

热解燃烧废 TBP/OK 料液配制

张存平, 甘学英, 林美琼, 魏峰, 范显华

(中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413)

摘要: 采用热解燃烧法处理放射性废磷酸三丁脂/煤油(TBP/OK)溶剂时, 为避免热解产生的磷酸腐蚀以及使其充分热解, 需在 TBP/OK 溶剂中加入固磷剂和表面活性剂, 并配成均匀、稳定料液。本工作研究配制 TBP/OK 乳液和 TBP 主要降解产物磷酸二丁脂(DBP)对乳液配制的影响。利用放射性废 TBP/OK 溶剂进行了热解燃烧废 TBP/OK 料液配制的配方验证, 并推荐了一种能够满足工业规模处理放射性废 TBP/OK 的料液配方。

关键词: 热解燃烧; 废 TBP/OK; 乳液

中图分类号: TL941.9

文献标识码: A

文章编号: 1000-6931(2004)02-0179-06

Compound of Feed for Pyrolysis and Combustion Spent TBP/ Kerosene

ZHANG Cun-ping, GAN Xue-ying, LIN Mei-qiong, WEI Feng, FAN Xian-hua

(China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275-93, Beijing 102413, China)

Abstract: Pyrolysis and combustion technology is an available method to treat spent organic solvent — intermediate-level radioactive TBP/ kerosene. In the process TBP is decomposed into C_4H_8 and P_2O_5 that would corrode equipment and pipes. In order to convert P_2O_5 into calcium phosphate or pyrophosphate, and then separate them from the pyrolysis reactor, calcium hydroxide and emulsifier solutions are added to the TBP/ kerosene to form stable emulsion after intense mixing. The influences of the different parameters, such as emulsifier kind, emulsifier content, DBP content and temperature, etc., in the pure TBP/ kerosene-DBP system on the emulsion is studied. The results show that the mixing do not emulsify if the content of DBP is more than 0.4%. The demonstration with the spent TBP/ kerosene show that the emulsion is well-distributed. The emulsion is stable in 24 h and can be transported by pump.

Key words: pyrolysis and combustion; spent TBP/ kerosene; emulsion

针对乏燃料后处理过程中积存的大量放射性废磷酸三丁脂/煤油(TBP/OK)溶剂, 热解燃烧是行之有效的处理方法。热解燃烧工艺避免了磷酸腐蚀难题, 为此, 需在 TBP/OK 溶剂中

加入固磷剂和表面活性剂配成均匀、稳定的料液。早期进行此项工作的德国 NUKEM^[1]公司配制的料液为稳定悬浮液, 中国辐射防护研究院配制的料液为介稳悬浮液, 两者的稳定性

收稿日期: 2002-10-28; 修回日期: 2003-09-29

作者简介: 张存平(1963—), 男, 山东泰安人, 高级实验师, 核化学化工专业

均较差。范显华等^[2]进行了 TBP/OK 热解燃烧 1:1 冷台架研究,何周国^[3]进行了热解焚烧废 TBP/OK 的料液配方研究,给出了满足进料要求的最佳配方,但这仅是针对纯 TBP-煤油体系。实际的废 TBP/OK 溶剂组成较为复杂,含有 U、Pu、Am、Cm 以及裂片元素,并含有许多辐解产物、界面污物等,这些杂质对乳状液的配制有影响。因此,进行热解燃烧工艺工程设计之前,进行废 TBP/OK 料液配制研究是十分必要的。

本工作在冷实验推荐的配方基础上,研究在纯 TBP/OK-DBP 体系下配制乳状液所需的表面活性剂以及其它因素的影响,特别是 TBP 的主要辐解产物 DBP 对乳状液形成的影响,并利用某后处理厂放射性废 TBP/OK 溶剂进行配方验证实验。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

1.1.1 仪器 NAX-1 型旋转式粘度计,余姚流量仪表厂;JJ-1A 精密定时电动搅拌器,江苏省金坛市荣华仪器厂制造;托盘天平,上海天平仪器厂制造。

1.1.2 试剂 磷酸三丁酯(TBP),化学纯,天津化学试剂一厂;磷酸二丁酯(DBP),化学纯,北京化学试剂有限公司;煤油(OK),工业纯,市售;TBP/OK 有机相,采用乏燃料后处理工艺常用的 $m(\text{TBP}) : m(\text{OK}) = 3 : 7$ 的比例配制;废 TBP/OK 有机相,分别取自某后处理厂 1204/1 罐和 1204/4 罐;表面活性剂,Span-80 (HLB = 4.3) (HLB 为亲水亲油平衡值)、O-3 (HLB = 8.3)、O-9 (HLB = 13.1)、O-20 (HLB = 15.3)、OP-7 (HLB = 11.0)、OP-20 (HLB = 15.0) 均为工业纯,北京长城洗涤剂厂;多元醇,化学纯,北京化学试剂有限公司;Ca(OH)₂,化学纯,江苏临江试剂化工厂。

