

文章编号:0253-9950(2010)06-0342-06

基于 LPCE+CD 的重水除氚和升级工艺

夏修龙

中国工程物理研究院 核物理与化学研究所,四川 绵阳 621900

摘要:提出了基于 LPCE+CD 工艺的重水除氚和升级工艺概念设计,建立了理论模型,在 MATLAB 平台下编制了计算程序,对整个系统的分离行为进行研究。气液摩尔比为 3 时,LPCE 可以将重水中 98.38% 的 T 和 98.35% 的 H 转移到气相,气液摩尔比对 LPCE 过程有显著影响,增大气液摩尔比会显著降低顶端气体中 HD 和 DT 浓度。第 1 根精馏柱再沸器中 DT 浓缩效应显著,24 h 后约为进料含氚重水的 30 倍。在第 2 根精馏柱冷凝器中,HD 为主要组分,仍然含有 10^{-11} 水平的 DT。低温精馏系统对气体除氚率和除氢率分别为 99.30% 和 97.75%。通过合理的系统设计,可以保持前后两级的一致性,使 LPCE+CD 成为非常高效的重水除氚和升级工艺。

关键词:重水;氚;低温精馏;氢同位素分离

中图分类号:O643.14 **文献标志码:**A

Heavy Water Detritiation and Upgrading Technology by LPCE+CD Process

XIA Xiu-long

China Academy of Engineering Physics, P. O. Box 919(214), Mianyang 621900, China

Abstract: A conceptual design was proposed for heavy water detritiation and upgrading based on LPCE+CD process, and theoretical model was established to study the separation performance with computational program developed under MATLAB platform. About 98.38% of tritium and 98.35% of protium can be transferred from liquid phase to gas phase by LPCE process with 3 for the mole ratio of gas and liquid ($r_{g/l}$), and $r_{g/l}$ has a substantial effect. The enrichment of DT in the reboiler of first cryogenic distillation column is remarkable and reaches almost 30 folds that of feeding tritiated heavy water after 24 h. In the condenser of the second cryogenic distillation column, HD is dominant with DT at 10^{-11} level. The stripping efficiency for T and H is 99.30% and 97.75% respectively. The consistency between front-end and post-processing can be assured with proper system design, thus HD and DT can be removed simultaneously by LPCE+CD process which is an effective method for heavy water detritiation and upgrading.

Key words: heavy water; tritium; cryogenic distillation; hydrogen isotopes separation

收稿日期:2009-06-20;修订日期:2010-03-02

基金项目:中国工程物理研究院科技发展基金(2007B02005)

作者简介:夏修龙(1975—),男,山东青岛人,硕士,助理研究员,从事氚工艺研究

重水吸收热中子的几率小,中子经济性好,是很好的重水堆慢化剂,但作为慢化剂的重水中的氘会发生中子俘获反应产生氚,每年积累的氚为 $0.14 \sim 0.2 \text{ g/MW}^{[1]}$,会给堆的运行和维护带来不便,如果能够提取这部分氚,就可以大大降低放射性泄漏的潜在威胁,提取的氚作为热核聚变燃料具有可观的经济效益。此外,堆运行过程中重水不可避免会有泄漏,从环境中的轻水引入气,重水中氘丰度下降,引起反应堆重水降级,因此也要进行升级处理。

在重水除氘和升级方面,以加拿大 20 世纪 80 年代建起的 DTRF (Darlington Tritium Removal Facility) 为代表,迄今为止仍然是世界上最大的此类装置^[2],法国在 20 世纪 70 年代也建起了类似的重水处理装置^[3]。20 世纪 80 年代末,加拿大 AECL 的 Chalk River Nuclear Laboratories 首次采用 LPCE+CD(liquid phase catalytic exchange-cryogenic distillation) 工艺,建起了重水升级和除氘的示范装置^[4-5]。韩国的 WTRF 是世界上首次采用 LPCE+CD 工艺实现重水除氘和升级的工业化装置,为韩国 4 座重水动力堆服务,由加拿大和韩国联合建成^[6]。国内在疏水催化剂制备和性能表征、低温精馏实验及系统模拟方面也做了大量工作^[7-10],然而,在系统级联方面尚未开展深入研究,对其分离过程规律和影响因素缺乏认识。本工作拟对该工艺进行深入研究,提出了基于 LPCE+CD 工艺的重水除氘和升级系统概念设计方案,对 LPCE 和 CD 分离过程分别基于线性传质和塔板理论建立理论模型,在 MATLAB 平台编制计算程序,对分离过程的主要特征进行计算分析,以为重水提氘及升级系统设计和操作运行提供重要参考依据。

