

文章编号:0253-9950(2005)01-0001-06

# 过氧化氢湿法氧化模拟有机污物的研究

刘丽君, 汤宝龙

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

**摘要:** 用过氧化氢湿法氧化处理有机污物, 研究了过氧化氢的投加量和投加方式, 催化剂以及 pH 值等对反应的影响。结果表明, 为提高  $H_2O_2$  的利用率,  $H_2O_2$  应以间歇式投加, 选取  $Fe^{2+}$  作催化剂, 体系 pH 值为 1~2。为保证反应快速启动和平稳进行, 反应时将催化剂总投加量的 1/3 提前与要分解氧化的物质混合一段时间, 剩余 2/3 在反应进行中连续定量滴加, 并于反应结束前半小时投加完毕。正交试验表明, 分解 2.00 g 界面污物的最佳实验条件为: pH=1, 10 mL 30%  $H_2O_2$  溶液, 10 mL 0.1 mol/L  $Fe^{2+}$  溶液。反应结束时, 反应釜底部的白色残余物经红外分析和元素分析表明主要是磷酸盐。 $H_2O_2$  湿法氧化能够有效分解 TBP/OK, HDBP/OK 溶液和界面物。

**关键词:**  $H_2O_2$ ; 湿法氧化; 有机污物

**中图分类号:** O621.254.1 **文献标识码:** A

PUREX 流程中用 TBP 萃取 U, Pu 时, 在有机相和水相界面处经常会有界面污物产生。界面污物主要是有机相和水相与一些颗粒在混合搅拌过程中产生的一种稳定化合物<sup>[1]</sup>。它的存在严重干扰萃取过程的进行, 应尽早将其消除掉。如果长时间放置, 由于强辐射降解和化学作用, 在水相上部会生成一层很厚的界面污物和乳化物的混合物, 简称有机污物。目前对于界面污物的形成机理研究很多, 但关于界面污物的处理方法的报道较少。

国际上对有机废物的处理方法各异, 当前以焚烧和裂解及其变体流程等高温氧化工艺居多<sup>[2]</sup>。自上世纪 80 年代起, 以  $H_2O_2-Fe^{2+}$  为基础的湿法氧化工艺引起了人们的兴趣。该工艺系低温常压操作, 节省能量, 运行费用低, 放射性核素均存留于反应残液中, 不存在尾气净化处理等二次污染问题, 弥补了高温氧化工艺的缺陷<sup>[2~5]</sup>。

在 PUREX 流程中, 萃取剂 TBP/OK 在强辐照条件下发生降解, 与锆生成界面污物。因此, 有机污物中不仅含有 TBP/OK、游离 TBP 的降解产物, 而且还含有 HDBP,  $H_2MBP$  和  $H_3PO_4$  与锆生成的界面污物。本文拟采用过氧化氢分解 TBP/OK, HDBP,  $H_2MBP$  和界面物, 为处理 PUREX 流程中有机污物提供依据。

## 1 实验部分

### 1.1 实验装置和试剂

实验装置是由一个 500 mL 四口烧瓶、电磁搅拌器、油浴锅、调压器、冷凝管及尾气吸收装置组成。该反应体系示于图 1。

磷酸二丁酯(HDBP), 固定液, 北京化工厂生产; 磷酸混丁酯(55% HDBP 和 45%  $H_2MBP$  混合物), 天津化学试剂研究所生产; 磷酸三丁酯(TBP), 30%  $H_2O_2$ ,  $FeSO_4$ ,  $H_2SO_4$  等试剂均为分析纯, 北京化工厂生产。

### 1.2 模拟界面物的制备

取等体积有机相和水相于玻璃容器中混合, 搅拌 10 min 后产生稳定的界面物。静置一定时间后, 将其转移至离心管中, 离心 2 min, 用滴管小心吸出有机相和水相, 收集界面污物, 并于 50 下干燥, 备用。Zr-DBP 界面物在收集前用蒸馏水和石油醚分别洗涤 2 次, 混合界面物不洗涤。

