

催化氧化处理放射性三辛胺二甲苯废液的实验验证

康劲扬, 陶 萱, 巫帅珍, 袁小琳, 彭源源, 王 林, 杨自强,
赵振翔, 石 磊, 马永红, 周 强, 张 威*

中核四川环保工程有限责任公司, 四川 广元 628000

摘要: 通过催化氧化的方法处理放射性三辛胺二甲苯 ($V/V=1/4$) 有机废液, 废液主要含某超铀核素, 总 α 活度为 10^8 Bq。选择可直接商业获得的黑色纳米二氧化锰作为催化剂, 冷实验工艺验证连续运行 90 h, 结果显示: 三辛胺二甲苯混合有机液体经催化氧化后主要产物为二氧化碳、水及少量小分子有机物, 无机化率大于 95%, 催化氧化效果较好。确定工艺参数后, 在热室内顺利完成了该放射性有机废液的催化氧化处理。放射性测量衡算结果表明: 98%以上的超铀核素截留在催化剂残渣和催化装置内, 以气载放射性废物形式排放的核素含量小于 0.001%, 表明该工艺设备能有效防止核素扩散。本研究通过冷试验验证和工程应用证明了催化氧化法处理放射性有机废液的技术可行性。

关键词: 放射性有机废液; 催化氧化; 放射性废物处理; 催化氧化装置; 无机化

中图分类号: TL941.1 文献标志码: A

doi: 10.7538/hhx.YX.2025.2025033

Catalytic Oxidation Treatment of Radioactive Trioctylamine-Xylene Waste Liquids

KANG Jin-yang, TAO Xuan, WU Shuai-zhen, YUAN Xiao-lin, PENG Yuan-yuan, WANG Lin, YANG Zi-qiang, ZHAO Zhen-xiang, SHI Lei, MA Yong-hong, ZHOU Qiang, ZHANG Wei*

CNNC Sichuan Environmental Protection Engineering Co., Ltd, Guangyuan 628000, China

Abstract: The catalytic oxidation treatment of radioactive trioctylamine-xylene ($V/V=1/4$) organic waste liquid containing transuranic nuclides (total α activity: 10^8 Bq) using commercially available nano-MnO₂ as the catalyst was investigated in the present work. The process aims to convert organic components into non-dispersible solid residues while minimizing radionuclide release. The simulated experiments were conducted to validate the process over 90 hours of continuous operation. Results demonstrated that the trioctylamine-xylene mixture was predominantly decomposed into carbon dioxide, water, and trace small-molecule organics, achieving an inorganic conversion rate exceeding 95%. Key reaction parameters, including a reactor temperature of (190 ± 20) °C, stirring rate of 30 rpm, and feed rate of 87 mL/h, were optimized to ensure stable operation. Post-reaction analysis revealed that residual carbon content in the catalyst increased from 0.044% to 2.08%, indicating minor carbon deposition. Tail gas analysis detected volatile organic compounds (TVOC: 925.1 mg/m³), predominantly xylene (660.60 mg/m³), alongside trace

benzene, toluene, and olefins, suggesting partial catalytic oxidation and chemical reforming pathways. Notably, trioctylamine exhibited higher catalytic degradation efficiency compared to xylene, likely due to its stronger polarity. Nitrogen oxides (NO: 0.05 mg/m³, NO₂: 0.52 mg/m³) in the tail gas were minimal, implying nitrogen retention in solid residues or conversion to N₂. Subsequent experiments in hot cell were successfully carried out to treat radioactive waste liquid under optimized conditions. Post-treatment radionuclide balance calculations revealed that >98% of transuranic nuclides were retained in catalyst residues and reactor internals. Less than 0.001% of nuclides were released via gaseous pathways, confirming effective containment. Solid residues accounted for 96.86% of the original activity. The catalytic oxidation system demonstrated robust performance in converting liquid organic waste into stable solid residues under mild conditions (190 °C, atmospheric pressure), avoiding secondary pollution risks compared with high-temperature incineration or corrosive supercritical oxidation. This work validates catalytic oxidation as a viable method for treating radioactive organic liquids, particularly for small-batch operations. The process achieves high radionuclide immobilization while enabling safe gas-phase discharge, offering significant advantages over conventional cementation (e.g., volume expansion, leaching issues) and glass vitrification (incompatible with organics). Further optimization of catalyst formulations and tail gas treatment could enhance decomposition efficiency for complex organic matrices.

