

间接电化学氧化体系处理废有机溶剂

成章^{1,2} 王京刚^{1*} 文明芬² 陈靖²

(1. 北京化工大学化学工程学院, 北京 100029; 2. 清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 102201)

摘要: 研究了采用银媒间接电化学氧化(Ag/MEO)体系对(TBP)进行氧化分解的过程, 包括 Ag^{2+} 产生的有关条件以及影响 Ag^{2+} 氧化有机物的相关因素。研究结果表明, Ag/MEO 体系对 TBP 的氧化过程中, 先将 TBP 分解为可溶性小分子物质, 再对其进行完全的氧化。在温度为 50℃, 硝酸浓度为 8 mol/L, 电流密度为 1 A/cm² 的条件下, TBP 可以被迅速完全地氧化分解。

关键词: 间接电化学氧化; 废有机溶剂; Ag^{2+} ; 磷酸三丁酯

中图分类号: X703

引言

核废料处理的 PUREX 过程中, 采用磷酸三丁脂(TBP)作为萃取剂, 煤油作为稀释剂。重复多次的循环后, 萃取剂受到化学和放射性的作用, 发生降解反应, 主要产物是磷酸二丁脂、磷酸一丁脂等^[1]。此时萃取剂的性能受到严重影响, 需要将其视为废物进行处理。

通常对废 TBP 溶剂的处理方法是焚烧, 但是焚烧产物中含有 P_2O_5 , 这会对设备产生严重的腐蚀。Ichiashi 等将 H_2O_2 氧化技术应用于 TBP 等放射性有机废物的处理^[2], 此法的优点在于反应条件温和, 二次污染物很少; 不足的是反应效率不高。Turc 研究了超临界水氧化法^[3]。用超临界的水溶解气体和有机物, 形成均相混和物, 在高温下完全燃烧。运用超临界水氧化法时, 设备必须安装在有防护的密封箱中; 过程在高温高压下进行, 操作条件较为苛刻, 对设备的要求较高。

间接电化学氧化(MEO)^[4]作为一种替代焚烧的技术, 它通过一系列的电子传递过程(通常以金属离子作为中介体)将有机物氧化为二氧化碳和水。通常采用的金属离子有 Ag、Co、Ce^[5]等离子, 溶液有 HNO_3 , H_2SO_4 等^[6]。间接电化学氧化有许多的优点: 反应可以在常压和低温(30~70℃)下进行; 废液和氧化产物(除去气体)都存在于溶液中, 几乎

没有二次污染产物; 操作过程简单, 方便实行自动化控制。本文利用间接电化学氧化方法, 寻找合适的工艺条件对 TBP 进行降解。

1 实验部分

1.1 原料和仪器

AgNO_3 、TBP, 分析纯, 硝酸, 化学纯, 北京化工厂; AgO , 分析纯, 阿法埃莎化学有限公司。

Lambda 40 型紫外可见谱仪, 美国 Perkin Elmer 公司; TOC 5000 型总有机碳测定仪, 日本岛津公司; SXJQ-1 型数显直流无级调速搅拌器, 中西器材大全; H 型电解槽, 自制。

1.2 实验方法

图 1 是间接电化学氧化实验装置简图, 主要由阳极室和阴极室两个部分构成, 制造材料为聚四氟乙烯。中间用 Nafion 117[®] 膜隔开防止在阳极被氧化的银离子又在阴极上被还原。四周用螺栓固紧。

阳极为自制 Ti/PbO₂ 电极, 阴极为 Ti 电极。实验过程中, 将反应容器置于恒温槽中, 阳极加入机械搅拌装置, 阴极不断鼓入空气。

本文阳极溶液为 200 mL 一定浓度的 $\text{AgNO}_3/\text{HNO}_3$ 溶液, 阴极溶液为 200 mL HNO_3 溶液。

1.3 分析方法

Ag^{2+} 浓度的测定是在一定的通电时间间隔下取 1 mL 阳极溶液, 加入 2 mL 含有 0.5 mol/L 的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 和 3.5 mol/L 的 HNO_3 溶液中, 使 Ag^{2+} 氧化 Co^{2+} 为 Co^{3+} , 并在 606 nm 波长下测定吸光度, 并与事先绘制的标准曲线对比得到 Ag^{2+} 的浓度^[7]。