(1) Zr-DBP 界面物的生成体系: 水相, 2 mol/L  $HNO_3$ , 1 g/L Zr; 有机相, 30% TBP/OK, 4.57 g/L HDBP。

(2) 混合界面物的生成体系: 水相, 2 mol/L  $HNO_3$ , 1 g/L Zr, 0.2 g/L  $H_3PO_4$ ; 有机相, 30% TBP/OK, 1 g/L HDBP, 0.1 g/L  $H_2MBP$ 。

收稿日期: 2004-07-21; 修订日期: 2004-09-27

作者简介: 刘丽君(1979—), 女, 河北唐山人, 硕士, 核燃料循环与材料专业。

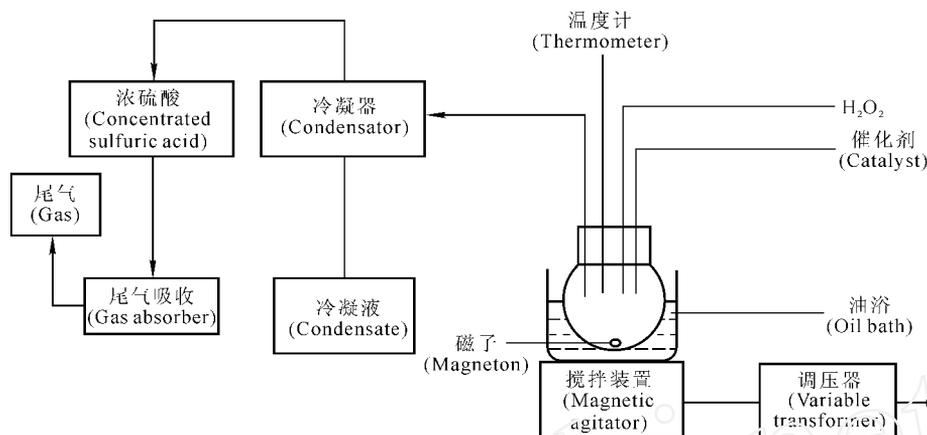


图 1 过氧化氢湿法氧化的装置图

Fig. 1 Device of wet oxidation by  $H_2O_2$ 

### 1.3 实验方法

**1.3.1 TBP/OK和 HDBP/OK的湿法氧化** 取一定量的有机试剂于四口烧瓶中,加入 1/3 催化剂,升温并搅拌。达到所需温度后,以预先设定的速率滴加  $H_2O_2$  和酸化后的催化剂溶液。

用油浴控制反应温度为  $(97 \pm 2)$ , 反应时间为 3.5 ~ 4 h。实验过程中产生的  $CO_2$  用 450 mL 2.0 mol/L NaOH 溶液吸收。反应结束后,反应釜残液分为上下两层,上层为黄色有机相,下层为浅黄色水相。

**1.3.2 模拟界面污物的湿法氧化** 取一定量界面污物于四口瓶中,加入一定体积的催化剂,升温并搅拌。达到所需温度后,以预先设定的速率滴加 30%  $H_2O_2$ 。实验在常压、恒温、不回流条件下进行,温度为  $(97 \pm 2)$ 。

反应结束后,用气相色谱法测定有机相和水相中 TBP, HDBP,  $H_2MBP$  的含量。

## 2 结果和讨论

### 2.1 过氧化氢湿法氧化 TBP/OK 溶液

**2.1.1 过氧化氢加入量和加入方式的影响** 以残余有机相体积表示 TBP/OK 被分解程度,过氧化氢的投加量和投加方式与残余有机相体积的关系示于图 2。由图 2 可以看出,  $H_2O_2$  加入量越多,分解越完全。但当过氧化氢加入量达到一定程度时,残余油相体积下降趋势减缓。说明此时自分解反应比较严重,  $H_2O_2$  的有效利用率降低。应该选择合适的投加速率、投加方式和有效的催化剂来提高其利用率。

