

芬顿法和微波协同芬顿法 在放射性 TBP/OK 废液处理中的对比分析

孙为洁, 王 倩, 伍 桐, 黄欢辉, 周青芝*

南华大学 核科学技术学院, 湖南 衡阳 421001

摘要: 铀提纯和乏燃料后处理过程中会产生放射性磷酸三丁酯(TBP)/煤油(OK)有机废液, 为了避免因放射性有机废液常年累积而造成的安全隐患, 亟需对其进行处理。分别研究了传统芬顿法和微波协同芬顿法对模拟放射性 TBP/OK 废液的处理效果, 以及芬顿试剂的 $\rho(\text{Fe}^{2+})/\rho(\text{H}_2\text{O}_2)$ 、 $\rho(\text{Fe}^{2+})$ 、初始 pH 和氧化时间等因素对化学需氧量(COD)去除率的影响程度。结果表明: 单一芬顿法最佳的工艺条件为 $\rho(\text{Fe}^{2+})=20\text{ mg/L}$, $\rho(\text{Fe}^{2+})/\rho(\text{H}_2\text{O}_2)=1:10$, 初始 pH=1.90, 氧化时间=15 min, TBP/OK 的 COD 去除率最高可以达到 72.01%; 其中, 对 COD 去除率影响最大的因素为 $\rho(\text{Fe}^{2+})/\rho(\text{H}_2\text{O}_2)$, 后依次为 $\rho(\text{Fe}^{2+})$ 、初始 pH 和氧化时间; 当同处于最佳反应条件下, 微波协同芬顿法处理模拟放射性 TBP/OK 的效果优于传统加热+芬顿的方法, 更优于单一芬顿法; 在微波协同作用下, 芬顿体系的 COD 去除率能够提升至 95.80%, 芬顿试剂的用量也从 $\rho(\text{Fe}^{2+})=20\text{ mg/L}$ 、 $\rho(\text{H}_2\text{O}_2)=200\text{ mg/L}$ 降低至 $\rho(\text{Fe}^{2+})=10\text{ mg/L}$ 、 $\rho(\text{H}_2\text{O}_2)=100\text{ mg/L}$ 。由此可见, 微波的协同作用不仅进一步提高了芬顿氧化的效率, 而且降低了芬顿试剂的用量。

关键词: TBP/OK; 芬顿氧化; 降解; 微波; 协同作用

中图分类号: TL941.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-9950(2024)05-0483-07

doi: 10.7538/hhx.2024.46.05.0483

Comparison of Fenton Method and Microwave Synergistic Fenton Method in Radioactive TBP/OK Waste Liquid Treatment

SUN Wei-jie, WANG Qian, WU Tong, HUANG Huan-hui, ZHOU Qing-zhi*

School of Nuclear Science and Technology, University of South China, Hengyang 421001, China

Abstract: Radioactive TBP/kerosene(OK) organic waste liquid is produced in the process of uranium purification and spent fuel retreatment. In order to avoid the safety risks caused by the accumulation of radioactive organic waste liquid over the years, it is urgent to treat it. In this paper, the conventional Fenton oxidation method and microwave synergistic Fenton method were used to treat simulated radioactive TBP/OK waste liquid, and the effects of mass fraction of Fenton's reagent $\rho(\text{Fe}^{2+})$ and $\rho(\text{H}_2\text{O}_2)$, initial pH and oxidation time(t) on the removal of chemical oxygen demand(COD) was experimentally investigated. The results of the conventional Fenton oxidation method show that: at the optimal process conditions, $\rho(\text{Fe}^{2+})=20\text{ mg/L}$, $\rho(\text{Fe}^{2+})/\rho(\text{H}_2\text{O}_2)=1:10$, initial pH=1.90, $t=15\text{ min}$, the COD removal can reach up to 72.01%; the most important factor is the ratio of $\rho(\text{Fe}^{2+})/\rho(\text{H}_2\text{O}_2)$, followed by $\rho(\text{Fe}^{2+})$, initial pH, and

收稿日期: 2023-02-20; 修订日期: 2023-05-11

* 通信联系人: 周青芝

oxidation time. The microwave synergistic Fenton method is superior to the conventional heating Fenton method, and even better than the conventional Fenton oxidation method, when under the same optimal reaction conditions. As for the microwave synergistic Fenton method, the COD removal can be increased to 95.80%. The dosage of Fenton reagent is also reduced from $\rho(\text{Fe}^{2+})=20 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{H}_2\text{O}_2)=200 \text{ mg/L}$ to $\rho(\text{Fe}^{2+})=10 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{H}_2\text{O}_2)=100 \text{ mg/L}$. It can be seen that the microwave synergistic Fenton method not only further improves the COD removal, but also reduces the dosage of Fenton reagent.

