

文章编号:1673-0062(2016)03-0036-04

铀矿碱性浸出液中有机物的催化臭氧化降解技术研究

杜桂荣,王春叶,丁红芳,郭国龙,刘 扬,孙晓光

(核工业北京化工冶金研究院,北京 101149)

摘 要:采用催化臭氧化技术降解铀矿碱性浸出液中的有机物.由试验结果可知:单独臭氧化技术,有机物的降解率为 15%;采用还原型催化剂(I型:钒-二氧化锆-氮型;II型:钒-二氧化硅-氮型;III型:钒-二氧化钛-氮型),有机物的降解率为 25%~30%,相对于单独臭氧化降解,降解率提高了 14%~19%;采用氧化型催化剂(IV型:钒-二氧化锆-氧型;V型:钒-二氧化硅-氧型;VI型:钒-二氧化钛-氧型),有机物的降解率为 30%~65%,相对于单独臭氧化降解,降解率提高了 21.8%、45.2%、53.7%;随着催化剂(VI型:钒-二氧化钛-氧型)用量的增大,有机物(COD_{Cr})浓度越来越低,降解率逐渐升高,当用量大于 0.8 g 时,有机物(COD_{Cr})降解率升高不明显,维持在 60%~64%.

关键词:催化臭氧化;有机物;铀矿;碱性浸出液

中图分类号:TL212.1⁺3 **文献标识码:**B

Catalytic Ozonation Degradation of Organic Compounds in Alkaline Leaching Solution of Uranium Deposit

DU Gui-rong, WANG Chun-ye, DING Hong-fang, GUO Guo-long,
LIU Yang, SUN Xiao-guang

(Beijing Research Institute of Chemical Engineering and Metallurgy, CNNC, Beijing 101149, China)

Abstract: It studies degradation of organic compounds in uranium alkaline leaching solution by catalytic ozonation technology. The test results show: single ozonation technology, organic matter degradation rate was 15%; the reduced catalyst (type I: vanadium-two zirconia-nitrogen type; type II: vanadium-silica-nitrogen type; type III: vanadium-titanium dioxide-nitrogen type), organic matter degradation rate of 25%~30%, relative to the ozonation, the degradation rate increased by 14%~19%; using oxidation catalyst (type IV: two vanadium zirconium oxide oxygen; V: vanadium-silica-oxygen; type VI: vanadium titanium dioxide

收稿日期:2015-10-11

基金项目:2015 年核工业北京化工冶金研究院院长基金资助项目

作者简介:杜桂荣(1974-),女,江西抚州人,核工业北京化工冶金研究所高级工程师,硕士.主要研究方向:有机物降解技术.

and oxygen), organic matter degradation rate of 30%~65%, compared with ozonation, the degradation rate increased 21.8%, 45.2%, 53.7%; with the catalyst (type VI: vanadium-titanium dioxide and oxygen) content increased, organic matter (COD_{Cr}) concentration is lower and lower, the degradation rate increased gradually, when the content was more than 0.8 grams, organic matter (COD_{Cr}) degradation rate increased significantly, maintained at 60%~64%.

key words: catalytic ozonation; organic; uranium ore; alkaline leaching solution

不论是军用国防还是民用核电,铀矿资源都是我国重要的战略资源.铀矿资源的开发利用首先要将铀资源从铀矿中有效提取出来,碱性浸出工艺是一种重要的铀矿提取手段,在提取过程中,铀矿中的有机物也随之提取出来,这些有机物主要来自原矿中的腐植酸和提取工艺必须引入的某些萃取剂,有机物的存在严重干扰提取工艺的中控分析及提取工艺的后续操作,故萃取后有必要降解其中的有机物.国内外有机物的降解技术主要有:溶剂萃取法、膜分离技术、湿式氧化法、催化湿式氧化法、超临界水氧化技术、臭氧氧化法、光化学氧化法、二氧化氯催化氧化技术等.臭氧氧化法是目前较为成熟的有机物降解手段,但是单独的臭氧氧化法降解有机物具有极高的选择性,很难彻底去除水中的 TOC 和 COD.针对该缺陷,辅助适当的催化剂,能够极大提高有机物降解效率.