采取间歇式滴加过程中,先以 0.3 mL/min

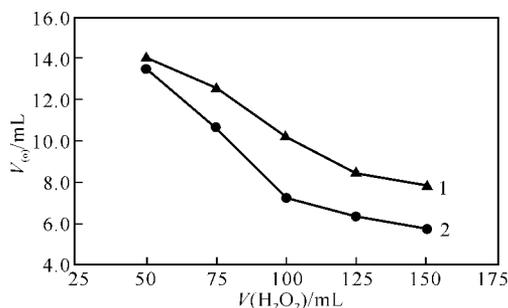


图 2 过氧化氢加入量和加入方式对反应残余有机相体积的影响

Fig. 2 Effect of  $H_2O_2$  dosage and addition manner on the volume of organic residue after reaction  
30 mL TBP/OK, pH=1, 50 mL 0.1 mol/L  $Fe^{2+}$ ;  
1——连续式(Continuous addition),  
2——间歇式(Intermittent addition)

的速率连续滴加 5 mL  $H_2O_2$ , 维持反应 5 min, 然后再继续滴加 5 mL  $H_2O_2$ , 再反应 5 min。重复此过程直至  $H_2O_2$  滴加完毕。由图 2 曲线 2 看出, 间歇式的滴加更有利于反应的进行, 能使残余油相体积减少。而尾气中  $CO_2$  的量也是间歇式比连续式的大, 这也说明间歇式的加入方式有利于提高过氧化氢的利用率。间歇时间对氧化 TBP/OK 的影响列入表 1。由表 1 看出, 将间歇时间延长到 15 min, 反应残余液的体积变化不是很明显, 但二氧化碳的量增加。说明延长间歇时间有利于过氧化氢将有机试剂氧化。

**2.1.2 催化剂的影响** 实验中选用的催化剂为 0.1 mol/L  $Fe^{2+}$  溶液, 其加入量与过氧化氢的加入量之比为 1 : 1.5<sup>[2]</sup>。为了使氧化分解反应能快速启动, 又保证反应体系始终处于积极、平稳的

反应状态,本实验选定的催化剂投加方式为:将催化剂总量的 1/3 与要分解氧化的物质一起加入反应器中,其余 2/3 连续滴加,并于反应结束前半小时投加完毕。

表 1 间歇时间对 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化 TBP/OK 反应的影响

Table 1 Effect of intermittent time on the oxidation reaction of TBP/OK by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

V(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )/mL	t/min	V(Residues oil)/mL	m(CO <sub>2</sub> )/g
75	0	12.5	2.2
75	5	10.6	2.5
75	15	10.7	3.2

注(Notes): pH = 1, 50 mL 0.1 mol/L Fe<sup>2+</sup>, t = (97 ± 2)

**2.1.3 pH 值的影响** 反应体系的 pH 值应控制在 2.3 以下,以不产生 Fe(OH)<sub>3</sub> 沉淀、不中断链式反应为原则。若 pH 值太低,将抑制 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的催化分解从而影响 HO· 的产生,同时会增加后续处理过程中碱的投加量。因此,反应体系的 pH 值一般调节到 1~2 之间。在本实验中,采用硫酸来调节 pH = 1~2。

**2.1.4 TBP 的分解率** 在反应结束后,用气相色谱法分析剩余的残余油相和水相中 TBP 的含量,得到 TBP 的分解率。实验结果列入表 2。

表 2 不同 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量下 TBP 的分解率

Table 2 Decomposing rates of TBP in the condition of different H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage

No.	V(TBP/OK)	V(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	R(TBP) <sub>dec</sub>	R(Oil) <sub>dec</sub>
	/mL	/mL	/%	/%
1	30	50	53.01	55.00
2	30	75	62.70	64.67
3	30	90	72.98	70.67

注(Notes): pH = 1, V(Cat)/V(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) = 2/3, t = (97 ± 2)

由表 2 可以看到,随着 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量的增加,油相分解率也增加,相应 TBP 分解率也增加。由反应残余油相中 TBP 的百分含量可以看出,用过氧化氢湿法氧化分解 TBP 和煤油时,两者的分解速度基本一致。