1.2 实验方法

1) 取 297 mL TBP/OK 于 500 mL 烧杯中,然后加入一定量 DBP、表面活性剂,再加入 50 mL H₂O,于搅拌装置下搅拌 5 min;缓慢加入 Ca(OH)₂,搅拌 30 min;放置若干小时后再搅拌,观察成乳情况,若成乳,则测其粘度,并静

置观察料液稳定性。

2) 量取 297 mL 放射性废 TBP/OK 于 500 mL 烧杯中,转移至手套箱内;相继加入一定量表面活性剂和 50 mL H₂O,于搅拌装置下搅拌 5 min;缓慢加入 Ca(OH)₂,搅拌 30 min;放置若干小时后再搅拌,观察成乳情况,若成乳,则测其粘度,并静置观察料液稳定性。

2 结果与讨论

2.1 纯 TBP/OK-DBP 体系料液配制

乏燃料后处理产生的废 TBP/OK 溶剂中的主要辐射降解产物 DBP 的含量约为 0.025%^[4],为保守起见,在纯 TBP/OK 体系中加入 0.12% (占 TBP/OK 质量百分比) 的 DBP。

2.1.1 表面活性剂选择及用量 表面活性剂^[5]大致分为阴离子型、阳离子型和非离子型。非离子型表面活性剂稳定性高,有良好的乳化及耐酸、碱性能,另外,它不影响热解燃烧过程。鉴于此,本体系选择工业上常用的 O 系列(长链脂肪醇聚氧乙烯醚)、OP 系列(烷基酚聚氧乙烯醚)以及 Span 系列(脂肪酸聚氧乙烯醚)的非离子表面活性剂。在配方 $m(\text{TBP/OK}) : m(\text{Ca(OH)}_2) : m(\text{H}_2\text{O}) : m(\text{表面活性剂}) : m(\text{DBP}) = 100.0 : 10.7 : 20.2 : 0.8 : 0.12$ 条件下,选用表面活性剂 Span-80、O-3、O-9、O-20、OP-7 及 OP-20 进行乳化剂筛选实验,结果列于表 1。从表 1 可看出:能使本体系乳化的表面活性剂仅有 O-9,其他表面活性剂只能使体系形成不稳定悬浮液,当停止搅拌时, Ca(OH)₂ 颗粒在几分钟内迅速沉积。因此,本研究选用 O 系列中的 O-9 表面活性剂。乳化体系中表面活性剂用量一般在千分之几^[6],在 $m(\text{TBP/OK}) : m(\text{Ca(OH)}_2) : m(\text{H}_2\text{O}) : m(\text{DBP}) = 100 : 10.7 : 20.2 : 0.12$ 配方条件下,表面活性剂 O-9 用量(O-9 含量占 TBP/OK 的质量百分比)对成乳情况影响的实验结果列于表 2。从表 2 可看出:当 O-9 用量小于 0.5% 时,体系不成乳;当 O-9 用量大于 0.5% 时,体系虽成乳,但随着 O-9 含量增加,乳状液的粘度增大至已不能适应热解燃烧料液的输送要求。O-9 含量为 0.5% 较为适宜。

表 1 乳化剂的筛选

Table 1 Selection of emulsifiers

表面活性剂	成乳情况	粘度/ (mPa·s)	稳定时间/h
Spar-80	搅拌 30 min 未成乳,静置 72 h 搅拌仍未成乳		
O-3	搅拌 30 min 未成乳,静置 72 h 搅拌仍未成乳		
O-9	搅拌 10 min 成乳	1 600	> 24
O-20	搅拌 30 min 未成乳,静置 72 h 搅拌仍未成乳		
OP-7	搅拌 30 min 未成乳,静置 72 h 搅拌仍未成乳		
OP-20	搅拌 30 min 未成乳,静置 72 h 搅拌仍未成乳		

注:搅拌转速 100 ~ 300 r/min;环境温度 17

表 2 乳化剂用量的影响

Table 2 Influence of emulsifier content

O-9 含量/ %	成乳情况	粘度/ (mPa·s)	稳定时间/h
0.3	搅拌 30 min 未成乳,静置 72 h 搅拌仍未成乳		
0.4	搅拌 30 min 未成乳,静置 72 h 搅拌仍未成乳		
0.5	搅拌 10 min 成乳	3 500	> 48
0.6	搅拌 10 min 成乳	4 200	> 72
0.8	搅拌 10 min 成乳	5 400	> 72

