X, Wu T, Yun G. A study of wet catalytic oxidation of radioactive spent ion exchange resin by hydrogen peroxide[J]. Nuclear Safety, 1996, 37(2): 149-157.
- [36] Wan Z, Xu L J, W J L. Disintegration and dissolution of spent radioactive cationic exchange resins using Fenton-like oxidation process[J]. Nuclear Engineering & Design, 2015, 291: 101-108.
- [37] Wan Z, Xu L J, Wang J L. Treatment of spent radioactive anionic exchange resins using Fenton-like oxidation process[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 284: 733-740.
- [38] 梁志荣, 岳宗虎. 芬顿氧化法预处理放射性废离子交换树脂[C]. 2006全国核材料学术交流会论文集. 北京: 中国核学会, 2006: 284-287.
Liang Zhirong, Yue Zonghu. Pre-treatment of radioactive spent ion exchange resin by Fenton process[C]. Proceedings of the National Symposium on Nuclear Materials in 2006. Beijing: Chinese Nuclear Society, 2006: 284-287.
- [39] 梁志荣, 吴玉生, 刘学军. 芬顿氧化法预处理放射性废离子交换树脂[J]. 核化学与放射化学, 2007, 29(2): 71-74.
Liang Zhirong, Wu Yusheng, Liu Xuejun. Pre-treatment of radioactive spent ion exchange resin by Fenton process[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2007, 29(2): 71-74.
- [40] Bibler N E, Orebaugh E G. Iron-catalyzed dissolution of polystyrene-sulfonate cation-exchange resin in hydrogen peroxide[J]. Industrial & Engineering Chemistry Product Research & Development, 1976, 15

- (2): 136–138.
- [41] Chun U K, Choi K, Yang K H, et al. Waste minimization pretreatment via pyrolysis and oxidative pyrolysis of organic ion exchange resin[J]. *Waste Management*, 1998, 18(3): 183–196.
- [42] Kubota M. Decomposition of a cation exchange resin with hydrogen peroxide[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1983, 78(2): 295–305.
- [43] Haber F, Weiss J. über die katalyse des hydroperoxydes[J]. *Naturwissenschaften*, 1932, 20(51): 948–950.
- [44] Bray W C, Gorin M H. Ferryl ion, a compound of tetravalent iron[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1932, 54(5): 2124–2125.
- [45] 杨琦, 单立志, 钱易. 国外对污水湿式催化氧化处理的研究进展[J]. *环境科学研究*, 1998, 11(4): 64–66.
Yang Qi, Shan Lizhi, Qian Yi. Advance in catalytic wet air oxidation of wastewater abroad[J]. *Research of Environmental Sciences*, 1998, 11(4): 62–64.
- [46] Walling C, Kato S. Oxidation of alcohols by Fenton's reagent. Effect of copper ion[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1971, 93(17): 4275–4281.
- [47] Li L, Chen P, Gloyne E F. Generalized kinetic model for wet oxidation of organic compounds[J]. *AIChE Journal*, 1991, 37(11): 1687–1697.
- [48] Zhang Q, Chuang K T. Lumped kinetic model for catalytic wet oxidation of organic compounds in industrial wastewater[J]. *AIChE Journal*, 1999, 45(1): 145–150.
- [49] Belkacemi K, Larachi F, Sayari A. Lumped kinetics for solid-catalyzed wet oxidation: A versatile model[J]. *Journal of Catalysis*, 2000, 193(2): 224–237.
- [50] Barbier J, Delanoë F, Jabouille F, et al. Total oxidation of acetic acid in aqueous solutions over noble metal catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 1998, 177(2): 378–385.
- [51] Wang Y, Sun H, Duan X, et al. A new magnetic nano zero-valent iron encapsulated in carbon spheres for oxidative degradation of phenol[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2015, 172–173: 73–81.
- [52] Kim S, Ginsbach J W, Lee J Y, et al. Amine oxidative n-fealkylation via vupric hydroperoxide Cu-OOH homolytic cleavage followed by site-specific Fenton chemistry[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(8): 2867–74.
- [53] Qu J, Shi L, He C, et al. Highly efficient synthesis of graphene/MnO₂ hybrids and their application for ultrafast oxidative decomposition of methylene blue[J]. *Carbon*, 2014, 66(66): 485–492.
- [54] Civan F, Özaltun D H, Kıpçak E, et al. The treatment of landfill leachate over Ni/Al₂O₃ by supercritical water oxidation[J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2015, 100: 7–14.
- [55] Zhong Y, Liang X, He Z, et al. The constraints of transition metal substitutions (Ti, Cr, Mn, Co and Ni) in magnetite on its catalytic activity in heterogeneous Fenton and UV/Fenton reaction: From the perspective of hydroxyl radical generation[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2014, s 150–151: 612–618.
- [56] Costa D A S, Oliveira A A S, de Souza P P, et al. The combined effect between Co and carbon nanostructures grown on cordierite monoliths for the removal of organic contaminants from the liquid phase[J]. *New Journal of Chemistry*, 2015, 39(2): 1438–1444.
- [57] Guimaraes I R, Giroto A, Oliveira L C A, et al. Synthesis and thermal treatment of cu-doped goethite: Oxidation of quinoline through heterogeneous fenton process[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2009, 91(3–4): 581–586.
- [58] Pagano M, Volpe A, Lopez A, et al. Degradation of chlorobenzene by Fenton-like processes using zero-valent iron in the presence of Fe³⁺ and Cu²⁺[J]. *Environmental Technology*, 2011, 32(2): 155–165.
- [59] Xu L J, Wang J L. A heterogeneous Fenton-like system with nanoparticulate zero-valent iron for removal of 4-chloro-3-methyl phenol[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(1): 256–264.
- [60] Choi K, Lee W. Enhanced degradation of trichloroethylene in nano-scale zero-valent iron Fenton system with Cu(II) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 211–212(8): 146–153.
- [61] Xu L J, Wang J L. Degradation of 4-chloro-3,5-dimethylphenol by a heterogeneous Fenton-like reaction using nanoscale zero-valent iron catalysts[J]. *Environmental Engineering Science*, 2013, 30(6): 294–301.
- [62] 刘俊, 官春芬, 曾旭, 等. 催化湿式氧化技术中催化剂的研究进展[J]. *广东化工*, 2016, 43(12): 88–89.
Liu Jun, Guan Chunfen, Zeng Xu, et al. Research progress on the catalyst in catalytic wet air oxidation[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2016, 43(12): 88–89.

Recent advances in treatment of spent radioactive ion exchange resins by wet air oxidation

XU Lejin, SUI Zengguang

Nuclear Engineering and Technology Department, School of Energy and Power Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China

Abstract With the development of nuclear industry, the treatment and disposal of spent radioactive ion exchange resins has become a problem that needs to be solved at present. Because of the moderate reaction conditions, simple equipment, and low operational cost, wet air oxidation has recently received considerable attention from the research field of radioactive wastes treatment. In this paper, various advanced wet air oxidation processes for treatment of spent resins are summarized, including acid boiling degradation, supercritical water oxidation, electrochemical oxidation, and wet catalytic oxidation with hydrogen peroxide. The development status, influencing factors, reaction mechanism and kinetics of wet catalytic oxidation, as well as the distribution of radioactive nuclides in the off-gas, decomposition solution and solid residue, are briefly introduced. The future research directions and applications are also discussed.

Keywords radioactive spent ion exchange resin; wet air oxidation; reaction mechanism; kinetics; catalysts

(责任编辑 祝叶华)