## 2.2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 湿法氧化 HDBP

**2.2.1 HDBP 浓度的影响** 在反应温度为 (97 ± 2), pH = 1 的条件下,用 0.1 mol/L Fe<sup>2+</sup> 溶液作催化剂,用 50 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分别对 20 mL 纯 HDBP 和 5 g/L HDBP/OK 溶液进行了分解反应,发现两者结果有很大的不同。

当 50 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化分解 20 mL 纯 HDBP 时,反应结束后,残余水相上层有一层油状胶态物质,而没有液态的油相存在。此油状物的粘度很大。若不加催化剂,则反应残液为油相和水相的混合物,但 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 自分解较严重。而对于 5 g/L HDBP/OK 溶液,反应结束后,没有油状胶态物质生成。残余液分为两层,上层油相为黄色,下层水相为浅黄色。

纯 HDBP 在催化剂存在下分解,反应残余物为油状胶态物质,可能是生成了 Fe(DBP)<sub>3</sub> 沉淀(Fe(DBP)<sub>3</sub> 的溶度积为 0.6 × 10<sup>-7</sup> (mol/L)<sup>4</sup>)。当用 0.1 mol/L Fe<sup>2+</sup> 溶液作催化剂引发链式反应时,会生成中间产物 Fe<sup>3+</sup>,当 Fe<sup>3+</sup> 和 HDBP 的溶度积达到或超过 0.6 × 10<sup>-7</sup> (mol/L)<sup>4</sup> 时,就会生成沉淀,而这种颗粒物与有机相、水相在混合搅拌下作用产生了稳定化合物,即界面物<sup>[6]</sup>。此外,Fe<sup>3+</sup> 与反应中产生的磷酸也会发生作用,生成不溶于水的 FePO<sub>4</sub> 沉淀,它也可能是产生油状物质的原因之一。因为条件限制,本工作目前还不能分析油状胶态物的具体组成。

因此,若用 Fe<sup>2+</sup> 溶液作催化剂时,为避免生成油状胶态物质,HDBP 的浓度不能太高。

**2.2.2 催化剂浓度的影响** 不同浓度催化剂对分解残余油体积及 HDBP 分解率的影响列入表 3。

表 3 不同浓度的催化剂对分解残余油体积及 HDBP 分解率的影响

Table 3 Effect of catalyst concentrations on the volume of reaction residue oil and decomposing rates of HDBP

No.	V(HDBP/OK)	c(Cat)	V(Residue oil)	R(HDBP) <sub>dec</sub>
	/mL	/(mol · L <sup>-1</sup> )	/mL	/%
1	20	0.01	14.6	99.59
2	20	0.05	12.3	99.67
3	20	0.1	9.4	99.98

注(Notes): V(30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) = 50 mL, V(Cat) = 35 mL, pH = 1, t = (97 ± 2)

从表 3 看出,随着催化剂浓度的增大,反应物被氧化的程度增大,残余液体积减小;HDBP 分解率在 3 种情况下都能达到 99% 以上。说明与煤油比较,HDBP 更容易被过氧化氢湿法氧化分解,催化剂的浓度对其影响不太大。用气相色谱法测定残余油相和水相中 H<sub>2</sub>MBP 的含量可知,在油相和水相中几乎检测不到 H<sub>2</sub>MBP。说明 HDBP 完全能被过氧化氢湿法氧化分解。

### 2.3 过氧化氢湿法氧化界面物

#### 2.3.1 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的投加量对剩余界面物的影响

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的投加量对反应剩余界面物的影响示于图 3。由图 3 可以看出,当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的量超过 15 mL 以后,剩余界面物的质量变化不大,即剩余界面物的质量不会无限制的下降。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化 Zr-DBP 界面物的反应实际上就是 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 与 Zr-DBP 界面物中的 DBP 反应,最后 Zr 以 Zr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> 或 Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 形式存在,Zr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> 和 Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 都是难溶物质,不能把它们从溶液中消除掉。