1 实验方法

1.1 铀矿碱性浸出液制备

平行称取 5 份 100 g 某铀矿石(100 目以下)于 500 mL 烧杯中,加入 10 g 碳酸钠、5 g 碳酸氢钠,300 mL 水,90 °C 水浴搅拌密闭加热 12 h,将有机物浸出.抽滤,固液分离,将滤液集中收集,摇匀备用.浸出液原始 COD_{Cr} 为 90 mg/L.

1.2 催化剂制备

黄色的五价钒离子与亚磷酸和盐酸羟胺发生氧化还原反应,生成蓝色四价钒离子,将四价钒离子分别负载在二氧化锆、二氧化硅、二氧化钛基质上,固液分离,固体经过烘干,分别在氧气、氮气保护下煅烧,即为 6 种成型催化剂^[1].

1.3 有机物测定方法

铀矿碱性浸出液中有机物的测定^[2]引用国家标准 GB11914—89《水质化学需氧量的测定重铬酸盐法》.

1.4 催化臭氧化降解有机物

单独的臭氧氧化法降解有机物具有极高的选择性,很难彻底去除水中的 TOC 和 COD.通常辅

助一些催化剂,其中的金属离子能够激发臭氧产生一些高活性的羟基自由基,极大提高与有机物的反应速率^[3-13].

分取一定体积的铀矿碱性浸出液,加入一定质量的某型催化剂,臭氧化一定时间后,测定浸出液中有机物浓度.

2 结果与讨论

2.1 单独臭氧化

2.1.1 单独臭氧化降解臭氧化时间影响试验

100 mL 原始铀矿碱性浸出液 5 份,分别臭氧化降解 2 min、5 min、8 min、10 min、15 min,分取 25 mL 测定有机物 COD_{Cr} 值,测定结果见图 1.

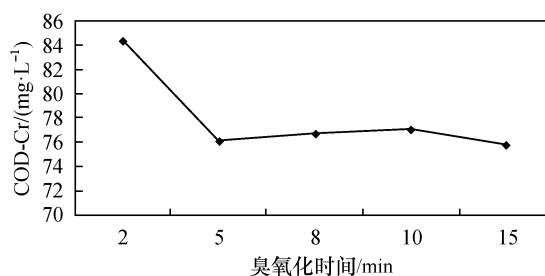


图 1 单独臭氧化降解臭氧化时间影响

Fig.1 Effect of ozone degradation of ozonation time

由实验结果可知:100 mL 原始铀矿碱性浸出液,单独臭氧化 5 min 以上,随着臭氧化时间的增加,浸出液中 COD_{Cr} 的浓度从 90 mg/L 降到 76 mg/L 后趋于稳定,COD_{Cr} 的降解率为 15%.

2.1.2 单独臭氧化降解酸度影响试验

100 mL 铀矿碱性浸出液 3 份,原始的 pH 值为 11,用硝酸将另外两份分别调节为 pH 值 = 7、pH 值 = 3.臭氧化降解 5 min,分取 25 mL 测定有机物 COD_{Cr} 值,测定结果见图 2.

由实验结果可知:随着酸度的增加,即 pH 值的降低,COD_{Cr} 的降解率逐渐降低.故此,原始的铀矿碱性浸出液体系更有利于臭氧化降解有机物,不需要对体系的 pH 值进行调整.

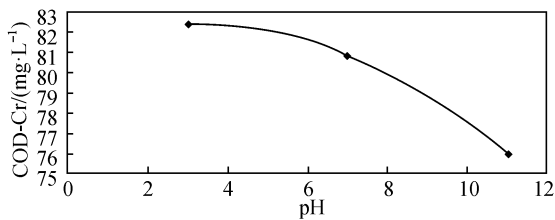


图2 单独臭氧化降解酸度影响
Fig.2 Effect of the degradation of acid on the ozonation

2.1.3 单独臭氧化降解温度影响试验

100 mL 原始铀矿碱性浸出液 3 份,分别将体系温度控制在 25 °C、35 °C、45 °C 臭氧化降解 5 min,分取 25 mL 测定有机物 COD_{Cr} 值,测定结果见图 3。

