

热解焚烧废 TBP-煤油的料液配方研究

何周国

(中国原子能科学研究院放射化学研究所, 北京 102413)

采用热解焚烧法处理放射性废磷酸三丁酯/煤油(TBP/OK), 为了避免热解产生的 P_2O_5 或 H_3PO_4 等腐蚀性物质对设备的腐蚀, 在料液中加入 $Ca(OH)_2$ 固体粉末使热解产生的含磷化合物转变成极难溶的磷酸盐或焦磷酸盐并以固体形式分离出反应器。同时加入适当的乳化剂或表面活性剂使 TBP/OK-H₂O 乳浊液与 $Ca(OH)_2$ 固体粉末形成稳定、均匀的混合料液, 稳定时间可达 72 h。克服了因固体 $Ca(OH)_2$ 的难溶性致使料液容易沉降的困难, 料液的稳定性、流动性(粘度)等可根据不同的工艺要求进行配方, 达到使 TBP/OK 稳定热解并焚烧的目的。

关键词 TBP/OK 热解焚烧 固磷剂 料液 乳化剂

目前, 国内外对放射性废磷酸三丁酯/煤油(TBP/OK)主要采用热解焚烧的方法进行减容处理^[1]。其原理是在料液中加入碱土金属的氧化物、氢氧化物、碱式碳酸盐、碳酸盐等固磷剂, 配好后供料给反应器(即热解炉), 在一定温度和惰性气体(氮气)气氛条件下, 使 TBP 分解, 产生的大量强腐蚀性的含磷化合物转变成稳定的磷酸盐或焦磷酸盐, 分离出反应器作为二次废物处理^[2-4], 而煤油则在所选定的温度及无氧的条件下不起反应, 与 TBP 热解生成的可燃性气体一起进入焚烧炉燃烧, 经净化处理后排放, 从而达到减容的目的。本实验选用常用的 $Ca(OH)_2$ 作固磷剂, 并在料液中加入适当的乳化剂^[5-7]、适量的水, 通过控制配料温度、加入添加剂等方法, 调节其粘度, 以最终制得稳定性和均匀性好、粘度及含水量适中、能完全热解、固磷率高的料液, 并对料液的成乳机理进行初步探讨。

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, 其它设备见图 1。

1.2.1 试剂 磷酸三丁酯(TBP), 化学纯, 天津化学试剂一厂; 煤油(OK), 工业纯; TBP/OK 有机相, 采用工业上常用的 $m_{TBP} : m_{OK} = 3 : 7$ 的比例配制; Span 系列乳化剂, Span-20 (HLB: 8.6) (HLB 为亲水亲油平衡值), Span-40 (HLB: 6.7), Span-60 (HLB: 4.7), Span-65 (HLB: 2.1), Span-80 (HLB: 4.3), Span-85 (HLB: 1.8), 工业纯, 北京长城洗涤剂厂; O 系列乳化剂,