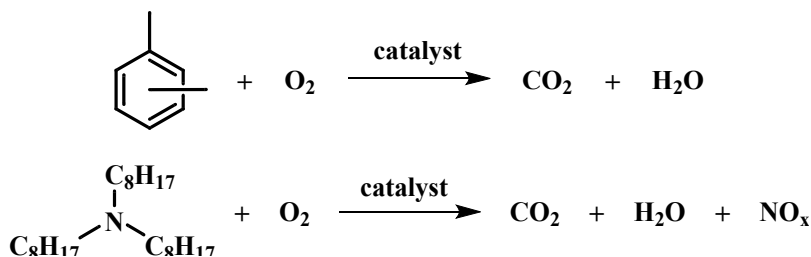
Key words: radioactive organic waste liquid; catalytic oxidation; radioactive waste management ; catalytic oxidation device; inorganicization

核工业及相关科研试验中大量使用有机液体，如磷酸三丁酯煤油体系、三辛胺二甲苯体系、闪烁液体系等，产生的放射性有机废液不仅存在放射性危害，还有易燃易爆、有毒、易挥发等潜在安全隐患，是值得重点关注的放射性废物类型之一。三辛胺是用途广泛的萃取剂，二甲苯作为稀释剂，常用于稀土工业以及核工业中铀、钚的萃取，本次处理对象为 $\phi=20\%$ 的三辛胺-二甲苯有机废液，主要含某超铀核素，总 α 活度 10⁸ Bq。

对于液体放射性废物，宜转变为固相、非弥散性的物质，提高其固有安全性^[1-4]。常见标准化的固化体有水泥固化体、玻璃固化体等，针对放射性有机废液，水泥固化体增容严重且普遍抗压强度不足，长时间浸泡试验中浸出率不满足国家标准^[5]的要求，乳化剂和水泥固化配方有待进一步优化，有机液体这类易燃性物质也不适用于玻璃固化，因此宜采用化学氧化的方法将其转变为可排放的气态流出物，而将大部分放射性核素保留在固体残渣中，目前主要化学氧化方法有过氧焚烧、热解焚烧、湿法氧化、超临界水氧化与催化氧化等。

过氧焚烧^[6]与热解焚烧^[7]技术在处理小批量放射性有机物时不具有灵活性，且需要耐高温、耐腐蚀材料作为主反应器如哈氏合金。湿法氧化^[8]在处理纯有机物时无机化率不理想且产生大量放射性废水，超临界水氧化^[9]技术中 HF 和 HCl 对反应器金属的腐蚀问题也未能很好的解决，相比较下催化氧化技术处理小批量放射性有机废物时具有优势。

催化氧化技术^[10-21]广泛用于挥发性有机物（VOCs）的处理，在催化剂的作用下有机物与氧气发生氧化反应产生小分子有机物与二氧化碳、水等。催化氧化技术因其较低的工艺温度（60~300 °C）、常压反应且不产生二次污染产物被认为是去除 VOCs 最有效方法之一，三辛胺、二甲苯等有机物在理想的催化氧化过程中，产物主要为 CO₂、H₂O、氮氧化物等，主要方程式如下。



目前有机液体/蒸汽的催化氧化催化剂主要分为两类：一是负载型贵金属催化剂，主要由贵金属（Pd、Pt、Au、Ag、Ru、Rh等）和载体（ Al_2O_3 、 SiO_2 、碳材料、分子筛、过渡金属氧化物等）组成，具有高比活性、催化温度更低的优点，但贵金属价格高；二是过渡金属氧化物类催化剂，如 MnO_x 、 CeO_2 、 CoO_x ($x=0\sim 2$) 及其复合金属氧化物等，其成本相较于贵金属更低，且一般无二次污染，但所需的催化氧化温度更高，且催化效果受水蒸汽含量高低的影响。相关催化剂试验条件见附表 S1。

从催化剂的催化效率、易得性等方面考虑，贵金属负载型催化剂相比于过渡金属氧化物型催化剂成本更高，而 CoCeO_x 、 CuO-CeO_2 等过渡金属复合型催化剂见于实验室合成报告，工程级别放大需要摸索成熟的制备工艺，无法短时间内大量制备，纳米 MnO_2 易得，催化效率相对较高^[17]，且在催化工艺温度下不易发生烧结等失活行为，本工作拟采用商用纳米 MnO_2 研究其催化氧化三辛胺二甲苯有机废液的工艺条件与催化效果，并用于处理放射性三辛胺二甲苯废液。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