Key words: TBP/OK; Fenton oxidation; degradation; microwave; synergy

磷酸三丁酯(TBP)是一种性能优良的萃取剂,广泛应用于核工业。煤油(OK)是一种烷烃混合物,用作工业稀释剂,对硝酸和辐射具有良好的稳定性。在TBP/OK提取、纯化铀和钚等核素的过程中,TBP/OK会因为化学反应和辐照分解而不能再用于萃取和提取操作,从而被作为放射性有机废物保存^[1]。放射性有机废液不仅包含各种放射性核素(铀、钚和其他裂变产物),而且易燃、易爆、易挥发,其高酸度也会腐蚀储存设施^[2]。因此,此类废物的长期贮存存在一定的安全隐患,迫切需要找到一种技术上合理、经济上可行的技术对其进行处理。

国内外处理有机废液的方法有很多,如焚烧法^[3]、湿法氧化^[4]、吸收法^[5]、水泥固化^[6]、蒸馏^[7]、碱性水解^[8]。其中芬顿(Fenton)氧化技术^[9-10]利用具有强氧化性的 $\cdot\text{OH}$ 和高价铁化合物^[11-12],几乎能够完全氧化和破坏废液中的有机物质。与其他氧化剂相比,过氧化氢更加便宜、安全、易于处理,并且它容易分解成水和氧气,所以不会对环境造成持久威胁。同样,铁相对便宜、安全且环保。然而,由于单独的芬顿技术化学需氧量(COD)去除率较差、反应缓慢,因此芬顿方法处理有机废液不能产生期望的结果。为了有效处理TBP/OK,国内外开发了许多新技术^[13],然而,这些技术操作困难,暂不适合实际的工业应用。微波辅助下的Fenton工艺具有很强的氧化性,且反应时间短和催化效率高^[14]已经被证明,有些研究的机理分析^[15]表明体系可通过铁离子激活 H_2O_2 和微波辐射 H_2O_2 两种途径产生大量的 $\cdot\text{OH}$ 。考虑到微波辐射^[16-17]的强大穿透力^[18]和热效应^[19]能够加热反应体系内的分子,微波辐射的非热效应还能降低化学反应的活化能和分子的化学键能,并影响自由基的反应^[20-21],因此微波协同Fenton法处理放射性TBP/OK废液具有一定的研究前景。

本工作拟首先考察芬顿氧化体系中各因素

对TBP/OK的COD去除率的影响规律,确定理想的降解放射性TBP/OK的参数。然后在芬顿氧化体系中加入微波,协同芬顿反应体系处理放射性TBP/OK,对影响微波协同芬顿氧化体系中COD去除率的因素进行研究。

1 实验部分

1.1 仪器与材料

PHS-3C酸度计,上海雷磁仪器有限公司;WT16H 16孔智能消解仪、WT91H型COD快速分析仪,上海业原晖科技有限公司;85-2C磁力搅拌器,常州金坛大地自动化仪器厂;微波材料工作站,中国唐山纳源微波热工仪器制造有限公司;JA2003分析天平,精度千分之一,上海浦春计量仪器有限公司。

磷酸三丁酯(TBP)、 H_2O_2 (质量分数30%)、 HNO_3 ,分析纯,中国湖南汇虹试剂有限公司;铀酰溶液、磺化煤油,中核集团二七二铀业有限责任公司; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,分析纯,中国天津科梅尔化学试剂有限公司;NaOH,分析纯,中国上海国药集团化学试剂有限公司;重铬酸钾、硫酸银,分析纯,上海业原晖科技有限公司; H_2SO_4 ,优级纯,衡阳市凯信化工试剂股份有限公司;去离子水,自制。

1.2 实验方法

1.2.1 芬顿法降解模拟放射性TBP/OK 将TBP和OK按照3:7的体积比混合后用蒸馏水稀释200倍,加入铀酰溶液,得到铀质量浓度为6 mg/L的模拟放射性TBP/OK溶液。每次实验前都先对模拟放射性TBP/OK溶液(样液)的化学需氧量即COD进行测量,再用量筒准确量取20 mL,用稀释后的硝酸调节pH。将芬顿试剂加入到调节pH的样品中,在添加芬顿试剂时,加入催化剂和氧化剂的时间间隔尽量短,氧化反应30 min,反应完成后,加入检测试剂,在COD快速分析仪中消解后测定COD。COD去除率根据式(1)、(2)进行计算。

$$\Delta\rho=\rho_0-\rho_1 \tag{1}$$

$$\eta=\frac{\Delta\rho}{\rho_0}\times 100\% \tag{2}$$

式中: $\Delta\rho$ 为反应前后 COD 质量浓度之差, mg/L; ρ_0 为样液初始 COD 质量浓度, mg/L; ρ_1 为样液剩余 COD 质量浓度, mg/L; η 为样液的 COD 去除率。 ρ_0 和 ρ_1 为 3 组平行样品的平均值。芬顿法的影响因素包括: $\rho(\text{Fe}^{2+})$ 、 $\rho(\text{Fe}^{2+})/\rho(\text{H}_2\text{O}_2)$ 、初始 pH、芬顿试剂质量浓度和芬顿试剂的投加顺序。在得到不同因素对芬顿法处理 TBP/OK 的 COD 去除率的影响规律后, 对四个主要因素进行了 $\text{L9}(3^4)$ 正交试验(表 1)。

