

不同甲硝比对模拟高放废液脱硝的影响

王长福, 朱冬冬, 李玉松, 汪润慈, 谭盛恒, 刘丽君, 张生栋*

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要:研究了甲酸作为脱硝剂对模拟高放废液脱硝的影响。结果表明:脱硝率随着甲硝比的增加而增加;当甲硝比为 1.4 时,脱硝后溶液的 pH 最高;脱硝过程中各元素在沉淀中的含量与甲硝比有关,脱硝产物的热重分析(TGA)表明,甲硝比从 1.0→1.6 时,随着甲硝比的增加,热分解失重量从 45%→35%,热分解终止温度为 570~620 °C。

关键词:模拟高放废液;脱硝;甲硝比;甲酸

中图分类号:TL941 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-9950(2020)05-0330-06

doi:10.7538/hhx.2019.YX.2019023

Effect of Different Formic Acid to Nitrate Ratio on Denitration of Simulated High Level Liquid Waste

WANG Chang-fu, ZHU Dong-dong, LI Yu-song, WANG Run-ci, TAN Sheng-heng,
LIU Li-jun, ZHANG Sheng-dong*

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

Abstract: It was investigated that the denitration of a simulated high level liquid waste using formic acid at 90 °C under different formic acid to nitrate ratio(r). The results show that the denitration efficiency increases with the increase of the formic acid to nitrate ratio, and the amounts of precipitating components after denitration vary with formic acid to nitrate ratio. When the formic acid to nitrate ratio is 1.4, the pH of the solution is the highest after denitration. Thermogravimetric analysis for denitration products suggests that the weight loss decreases from 45% to 35% and the temperature of complete decomposition is between 570 °C to 620 °C with increasing formic acid to nitrate ratio from 1.0 to 1.6.

Key words: simulated high level liquid waste; denitration; formic acid to nitrate ratio; formic acid

对于乏燃料后处理产生的高放废液(HLLW),玻璃固化是目前唯一已实现工业化的处理方法。高放废液的玻璃固化是将高放废液与

玻璃基料按一定的比例混合,在固化设备中蒸发、煅烧、高温熔融、浇筑,成为包容废物的固化体。玻璃固化有两种进料方式,一是一步法,将高放废液

收稿日期:2019-02-13;**修订日期:**2019-03-13

作者简介:王长福(1988—),男,甘肃武威人,博士研究生,核燃料循环与材料专业,E-mail: kingcf@126.com

* **通信联系人:**张生栋(1966—),男,甘肃景泰人,博士,研究员,核燃料循环与材料专业,E-mail: zhangsd0000@163.com

直接加入熔炉和玻璃基料熔制;二是两步法,首先将 HLLW 进行煅烧,使 HLLW 由液体转化为固体,之后再和玻璃基料进行玻璃熔制。后处理产生的 HLLW 酸度一般为 3 mol/L 左右,在煅烧过程中,高温下挥发的硝酸对尾气设备有很强的腐蚀,HLLW 中的裂变产物 Ru、Tc 在高酸度的溶液中也易挥发,此外高酸度的 HLLW 煅烧需要很高的煅烧温度,因此在 HLLW 煅烧前需要减低其酸度,以降低煅烧温度,减轻挥发物对尾气设备的腐蚀,同时减少易挥发组分(Ru、Tc)在煅烧过程中的挥发^[1-3]。虽然可通过稀释或中和降低高放废液的酸度,但稀释会使废液的体积增大,而中和会增加溶液中的盐含量,这都会增大废物的处理量和处置费用。降低溶液酸度的另外一种方法是脱硝,可将溶液中的硝酸除去。目前研究用于脱硝的方法有生物法、电化学法、煅烧法、水热法、化学法、微波脱硝法^[4]。生物法是细菌在有机还原物存在下将硝酸根还原为 N₂、N₂O、NO。生物法脱硝慢,不可控,且细菌对重金属离子敏感,易失去活性。电化学法脱硝容易控制、安全,且不需要加其他试剂,但能耗高和电极寿命有限,限制了其大规模的应用。化学法脱硝用甲酸、甲醛、蔗糖等还原剂在加热条件下与硝酸反应,生成氮氧化物、二氧化碳等易挥发的气体,来达到减少硝酸含量的目的。化学法脱硝也是目前得到工业化应用的方法。