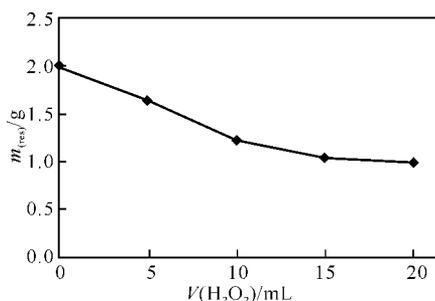


图 3 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量对剩余界面物的影响

Fig. 3 Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage on crud residue

$$m(\text{Crud}) = 2.00 \text{ g}, 0.1 \text{ mol/L Fe}^{2+}, \\ t = (97 \pm 2), \text{ pH} = 1$$

由剩余物的质量和元素分析数据可以知道,虽然增加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的投加量有利于界面物的被氧化,但即使加入 20 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,也不能将 2.00 g 界面物中的有机相完全氧化,所以从经济角度看,一味地增加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的用量是不合算的。从 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 催化分解有机溶剂的反应得到启示,催化剂的用量和酸度对反应都有影响。因此可以将 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的投加量、催化剂的用量和酸度三者结合起来考虑,寻找一个最佳的工艺条件。

2.3.2 正交试验的设计和分折 本实验对 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量、pH 值、Fe<sup>2+</sup> 溶液投加量等主控因素进行了三因素三水平正交试验。由此确定过氧化氢湿法氧化分解界面物的适宜工艺条件。

实际上,在工厂中得到的界面污物不可能被洗涤,因此,正交试验中选用的界面污物为未经洗涤的 Zr 与 TBP 的 3 种降解产物共同形成的界面物。2.00 g 界面物氧化分解正交试验的因素水平选择及结果分析列入表 4。

在这里,反映界面物的氧化分解效果以及为此付出的代价的综合评估指数(Comprehensive

表 4 过氧化氢湿法氧化界面物正交试验设计分析表

Table 4 Trivariant normal experiments of wet oxidation of cruds by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

No.	pH	V(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) / mL	V(Fe <sup>2+</sup> ) / mL	B/ %	CAI
1	1 (0.5)	1 (15)	3 (15)	90.10	3.240
2	2 (1.0)	1 (15)	1 (5)	85.22	3.064
3	3 (2.0)	1 (15)	2 (10)	87.10	3.132
4	1 (0.5)	2 (10)	2 (10)	68.54	3.697
5	2 (1.0)	2 (10)	3 (15)	69.07	3.725
6	3 (2.0)	2 (10)	1 (5)	70.04	3.778
7	1 (0.5)	3 (5)	1 (5)	30.67	3.308
8	2 (1.0)	3 (5)	2 (10)	32.23	3.585
9	3 (2.0)	3 (5)	3 (15)	30.19	3.257
$\bar{K}_1$	3.415	3.145	3.383		
$\bar{K}_2$	3.458	3.733	3.471		
$\bar{K}_3$	3.389	3.383	3.407		
极差	0.069	0.588	0.088		

注(Notes):  $\bar{K}_1 = \text{CAI}_{1j}/3$ ,  $\bar{K}_2 = \text{CAI}_{2j}/3$ ,  $\bar{K}_3 = \text{CAI}_{3j}/3$ ; 括号内为实验值(The data in parenthesis are experi-

mental values)

assessment index, 即 CAD 的定义如下:

$$\text{CAI} = \frac{B}{C},$$

式中, B 为界面物氧化分解效果; C 为实施该反应所需付出的代价。二者分别计算如下:

(1) B 值。用固体中所含碳质量的分解率表示界面物被过氧化氢的氧化程度。因此,按下式计算 B 值:

$$B = 1 - \frac{w_1 m_1}{w m}.$$

式中, w<sub>1</sub> 为剩余界面物中碳的质量分数; m<sub>1</sub> 为剩余界面物质量, g; w 为加入的界面物中碳的质量分数; m 为加入的界面物的质量, g。