表 1 正交试验设计

Table 1 Orthogonal experimental design				
因素 水平	$\rho(\text{Fe}^{2+})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Fe}^{2+})/\rho(\text{H}_2\text{O}_2)$	初始pH	氧化时间/min
1	10	1 : 5	1.50	15
2	20	1 : 10	1.75	30
3	50	1 : 20	1.90	60

1.2.2 微波协同芬顿降解 TBP/OK 在单独芬顿法的最佳反应条件下, 引入微波对芬顿氧化体系进

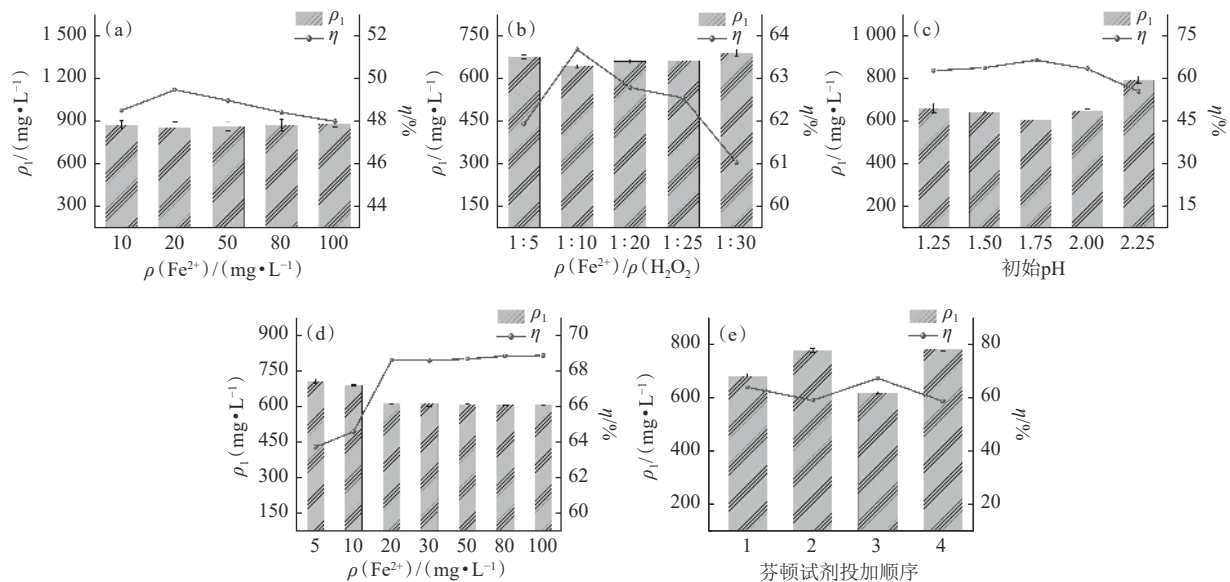
行辐照, 分析微波对芬顿氧化体系的协同效果。采用单因素实验对反应液初始 pH、芬顿试剂质量浓度、微波功率(P)和微波辐照时间(t')对实验结果的影响规律进行研究, 确定更优的工艺流程和工艺参数。

2 结果与讨论

2.1 芬顿法的影响因素

对影响芬顿法降解 TBP/OK 的因素进行研究, 影响因素包括 $\rho(\text{Fe}^{2+})$ 、 $\rho(\text{Fe}^{2+})/\rho(\text{H}_2\text{O}_2)$ 、初始 pH、芬顿试剂质量浓度和芬顿试剂的投加顺序。各因素对芬顿氧化体系 COD 去除率的影响规律示于图 1。

2.1.1 $\rho(\text{Fe}^{2+})$ 的影响 芬顿氧化体系中 COD 去除率随 $\rho(\text{Fe}^{2+})$ 的变化规律示于图 1(a), 反应后各样品的 ρ_1 值分别为 874.99、858.67、867.17、876.52、883.66 mg/L。由图 1(a)可知: COD 去除率随着 Fe^{2+} 浓度先增加后降低, 当 $\rho(\text{Fe}^{2+})=20\text{ mg/L}$ 时, COD 去除率最高, 为 49.50%; 后续 $\rho(\text{Fe}^{2+})$ 继续增加, COD 去除率逐渐降低。这是因为芬顿氧化体系中发生式(3)—(9)的链式反应^[12], 当 Fe^{2+} 含量低时, 不利于式(3)的进行, $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{HO}_2\cdot$ 数量