1 工艺流程描述与计算模型

如图 1 所示,该工艺由 LPCE 交换床和 2 根低温精馏柱 CD1 和 CD2 级联而成。LPCE 交换床内装有疏水催化剂和亲水填料。重水反应堆内含有微量 DTO 和 HDO 的重水进入交换床顶端,在重力作用下降落,从交换床底端进入的 D_2 逆流而上,在疏水催化剂作用下,LPCE 交换床中发生以下 2 个同位素交换反应:

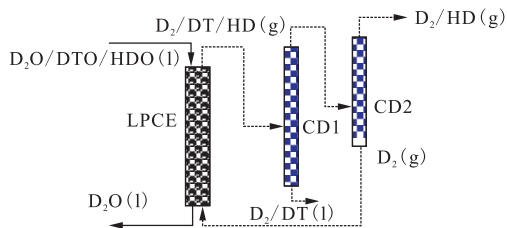
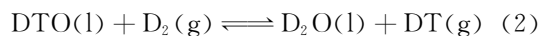
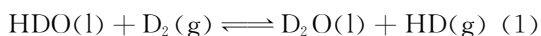


图 1 LPCE+CD 工艺流程简图

Fig. 1 Scheme of LPCE+CD process

经过同位素交换反应后,H 和 T 从液相的 HDO、DTO 形式转到了气相的 HD、DT 形式,可以进入后面的低温精馏系统进行进一步分离;去除 DTO 和 HDO 后的重水可以返回反应堆。第 1 根精馏柱 CD1 主要目的是去除 DT,第 2 根精馏柱 CD2 主要目的是除去 HD,从第 2 根精馏柱底端出来已经纯化的 D_2 返回 LPCE。由于 HD 和 DT 的含量很小,经过精馏分离后, D_2 的损失很小。

尽管 LPCE+CD 的工艺流程并不复杂,但实际上 LPCE+CD 的前后两级存在着相互影响和制约的复杂关系。一方面,从式(1)和式(2)可以看出,增加 D_2 气体流量有助于推动反应向右进行,提高对 DTO 和 HDO 的去除效率;另一方面,LPCE 底端气体流量的大小直接决定了后级低温精馏系统的建造规模和成本,从 LPCE 出来的气体流量和组成也会对低温精馏分离效果产生影响,而低温精馏的分离效果反过来又会影响 LPCE 交换过程。此外,由于气体中 DT 含量非常低,在第 1 根柱的底端,DT 的收集只能采取间歇的方式,整个精馏柱上各组分浓度均随时间动态变化,因此,从 CD1 顶端进入 CD2 的气体组成也不恒定,对 2 根精馏柱分离行为的计算必须采用动态模型处理。CD2 底端出来的气体进入 LPCE,必须控制其中 HD 和 DT 含量,使其不会影响 LPCE 过程。本工作在系统设计上采用了如下思路:首先设定进入 LPCE 的 D_2 气体组成固定,HD 和 DT 含量与分离目标确定的脱氢率和脱氘率相一致,然后通过优化设计 2 根精馏柱的参数,使精馏纯化后的 D_2 中 HD 和 DT 含量不低于上述要求,这样就不会对 LPCE 过程产生负面影响,由此保证了前后两级系统在设计上的一致性,使其复杂的相互影响关系研究大大简化。

对于 LPCE 催化交换过程,可以基于线性推动力假设建立如下的微分方程模型,用以描述

交换床上液体和气体中各组分摩尔分数随高度的变化:

$$\left\{ \begin{array}{l} L \frac{dx_1(\text{DT})}{Sdh} = K(x_1(\text{DT}) - x_g(\text{DT}) \times \alpha(\text{D/T})) \\ L \frac{dx_1(\text{DT})}{Sdh} = G \frac{dx_g(\text{DT})}{Sdh} \\ L \frac{dx_1(\text{HD})}{Sdh} = K(x_1(\text{HD}) - x_g(\text{HD}) \times \alpha(\text{H/D})) \\ L \frac{dx_1(\text{HD})}{Sdh} = G \frac{dx_g(\text{HD})}{Sdh} \end{array} \right. \quad (3)$$