使用甲酸脱硝降低高放废液的酸度,不会增加溶液中的其他金属阳离子,脱硝后废液的体积也不增加^[5]。王建晨等^[6]研究了模拟高放废液的脱硝过程、机理及 α 核素在脱硝过程中的行为。Hwang 等^[7]用甲酸对硝酸浓度为 2.0 mol/L 的模拟废液进行脱硝,甲硝比为 1.5(甲酸和硝酸的摩尔比),脱硝 2.5 h,溶液酸度可降低至 0.44 mol/L。Li 等^[8]研究了模拟 PUREX 产生的高放废液的甲酸脱硝, $n(\text{HCOOH})/n(\text{HNO}_3)=1.0$,脱硝 4 h,溶液的酸度由 3 mol/L 降至 0.86 mol/L,可满足 TRPO 流程的要求。

甲酸脱硝和诸多因素有关,如甲硝比、硝酸浓度、温度、催化剂(Fe²⁺、Pd²⁺)等,其中的甲硝比决定最终的脱硝程度。本工作拟以甲酸为脱硝剂,研究不同甲硝比(高放废液煅烧前的甲酸脱硝是将废液中的 NO₃⁻ 尽可能除去)对模拟高放废液的脱硝效果,确定适合于高放废液煅烧预处理的甲硝比,并对脱硝产物进行分析。

1 实验部分

1.1 模拟高放废液的组成

选用燃耗为 45 000 MWd/t 压水堆乏燃料产生的高放废液(冷却 6 年,每吨乏燃料产生 0.4 m³ 浓缩高放废液),配制的模拟高放废液组成列入表 1。

表 1 模拟高放废液的组成

Table 1 Component of simulated high level liquid waste

元素	$\rho/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	元素	$\rho/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
Cr	0.35	Te	2.00
Fe	1.40	Cs	9.00
Ni	0.19	Ba	5.50
Rb	1.30	La	4.20
Sr	2.90	Ce	14.00
Y	1.60	Pr	3.80
Zr	16.00	Nd	14.00
Mo	11.00	Sm	2.60
Mn	2.80	Eu	0.52
Ag	0.24	Gd	14.00

注: $\rho_{\text{总}}=107.4 \text{ g/L}$

1.2 试剂及仪器

本实验所用的试剂均为市售分析纯。

GT10-1 型高速台式离心机,北京时代北利离心机有限公司;S210 型 pH 计,梅特勒-托利多仪器有限公司;HWCL-1 型集热式恒温磁力搅拌浴,郑州长城科工贸有限公司;YZ1515X 型蠕动泵,保定兰格恒流泵有限公司;ARL ADVANT-XP X 射线荧光光谱仪(XRF)、ICS 5000 离子色谱,美国热电公司;inVia 显微拉曼光谱仪,英国雷尼绍公司;449F3 同步热分析仪,德国耐驰仪器制造有限公司。

1.3 实验方法

模拟脱硝装置为连接有冷凝管、蠕动泵和温度计的三口烧瓶。往三口烧瓶中加入一定量的模拟高放废液,加热至 90 ℃ 开始滴加甲酸,以产生棕色气体为反应零点,在反应的第一个小时内加完甲酸,恒温 90 ℃。

模拟高放废液和脱硝后溶液的硝酸根含量用离子色谱测量。用 pH=6.5 的 8%(质量分数)草酸钾作为掩蔽剂,滴定体系为 0.1 mL 样品+30 mL 掩蔽剂,用 pH 计监测溶液的酸度变化,用标准 NaOH 滴定至 pH=6.5 时为滴定终点。反