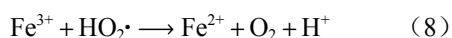
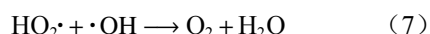
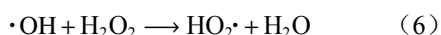
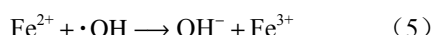
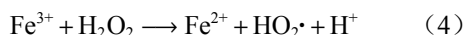
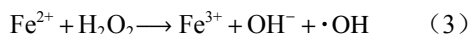
(a)—— $\rho(\text{H}_2\text{O}_2)=500\text{ mg/L}$, 初始 pH=2, 依次加入 Fe^{2+} 、 H_2O_2 ; (b)—— $\rho(\text{Fe}^{2+})=20\text{ mg/L}$, 初始 pH=2, 依次加入 Fe^{2+} 、 H_2O_2 ; (c)—— $\rho(\text{Fe}^{2+})=20\text{ mg/L}$, $\rho(\text{H}_2\text{O}_2)=200\text{ mg/L}$, 依次加入 Fe^{2+} 、 H_2O_2 ; (d)—— $\rho(\text{Fe}^{2+})/\rho(\text{H}_2\text{O}_2)=1:10$, 初始 pH=1.75, 依次加入 Fe^{2+} 、 H_2O_2 ; (e)—— $\rho(\text{Fe}^{2+})=20\text{ mg/L}$, $\rho(\text{H}_2\text{O}_2)=200\text{ mg/L}$, 初始 pH=1.75, 依次加入 Fe^{2+} 、 H_2O_2 : 1——分次加入 Fe^{2+} 、 H_2O_2 , 2——加入 H_2O_2 , 分次加入 Fe^{2+} , 3——依次加入 Fe^{2+} 、 H_2O_2 , 4——分次加入 H_2O_2 , 加入 Fe^{2+}

图 1 各因素对芬顿氧化体系 COD 去除率的影响

Fig. 1 Influence of various factors on COD removal of Fenton oxidation system

少,导致催化效率低; Fe^{2+} 浓度过高导致 $\cdot\text{OH}$ 被 Fe^{2+} 清除(式(5)),产生的 $\cdot\text{OH}$ 未能有效地参与到反应中就被消除了,过量 Fe^{2+} 也会导致 H_2O_2 的分解(式(9))。

2.1.2 $\rho(\text{Fe}^{2+})/\rho(\text{H}_2\text{O}_2)$ 的影响 芬顿氧化体系中 COD 去除率随 $\rho(\text{Fe}^{2+})/\rho(\text{H}_2\text{O}_2)$ 变化的规律示于图 1(b)。反应后各样品的 ρ_1 值分别为 675.56、644.68、660.47、664.74、691.54 mg/L。由图 1(b)可知:随着 $\rho(\text{Fe}^{2+})/\rho(\text{H}_2\text{O}_2)$ 的提高, COD 去除率先升高后下降。当 $\rho(\text{Fe}^{2+})/\rho(\text{H}_2\text{O}_2)=1:10$ 时, COD 去除率最高达到 63.70%。原因在于当 Fe^{2+} 量一定时,随着 H_2O_2 浓度升高,生成的 $\cdot\text{OH}$ 数量增加, COD 去除率升高; H_2O_2 浓度过高时,式(6)、(7)的反应加强,造成 H_2O_2 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{HO}_2\cdot$ 的自我消耗,导致 COD 的去除率下降。



2.1.3 初始 pH 的影响 反应初始 pH(pH_0)对芬顿氧化体系中 COD 去除率的影响示于图 1(c)。反应后各样品的 ρ_1 值分别为 666.39、647.52、607.95、654.02、797.94 mg/L。由图 1(c)可知:随着初始 pH 升高, COD 去除率先升高后降低;当 $\text{pH}_0=1.75$ 时, COD 去除率达到最高为 66.25%。究其原因:过低的 pH 不利于式(4)的进行,式(3)的反应也一定程度上被抑制;初始 pH 过高,溶液中与铁相关的离子会发生部分水解,最终会沉淀出少量铁的氢氧化物,水解物可能呈现出轻微颜色影响 COD 测量,沉淀物的芬顿反应性也大大降低。因此实验中需要注意:先将目标有机溶液调节至较低的 pH 后再加入 Fe^{2+} 溶液,尽量缩短催化剂和氧化剂投加的时间间隔,减少胶体氧化物的干扰。

2.1.4 芬顿试剂质量浓度的影响 芬顿试剂质量浓度对芬顿氧化体系中 COD 去除率的影响示于图 1(d)。由图 1(d)可知,反应后各样品的 ρ_1 分别为 709.89、693.30、615.03、614.91、613.71、610.47、610.01 mg/L。当 $\rho(\text{Fe}^{2+})=20 \text{ mg/L}$ 、 $\rho(\text{H}_2\text{O}_2)=200 \text{ mg/L}$ 时, COD 去除率达到 68.63%,随后 COD 去除率并没有随着芬顿试剂浓度的升高而显现