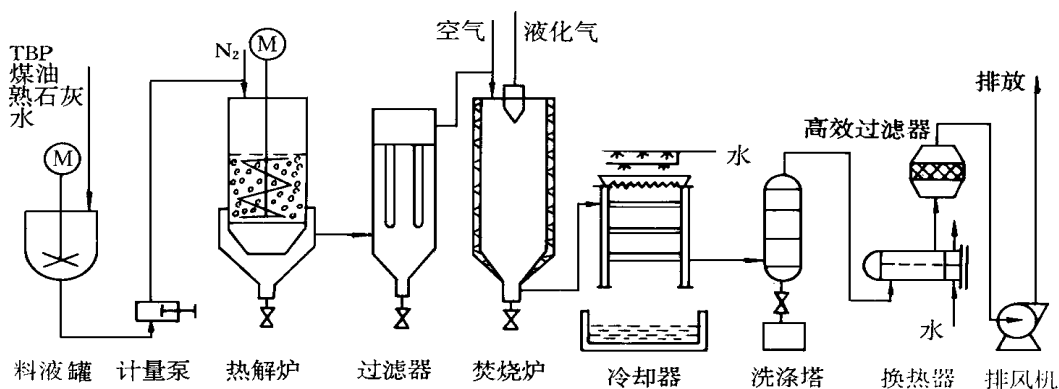


图 1 TBP-煤油热解焚烧装置工艺流程简图

O-3 (HLB: 8.3), O-7 (HLB: 13.0), O-9 (HLB: 13.1), O-15 (HLB: 14.4), O-20 (HLB: 15.3), 工业纯, 北京长城洗涤剂厂; OP 系列乳剂, OP-2 (HLB: 3.0), OP-3 (HLB: 4.0), OP-4 (HLB: 8.3), OP-6 (HLB: 10.9), OP-7 (HLB: 11.0), OP-10 (HLB: 13.0), OP-21 (HLB: 16.5), 工业纯, 北京长城洗涤剂厂; GY, 化学纯, 作乳化后料液的添加剂, 调节料液的含水量和粘度; $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 化学纯, 江苏临江试剂化工厂。

1.2 实验方法

(1) 通过配料及最终料液的热解焚烧试验, 分析 TBP 的热解及磷的固定情况, 选出较合适的钙磷比(即 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的用量)。

(2) 为能得到均匀、稳定的料液, 便于料液输送, 通过对 Span 系列 O 系列和 OP 系列的各种乳化剂进行配料试验, 选出较合适的乳化剂。

(3) 为调节最终乳化料液的粘度、改善料液的稳定性和均匀性。加入一定量的水和适当的添加剂, 并控制配料温度, 根据料液的热解及燃烧的情况, 选出较合适的用水量。

1.3 热解率及固磷率的计算方法

料液中 TBP 的热解率=

$$\frac{\text{料液中的 } m_{\text{TBP}} - \text{热解气冷却液油相中的 } m_{\text{TBP}}}{\text{料液中的 } m_{\text{TBP}}} \times 100\%$$

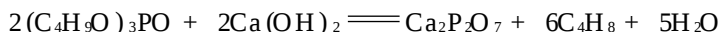
$$\text{二次废物热解炉底灰的固磷率} = \frac{\text{料液中的 } m_{\text{P}} - \text{热解气中总的 } m_{\text{P}}}{\text{料液中的 } m_{\text{P}}} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 固磷剂的影响

2.1.1 钙磷比的影响 在热解过程中, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 TBP 的反应过程为^[4]:

90% 的主反应



10% 的副反应



根据以上反应式计算, $Ca(OH)_2$ 用量至少为: $m_{Ca(OH)_2} / m_{TBP} = 27.82 / 100$ 。换算成元素钙与磷的质量之比为: $m_{Ca} / m_P = 1.30$ 。若 $m_{Ca} / m_P < 1.30$, 则不能使生成的 P_2O_5 或 H_3PO_4 完全转变成稳定的固体, 降低固磷率; 若 m_{Ca} / m_P 太大, $Ca(OH)_2$ 过量较多, 导致二次废物增多, 同时料液的粘度大, 不便输送, 且影响 TBP 的热解。 m_{Ca} / m_P 的变化对 Span 系列乳化剂乳化的料液的所需水量和稳定时间没有明显的影响, 料液的粘度较小, 变化不大; m_{Ca} / m_P 对料液影响的试验结果列入表 1。由表 1 看出, 在相同的有机相、乳化剂及温度下, O 系列和 OP 系列乳化剂乳化的料液, 随着 m_{Ca} / m_P 的增大, 成乳时间延长, 成乳时所需要的水量减少, 使料液的粘度增大, 直接影响 TBP 的热解和磷的固定。试验结果表明: m_{Ca} / m_P 为 1.60—1.80 较好, 综合考虑其它因素, 以 1.68 为最佳, 各种乳化剂本身并不影响 TBP 的热解和磷的固定。