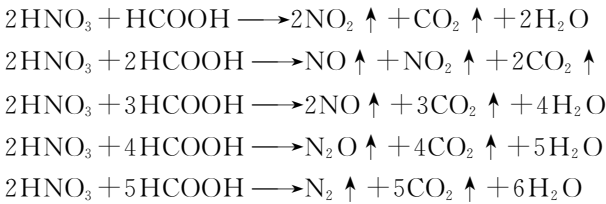
应结束后,离心取上清液测其 pH。脱硝后离心,沉淀干燥,XRF 测沉淀的元素组成;模拟高放废液脱硝后完全干燥。测试条件:加热温度为 50~1 200 ℃,升温速率为 10 ℃/min,测量气氛为 Ar 气;脱硝后离心取上清液,测试条件:激光波长 532 nm,功率 50 W,曝光 10 s,扫描一次,扫描范围 100~4 000 cm⁻¹。

由以下公式可得到甲硝比(*r*)和脱硝率(*r'*)。

$$r=n(\text{HCOOH})/n_0(\text{NO}_3^-)$$

$$r'=n(\text{NO}_3^-)/n_0(\text{NO}_3^-)$$

式中:*n*(HCOOH)和 *n*₀(NO₃⁻)分别为甲酸和原模拟高放废液中 NO₃⁻ 的摩尔数;*n*(NO₃⁻),脱硝过程中除去的 NO₃⁻ 摩尔数。



- (1) $c(\text{HNO}_3) > 8 \text{ mol/L}$
- (2) $\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} 0.5 \text{ mol/L} < c(\text{HNO}_3) < 8 \text{ mol/L}$
- (3)
- (4) 甲酸过量
- (5) 甲酸大量过量

甲酸滴入模拟高放废液一段时间后开始反应,反应初期,反应剧烈产生的气体为红棕色(NO₂),可认为发生的反应为式(1)或(2),但产生红棕色气体的持续时间很短,之后反应产生的气

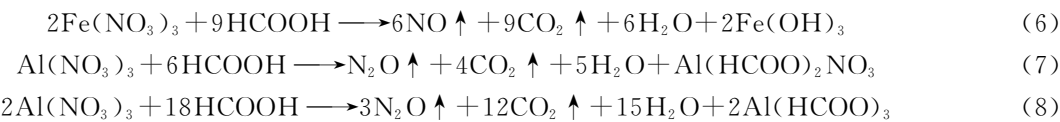
2 结果与讨论

2.1 脱硝后溶液的 pH 变化

配制的模拟高放废液中 NO₃⁻ 的浓度为 4.8 mol/L,酸度为 2.6 mol/L,脱硝过程中选用的甲硝比为 1.0、1.2、1.4、1.6、1.8、2.0、3.0、4.0。在不同甲硝比下脱硝后发现:脱硝物静置后均有明显分层,上层为清液,下层为沉淀,除甲硝比为 1.0 的脱硝物的上层清液浑浊、颜色为粉红色外,其它脱硝条件下的上清液均为澄清,且均为红色。

甲酸脱硝过程中甲酸与硝酸发生的反应和两者的浓度有关,不同浓度发生的反应^[9]如下:

体颜色变淡(NO、N₂O、N₂);随着硝酸浓度的减小,硝酸和甲酸按式(2)—(5)进行反应,脱硝的溶液变浑浊。此外,甲酸过量也可和模拟高放废液中的硝酸盐(如 Al、Fe)发生如下反应^[10]:



模拟高放废液按不同甲硝比脱硝后上清液的 pH 变化示于图 1。由图 1 可知:甲硝比为 1.0~1.4, pH 升高;甲硝比为 1.4 时 pH 最高,之后 pH 随甲硝比的增加而降低。这是因为在低甲硝比(<1.4)

条件下,由于 HCOOH 的量不足,脱硝不完全还存在游离的 HNO₃,pH 较低;甲硝比为 1.4 时,脱硝反应后,HCOOH 和 HNO₃ 的含量最低,pH 达到最高;当甲硝比进一步增加(>1.4),pH 随之降低,由于加入的 HCOOH 过量,脱硝反应后 HCOOH 有剩余,所以 pH 较低。

甲硝比为 1.4 时,溶液 pH 随脱硝时间(*t*)的变化示于图 2。由图 2 可知:脱硝反应开始 1 h 后,pH 降到 1.12,之后随着脱硝时间增加,pH 增加缓慢,6 h 后 pH 保持不变。这是因为溶液中的游离 HNO₃ 在第一个小时内基本消耗完全,溶液的 pH 明显上升;脱硝反应 1 h 后,随着酸度降低,溶液中金属离子发生水解产生的 H⁺ 与 NO₃⁻ 形成 HNO₃ 会继续与 HCOOH 反应,而金属离子的水解反应速率较慢,这也使得溶液的 pH 上升缓慢。