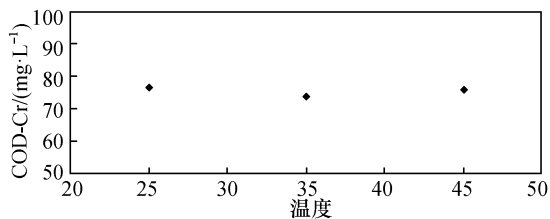


图3 单独臭氧化降解温度影响
Fig.3 Effect of separate ozonation degradation temperature

由实验结果可知:温度在 25 °C ~ 45 °C 对 COD_{Cr} 值没有明显影响。

2.2 催化臭氧化

2.2.1 催化剂筛选

平行移取 8 份 100 mL 铀矿碱性浸出液,后 6 份分别加入 0.8 g 某型催化剂,后 7 份臭氧化 5 min.分取 25 mL 测定有机物 COD_{Cr} 的降解率,测定结果见表 1。

表 2 VI 型(钒-二氧化钛-氧型)催化性能重现性试验

Table 2 Type VI (vanadium titanium dioxide and oxygen) catalytic performance testing

	COD _{Cr} /(mg·L ⁻¹)	催化臭氧降解率/%	单独臭氧化降解率/%	较之单独臭氧化降解率的提高/%
原始	91.8	—	—	—
单独臭氧化	82.0	—	10.7	—
第一次	33.9	63.1	10.7	52.4
第二次	31.0	66.2	10.7	55.5
第三次	35.4	61.4	10.7	50.7

由试验可知:VI 型:钒-二氧化钛-氧型催化剂显示出良好的催化性能,与单独臭氧化降解相比较,在其它试验条件相同的情况下,COD_{Cr} 降解率的提高均在 50% 以上。

表 1 6 种催化剂性能评价

Table 1 6 catalyst performance evaluation

催化剂	COD _{Cr} /(mg·L ⁻¹)	降解率/%
原始	88.9	—
单独 O ₃	79.1	11.0
I 型:钒-二氧化锆-氮型	66.8	24.8
II 型:钒-二氧化硅-氮型	62.4	29.8
III 型:钒-二氧化钛-氮型	63.7	28.3
IV 型:钒-二氧化锆-氧型	59.7	32.8
V 型:钒-二氧化硅-氧型	38.2	56.2
VI 型:钒-二氧化钛-氧型	31.4	64.7

由试验结果可知:

I 型:钒-二氧化锆-氮型;II 型:钒-二氧化硅-氮型;III 型:钒-二氧化钛-氮型.这三种催化剂的负载离子为四价钒,属于还原型催化剂,对铀矿碱性浸出液中有机物的降解率为 25% ~ 30%,相对于单独臭氧化降解,降解率提高了 14% ~ 19%。

IV 型:钒-二氧化锆-氧型;V 型:钒-二氧化硅-氧型;VI 型:钒-二氧化钛-氧型.这三种催化剂的负载离子为五价钒,属于氧化型催化剂,对铀矿碱性浸出液中有机物的降解率为 30% ~ 65%,相对于单独臭氧化降解,降解率提高了 21.8%、45.2%、53.7%。

2.2.2 VI 型:钒-二氧化钛-氧型催化剂催化性能重现性试验

平行移取 5 份 100 mL 铀矿碱性浸出液,后 3 份分别加入 0.8 g VI 型:钒-二氧化钛-氧型催化剂,后 4 份臭氧化 5 min.分取 25 mL 测定有机物 COD_{Cr} 的降解率,测定结果见表 2。

2.2.3 VI 型:钒-二氧化钛-氧型催化剂用量试验

平行移取 7 份 100 mL 铀矿碱性浸出液,后 5 份分别加入不同质量的 VI 型:钒-二氧化钛-氧型催化剂,后 6 份臭氧化 5 min.分取 25 mL 测定有

有机物 COD_{Cr} 值,测定结果见图 4.

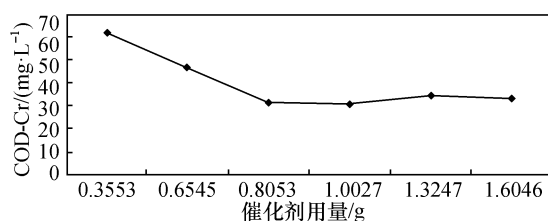


图4 催化剂用量

Fig.4 Catalyst dosage

由试验结果可知:随着催化剂(VI型:钒-二氧化钛-氧型)用量的增大,有机物(COD_{Cr})浓度越来越低,降解率逐渐升高,当用量大于0.8 g时,有机物(COD_{Cr})浓度从90 mg/L降到30 mg/L后,变化不明显,COD_{Cr}的降解率维持在60%~64%.