纳米二氧化锰、去离子水，分析纯，麦克林；三辛胺、二甲苯，分析纯，阿拉丁；气袋采样袋，5L 铝膜，泰坦科技。

催化氧化处理装置，自制；Tri-cab3180 型液体闪烁计数器，PerkinElmer 公司；ALPHA-ENSEMBLE 型 α 谱仪，ORTEC 公司；6890N-5973 气相色谱质谱联用仪（GC-MS），美国 Agilent；WM-624 气相色谱柱，60 m $\times$ 320 μm $\times$ 1.8 μm ，月旭科技；6100 X 射线广角衍射仪（XRD），日本岛津公司；X-MET8000 手持式 X 射线荧光光谱仪，日立公司。

1.2 分析方法

气体中有机小分子通过气相色谱-质谱联用仪检测，气体中一氧化氮、二氧化氮通过化学发光法检测，固体中总碳、总硫元素含量通过碳硫仪检测，固体放射性样品中超铀核素含量通过 TIOA 萃取液闪法测定，液体样品中超铀核素含量通过放射化学分析方法测定，催化剂主要化学组成通过 X 射线荧光光谱仪和 X 射线广角衍射仪测定。

1.3 催化氧化装置

催化氧化装置主要由装置主体、PLC 控制系统、配电柜等组成，PLC 控制系统控制装置主体的各个动作，如气动阀门的开关、反应器加热与搅拌等，并实时接收各传感器数据。废液通过气动阀门进入体积为 80 L 的中转槽，1 mm 金属滤网用于过滤废液中固体沉淀，中转槽内有液压式液位传感器；废液经气动阀和速率可调的柱塞泵送入反应器内，为避免柱塞泵失效影响工艺，在备用管线上安装蠕动泵作为保险手段；反应器（ $\phi 320 \times 600$ mm，有效容积约 25 L）主要材质为 304 不锈钢，可接收废液、压缩空气和催化剂的输入，反应

器设有速率可调的搅拌电机和搅拌桨，反应器外是电加热套层与保温套层，在加热套层与反应器内部都设有温度传感器；反应器上部有可预先装入催化剂的接口，下部是催化剂的卸料口，催化完成后通过重力将固体残渣卸出，通过软管连接密闭的残渣接收容器，卸料口设有震动电机，可提高卸料效率；反应器上端还有尾气管道，管道上有气压传感器、VOC 传感器等，尾气经尾气处理系统处理后排向热室；尾气处理系统主要由湿法过滤器、活性炭过滤器、高效过滤器等串联组合而成。催化氧化装置主体示意图示于图 1，传感器、可调节工艺参数列入表 1。

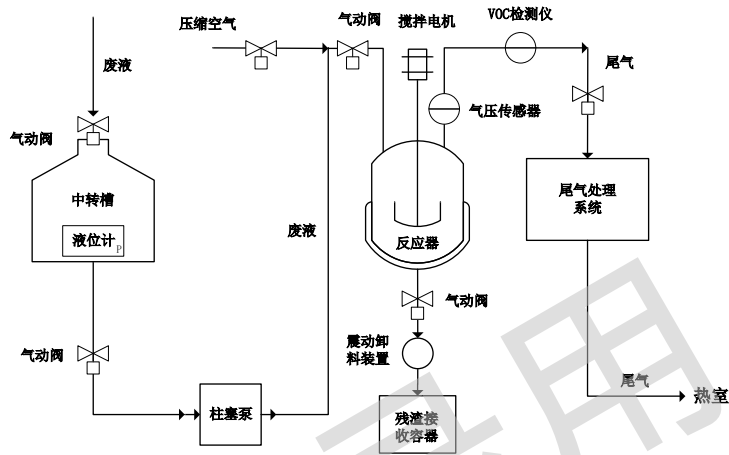


图 1 催化氧化装置主体示意图
Fig. 1 Main schematic diagram of catalytic oxidation system

表 1 催化氧化装置主要部件及功能表

Table 1 Key components and functions summary of catalytic oxidation system

部件	功能	参数
各气动阀	控制管路打开/关闭	
液压液位计	监测中转槽液位	0~5 kPa
柱塞泵	定速输送料液	0.26~2.0 L/h
搅拌电机	混匀搅拌催化剂与料液	0~100 r/min
温度传感器	监测反应器内部与加热外套温度	0~600 °C
振动卸料装置	卸出残渣	
气压传感器	监测催化反应剧烈程度；监测尾气处理系统堵塞情况；	0~400 kPa
VOC 检测仪	监测尾气中可燃有机小分子含量；	0~100%可燃气体爆炸下限