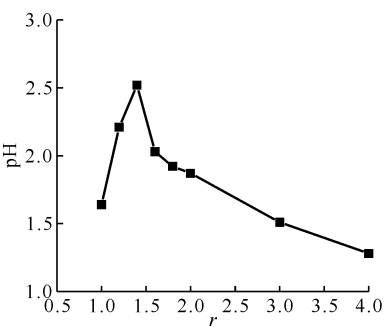


图 1 不同甲硝比脱硝后上清液的 pH
Fig. 1 Supernatant pH of denitration different formic acid to nitrate ratios

模拟高放废液的甲酸脱硝过程涉及复杂的化学过程,首先在脱硝反应开始初期是游离 HNO_3 的分解,随着溶液中酸度的降低,金属离子开始水解;当金属离子水解产生的氢氧化物的浓度达到其溶度积常数时,金属氢氧化物开始沉淀,在沉淀过程中也存在其他离子与金属氢氧化物的共沉淀;金属离子水解产生的 H^+ 和溶液中的 NO_3^- 形成硝酸,将继续与甲酸发生反应,使得溶液的酸度进一步减小,pH 升高^[11]。

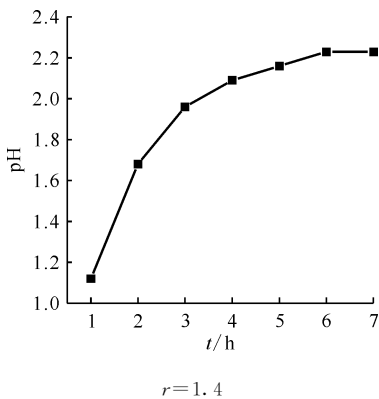
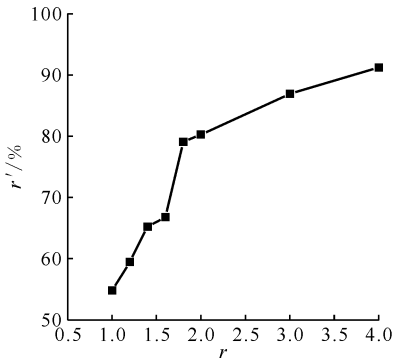


图 2 pH 随脱硝时间的变化

Fig. 2 pH changes with denitration time

2.2 不同甲硝比的脱硝率

配制的模拟高放废液中 NO_3^- 浓度为 4.8 mol/L, 脱硝 6 h, 不同甲硝比的脱硝率示于图 3。由图 3 可知:脱硝率随甲硝比的增加而增加,甲硝比为 1.6~1.8 时,脱硝率增幅最大,之后随着甲硝比的增加,脱硝率增加缓慢。甲硝比为 1.4 时,在不同的脱硝时间下的脱硝率示于图 4。由图 4 可知:脱硝的前 2 h 内,脱硝率有较大的增加,2 h 后,脱硝



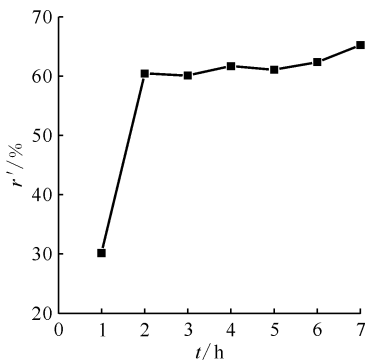
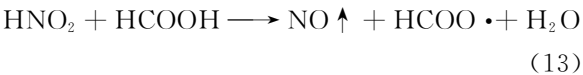
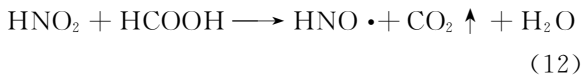
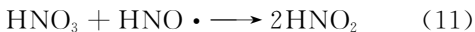
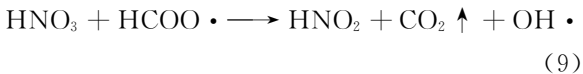
$c_0(\text{NO}_3^-) = 4.8 \text{ mol/L}, t = 6 \text{ h}$