注:搅拌转速 100 ~ 300 r/min;环境温度 12 ,DBP 含量 0.12 %

2.1.2 温度的影响 在配方 $m(\text{TBP}/\text{OK})$ $m(\text{Ca}(\text{OH})_2)$ $m(\text{H}_2\text{O})$ $m(\text{O-9})$ $m(\text{DBP}) = 100$ 10.7 20.2 0.5 0.12 条件下,在 12 ~ 35 范围内实验考察了温度的影响,结果列于表 3。从表 3 可看出:温度影响成乳时间,温度为 20 ~ 35 对乳状液的形成最为有利,乳状液的粘度小于 1 500 mPa·s,易于输送。

2.1.3 含水量的影响 在乳化体系中,体系中含水量大,形成的乳状液粘度低,易于输送,但增加了热解燃烧的热负荷,也增加了处理的料液量。根据热解燃烧冷试验的料液输送的经验,在乳状液粘度小于 1 500 mPa·s 情况下,乳状液的含水量越少越好。因此,在配方 $m(\text{TBP}/\text{OK})$ $m(\text{Ca}(\text{OH})_2)$ $m(\text{H}_2\text{O})$ $m(\text{O-9})$ $m(\text{DBP}) = 100$ 10.7 20.2 0.5 0.12 条件下,进行降低含水量(H_2O 含量占 TBP/OK 质量百分比)实验,结果列于表 4。从表 4 看出:温度在 20 左右,当水含量低于 16 % 时,乳状液粘度大于 1 500 mPa·s;水含量降低到 11 % 时,在现已作过的条件下,体系很难成乳。所以,本体系乳状液的最低含水量宜为

16 %。

2.1.4 搅拌转速的影响 搅拌可使料液混合均匀,并可适当降低油水界面张力,有利于形成乳状液。转速在 100 ~ 500 r/min 范围内对成乳影响的研究结果表明:转速为 100 ~ 300 r/min 时最适宜成乳,转速太高反而破乳;另外,间歇操作利于料液成乳。

2.1.5 DBP 含量的影响 DBP 是放射性废 TBP/OK 溶剂中的主要辐射降解产物,它的极性致使体系中的界面张力增高,严重影响乳状液的形成。在 $m(\text{TBP}/\text{OK})$ $m(\text{Ca}(\text{OH})_2)$ $m(\text{H}_2\text{O})$ $m(\text{O-9}) = 100.0$ 10.7 20.2 0.5 配方条件下的实验结果列于表 5。由表 5 可看出:DBP 含量对乳状液的形成影响很大,DBP 含量越高,料液成乳时间越长,粘度越低,稳定性越差;DBP 含量大于 0.4 % 时,料液难以成乳。

综合上述实验可以得出,在纯 TBP/OK-DBP 体积中,适宜的配方为 $m(\text{TBP}/\text{OK})$ $m(\text{Ca}(\text{OH})_2)$ $m(\text{H}_2\text{O})$ $m(\text{O-9})$ $m(\text{DBP}) = 100$ 10.7 20.2 0.5 0.2。

表3 温度的影响

Table 3 Influence of emulsifier temperature

温度/	成乳情况	粘度/ (mPa·s)	稳定时间/h
12	搅拌 10 min 成乳	3 500	>48
15	搅拌 10 min 成乳	3 200	>48
20	搅拌 3 min 成乳	1 500	>48
25	搅拌 3 min 成乳	1 300	>48
30	搅拌 3 min 成乳	1 200	>48
35	搅拌 3 min 成乳	1 200	>48

注:搅拌转速 100 ~ 300 r/min;DBP 含量 0.12 %

表4 含水量的影响

Table 4 Influence of water content

含水量/ %	成乳情况	粘度/ (mPa·s)	稳定时间/h
11	搅拌 30 min 未成乳,静置 24 h 搅拌仍未成乳		
14	搅拌 30 min 成乳	2 200	>48
16	搅拌 3 min 成乳	1 500	>48