表 1 钙磷比对料液的影响

m_{Ca} / m_P	所需水量/%	成乳时间/m in	稳定时间 ¹⁾ /h	粘度/m Pa · s	密度/g · ml ⁻¹	热解率/%	固磷率/%
0.43	25.0	5	50	600	0.88	99.99	28.57
0.67	23.6	9	58	680	0.86	99.98	49.65
1.10	21.6	12	65	800	0.88	99.95	80.34
1.35	20.0	15	72	1150	0.88	99.97	86.46
1.60	19.7	18	73	1250	0.89	99.99	98.89
1.68	19.4	20	70	1300	0.90	99.99	99.96
1.80	15.2	25	73	2500	0.90	99.98	99.92
1.90	10.0	30	75	5400	0.92	99.85	99.93

注: 配方: $m_{TBP} \ m_{OK} \ m_{O-9} = 32.4 \ 75.6 \ 1$, 温度: 20 ;

1) 指搅拌停止后到料液开始出现沉淀这一段时间

2.1.2 $Ca(OH)_2$ 粒径对料液的影响 配料试验结果列入表 2。从表 2 可见, 在相同的配方条件下(O 系列), $Ca(OH)_2$ 的粒径增大, 料液成乳时间延长, 稳定性变差, 有堵塞管道和阀门的现象。对于 Span 系列乳化剂来说, $Ca(OH)_2$ 粒径小于 0.125 mm, 才能使料液形成均匀稳定的乳状液而输送; 对于 O 系列和 OP 系列, 能使最终的料液形成均匀稳定的乳状液的 $Ca(OH)_2$ 粒径应小于 0.400 mm。 $Ca(OH)_2$ 的粒径变化几乎不影响 TBP 的热解和磷的固定。

表 2 $Ca(OH)_2$ 粒径对料液的影响

Span 系列			O 系列和 OP 系列			
粒径/mm	稳定时间/m in	输送情况	粒径/mm	成乳时间/m in	稳定时间/h	输送情况
0.125—0.154	3	堵塞管道和阀门	< 0.100	5	96	良好
			0.100—0.125	10	72	良好
			0.125—0.180	15	30	良好
> 0.154	1	堵塞管道和阀门	0.180—0.400	40	24	良好
			> 0.400	50	20	堵塞管道和阀门

注: 配方: $m_{TBP} \ m_{OK} \ m_{Ca(OH)_2} \ m_{H_2O} \ m_{O-9} = 32.4 \ 75.6 \ 9.3 \ 32.5 \ 1$; 温度: 20.5

2.2 乳化剂对料液的影响

2.2.1 乳化剂的选择 在配方 $m_{TBP} \quad m_{OK} \quad m_{Ca(OH)_2} \quad m_{乳化剂} = 32.4 \quad 75.6 \quad 11.7 \quad 5$ 一定的条件下, Span 系列乳化剂不能使料液形成均匀稳定的乳状液, 只能以悬浮液存放 5—6 min。此料液虽含水率较低(可低到 8%), 粘度也很低(0.7—1.5 mPa·s), 但易分层沉降, 不便输送和存放。在 O 系列和 OP 系列中, OP-10, OP-21, O-7, O-9, O-15, O-20 的 HLB 值在 13.0 以上, 其乳化剂能使最终的料液形成均匀稳定的乳状液, 稳定时间大于 24 h, 此料液在 25℃ 时, 含水量(大于 20%)和粘度虽较高(大于 2500 mPa·s), 但经 GY 的调节后能输送和稳定存放。实验结果表明, O 系列和 OP 系列对料液的乳化效果较好, 且有相似的性能, 本文选用最常用的 O-9 乳化剂。

2.2.2 乳化剂用量的影响 对于 Span 系列, 由于最终的料液只是一种悬浮液, 其用量为有机相的 1% 较好; O 系列和 OP 系列的试验结果列入表 3。从表 3 可以看出, 用量只要达到表 3 中使料液成为乳状液时的最小值即可, 若用量再增多, 则料液的粘度增大。