式中: L 为液体流量, mol/s; G 为气体流量, mol/s; K 为传质系数, mol/(m³ · s); S 为催化交换床截面积, m²; h 为交换床高度, m; $x_1(\text{DT})$ 为液体中 DT 摩尔分数; $x_g(\text{DT})$ 为气体中 DT 摩尔分数; $x_1(\text{HD})$ 为液体中 HD 摩尔分数; $x_g(\text{HD})$ 为气体中 HD 摩尔分数; $\alpha(\text{H/D})$ 为 H/D 分离因子; $\alpha(\text{D/T})$ 为 D/T 分离因子。

传质系数 K 是表征疏水催化剂性能的重要动力学参数, 可通过实验测定, 在前期实验中已对其进行了深入研究; $\alpha(\text{H/D})$ 和 $\alpha(\text{D/T})$ 是 2 个交换体系的热力学参数, 随温度变化而变化, 可以通过实验测定, 也可以通过量子化学计算获得。求

解式(3), 获得气体中 HD 和 DT 摩尔分数随高度的变化关系, 将 LPCE 顶端气体的组成作为第 1 根精馏柱 CD1 的气体进料组成。

对于精馏分离过程, 可以用塔板理论描述。对于精馏柱上的任意一块塔板 j , 用 $x_{i,j}$ 表示某组分 i 在塔板 j 处液相中的浓度, 其随时间的变化用下式描述:

$$\frac{dx_{i,j}}{dt} = (V_{j+1}K_{i,j+1}x_{i,j+1} + L_{j-1}x_{i,j-1} - V_jK_{i,j}x_{i,j} - L_jx_{i,j} + L_f x_{i,f} - V_{j,\text{out}}K_{i,j}x_{i,j})/H_{L,j} \quad (4)$$

式中, i 为组分数下标; j 为塔板数下标; L 为液体流量, mol/s; V 为气体流量, mol/s; L_f 为进料液氢流量, mol/s; $V_{j,\text{out}}$ 为采出气体流量, mol/s; $x_{i,j}$ 为液相中组分摩尔分数; $K_{i,j}$ 为平衡常数; $H_{L,j}$ 为 j 板滞液量, mol; t 为时间, s。

对 2 根精馏柱同时进行动态计算, 第 1 根精馏柱底端在系统运行期间不进行 DT 采出, 第 1 根精馏柱顶端气体组成作为第 2 根精馏柱的进料组成。根据前面建立的理论模型, 在 MATLAB 平台下开发了计算程序, 对系统运行 24 h 的动态行为进行了计算, 计算中时间步长为 3 s, 表 1 给出了计算中采用的系统设计参数。

表 1 计算中采用的系统设计参数

Table 1 Design parameters adopted in computational analysis

LPCE		CD1		CD2	
液体流量(Liquid flow), mol/h	50	进料液氢流量(Feed flow), mol/h	150	进料液氢流量(Feed flow), mol/h	150
气体流量(Gas flow), mol/h	150	塔底料液流量(Bottom flow), mol/h	0	塔底料液流量(Bottom flow), mol/h	149.43
塔高(Height), m	10	塔顶料液流量(Top flow), mol/h	150	塔顶料液流量(Top flow), mol/h	0.57
柱直径(Column diameter), mm	100	总塔板数(Total stages number)	80	总塔板数(Total stages number)	50
K , mol/(m ³ · s)	3	取样点数(Feed point number)	60	取样点数(Feed point number)	25
$x(\text{DT})$	10 ⁻⁶	回流比(Reflux ratio)	6	回流比(Reflux ratio)	600
$x(\text{HD})$	10 ⁻²	p , kPa	100	p , kPa	100

2 计算结果与讨论

2.1 LPCE 柱上浓度分布

计算中气液流量分别取为 150 mol/h 和 50 mol/h, 气液摩尔比为 3。底端 D₂ 气体中 DT 和 HD 摩尔分数分别为 10⁻⁸ 和 5 × 10⁻⁴, 对应于 DT 去除率 99%, HD 去除率 95%, 图 2 给出了交换床上气体和液体中 DT 和 HD 摩尔分数随高度