图 3 不同甲硝比的脱硝率

Fig. 3 Denitration rates for different formic acid to nitrate ratios

率基本稳定,可认为在脱硝反应 2 h 后达到平衡。

甲酸脱硝过程存在一个诱导期,其实质为脱硝反应重要中间产物—— HNO_2 的累积过程。此外,脱硝过程中也会产生自由基 $\text{HCOO}\cdot$ 、 $\text{HNO}\cdot$, 这些自由基和 HNO_2 对氮氧化物的产生至关重要,脱硝过程中自由基涉及的反应如下^[12]:



$r = 1.4, c_0(\text{NO}_3^-) = 4.8 \text{ mol/L}$

图 4 不同脱硝时间下的脱硝率

Fig. 4 Denitration rates under different denitration time

由于诱导期的存在,刚开始将甲酸加入模拟高放废液中并没有马上反应,而是经过一段时间后才发生反应,且反应剧烈,但持续时间很短。甲酸脱硝的速率与 HNO_3 的浓度相关, HNO_3 浓度越大脱硝反应也越容易进行,脱硝速率越快,当溶液中 HNO_3 浓度小于 1.5 mol/L,脱硝反应的速率会降低^[13]。溶液中 HNO_3 浓度降低时,生成的 HNO_2 含量也随之降低,氮氧化物的形成速率也降低,脱硝速率降低。

2.3 脱硝后上清液 Raman 光谱分析

为了研究脱硝过程中上清液中硝酸和甲酸浓度的变化规律,在不同甲硝比时,测定了脱硝后上清液的 Raman 光谱,结果示于图 5。由图 5 可知:1 050 cm^{-1} 为 NO_3^- 对称伸缩振动峰(ν_1),

2 946 cm^{-1} 为 HCOOH 中 CH 伸缩振动峰(ν_{CH})、1 700 cm^{-1} 为 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰($\nu_{\text{C}=\text{O}}$)、1 397 cm^{-1} 为 HCO 弯曲振动峰(δ_{HCO})、1 217 cm^{-1} 为 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰($\nu_{\text{C}-\text{O}}$)、703 cm^{-1} 为 OCO 弯曲振动峰(δ_{OCO})^[14-15], 3 000~3 800 cm^{-1} 为水的 Raman 特征峰。从各峰的强度可以看出,随着甲硝比的增加,溶液中 NO_3^- 含量减低,脱硝率增加,而 HCOOH 各峰强度增加,表明溶液中甲酸含量增加,脱硝反应后甲酸有剩余,这也与图 1 中 pH 随甲硝比增加逐渐降低的规律相符。

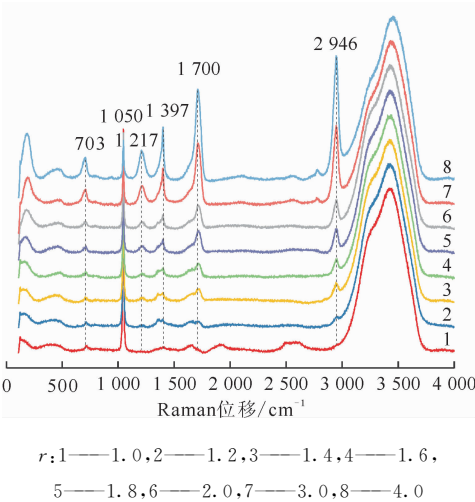


图 5 脱硝上清液的 Raman 光谱

Fig. 5 Raman spectroscopy of denitration supernatant

2.4 脱硝反应沉淀的成分分析

采用XRF法测定了脱硝过程沉淀中各元素的质量分数,结果示于图 6。由图 6 可知:模拟高放废液中的元素除了 Cs 和 Ba 外,其他元素在沉淀中的质量分数(w')与脱硝前溶液中的质量分数(w)大体呈正比;各元素质量分数的变化不同,Zr、Mo、Fe 质量分数随着甲硝比的增加而减少,而 Ce、Nd、La、Gd、Pr、Sm、Y、Eu 则相反,其质量分数随着甲硝比的增加而增加。