表 3 乳化剂用量对料液的影响

乳化剂名称	乳化剂用量 ¹⁾ /%	料液情况	料液粘度/mPa·s	稳定时间/h
OP-10	0.5	不成乳液		
	1.0	成乳液	800	70
	5.0	成乳液	820	68
OP-21	0.5	不成乳液		
	0.8	成乳液	1100	72
	5.0	成乳液	1120	80
O-7	1.0	不成乳液		
	1.7	成乳液	880	79
	6.0	成乳液	900	72
O-9	0.5	不成乳液		
	1.0	成乳液	1010	72
	8.0	成乳液	1100	70
O-15	1.0	不成乳液		
	1.5	成乳液	1200	75
	6.0	成乳液	1300	68
O-20	1.0	不成乳液		
	1.7	成乳液	1440	72
	6.0	成乳液	1500	70

注: 1) 乳化剂用量是所用乳化剂的质量占有机相质量的百分数

配方: $m_{TBP} \quad m_{OK} \quad m_{H_2O} \quad m_{Ca(OH)_2} = 3.5 \quad 8.1 \quad 3.5 \quad 1$; 温度: 18℃。

2.3 含水量对料液的影响

Ca(OH)₂ 粉末在废 TBP/OK-水的体系中形成不稳定的悬浮液, 加入乳化剂后, 料液的粘度增大, 形成 O/W 乳化料液, 加入一定量的水, 有助于调节乳化料液的粘度、改善料液的稳定性和均匀性。从燃烧的情况观察, 含水废有机相热解气容易点火, 所需的助燃空气量比不含水

的废有机相少, 这可能是因为水蒸汽能适时地促进燃烧过程的进行。但是, 在进料体积相同时, 含水废有机相中可燃成分低, 使热解炉的热负荷大为增加, 按油水体积比为 3 : 1 计算, 水的加入使热解炉的热负荷增大了约 0.9 倍, 为保持相同的停留时间, 填料床的体积须增大约 1.36 倍。因此, 料液中的含水量要适当。在相同的配方 $m_{\text{TBP}} : m_{\text{OK}} : m_{\text{Ca(OH)}_2} : m_{\text{乳化剂}} = 32.4 : 75.6 : 11.7 : 1$ 条件下, 各乳化剂的成乳最小需水量在不同温度下有所不同。在低于 28 ℃ 时往料液中加入有机相质量的 0.5% GY, 能大幅度地降低需水量和料液的粘度, 而在高于 28 ℃ 时加 GY, 则需水量变化不明显。实验结果表明: 使用 GY 可使料液的含水量根据料液的粘度、热解炉的热负荷及热解气的燃烧状况等工艺参数进行调整。GY 对料液的稳定有一定的促进作用, 其本身并不影响 TBP 的热解和磷的固定。料液的含水量为 10%—20% 较好。综合考虑其它因素以 15% 为最佳。

2.4 温度的影响

2.4.1 温度对配料的影响 温度对 Span 系列乳化的料液的稳定时间、所需水量和粘度等性质影响不明显; O 系列和 OP 系列的试验结果列入表 4。从表 4 可以看出, 温度升高, 则成乳时间缩短, 所需水量降低。在 16—28 ℃ 时加 GY 配料较好, 以 21 ℃ 较为合适。

表 4 温度对配料的影响

温度/℃	不加 GY 配成的料液			加 GY 后配成的料液			
	所需水量/%	成乳时间/min	粘度 /mPa · s	所需水量/%	成乳时间/min	粘度/mPa · s	稳定时间/h
16	21.6	25	1350	19.6	15	880	78
21	19.4	20	2300	15.2	10	1300	75
25	15.2	18	3800	10.5	8	2100	74
28	8.5	15	5460	9.6	5	3260	72
31	7.7	15	8690	8.0	5	7600	70
34	6.0	15	12000	5.5	5	12000	66