出明显的上升趋势,说明芬顿试剂超出一定的浓度范围后,催化产生自由基的速率变化不会再明显提高。

2.1.5 芬顿试剂投加顺序的影响 芬顿试剂投加顺序对 COD 去除率的影响示于图 1(e)。反应后各样品的 ρ_1 分别为 684.90、778.14、621.77、785.42 mg/L。由图 1(e)可知:当投加顺序为依次加入 Fe^{2+} 、 H_2O_2 时,更有利于 COD 的去除,去除率为 67.50%。这是因为当先投加 Fe^{2+} 时,大量的 Fe^{2+} 会作为催化剂存在于基底中,然后再投加 H_2O_2 , H_2O_2 会迅速被催化生成 $\cdot\text{OH}$,从而有足够的 $\cdot\text{OH}$ 与有机物接触进而发生反应,从而提高 COD 的去除率。

2.1.6 芬顿法的最佳工艺条件 正交试验的结果列入表 2。如果 R 值较大,则意味着该因素水平的变化对 COD 去除速率有显著影响;另一方面,较低的 R 值意味着该因子下的 COD 去除率受该因素水平变化的影响较小。通过上述实验,可得到各因素对 COD 去除率的影响程度大小依次为:

表 2 正交试验结果

Table 2 Results of orthogonal experiments

序号	$\rho(\text{Fe}^{2+})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Fe}^{2+})/\rho(\text{H}_2\text{O}_2)$	pH_0	氧化时间/min	$\eta/\%$
1	10	1:5	1.50	15	54.08
2	10	1:10	1.75	30	65.27
3	10	1:20	1.90	60	60.14
4	20	1:5	1.75	60	61.37
5	20	1:10	1.90	15	72.01
6	20	1:20	1.50	30	63.36
7	50	1:5	1.90	30	59.02
8	50	1:10	1.50	60	63.75
9	50	1:20	1.75	15	57.09
K_1	179.49	174.47	181.19	183.18	
K_2	196.74	201.03	183.73	187.65	
K_3	179.86	180.59	191.17	185.26	
k_1	59.83	58.16	60.40	61.06	
k_2	65.58	67.01	61.24	62.55	
k_3	59.95	60.20	63.72	61.75	
R	5.75	8.85	3.33	1.49	

注: k , 在各因素各水平下放射性 TBP/OK 废液的 COD 去除率平均值; K , 在各因素各水平下放射性 TBP/OK 废液的 COD 去除率总值; R 为极差, 表明各因素对结果的影响幅度, $R=\eta_{\max}-\eta_{\min}$

$\rho(\text{Fe}^{2+})/\rho(\text{H}_2\text{O}_2) > \rho(\text{Fe}^{2+}) > \text{初始 pH} > \text{氧化时间}$ 。芬顿法处理 TBP/OK 废液的理想工艺条件是 $\rho(\text{Fe}^{2+})=20 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{Fe}^{2+})/\rho(\text{H}_2\text{O}_2)=1:10$, 初始 $\text{pH}=1.90$, 氧化时间(t)=15 min。在该反应条件下, COD 去除率达到 72.01%。

2.2 微波协同芬顿法的影响因素

对初始 pH、芬顿试剂投加量、微波功率(P)和微波辐照时间(t')等因素对微波-芬顿氧化体系降解 TBP/OK 的影响进行研究, 各因素对微波-芬顿氧化体系 COD 去除率的影响规律示于图 2。

2.2.1 初始 pH 对微波协同芬顿法的影响 微波协同芬顿氧化体系中 COD 去除率随初始 pH 变化的规律示于图 2(a)。由图 2(a)可知: 反应后各样品的 ρ_1 分别为 363.05、336.22、320.10、307.44、270.19、316.97、363.81 mg/L; 随着初始 pH 值逐渐升高, COD 去除率先升高后降低, 在初始 $\text{pH}=2.50$ 时, COD 去除率达到了 88.74%。

2.2.2 芬顿试剂质量浓度对微波协同芬顿法的影

响 微波协同芬顿氧化体系中 COD 去除率随芬顿试剂质量浓度变化的规律示于图 2(b)。由图 2(b)可知: 反应后各样品的 ρ_1 分别为 307.44、264.69、296.59、317.99、344.73 mg/L; 随着芬顿试剂质量浓度的增加, COD 去除率先增加后降低; 当 $\rho(\text{Fe}^{2+})=10 \text{ mg/L}$ 、 $\rho(\text{H}_2\text{O}_2)=100 \text{ mg/L}$ 时, COD 去除率达到了 88.97%。相较于单独使用芬顿氧化 TBP/OK, 芬顿试剂的用量大大降低。

2.2.3 微波功率对微波协同芬顿法的影响 微波协同芬顿氧化体系中 COD 去除率随微波功率变化的规律示于图 2(c)。由图 2(c)可知: 反应后各样品的 ρ_1 值分别为 645.74、250.18、204.87、97.05、92.99 mg/L, 当 P 增加至 1000 W 时, COD 去除率攀升至 95.96%; 在 $P=1250 \text{ W}$ 时, COD 去除率达 96.13%。微波功率越高, 微波的热效应使反应体系温度升高的速率越快, 同时可降低分子的化学键强度, 加快 $\cdot\text{OH}$ 生成, 利于促进氧化反应。但样液暴露于高功率微波之下时, 溶液中的金属离子有