(2) C 值。在界面物的湿法氧化反应中所付出的主要代价是化学试剂的费用。而化学试剂主要是氧化剂 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) 和催化剂, 酸化剂的用量极少, 可忽略不计。现按处理 2.00 g 界面物所需要的氧化剂和催化剂的费用进行比较: 处理 2.00 g 界面污物需要 10 mL 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 按 18.54 元/L 计算, 则需 0.185 元, 若用 0.247 g FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O 处理, 按 16.8 元/kg 计算, 则需 0.004 元。由此看出, 氧化分解一定量的界面物, 所需过氧化氢的费用远大于催化剂 FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O 的费用。因此, 为简化计算, C 定义如下:

$$C = V \cdot p.$$

式中, V 为 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 消耗量, mL; p 为 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 市售单

价,元/L。因此,综合评估指数(CAI)为:

$$CAI = (1 - \frac{w_1 m_1}{wm}) \times \frac{1}{V \cdot p}$$

从 CAI 的表达式可看出,CAI 越大,废溶剂氧化分解的效益产出比越好,即用较低的费用能达到较高的氧化分解效果。

界面物的分解正交试验示于图 4。根据表 4,第 6 号试验的 CAI 值最大。但从图 4 看,在选定的因素水平范围内,存在着一组未曾试验的“可能最好搭配”,即: pH = 1.0, 10 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 10 mL 0.1 mol/L Fe<sup>2+</sup>。进行这组试验验证结果表明,上述搭配更有利于界面物的氧化分解,其 CAI = 4.206。

由极差分析不难知道,在界面物氧化分解反应的 3 个影响因素中,过氧化氢的投加量是最显著的影响因素。

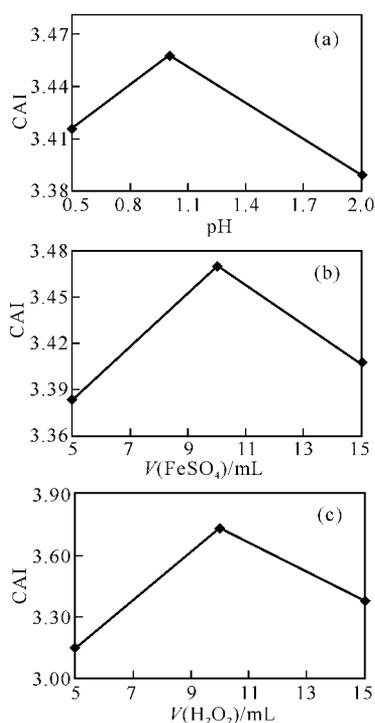


图 4 分解界面物的正交试验趋势图

Fig. 4 Current figures of trivariate normal experiments of cruds

## 2.4 界面物分解残余物的分析

对界面物分解后的残余物进行元素分析得到,不论是 Zr-DBP 配合物还是 Zr 与 TBP 的 3 种降解产物形成的混合物,当 2.00 g 界面物的过氧化氢加入量超过 7 mL 时,残余物中没有检测到 N 和 S 元素,仅含有 P, Fe, Zr, O 及少量 C, H 元素,因此,

残余物可能是锆和铁的磷酸盐沉淀。

对界面物分解后的残余物进行红外光谱分析,结果示于图 5。由图 5 看出,硝酸根的特征峰已经消失,而且随着过氧化氢加入量的增加,烷基峰越来越不明显,最后只剩下 1 060 cm<sup>-1</sup>附近的 P=O 双键的吸收峰,此外就是在 3 435 cm<sup>-1</sup>左右出现了一个羟基峰。由此可知,过氧化氢湿法氧化界面物实际是将配合物中的有机基团 DBP 或 MBP 氧化,最终生成无机的 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 或 HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,羟基峰的出现说明残余物为磷酸氢盐的可能性比较大。

从以上实验结果可以看到,过氧化氢能够将 TBP/OK, HDBP 以及界面物氧化。因此可以考虑将其应用于废 TBP/OK 和界面污物的处理。

## 3 结论

(1) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 湿法氧化废有机物的反应, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 以间歇式投加。当处理 30 mL 有机试剂时投加速度控制在 0.3~0.4 mL/min 对反应有利。

(2) 催化剂采用 Fe<sup>2+</sup> 溶液。为保证反应快速启动和平稳进行,将催化剂总投加量的 1/3 提前与要分解氧化的物质混合一段时间,其它 2/3 在反应进行中连续定量滴加,并于反应结束前半小时投加完毕。