注: 配方: $m_{\text{TBP}} : m_{\text{OK}} : m_{\text{Ca(OH)}_2} : m_{\text{O-9}} = 32.4 : 75.6 : 11.7 : 1$

2.4.2 温度对成乳后的料液的粘度的影响 配料试验结果列入表 5。从表 5 可看出, 温度升高时, 料液的粘度降低, 且分层沉降快。温度再降低时, 粘度增大。所以, 配好的料液预热到 80 ℃ 左右进料更好。

表 5 温度对成乳后的料液的粘度的影响

温度/℃	粘度/mPa · s	稳定时间/h
20.0	600	72
38.0	390	68
77.0	100	57
50.0	320	70
37.5	440	75
20.0	1140	80

注: 配方: $m_{\text{TBP}} : m_{\text{OK}} : m_{\text{Ca(OH)}_2} : m_{\text{O-9}} : m_{\text{H}_2\text{O}} = 32.4 : 75.6 : 3 : 1 : 33.9$

2.5 废有机相(TBP/OK)中 TBP 含量对配料的影响



配料试验结果列入表 6。从表 6 可以看出, 对于 O 系列和 OP 系列, TBP 含量对料液的含水量和粘度有一定的影响。而对 Span 系列乳化料液的含水量和粘度等无明显影响。在 m_{Ca}/m_P 一定时, TBP 含量的变化, 不影响 TBP 的热解和磷的固定。

表 6 废有机相(TBP/OK)中 TBP 含量对配料的影响

TBP 含量/%	所需水量/%	粘度/ $mPa \cdot s$	pH 值	稳定时间/h	密度/ $g \cdot l^{-1}$
5	28.1	340	12—13	72	0.84
10	18.6	900	12—13	73	0.58
15	15.1	1520	12—13	70	0.78
20	25.5	660	13—14	72	0.71
25	25.2	840	13—14	72	0.90
30	20.2	1420	13—14	70	0.90

注: 配方: $m_{Ca}/m_P = 1.35$, O-9 为有机相质量的 1%; 温度 15

2.6 料液配制过程中成乳机理的初步探讨

在显微镜下观察发现, 不加乳化剂的料液, 煤油中的 $Ca(OH)_2$ 微粒子多聚集成几十至几百微米的团粒, 很快沉降下来。使用 Span 系列乳化剂后, 料液中的 $Ca(OH)_2$ 团粒直径约为 9—10 μm , 沉降速度大为降低, 稳定性也有所改善。Span 系列乳化的料液不能形成均匀稳定的乳状液, 这可能是因为 Span 系列乳化剂只是起到一种分散剂的作用, 只能通过机械搅拌来防止 $Ca(OH)_2$ 粒子凝聚而沉降。而非离子表面活性剂的 OP 系列和 O 系列乳化的料液, 在往 TBP/OK- $Ca(OH)_2$ -乳化剂的混合体系中滴加水并不断搅拌时, 发现 $Ca(OH)_2$ 由开始的均匀分散而变得沉降速度加快, 并“聚集”于容器底部, 待水量达到乳化剂所需的水量时, 迅速形成均匀稳定的高稠度的乳状液; 往 TBP/OK- H_2O -乳化剂的混合体系中加入 $Ca(OH)_2$ 固体粉末, 并不断搅拌时, 则无上述的“聚集”现象, 这可能是由于非离子表面活性剂的增溶作用, 使 $Ca(OH)_2$ 粒子以“微团”的形式“溶解”于水中, 增加了 $Ca(OH)_2$ 在水中的“溶解度”, 同时可能由于它们的亲水基和亲油基的作用, 使溶有 $Ca(OH)_2$ “微团”的水滴以乳浊液的形式均匀地分散于煤油中, 能较稳定地存放; 当温度升高时, “微团”的沉降速度加快。加入 GY 能使料液含水量降低, 可能是因为 $Ca(OH)_2$ 能部分溶于 GY 的缘故。