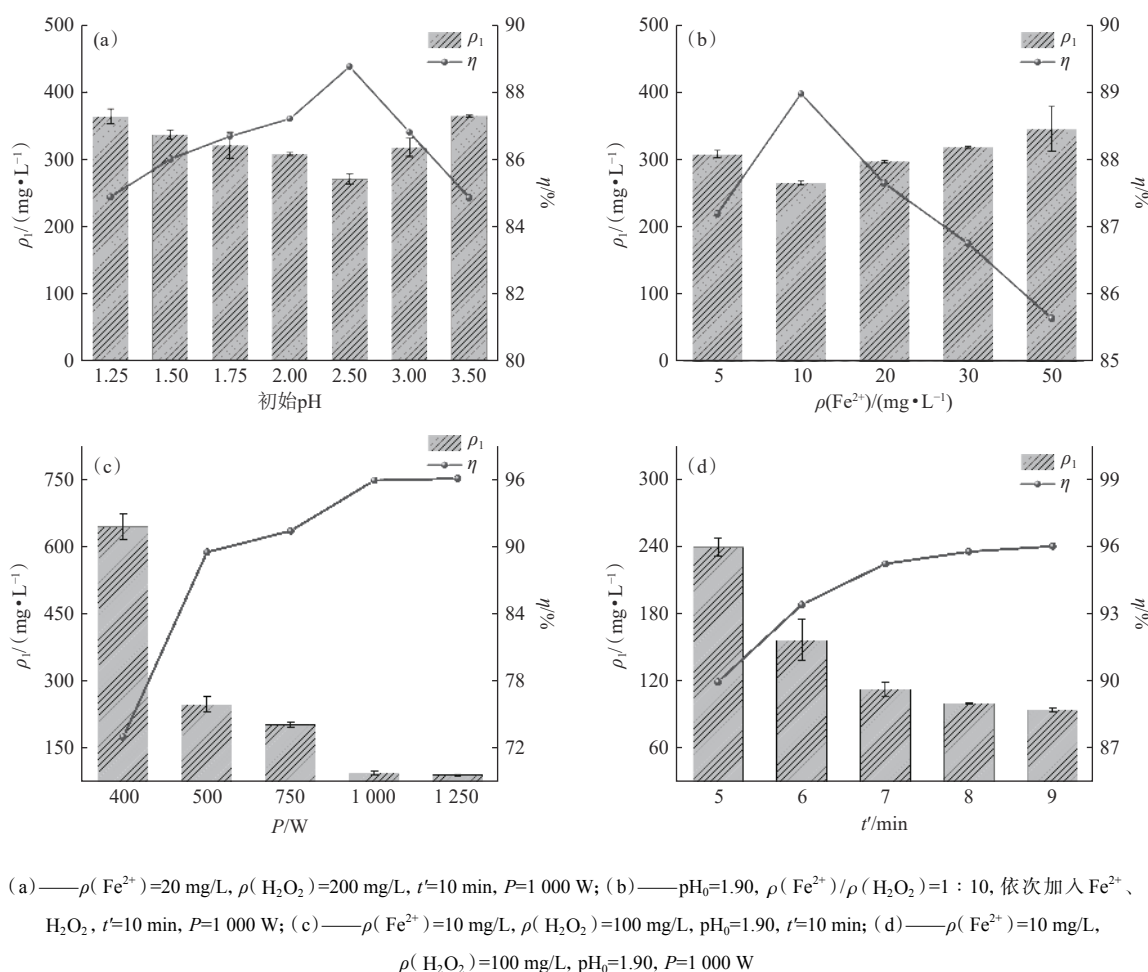


图2 各因素对微波协同芬顿氧化体系 COD 去除率的影响

Fig. 2 Influence of various factors on COD removal of microwave synergistic Fenton oxidation method

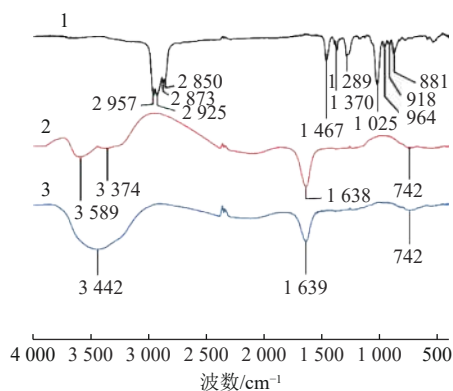
产生火花的倾向。考虑到经济成本 and 安全性, 选择采用 1000 W 作为进一步实验的微波反应功率。