3 结论

1) 单独臭氧化:100 mL 原始铀矿碱性浸出液,单独臭氧化5 min以上,随着臭氧化时间的增加,浸出液中COD_{Cr}的浓度趋于稳定,COD_{Cr}的降解率下降不明显,此时降解率为10%~16%;随着酸度的增加,即pH值的降低,COD_{Cr}的降解率逐渐降低.故此,原始的铀矿碱性浸出液体系更有利于臭氧化降解有机物,不需要对体系的pH值进行调整;温度在25℃~45℃对COD_{Cr}的降解率没有明显影响.

2) 催化臭氧化:

(1) I型:钒-二氧化锆-氮型;II型:钒-二氧化硅-氮型;III型:钒-二氧化钛-氮型.这三种催化剂的负载离子为四价钒,属于还原型催化剂,对铀矿碱性浸出液中有机的降解率为25%~30%,相对于单独臭氧化降解,降解率提高了14%~19%.

(2) IV型:钒-二氧化锆-氧型;V型:钒-二氧化硅-氧型;VI型:钒-二氧化钛-氧型.这三种催化剂的负载离子为五价钒,属于氧化型催化剂,对铀矿碱性浸出液中有机的降解率为30%~65%,相对于单独臭氧化降解,降解率提高了21.8%、45.2%、53.7%.

(3) 随着催化剂(VI型:钒-二氧化钛-氧型)用量的增大,有机物(COD_{Cr})浓度越来越低,降解率逐渐升高,当用量大于0.8g时,有机物(COD_{Cr})

浓度降低不明显,降解率升高不明显,持续在60%~64%.

参考文献:

- [1] 杜桂荣.钒氧化物非均相催化臭氧降解磺基水杨酸[D].南昌:东华理工大学,2003.
- [2] GB11914—89 水质化学需氧量的测定—重铬酸盐法[S].北京:中国质检出版社,1989.
- [3] Jiao W Z, Liu Y Z, Shao F, et al. Degradation of wastewater containing nitrobenzene by high gravity—ultrasonic/ozonation/electrolysis technology[J]. China Petroleum Processing & Petrochemical Technology, 2012, 14(3):96-101.
- [4] 张悦,王兵,任宏洋.O₃/Mn₂O₃对钻井废水多相催化臭氧化试验研究[J].环境科学学报,2015,35(10):3185-3192.
- [5] Zeng Z Q, Wang J F, Li Z H, et al. The advanced oxidation process of phenol solution by O₃/H₂O₂ in a rotating packed bed[J]. Ozone: Science & Engineering, 2013, 35(2):101-108.
- [6] 童少平,刘维屏,杜桂荣,等.催化臭氧降解磺基水杨酸的机理研究[J].中国环境科学,2003,23(3):255-258.
- [7] Nawrocki J. Catalytic ozonation in water: controversies and questions. discussion paper[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, 142/143:465-471.
- [8] 倪金雷,彭若帆,童少平,等.不同物相TiO₂对H₂O₂/O₃氧化效能的影响[J].化工学报,2015,66(5):3950-3956.
- [9] Tong S P, Zhao S Q, Lan X F, et al. A kinetic model of Ti(IV)-catalyzed H₂O₂/O₃ process in aqueous solution[J]. Journal of Environmental Sciences, 2011, 23(12):2087-2092.
- [10] 童少平,杜桂荣,刘维屏,等.液相中催化臭氧降解磺基水杨酸和丙酸[C]//第一届全国环境化学学术讨论会会议论文集.杭州,2002:234-235.
- [11] Wang J B, Wang G Q, Yang C L, et al. Catalytic ozonation of organic compounds in water over the catalyst of RuO₂/ZrO₂-CeO₂[J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2015, 9(4):615-624.
- [12] 童少平,冷文华,张鉴清,等.催化臭氧降解磺基水杨酸[J].中国环境科学,2001,21(6):515-518.
- [13] 童少平,杜桂荣,张鉴清.液相中MnO₂催化臭氧降解磺基水杨酸[J].环境化学,2003,34(5):454-458.