1.4 催化氧化冷实验验证

在催化氧化处理装置上进行冷实验验证催化氧化处理效果，现场通排风、压空、电力、照明等条件良好，安装催化氧化装置与 PLC 控制系统，并系统检查，倒入 10 L 三辛胺二甲苯混合($V/V=1/4$)有机液体，开启反应器搅拌和加热，达到实验温度后，启动柱塞泵定量向反应器进料，工艺参数确定后，进行连续 90 h 工艺稳定

性验证。气体样品通过尾气处理系统预留的旁路阀收集入 5 L 气袋内，在收集尾气样品时不通入工艺压空，固体样品通过顶部装料口取样。

1.5 放射性有机废液的催化氧化处理

催化氧化装置转入热室内安装，热室内通排风、压空、照明、气溶胶与剂量监测条件良好，并增设有局部排风装置。PLC 控制系统安装在热室外操作廊（绿区），PLC 控制系统与催化氧化装置通过贯穿件连接传输信号，操作廊布有连续气溶胶检测仪和剂量报警装置，人员在操作廊操控 PLC 控制系统、主从机械手等。装置在热室安装后进行设备调试和混合有机液体验证，证明装置在热室内满足稳定运行条件。

装有放射性三辛胺二甲苯有机废液的 1L 瓶转入热室内，在预制的瓶架内放置。通过热室主从机械手将放射性三辛胺二甲苯有机废液倒入装置中转槽内，废液分批次倒入废液以降低工艺风险。根据冷实验验证的工艺参数，反应器到达工艺温度后，开启相应阀门和柱塞泵送料进行废液处理。运行过程中关注热室现场辐射监测数据和反应器各传感器数据。处理完全部废液后，继续保持工艺温度 24h，确保废液完全催化，后自然降温至室温，打开反应器下口卸料阀和振动装置，将催化剂残渣卸至残渣接收容器。放射性物项衡算阶段，导出尾气处连续气溶胶监测仪数据，人员穿戴气衣进入热室，对催化剂残渣、催化氧化装置，局部排风装置等取样或擦拭取样分析，为后续超铀核素物料衡算提供依据。

2 结果与讨论

2.1 催化氧化效果验证

催化剂的 X 射线粉末衍射图示于图 2。由图 2 可知：21.0°、37.1°、40.6°、42.4°、56.0°、66.8°的衍射峰与标准卡片（MnO₂，PDF 30-0820）吻合的较好，催化剂化学成分为二氧化锰。

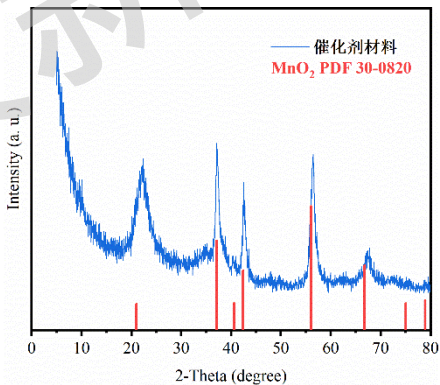


图 2 催化剂的 X 射线粉末衍射图
Fig.2 XRD pattern of catalyst

在催化氧化装置上进行 20%（体积分数）三辛胺二甲苯有机液体的催化氧化效果验证与工艺参数优化，通过有机液体无机化率、尾气处理系统过滤压差值、反应器温度、柱塞泵进料速率（催化氧化工艺效率）等指标评价工艺参数优劣。有机液体无机化率通过 VOC 检测仪数显，或通过固体残留和尾气取样分析计算，无机化率越高越好。尾气中含有机物、水汽等造成过滤系统堵塞，会直接影响过滤效果，所以尾气处理系统过滤压差值应保持在额定范围。催化氧化过程中释热造成反应器温度异常升高，反应温度快速升高或下降。优化后的相关工艺参数如下：反应器温度（190±20）℃、反应器搅拌速率 30 r/min、压空压力为(0.1± 0.05)