溶液总有机碳(TOC)去除率为不同反应时间下

收稿日期: 2007-10-17

第一作者: 男, 1981 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: jingg-wang@163.com

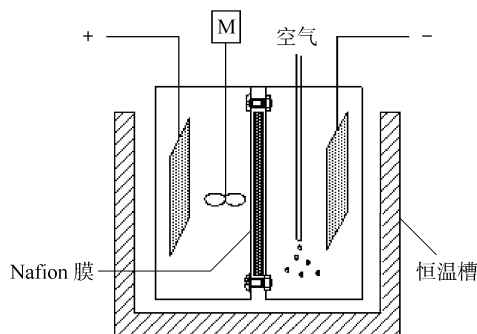


图1 间接电化学氧化实验装置示意图

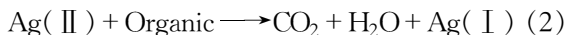
Fig.1 Schematic diagram of the MEO system

测得的 TOC 值与初始加入 TBP 的 TOC 值的比值。

2 结果与讨论

2.1 影响 Ag^{2+} 浓度的因素

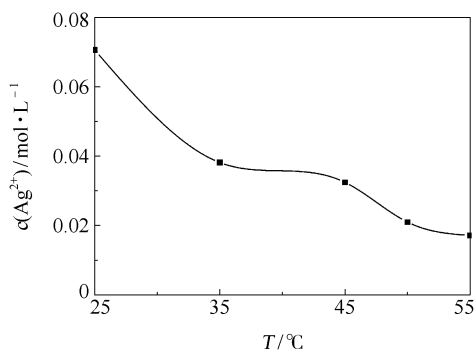
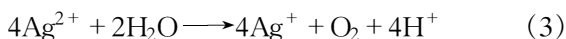
本文阳极反应为



间接电化学氧化处理有机物的关键在于高价金属离子的产生。因此本文首先研究了温度、 AgNO_3 初始浓度、硝酸浓度对 Ag^{2+} 浓度产生的影响。

2.1.1 温度

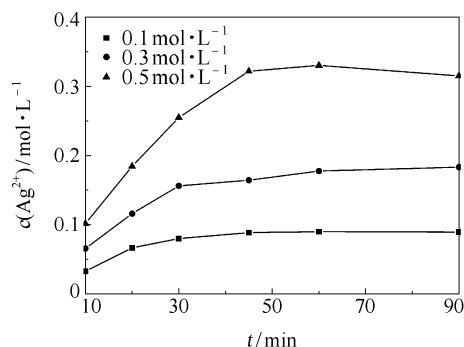
图2为当 AgNO_3 浓度为 0.1 mol/L , HNO_3 浓度为 8 mol/L , 电流为 1 A 时, 不同温度对产生 Ag^{2+} 离子的影响, 可以发现, 随着温度的升高 Ag^{2+} 浓度下降, 原因是温度的升高加速了 Ag^{2+} 与 H_2O 的反应, 消耗了一部分 Ag^{2+} 。

图2 不同温度下 Ag^{2+} 离子的浓度Fig.2 Effect of temperature on the formation of Ag^{2+}

2.1.2 AgNO_3 初始浓度

图3为不同初始 AgNO_3 浓度对 Ag^{2+} 产生的影响。从图3中可以明显看出, 初始 AgNO_3 浓度越高, 通过阳极氧化, 产生的 Ag^{2+} 的浓度也越高。另