脱硝过程中金属离子的沉淀,主要有水解、共沉淀以及和甲酸形成的化合物。由于各金属离子的水解及和甲酸反应的条件不同,因此采用不同甲硝比脱硝后,沉淀中各个元素的质量分数不同。

2.5 脱硝产物的热重分析

高放废液煅烧前,要进行脱硝预处理,煅烧过程中的煅烧温度由脱硝产物决定。采用热重方法研究了不同甲硝比时脱硝产物的热分解性能,其结果示于图 7。由图 7 可知:脱硝产物分解有三个阶段,第一阶段为水的蒸发,之后的两个阶段为脱硝产物的分解。第一阶段失重约为 5%,不同甲硝比脱硝产物失重达到 5%的温度不同,由100~230 $^{\circ}\text{C}$;第二阶段脱硝产物的分解失重约为 20%,脱硝产物分解的第二阶段,不同甲硝比脱硝产物的失重不同,从 10%~20%, $r<1.6$,随着甲硝比的增加,失重量增加, $r>1.6$,失重量接近。脱硝

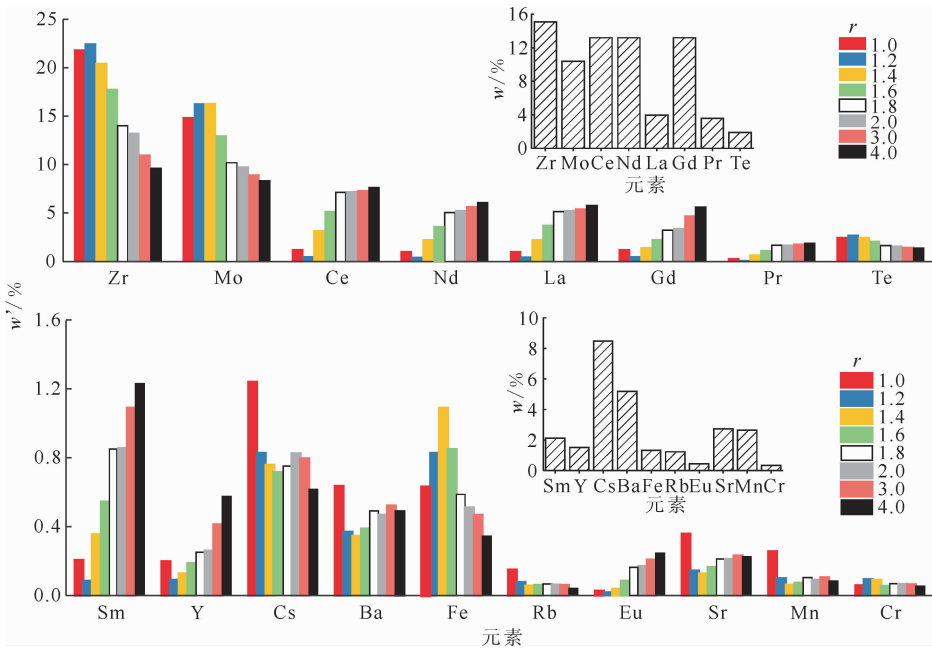


图 6 不同甲硝比脱硝前后沉淀中元素含量

Fig. 6 Element content in sedimentation before and after denitration at different formic acid to nitrate ratios

产物的分解起始温度与终止温度和甲硝比有关,分解起始温度随着甲硝比的增加而增加; $r < 1.6$,分解终止温度也类似,随着甲硝比的增加而增加,但 $r > 1.6$,脱硝产物的分解终止温度接近。

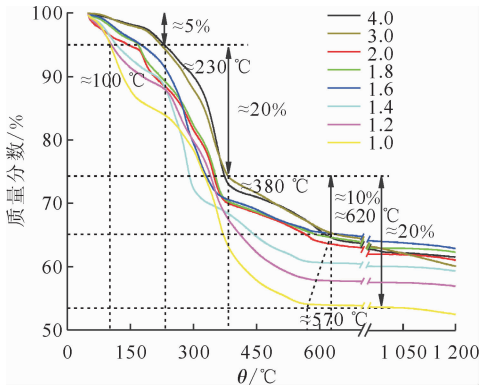


图7 不同甲硝比脱硝产物的热分解曲线
Fig.7 Thermal decomposition curves of different denitrification products