MPa、压空流速(1.0 ± 0.1) m³/h、进料速率为 87 mL/h。

在优化后的工艺参数条件下开展连续 90 h 工艺验证试验，共处理 10 L 三辛胺二甲苯有机废液。处理过程中收集尾气分析挥发性有机小分子与氮氧化物含量（收集尾气过程中暂停工艺压空通入以保证尾气不被压空稀释）。分析结果列入表 2，可以发现尾气中总挥发性有机物含量 TVOC 为 925.1 mg/m³，其中三辛胺含量小于 0.01 mg/m³ 远低于二甲苯含量 660.60 mg/m³，说明三辛胺基本被完全催化而有少部分二甲苯未被催化并随气流扩散至尾气中，这可能三辛胺的高极性相关。还发现了苯、甲苯、乙苯和多种烯烃的存在，苯、甲苯和多种烯烃可以解释为催化氧化不完全的小分子产物，乙苯的存在则表明催化氧化过程中还存在二甲苯的化学重整过程。文献[17]中使用 MnO₂ 催化邻二甲苯的温度高达 297 °C，分解率 90%，表明升高工艺温度有利于降低尾气中 VOCs 的含量。尾气中一氧化氮与二氧化氮的含量分别为 0.05、0.52 mg/m³，说明三辛胺催化氧化后的氮元素产物不主要以氮氧化物形式存在，可能形成氮气或以固体形式残留于催化剂中，需要说明的是从气体样品收集到气体成分分析的时间约为 5 d，保存在气袋中的氮氧化物可能发生分解导致分析结果与真实值存在偏差。

为考察有机物在催化剂上的残留情况，测试分析了催化剂在催化前后的总碳、硫含量，结果表明碳元素含量从催化前的 0.044% 升至 2.08%，说明催化剂上残留一定量有机物或催化氧化过程中形成了单质碳，催化前后硫元素含量几乎不变，催化前后硫含量分别为 0.42% 和 0.56%，表明催化氧化过程中也未引入硫元素。催化氧化效果验证试验结果表明该催化氧化工艺能有效实现三辛胺二甲苯有机废液的无机化。

表 2 尾气成分表
Table 2 Off gas composition

成分	$\rho/(\text{mg}\cdot\text{m}^{-3})$
三辛胺	<0.01
二甲苯	660.60
苯	25.38
庚烯	23.28
正庚烯	10.86
甲苯	17.97
辛烯	9.57
乙苯	116.59
总挥发性有机物	925.10
一氧化氮	0.05
二氧化氮	0.52

2.2 放射性三辛胺二甲苯有机废液的处理

在热室内实施放射性三辛胺二甲苯有机废液的处理，简要过程在实验部分介绍。处理完毕后，残渣收集到容器内，取样分析核素活度浓度并根据残渣质量换算核素量。对装置内外表面、局部排风装置等位置进行擦拭取样分析核素单位面积活度并根据估计表面积估算粘附核素量。导出尾气处连续气溶胶检测仪数据并根

据排风量及时间估算气载放射性废物排放至环境中核素的量。最终进行核素衡量，计算结果列入表 3。由表 3 可知：96.86%的核素存在于催化剂残渣上，具体形式推测为氧化物，共有约 2%的核素扩散装置内、外表面与局部排风装置内，而随气载形式向环境排放的核素比例小于 0.001%，说明该工艺设备具有较好的核素截留效果，能有效防止核素扩散。

表 3 核素活度衡算
Table 3 Nuclide activity balance report

	活度量级/Bq	占源项比例	备注
源项	10 ⁸		
催化剂残渣	10 ⁸	96.86%	取样分析后换算
装置	≈10 ⁷	1.95%	擦拭取样后估算
局部排风装置	≈10 ⁶	1.06%	擦拭取样后估算
热室过滤器	≈10 ³	<0.001%	擦拭取样后估算
气载环境排放	≈10 ²	<0.001%	连续气溶胶监测仪记录数据
合计	≈10 ⁸	≈99.87%	

3 结 论

选择催化氧化工艺处理放射性三辛胺二甲苯有机废液，冷实验结果表明纳米 MnO₂ 催化剂能有效催化三辛胺二甲苯的分解，催化温度 190 °C 条件下分解主要产物为 CO₂、H₂O 与苯类、烯烃类小分子产物。产物中乙苯的存在说明存在二甲苯化学重整的过程，还发现三辛胺相较于二甲苯更易被催化分解，这可能与三辛胺极性更大有关。放射性衡算测量结果表明，绝大部分超铀核素主要以固体形式存在于固体残渣中，很好地实现了“液转固”的目的，此次实践案例成功实施也说明了催化氧化工艺在放射性有机废液处理方面的巨大潜力。

参考文献：

[1] 全国人民代表大会常务委员会.中华人民共和国放射性污染防治法[S].2003-06-28.