注:搅拌转速 100 ~ 300 r/min;室温 20 °C;DBP 含量 0.12 %

表5 DBP含量的影响

Table 5 Influence of DBP content

DBP 含量/ %	成乳情况	粘度/ (mPa·s)	稳定时间/h
0.00	搅拌 2 min 成乳	2 000	>48
0.12	搅拌 5 min 成乳	1 600	>48
0.20	搅拌 10 min 成乳	1 200	>48
0.24	搅拌 30 min 未成乳,静置 5 h 后搅拌 2 min 成乳	1 000	>24
0.28	搅拌 30 min 未成乳,静置 6 h 后搅拌 2 min 成乳	900	>24
0.32	搅拌 30 min 未成乳,静置 7 h 后搅拌 2 min 成乳	700	>24
0.36	搅拌 30 min 未成乳,静置 18 h 后搅拌 2 min 成乳	900	>24
0.40	搅拌 30 min 未成乳,静置 72 h 后搅拌仍未成乳		

注:搅拌转速 100 ~ 300 r/min;环境温度 17 °C

2.2 废 TBP/OK 配方验证实验

某后处理厂 1204/1 贮存罐中的废液放射性较弱,辐射降解产物 DBP 含量较低,为 0.03 %;1204/4 罐中的废液放射性较强,辐射降解产物 DBP 含量较高,为 0.26 %。两罐上下部位废液成分有差别,下部比上部成分复杂。为使取样有代表性,每罐废液取自两点:下部取自罐的 3/4 处,上部取自罐的 1/4 处。

2.2.1 1204/1 罐下部废液配方验证 据纯 TBP/OK/DBP 体系 $m(\text{TBP}/\text{OK})$ $m(\text{Ca}(\text{OH})_2)$

$m(\text{H}_2\text{O})$ $m(\text{O-9}) = 100$ 10.7 20.2 0.5 的料液配方,该废液不能形成乳状液。为此,对该配方中的 O-9 含量进行了实验调整,实验结果列于表 6。由表 6 可看出:当 O-9 含量小于 2 % 时,1204/1 罐废液难以形成乳状液;O-9 含量大于 2 % 时,搅拌后静置 24 h,再搅拌均能成乳,但乳状液粘度较低,稳定性较差。因此,对于 1204/1 罐下部废液,合适的配方为 $m(\text{TBP}/\text{OK})$ $m(\text{Ca}(\text{OH})_2)$ $m(\text{H}_2\text{O})$ $m(\text{O-9}) = 100$ 10.7 20.2 2.0。

2.2.2 1204/4 罐下部废液配方验证 同样,

对于该罐废液,纯 TBP/OK-DBP 体系 $m(\text{TBP/OK}) : m(\text{Ca}(\text{OH})_2) : m(\text{H}_2\text{O}) : m(\text{O-9}) = 100 : 10.7 : 20.2 : 0.5$ 的料液配方仍不能形成乳状液。为此,调整 O-9 含量,添加多元醇。配方调整实验结果列于表 7。由表 7 可看出:O-9 含量在 2.4% 以上、多元醇含量大于 1.2%,废液才有可能成乳。多元醇含量大于 3.2% 不能成乳;小于 1.2%,成乳时间太长;当 O-9 含量为 3.2% 时,多元醇含量为 2.0%,这

时,放置 48 h 后搅拌能成乳。由此可见,1204/4 罐下部废液的成乳配方为 $m(\text{TBP/OK}) : m(\text{Ca}(\text{OH})_2) : m(\text{H}_2\text{O}) : m(\text{O-9}) : m(\text{多元醇}) = 100 : 10.7 : 20.2 : 3.2 : 2.0$ 。

2.2.3 1204/1、1204/4 罐上部废液的配方验证 根据 1204/1、1204/4 罐下部废液优化配方分别对其上部进行了验证,验证实验结果列于表 8。由表 8 可看出:两罐上部废液均能配成乳状液。

表 6 1204/1 罐废液配制

Table 6 Demonstration of the spent TBP/ kerosene in tank 1204/1 bottom

O-9 含量/ %	成乳情况	粘度/ (mPa · s)	稳定时间/ h
0.5	搅拌 30 min 未成乳,次日搅拌仍未成乳		
1.2	搅拌 30 min 未成乳,次日搅拌仍未成乳		
1.6	搅拌 30 min 未成乳,次日搅拌仍未成乳		
2.0	搅拌 30 min 未成乳,次日搅拌 30 min 成乳	160	> 24
2.4	搅拌 30 min 未成乳,次日搅拌 5 min 成乳	180	> 24
3.2	搅拌 30 min 未成乳,次日搅拌 5 min 成乳	180	> 24