(3) 用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 湿法氧化分解 TBP/OK 和 HDBP/OK 溶液, TBP 和 OK 的分解速度基本一致。而 HDBP 很容易被过氧化氢分解。

(4) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 湿法氧化 HDBP/OK 的反应,若用 Fe<sup>2+</sup> 溶液作催化剂,则 HDBP 的浓度不能太高,否则会生成 Fe(DBP)<sub>3</sub> 或 FePO<sub>4</sub> 沉淀。

(5) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 湿法氧化界面物的正交试验表明,对于 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 湿法氧化界面物的反应,当界面物为 2.00 g 时,最佳条件为: pH = 1.0, 10 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 10 mL 0.1 mol/L Fe<sup>2+</sup> 溶液。对反应残渣进行红外分析和元素分析得知,残余物主要是锆的磷酸盐。

## 参考文献:

- [1] 陈靖. 后处理萃取操作中界面污物问题[A]. 见: 全国核化学化工学术交流年会论文摘要集[C], 新疆乌鲁木齐, 2002, B04.
- [2] 赵斌. 废有机溶剂(TBP/OK)减容固化工艺研究[D]. 北京: 清华大学核能和新能源技术研究院, 1995.
- [3] Strinivas C, Ramaswamy M, Theyyanni T K. Wet Oxidation Destruction of Spent Ion-exchange Resins Using

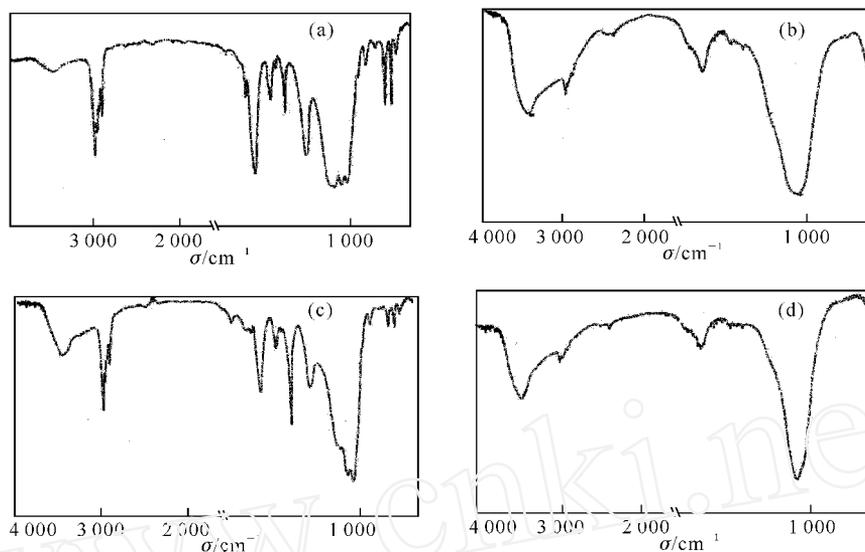


图 5 界面物分解前后的红外光谱图

Fig. 5 IR spectra of decomposed and undecomposed cruds

- (a) —分解前的 Zr-DBP 界面物(Undecomposed Zr-DBP crud) ;  
 (b) —分解后的 Zr-DBP 界面物(Decomposed Zr-DBP crud) ;  
 (c) —分解前的混合界面物(Undecomposed mixed interphase) ;  
 (d) —分解后的混合界面物(Decomposed mixed interphase)

Hydrogen Peroxide [ R ] : BARC-1994/ E/ 041. [ s. 1 ] :  
 [ s. n ]. 1 ~ 26.

- [ 4 ] Jian Xingchao , Wu Tianbao , Yun Guichun . A Study of  
 Wet Oxidation of Radioactive Spent Ion-exchange Resin by  
 Hydrogen Peroxide[J]. Nucl Saf , 1996 , 37( 2 ) : 149 ~ 157.  
 [ 5 ] Baxter R A , Brown R G , Hebditch D J . Wet Oxidation  
 of Organic Ion-exchange Resins With Hydrogen Peroxide-  
 Radwaste Process Development [ J ] . Radioact Waste

Manage 2. BNES , London , 1989.