变化的计算结果。底端液相中 DTO 摩尔分数为 1.6167 × 10⁻⁸, HDO 摩尔分数为 1.650 × 10⁻⁴, LPCE 已经将重水中 98.38% 的 DT 和 98.35% 的 HD 转移到气相。交换后气相 DT 摩尔分数为 3.379 × 10⁻⁷; HD 摩尔分数为 3.778 × 10⁻³, 与液相浓度相比已经被稀释。

2.2 气液摩尔比 $r_{g/l}$ 对 LPCE 的影响

进一步加大气体流量而保持液体流量不变,

将气液摩尔比($r_{g/l}$)从 3 增至 4,研究其对 LPCE 过程的影响(图 3)。从图 3 可以看出,气液摩尔比会对顶端气体组成产生显著影响,DT 摩尔分数从 3.379×10^{-7} 降到了 2.560×10^{-7} ,HD 摩尔分数从 3.778×10^{-3} 降到了 2.959×10^{-3} ,下降趋势基本呈线性。图 4 为气液摩尔比对液体中 DTO、HDO 去除效率的影响结果。从图 4 可以看出,增大气液摩尔比会使重水中 DTO 和 HDO 的去除效率略有提高,但这种效应非常有限。增大气液摩尔比后产生的稀释作用,会造成后级低温精馏系统负载升高。因此,综合考虑上述因素,气液摩尔比选择 3 是合适的。

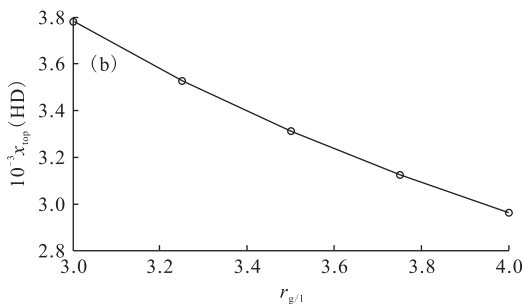
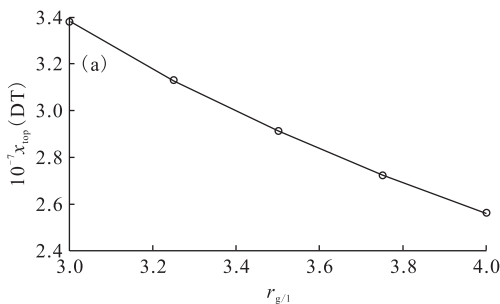


图 3 气液摩尔比($r_{g/l}$)对顶端 DT(a)、HD(b)浓度的影响

Fig. 3 The effect of the mole ratio of gas and liquid ($r_{g/l}$) on DT (a) and HD (b) mole fraction of LPCE top

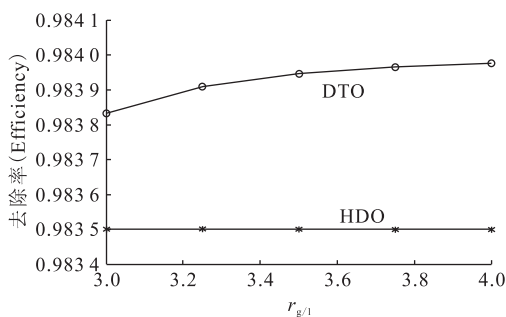


图 4 气液摩尔比($r_{g/l}$)对液体中 DTO、HDO 去除效率的影响

Fig. 4 The effect of $r_{g/l}$ on

the stripping efficiency of DTO and HDO

2.3 CD1 分离行为

精馏柱 CD1 内气体初始组成与 LPCE 顶端一致。图 5 给出了精馏柱 CD1 再沸器和冷凝器中 DT 和 HD 摩尔分数的变化。经过 24 h,再沸器中 DT 摩尔分数从最初的 3.379×10^{-7} 增长到 2.947×10^{-5} ,与重水中的 10^{-6} 相比,浓缩接近 30 倍,浓缩效果非常显著。同时,再沸器中仍然有微量的 HD,摩尔分数维持在 1.611×10^{-7} 量级。在冷凝器中,DT 摩尔