[2] 国务院.放射性废物安全管理条例[S]. 2011-12-20.

[3] 国家核安全局.放射性废物安全监督管理规定[S]. 1997-11-05.

[4] 环境保护部、工业和信息化部、国家国防科技工业局.放射性废物分类[S].2017-12-01.

[5] 环境保护部 国家质量监督检验检疫总局.GB 14569.1—2011 低、中水平放射性废物固化体性能要求：水泥固化体[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2011.

[6] 郑博文, 唐灿, 杨丽莉, 等.放射性废物焚烧技术的发展历程和展望[J].辐射防护, 2020, 40(5): 379-386.

[7] 祖祥俊.放射性废物焚烧设备及工艺应用进展[J].中国建材科技, 2024, 33(1): 79-82.

[8] 闫晓俊, 柳兆峰, 郭喜良, 等.放射性废树脂湿法氧化工艺实验室热试验证[J].辐射防护, 2021, 41(6): 530-535.

[9] 秦强.氧化剂对超临界水氧化处理放射性有机废液的影响[D].上海: 中国科学院大学(中国科学院上海应用物理研究所), 2022.

[10] Xie S, Liu Y, Deng J, et al. Mesoporous CoO-supported palladium nanocatalysts with high performance for o-xylene combustion[J]. Catal Sci Technol, 2018, 8(3): 806-816.

- [11] Wu Y, Shi S, Yuan S, et al. Insight into the enhanced activity of Ag/NiO_x-MnO₂ for catalytic oxidation of *o*-xylene at low temperatures[J]. *Appl Surf Sci*, 2019, 479: 1262-1269.
- [12] Xie S, Liu Y, Deng J, et al. Effect of transition metal doping on the catalytic performance of Au-Pd/3DOM Mn₂O₃ for the oxidation of methane and *o*-xylene[J]. *Appl Catal B Environ*, 2017, 206: 221-232.
- [13] Wang Y, Yang D, Li S, et al. Ru/hierarchical HZSM-5 zeolite as efficient bi-functional adsorbent/catalyst for bulky aromatic VOCs elimination[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2018, 258: 17-25.
- [14] Wang Q, Li Z, Bañares M A, et al. A novel approach to high-performance aliovalent-substituted catalysts: 2D bimetallic MOF-derived CeCuO_x microsheets[J]. *Small*, 2019, 15(42): 1903525.
- [15] Chen J, Chen X, Chen X, et al. Homogeneous introduction of CeO_y into MnO_x-based catalyst for oxidation of aromatic VOCs[J]. *Appl Catal B Environ*, 2018, 224: 825-835.
- [16] Wu Y, Yuan S, Feng R, et al. Comparative study for low-temperature catalytic oxidation of *o*-xylene over doped OMS-2 catalysts: Role of Ag and Cu[J]. *Mol Catal*, 2017, 442: 164-172.
- [17] Han Z, Liu Y, Deng J, et al. Preparation and high catalytic performance of Co₃O₄-MnO₂ for the combustion of *o*-xylene[J]. *Catal Today*, 2019, 327: 246-253.
- [18] Zhang X, Wu D. Ceramic monolith supported Mn-Ce-M ternary mixed-oxide (M=Cu, Ni or Co) catalyst for VOCs catalytic oxidation[J]. *Ceram Int*, 2016, 42(15): 16563-16570.
- [19] Wu Y, Zhang Y, Liu M, et al. Complete catalytic oxidation of *o*-xylene over Mn-Ce oxides prepared using a redox-precipitation method[J]. *Catal Today*, 2010, 153(3-4): 170-175.
- [20] Wu Y, Feng R, Song C, et al. Effect of reducing agent on the structure and activity of manganese oxide octahedral molecular sieve (OMS-2) in catalytic combustion of *o*-xylene[J]. *Catal Today*, 2017, 281: 500-506.
- [21] Xie H, Du Q, Li H, et al. Catalytic combustion of volatile aromatic compounds over CuO-CeO₂ catalyst[J]. *Korean J Chem Eng*, 2017, 34(7): 1944-1951.