3 结 论

- (1) 热解焚烧废 TBP-煤油料液的合适组成为: $m_{Ca}/m_P = 1.68$, $m_{TBP} / m_{OK} = 3.7$, $m_{\text{乳化剂}} / m_{TBP/OK} = 100.1$, 最终料液的含水量为 15%, 推荐制备此料液的最佳配方有:
- a $m_{TBP} / m_{OK} / m_{Ca(OH)_2} / m_{H_2O} / m_{Span-40} = 32.4 / 75.6 / 11.7 / 21.7 / 1$, ($Ca(OH)_2$ 粒径 $< 0.125 mm$)
- b $16—28$, $m_{TBP} / m_{OK} / m_{Ca(OH)_2} / m_{H_2O} / m_{O-9} / m_{GY} = 32.4 / 75.6 / 11.7 / 21.7 / 1$, ($Ca(OH)_2$ 粒径 $< 0.400 mm$)
- c $28—35$, $m_{TBP} / m_{OK} / m_{Ca(OH)_2} / m_{H_2O} / m_{O-9} = 32.4 / 75.6 / 11.7 / 21.7 / 1$, ($Ca(OH)_2$ 粒径 $< 0.400 mm$)

(2) 以上所推荐的各种配方在其工艺条件下, TBP 的热解率均几乎达到 100%, 固磷率不小于 99.9%。热解后的气体能安全稳定地燃烧。

本研究是在范显华, 林美琼等老师的指导和帮助下完成的, 并得到了张存平、张振涛、张玉华、朱剑、谢武成、闫涛、董泽胜等同志的大力支持和协助, 在此一并表示感谢。

参 考 文 献

- 1 弁理士, 小川信一. 放射性废有机溶煤の热分解方法. 松村豪, 久保田雄. 日本. 昭 60-31095. 1985-02-16
- 2 弁理士, 杉村晓秀. 放射性废弃物の处理方法. 井上俊二, 竹田正. 日本. 平 1-284800. 1989-11-16
- 3 A. de Buzonniere, Gauthey JC. Volume Reduction of Low and Medium Level Waste by Incineration/Calcination 中法中低放废物管理和最终处置研讨会. 北京, 1993
- 4 Eschrich H, Humblet L, Geel JV. Studies on the Treatment of Organic Wastes, Part V, Treatment and Disposal of Spent Organic Solvent From the Purex Process: ETR-287 Mol(Belgium) European Company for the Chemical processing of Irradiated Fuels, 1980 12
- 5 段世铎, 王万兴. 非离子表面活性剂. 北京: 中国铁道出版社, 1990. 6
- 6 勋弗尔特编著. 非离子表面活性剂的制造、性能和分析. 苏聚汉等译. 北京: 轻工业出版社, 1990. 6
- 7 王绳武, 罗惠萍摘译. 表面活性剂大全. 上海: 上海科技文献出版社, 1988

STUDY ON BURDEN FORMULATION FOR PYROLYSING AND INCINERATING SPENT TBP/OK

He Zhouguo

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

ABSTRACT

During the process of pyrolysis and incineration of radioactive spent TBP/OK (tributyl phosphate/kerosene), TBP is decomposed in the reactor into P_2O_5 , H_3PO_4 and so on, which are seriously corrosive. In order to convert these corrosive materials into undissolvable calcium phosphate or calcium pyrophosphate and separate them from the reactor in the form of solid, $Ca(OH)_2$ powders are added to the burden. With the addition of suitable emulsifier (surfactant), the TBP/OK- H_2O system is emulsified and homogeneously mixed with $Ca(OH)_2$ powders to form a stable burden, which can be kept for 72 hours without phase separation. The burden can be transported via pipe lines by pump. Furthermore, the stability and fluidity of the burden can be adjusted for the complete pyrolysis and incineration.

Key words TBP/OK Burden Pyrolysis-incineration Phosphorus-fixing agent Emulsifier