脱硝过程中产生的氮氧化物,不仅有溶液中的游离硝酸,也有溶液中的硝酸盐。脱硝率愈高,硝酸盐中 N、O 减少的越多,脱硝产物完全热分解后其失重量越小。从脱硝产物的失重量和分解终止温度结果,可认为甲硝比大于 1.6 之后的脱硝效果接近,而甲硝比小于 1.6,不同的甲硝比脱硝效果不同。

3 结 论

脱硝过程中,硝酸在第一个小时基本消耗,脱硝率随着甲硝比的增加而升高;甲硝比为 1.4 时,脱硝后溶液的 pH 最高。在脱硝过程中各元素在沉淀中的含量与甲硝比有关,Zr、Mo、Fe 的质量分数随着甲硝比的增加而减少,而 Ce、Nd、La、Gd、Pr、Sm、Y、Eu 的质量分数随着甲硝比的增加而增加。甲硝比大于 1.6 时,脱硝产物完全热分解后的失重接近。根据脱硝后溶液 pH、脱硝率、甲酸的用量以及脱硝产物的热重分析,可选取甲硝比为 1.4~1.6 作为脱硝的工艺参数。

参考文献:

[1] Cecille L, Halaszovich S. Denitration of radioactive liquid waste[M]//Denitration of Radioactive Liquid Waste. Netherlands: Springer, 1986.
[2] Katsuo I, Takuji K. Effect of denitration with for-

mic acid on precipitation and volatilization of ruthenium and technetium[J]. J Nucl Sci Technol, 2012, 23(1): 37-43.
[3] Nakamura H, Yamaguchi I, Kubota M. Effect of platinum group elements on denitration of high-level liquid waste with formic acid[J]. J Nucl Sci Technol, 2008, 15(10): 760-764.
[4] 鲍卫民,张继荣,宋崇立,等. 硝酸镧(稀土)模拟溶液微波脱硝转型[J]. 原子能科学技术,2000,34(4): 322-327.
[5] 庄维新,邓定机,赵沪根,等. 甲酸脱硝在废水综合处理中的应用研究[J]. 原子能科学技术,1981, 15(2):142-142.
[6] 王建晨,曹轩,朱永贻. 模拟高放废液的甲酸脱硝[J]. 核科学与工程,1997,17(1):88-93.
[7] Hwang D S, Lee E H, Kim K W, et al. Denitration of simulated high-level liquid waste by formic acid[J]. J Ind Eng Chem, 1999, 5(1): 45-51.
[8] Li W, Duan W, Sun T, et al. Denitration of simulated high-level liquid waste by formic acid for the connection of Purex process with TRPO process[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2017, 314(66-71): 1-9.
[9] Cecille L, Kelm M. Chemical reactions involved in the denitration process with HCOOH and HCHO[M]. Netherlands: Springer, 1986.
[10] Merz E R. Overview on the application of denitration in the nuclear field[M]//Denitration of Radioactive Liquid Waste. Netherlands: Springer, 1986.
[11] Musić S, Ristić M, Popović S. Characterization of the precipitates formed during the denitration of simulated HRLW[J]. J Radioanal Nucl Chem, 1989, 134(2): 353-365.
[12] Kim K W, Kim S H, Lee E H. A continuous denitration process using chemical and electrolytic systems accompanying the precipitation of metal ions[J]. J Nucl Sci Technol, 2004, 41(4): 473-480.
[13] Mishra S, Lawrence F, Sreenivasan R, et al. Development of a continuous homogeneous process for denitration by treatment with formaldehyde[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2010, 285(3): 687-695.
[14] Bertie J E, Michaelian K H J C. The Raman spectra of gaseous formic acid -H₂ and -D₂[J]. Cheminform, 1982, 13(18): 886-894.
[15] Olbert-Majkut A, Ahokas J, Lundell J, et al. Raman spectroscopy of formic acid and its dimers isolated in low temperature argon matrices[J]. Chem Phys Lett, 2009, 468(4): 176-183.