外, 尽管初始浓度有差异, 通电 45 min 后, 溶液中的 Ag^{2+} 浓度均趋于稳定。

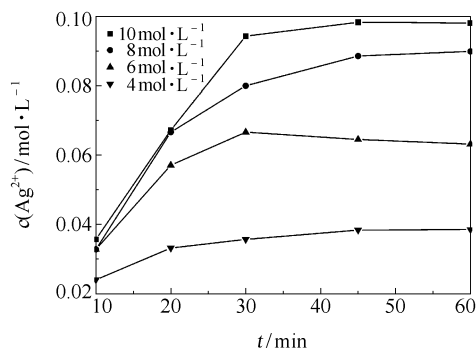


$c(\text{HNO}_3) = 8 \text{ mol/L}$; $T = 25^\circ\text{C}$; $I = 1 \text{ A}$

图3 不同 AgNO_3 初始浓度下溶液中 Ag^{2+} 的浓度变化Fig.3 Effect of AgNO_3 concentration on Ag^{2+} generation

2.1.3 硝酸浓度

用4种不同浓度的硝酸作为阳极溶液时, 产生的 Ag^{2+} 离子浓度如图4所示。可以发现, 随着酸浓度的增加, Ag^{2+} 离子浓度也越高。当硝酸浓度为 10 mol/L 时, Ag^+ 几乎完全转化为 Ag^{2+} ; 而当硝酸浓度为 4 mol/L 时, 只有约 40% 的 Ag^+ 转化为 Ag^{2+} 。这是因为阳极氧化 Ag^+ 所产生的 Ag^{2+} 离子实际上与硝酸络合成 $[\text{AgNO}_3]^+$ 离子存在于溶液中, 较高的硝酸浓度利于维持 $[\text{AgNO}_3]^+$ 离子的稳定存在。



$c(\text{AgNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$; $T = 25^\circ\text{C}$; $I = 1 \text{ A}$

图4 不同 HNO_3 浓度溶液中 Ag^{2+} 的浓度变化Fig.4 Effect of nitric acid concentration on Ag^{2+} generation

2.2 Ag^{2+} 对 TBP 的氧化分解分析

2.2.1 TBP 氧化分解过程

阳极溶液中加入 1 mL TBP 后, 测定不同反应时间溶液的总有机碳(TOC)值, 结果如图5所示。

从图5中发现 TOC 变化的趋势是先增大后减小。可以推断, 对 TBP 的氧化过程并不是直接将 TBP 氧化为磷酸, 而是首先将 TBP 转化为易溶于水的小分子中间产物(如磷酸一丁酯、磷酸二丁酯等),

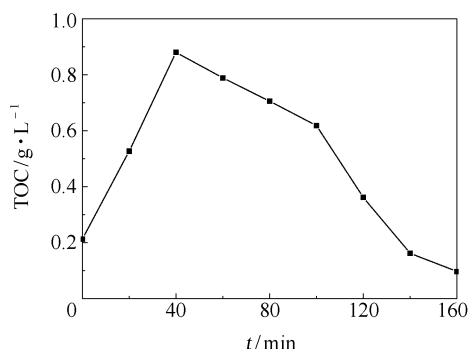


图5 TBP氧化过程中总有机碳值随时间的变化

Fig. 5 TOC evolution rate during destruction of TBP

因此导致了溶液 TOC 值的增加;然后才将这些中间产物进一步分解为 CO_2 和 H_2O 。由 2.1 节中的研究结果,基本确立比较理想的实验条件是硝酸浓度 8 mol/L,硝酸银浓度 0.5 mol/L。对于温度因素,虽然较低的温度有利于 Ag^{2+} 离子的稳定,但另一方面,高温条件可以加速 Ag^{2+} 离子对 TBP 的氧化,因此又进行了一系列不同温度下电化学氧化 TBP 的实验;此外,还对电流密度因素作了实验研究。