- [ 6 ] Guédon V , Thiéblemont J C , Moulin J P . Mechanism of  
 “Crud” Formation During the First Extraction Step in  
 the Purex Process[A]. The Fourth International Confer-  
 ence on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Manage-  
 ment , RECOD’ 94 [ C ] . London , UK . 24 ~ 28 , April  
 1994 . Volume .

## Wet Oxidation of Spent TBP/OK and Interphase Crud by $H_2O_2$

LIU Li-jun , TANG Bao-long

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

**Abstract :** Wet oxidation of simulated organic filth by hydrogen peroxide catalysed by  $Fe^{2+}$  is investigated. The factors influencing reactions such as  $H_2O_2$  dosage , catalyst , pH-value and so on are studied. With regard to reagent addition manner , intermittent addition is advised for the utilization of  $H_2O_2$  , pH value of the system is 1 ~ 2. To assure fast startup and going along placidly of the reaction , a third of the catalyst is mixed with the filth before the oxidation , the other two thirds are added in the reacting solution continuously during the reaction process and finished the addition half an hour before the end of the reaction. TBP/OK , HDBP/OK and interphase crud can be decomposed effectively by  $H_2O_2$ . Finally , trivariant normal experiments are employed for determination of the optimal conditions.

(下转第 14 页 ,Continued on page 14)

- ar Fuel[J]. Radiochem Radioanal Lett, 1976, 25: 237 ~ 243.
- [4] Baetsle L, Huys D. Ion Exchange Properties of Zircon Phosphates[J]. J Inorg Nucl Chem, 1961, 21: 124 ~ 140.
- [5] 阎和信. 无载体放射性<sup>137</sup>Cs 的分离[J]. 原子能科学技术, 1964, 10: 169 ~ 173.
- [6] 林灿生, 朱国辉, 平佩贞. 用<sup>137</sup>Cs 为监测体的放射法测定核燃料的燃耗[J]. 核化学与放射化学, 1983, 5(3): 233 ~ 241.
- [7] 秦启宗, 毛家骏, 陆志仁, 等. 化学分离法[M]. 北京: 原子能出版社, 1984. 192 ~ 193.

## Separation of Carrier-free <sup>135</sup>Cs From Fission Products

QIAN Li-juan<sup>1,2</sup>, ZHANG Sheng-dong<sup>1</sup>, GUO Jing-ru<sup>1</sup>,  
CUI An-zhi<sup>1</sup>, YANG Lei<sup>1</sup>, WU Wang-suo<sup>2</sup>

1. China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(26), Beijing 102413, China;
2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China

**Abstract:** The separation of carrier-free cesium from fission products has been investigated using ion-exchange chromatography with zirconium phosphate inorganic exchanger and anion exchanger resin. The influence of temperature on the recovery of cesium and the eluting conditions of the main fission products using zirconium phosphate exchanger are examined in details. The decontamination of uranium and other fission products for the cesium sample through anion exchanger resin column are also measured. This results show that the chemical recovery of cesium from fission products is more than 90% and the decontamination factors of Zr, Nb, Ce, Ru are higher than  $6.2 \times 10^2$ . When anion exchanger resin is employed, a decontamination factor of uranium can reach over  $10^4$  for the separation of cesium. The separated cesium sample is radiochemical pure, and can be used as a sample in the measurement of the thermal neutron cross section of <sup>135</sup>Cs.

**Key words:** <sup>135</sup>Cs; zirconium phosphate; anion exchanger resin; fission products

(上接第 6 页, Continued from page 6)

When the dosage of cruds is 2.00 g, the optimal conditions are pH = 1, 10 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 10 mL 0.1 mol/L Fe<sup>2+</sup>. The element analysis and infrared spectroscopic analysis shows that the main component of the residual from the reaction is phosphate.

**Key words:** H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; wet oxidation; simulated organic filth