2.2.4 微波辐照时间对微波协同芬顿法的影响

微波协同芬顿氧化体系中 COD 去除率随微波辐照时间变化的规律示于图 2(d)。由图 2(d)可知: 反应后各样品的 ρ_1 分别为 239.94、157.35、113.69、100.89、94.95 mg/L; 当 $t'=9$ min 时, COD 去除率增加到 96.04%, 微波辐照时间小于 7 min 时, COD 去除率增速明显, 当微波辐照 8 min 后, COD 去除率的增长趋于平缓。因此, 考虑到实验成本, 选择 8 min 作为最佳辐照时间。

2.3 芬顿法和微波-芬顿法降解 TBP/OK 对比分析

为了证明传统芬顿法和微波协同芬顿法均能有效降解 TBP/OK, 对降解样品进行了傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 表征, 并与未处理的 TBP/OK 的 FTIR 表征曲线进行了比较。图 3 为 TBP/OK 降解过程中红外光谱变化。由图 3 可知: 曲线 1 存在 CH_3 相关的峰 (2957 、 2873 、 1467 、 1370 、 964 、 918 cm^{-1}) 和 CH_2 相关的峰 (2925 、 2850 cm^{-1}); 1289 cm^{-1} 处为 $(\text{RO})_3\text{P}=\text{O}$ 伸缩振动; 1025 cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动。 881 cm^{-1} 处为 $\text{P}-\text{O}$ 伸缩振动。经芬顿氧化处理过样品的 FTIR 谱图 (曲线 2) 中 3374 cm^{-1} 处可能为羧基 COOH 的 OH 伸缩振动, 1638 cm^{-1} 处可能为 H_2O 的变角振动与羧基 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动的叠加谱。经微波-芬顿氧化处理过样品的 FTIR 谱图 (曲线 3) 中 3442 cm^{-1} 处可能为 H_2O 伸缩振动与羧基 COOH 的 OH 伸缩振动的叠加峰, 1639 cm^{-1} 处可能为 H_2O 的变角振动

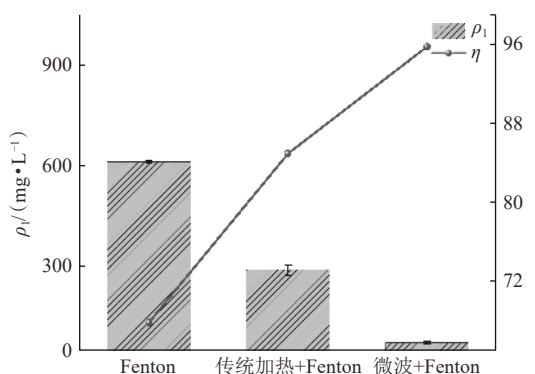


1——TBP/OK, 2——芬顿法,
3——微波-芬顿氧化体系

图 3 TBP/OK 降解过程中红外光谱变化
Fig. 3 Changes in FTIR spectra during
TBP/OK degradation

与羧基 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动的叠加谱。TBP/OK 经过芬顿法和微波协同芬顿氧化处理后, 特征峰 $\text{P}-\text{O}$ (881 cm^{-1})、 $(\text{RO})_3\text{P}=\text{O}$ (1289 cm^{-1}) 以及 CH_3 、 CH_2 相关的峰消失, 表明 TBP/OK 被有效降解。

微波引起的系统温度的上升不同于正常的加热方式, 将单一芬顿法、1000 W 微波加热芬顿法和传统方式加热芬顿法进行了比较, 结果示于图 4。由图 4 可知: 传统加热可以将芬顿氧化的 COD 去除率提高到 85.04%, 而微波的效果优于传统加热, 能使 COD 去除率提升至 95.80%。这是因为在离子极化过程中, 分子之间产生了介电损耗产生大量的热量, 导致系统温度迅速升高。



$\text{pH}_0 = 2.5$, $\rho(\text{Fe}^{2+}) = 10\text{ mg/L}$, $\rho(\text{H}_2\text{O}_2) = 100\text{ mg/L}$, 90°C , $t' = 8\text{ min}$

图 4 芬顿、传统加热+芬顿和微波协同芬顿法的比较

Fig. 4 Comparison of Fenton, traditional heating Fenton
oxidation and microwave synergistic
Fenton oxidation method

3 结 论

通过比较芬顿法和微波协同芬顿氧化处理模拟放射性 TBP/OK 废液可得出以下结论:

(1) 通过芬顿法处理模拟放射性 TBP/OK 废液, 得出各因素对芬顿氧化体系降解效果的影响程度为 $\rho(\text{Fe}^{2+})/\rho(\text{H}_2\text{O}_2) > \rho(\text{Fe}^{2+}) > \text{pH}_0 > t$ 。芬顿氧化模拟放射性 TBP/OK 废液的最佳工艺为: $\rho(\text{Fe}^{2+}) = 20\text{ mg/L}$, $\rho(\text{H}_2\text{O}_2) = 200\text{ mg/L}$, 反应液 $\text{pH}_0 = 1.90$, 先加入 Fe^{2+} 溶液、后加入 H_2O_2 , $t = 15\text{ min}$, 此时最高 COD 去除率为 72.01%;