注:搅拌转速 100 ~ 300 r/min;环境温度 20

表 7 1204/4 罐下部废液配制

Table 7 Demonstration of the spent TBP/ kerosene in tank 1204/4 bottom

O-9 含量/ %	多元醇含量/ %	成乳情况	粘度/ (mPa · s)	稳定时间/ h
2.0	0	搅拌 30 min 未成乳,搅拌 72 h 仍未成乳		
4.0	0	搅拌 30 min 未成乳,搅拌 72 h 仍未成乳		
2.0	1.2	搅拌 30 min 未成乳,搅拌 72 h 仍未成乳		
2.0	2.0	搅拌 30 min 未成乳,搅拌 72 h 仍未成乳		
2.4	1.2	搅拌 30 min 未成乳,搅拌 72 h 仍未成乳		
2.4	2.0	搅拌 30 min 未成乳,静置 96 h 后搅拌成乳	40	> 24
3.2	1.2	搅拌 30 min 未成乳,静置 72 h 后搅拌成乳	80	> 24
3.2	2.0	搅拌 30 min 未成乳,静置 48 h 后搅拌成乳	280	> 24
3.2	3.2	搅拌 30 min 未成乳,静置 96 h 后搅拌仍未成乳		

注:搅拌转速 100 ~ 300 r/min;环境温度 20

表 8 1204/1、1204/4 罐上部废液配制

Table 8 Demonstration of the spent TBP/ kerosene in tank 1204/1 and 1204/4 upper

罐号	O-9 含量/ %	多元醇含量/ %	成乳情况	粘度/ (mPa · s)	稳定时间/ h
1204/1	2.0	0	搅拌 30 min 未成乳,静置 24 h 搅拌成乳	320	> 24
1204/4	3.2	2.0	搅拌 30 min 未成乳,静置 48 h 搅拌成乳	120	> 24

注:搅拌转速 100 ~ 300 r/min;环境温度 20

2.2.4 废 TBP/OK 配制的乳状液性能测定
 对于由 1204/1 罐中废 TBP/OK 配制的乳状液,在搅拌转速为 100 ~ 300 r/min 和环境温度为 20 °C 下测定了其部分性能。乳状液呈乳白色,稍偏黄,为 W/O 型,密度为 $0.84 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, pH = 12 ~ 13,粘度小于 500 mPa·s,稳定时间大于 24 h。

3 结束语

1) 废 TBP/OK 的降解产物 DBP 对料液的配制影响很大,DBP 含量越高,料液成乳时间越长,且粘度降低,稳定性变差。当 DBP 含量 0.4 % 时,料液难以成乳。

2) 配制由废 TBP/OK 配成的乳状液的合适乳化剂为非离子型表面活性剂 O-9,废 TBP/OK 乳状液的配制与静置时间有密切关系。

3) 对于某后处理厂 1204/1 和 1204/4 罐贮存的放射性废 TBP/OK 溶剂,合适的配方分别为:
 $m(\text{TBP/OK}) : m(\text{Ca}(\text{OH})_2) : m(\text{H}_2\text{O}) : m(\text{O-9}) = 100 : 10.7 : 20.2 : 2.0$ 和
 $m(\text{TBP/OK}) : m(\text{Ca}(\text{OH})_2) : m(\text{H}_2\text{O}) : m(\text{O-9}) : m(\text{多元醇}) = 100 : 10.7 : 20.2 : 3.2 : 2.0$ 。

废 TBP/OK 溶剂成分复杂,影响配制的因

素很多,并需放置若干小时后才能成乳。有关加快成乳速度以及乳化机理等问题有待进一步研究。此外,废 TBP/OK 热解燃烧工艺工程装置建成后,料液配制仍需在配料罐中进一步进行验证。

本工作得到了中国核工业集团公司王晓黎和八二一厂林良元、任力等的帮助,在此致以衷心感谢。

参考文献:

- [1] GERHRD KEMMLER and ELMAR SCHLICH NUKEM GmbH. Pilot-scale Testing of Pyrolysis for the Volume Reduction of Organic Waste[J]. Nuclear Technology, 1982, 59: 321 ~ 328.
- [2] 范显华,张存平,何周国. TBP-煤油热解燃烧冷台架试验[J]. 原子能科学技术, 1999, 33(6): 546 ~ 552.
- [3] 何周国. 热解焚烧废 TBP-煤油的料液配方研究[J]. 核化学与放射化学, 1997, 19(1): 29 ~ 35.
- [4] Erich Z, Joachim B. Crud Formation in the Purex and Thorex Processes [J]. Nuclear Technology, 1986, 75: 332 ~ 337.
- [5] 刘程. 表面活性剂应用大全[M]. 北京:北京工业大学出版社, 1992. 34 ~ 39.
- [6] 姜兆华. 应用表面化学与技术[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社, 2000. 50 ~ 63.