2.2.2 温度对 TBP 降解速率的影响

图 6 表示了当温度分别为 30、40 和 50 °C 时,1 h 和 2 h 后溶液中的 TOC 去除率。 Ag/MEO 体系氧化分解 TBP 的过程可以分为两个步骤,第一个步骤是 Ag^{2+} 离子的产生,第二个步骤是 Ag^{2+} 离子氧化分解 TBP。从图 6 中可以看出,尽管低温更有利于维持 Ag^{2+} 离子的高浓度,但温度越高,TBP 氧化的速度也越快。这说明第二个步骤是控制步骤。

2.2.3 电流密度对 TBP 降解速率的影响

图 7 表示了当电流密度分别为 0.5、0.7 和 1.0 A/cm^2 时,不同时间下溶液中 TOC 的去除率。可以

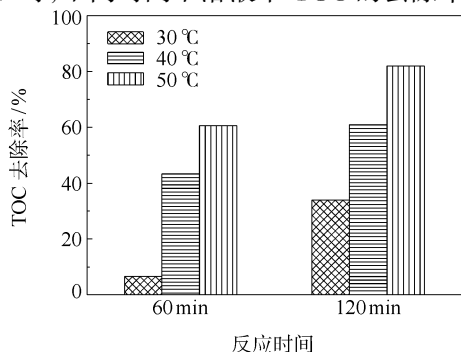


图6 不同温度下溶液中 TOC 的去除率

Fig. 6 Change of the TOC in the anolyte as a function of the oxidation time according to a change of the temperature

看出,随着电流密度的增加,TOC 去除效率也随之增加,电流密度为 1 A/cm^2 时的去除效率最高。

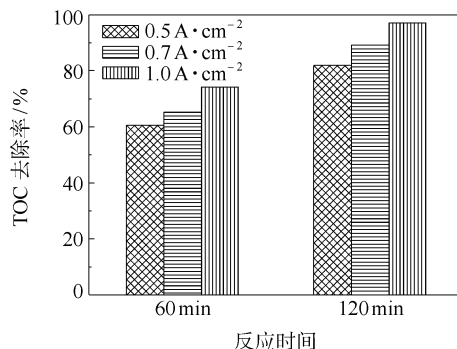


图7 不同电流密度下溶液中 TOC 的去除率

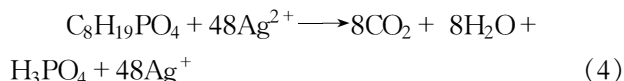
Fig. 8 Change of the TOC in the anolyte as a function of the oxidation time according to a change of the current density

2.2.4 TBP 氧化过程中的电流效率

由于在 TBP 氧化的初始阶段,溶液的 TOC 值因为 TBP 分解生成的小分子物质的溶解反而增加,根据 TOC 变化得到的计算结果无法准确体现各个过程的电流效率。所以采用可溶于水的磷酸二丁酯(HDBP)代替 TBP 来考察体系的电流效率。

在阳极中加入 3 mL HDBP 溶液,其中 HDBP 的浓度是 1.12 mol/L,温度 50 °C, AgNO_3 浓度 0.5 mol/L, HNO_3 浓度 8 mol/L,电流密度 1 A/cm^2 。

HDBP 完全氧化分解的反应为



完全氧化 1 mol HDBP 需要 48 mol 的 Ag^{2+} ,将通电量与由 TOC 换算成的被氧化的碳的质量相比较,可以得到电流效率值。反应过程中的 TOC 变化及各个时间段的电流效率变化如表 1 所示。

表1 HDBP 氧化过程中溶液的 TOC 和电流效率的变化
Table 1 Change of TOC and current efficiency during the oxidation of HDBP

t/min	TOC/g·L ⁻¹	电流效率* /%
0	5.716	—
20	4.451	101.61
40	3.539	73.25
60	2.577	77.27
90	1.407	62.65
120	0.336	57.35