(2) 综合考虑经济性和安全性, 微波协同芬顿降解模拟放射性 TBP/OK 废液的最佳工艺条件为: $\rho(\text{Fe}^{2+}) = 10\text{ mg/L}$, $\rho(\text{H}_2\text{O}_2) = 100\text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 2.50$, 微波功率为 1000 W, 微波辐照时间为 8 min, 此时 COD 去除率提升至 95.80%, 芬顿试剂用量相比也减少。

参考文献:

- [1] 冯文东,王瑞英,叶盾毅,等.放射性废有机相(TBP/OK)处理技术综述[J].环境工程,2019,37(5):92-98,104.
- [2] Wattal P K. Indian programme on radioactive waste management[J]. *Sadhana*, 2013, 38(5): 849-857.
- [3] 徐立国,张锡东,赵玲君,等.TBP/煤油热解焚烧装置的改进及冷试验验证[J].辐射防护,2020,40(5):372-378.
- [4] 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验证[J].辐射防护,2021,41(6):530-535.
- [5] Vaudey C E, Renou S, Porco J, et al. NOCHAR polymers: an aqueous and organic liquid solidification process for Cadarache LOR (Liquides Organiques Radioactifs)-13195[C]//Jim F, Jim G. WM 2013 Conference, February 24-28, 2013, Phoenix, Arizona, USA. Phoenix: Curran Associates, Inc, 2013.
- [6] 孙丹丹,王鑫,董文曙.核电厂放射性废液水泥固化体的制备[J].核化学与放射化学,2022,44(4):467-473.
- [7] Nakagawa A, Sone T, Sasaki T, et al. Performance of steam reforming technology in a long term treatment of waste TBP/dodecane-11079[C]//Jim G. WM 2011 Conference, February 27, March 3, 2011, Phoenix, Arizona, USA. Phoenix: Curran Associates, Inc, 2011.
- [8] 丁欢,李军,金央,等.磷酸三丁酯在碱中的降解研究[J].化学工程师,2015,29(11):51-53,60.
- [9] Pliego G, Zazo J A, Garcia-Muñoz P, et al. Trends in the intensification of the Fenton process for wastewater treatment: an overview[J]. *Crit Rev Environ Sci Technol*, 2015, 45(24): 2611-2692.
- [10] 赵斌,云桂春,叶裕才.放射性废有机溶剂(TBP/OK)稳定化技术研究[J].辐射防护,1996,16(1):38-43.
- [11] Wang X J, Song Y, Mai J S. Combined Fenton oxidation and aerobic biological processes for treating a surfactant wastewater containing abundant sulfate[J]. *J Hazard Mater*, 2008, 160(2-3): 344-348.
- [12] Pignatello J J, Oliveros E, MacKay A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry[J]. *Crit Rev Environ Sci Technol*, 2006, 36(1): 1-84.
- [13] Wang C, Yu G, Wang J. Fenton oxidative degradation of spent organic solvents from nuclear fuel reprocessing plant[J]. *Prog Nucl Energ*, 2020: 130.
- [14] Shen X, Cai Z, Hu J, et al. Highly efficient microwave-assisted Fenton degradation of toluene nitration wastewater over microwave-responsive catalyst of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-BiOCl}$ [J]. *Chemistry Select*, 2022, 7(33): e202200804.
- [15] Li S, Zhang G, Zhang W, et al. Microwave enhanced Fenton-like process for degradation of perfluorooctanoic acid(PFOA) using $\text{Pb-BiFeO}_3/\text{rGO}$ as heterogeneous catalyst[J]. *Chem Eng J*, 2017, 326: 756-764.
- [16] Liu S T, Huang J, Ye Y, et al. Microwave enhanced Fenton process for the removal of methylene blue from aqueous solution[J]. *Chem Eng J*, 2013, 215: 586-590.
- [17] Zhang A, Gu Z, Chen W, et al. Removal of refractory organic pollutants in reverse-osmosis concentrated leachate by microwave-Fenton process[J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2018, 25(29): 28907-28916.
- [18] Wang H, Zhao Z, Zhang X, et al. Rapid de complexation of Ni-EDTA by microwave-assisted Fenton reaction[J]. *Chem Eng J*, 2020, 381: 122703.
- [19] Santos T, Valente M A, Monteiro J, et al. Electromagnetic and thermal history during microwave heating[J]. *Appl Therm Eng*, 2011, 31(16): 3255-3261.
- [20] Guo C, Wang Y, Luan D. Study the synergism of microwave thermal and non-thermal effects on microbial inactivation and fatty acid quality of salmon fillet during pasteurization process[J]. *LWT*, 2021, 152: 112280.
- [21] Liu Z, Meng H, Zhang H, et al. Highly efficient degradation of phenol wastewater by microwave induced $\text{H}_2\text{O}_2\text{-CuO}_x/\text{GAC}$ catalytic oxidation process[J]. *Sep Purif Technol*, 2018, 193: 49-57.