* 相邻时间段内的电流效率

可以发现,在最初的 20 min 电流效率最高,可以达到 101.61%,随后 40 min 电流效率在 75% 左右,接下去的阶段电流效率呈降低的趋势。原因可能是由于本反应是一个接触反应,在初始阶段有机物的浓度较高时,可以与产生的 Ag^{2+} 充分接触,因而降解速率较快,电流效率也较高;随着有机物的消耗, Ag^{2+} 与有机物分子的接触机会相对减小,所以导致了电流效率的下降。

3 结论

(1) 采用 Ag/MEO 体系, Ag^+ 离子在阳极被氧化为 Ag^{2+} 离子。在 25℃,初始 AgNO_3 浓度为 0.5 mol/L, HNO_3 浓度为 8 mol/L 的条件下,有利于产生较高浓度的 Ag^{2+} 离子。

(2) 在 Ag/MEO 体系对 TBP 的氧化过程中,首先将 TBP 分解为易溶于水的小分子物质,再进一步分解为 CO_2 和 H_2O 。

(3) TBP 在温度为 50℃ 和电流密度为 1 A/cm² 的条件下时,可以被迅速地氧化分解,TOC 去除率接近 100%。

参考文献:

- [1] 焦荣洲,朱永■,宋崇立. 从高放废液中分离铜系元素流程进展[J]. 核科学与工程,2002, 22(1): 63-70.
- [2] Fabiano B, Pastorino R, Ferrando M. Distillation of ra-

dioactive liquid organic waste for subsequent wet oxidation [J]. Journal of Hazardous Materials, 1998, 57: 105-125.

- [3] Joussot-Dubien C, Didier G, Ture H A. Method and device for oxidising materials in supercritical water. Comliler: FR, WO200230836-A1[P/OL]. 2002-04-18 [2007-10-11]. http://www.ipr-village.info/portal/servlet/DIIDirect?CC=WO&PN=200230836&DT=A&SrcAuth=Wila&Token=ZXjZJOdjAnQqB4Wt-vwBqevfYVebNsQjF.MqMyA_aV2Pd9HU7y3u1Ttvc7-Y8BkOADrBiZCc0bs97zN6Wt9D114dDyXam34qhu5.U1.ynf6zB.
- [4] Galla U, Kritzer P, Bringmann J, et al. Process for total degradation of organic wastes by mediated electro-oxidation[J]. Chem Eng Technol, 2000, 23(3): 230-233.
- [5] Bringmann J, Ebert K, Galla U, et al. Electrochemical mediators for total oxidation of chlorinated hydrocarbons: Formation kinetics of Ag(II), Co(III), and Ce(IV)[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1995, 25: 846-851.
- [6] Farmer J C, Wang F T, Lewis P R, et al. Destruction of chlorinated organics by cobalt(III)-mediated electrochemical oxidation[J]. J Electrochem Soc, 1992, 139(11): 3025-3029.
- [7] Kirwin J B, Peat F D, Proll P J, et al. A kinetic and spectro-photometric examination of silver(II) in perchlorate media[J]. J Phys Chem, 1963, 67: 1617-1621.

Treatment of spent solvent by mediated electrochemical oxidation

CHENG Zhang^{1,2} WANG JingGang¹ WEN MingFen² CHEN Jing²

(1. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 102201, China)

Abstract: The treatment of spent tributylphosphate (TBP) by a mediated electrochemical oxidation (MEO) system based on Ag as the transition metal has been studied. The factors affecting the generation of Ag^{2+} and its capability to decompose TBP have been investigated. The results indicate that during the oxidation process, TBP is first decomposed to a variety of small molecules. It was also found that the rate of the oxidation process could be maximized with a temperature of 50℃, a nitric acid concentration of 8 mol/L, and a current density of 1 A/cm².

Key words: mediated electrochemical oxidation(MEO); spent solvent; Ag^{2+} ; tributylphosphate (TBP)