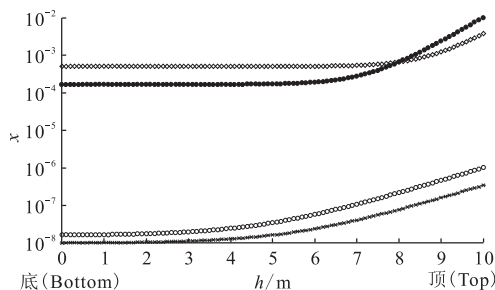
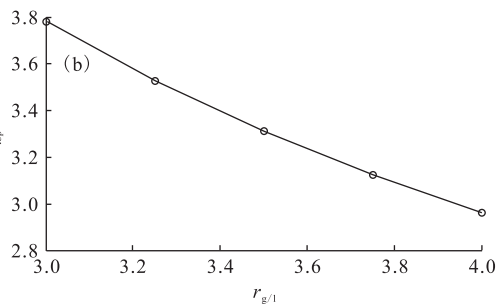


图 2 交换床上气体和液体中 DT 和 HD 摩尔分数随高度的变化

Fig. 2 Composition of HD and DT distribution along LPCE column

◇— $x_g(HD)$, ●— $x_1(HD)$, ○— $x_1(DT)$, *— $x_g(DT)$



分数在后期也随时间增长,这是因为随再沸器中 DT 摩尔分数的增长,整个精馏柱 DT 摩尔分数抬升,系统运行期间维持在 10^{-8} 水平,达到了除去 99%DT 的目的;而冷凝器中 HD 摩尔分数与进料摩尔分数一致,随时间增长没有明显变化,从冷凝器中出去的 HD 进入第 2 根精馏柱进行进一步分离。

2.4 CD2 分离行为

第 2 根精馏柱气体初始组成:DT 摩尔分数为 10^{-8} ,HD 摩尔分数为 3.778×10^{-3} 。图 6 给出了精馏柱 CD2 再沸器和冷凝器中 DT 和 HD 摩尔分数的变化。第 2 根精馏柱冷凝器中 HD 摩尔分数随时间增长,在运行后期达到 0.768 6,同时,冷凝器中仍然有 10^{-11} 水平的 DT 存在,但由于顶端流量非常小,作为放射性废物处理,其总量已经得到有效控制。第 2 根精馏柱再沸器中产品返回到 LPCE,HD 摩尔分数降到 10^{-4} 量级,也达到了脱氢率 95% 的设计目标,DT 摩尔分数仍然维持在 10^{-8} 水平。

2.5 脱氚率和脱氢率

前面已经提到,系统运行期间脱氚率和脱氢

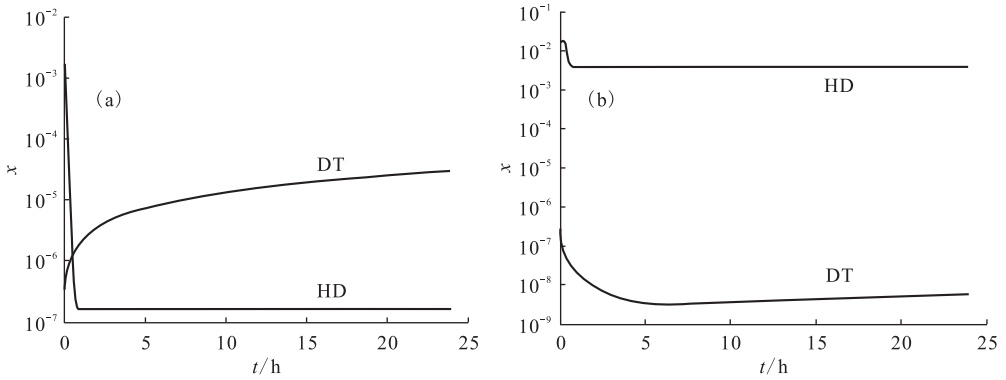


图 5 CD1 再沸器(a)和冷凝器(b)中 DT 和 HD 浓度变化

Fig. 5 Dynamic behavior of DT and HD in reboiler (a) and condenser (b) of CD1

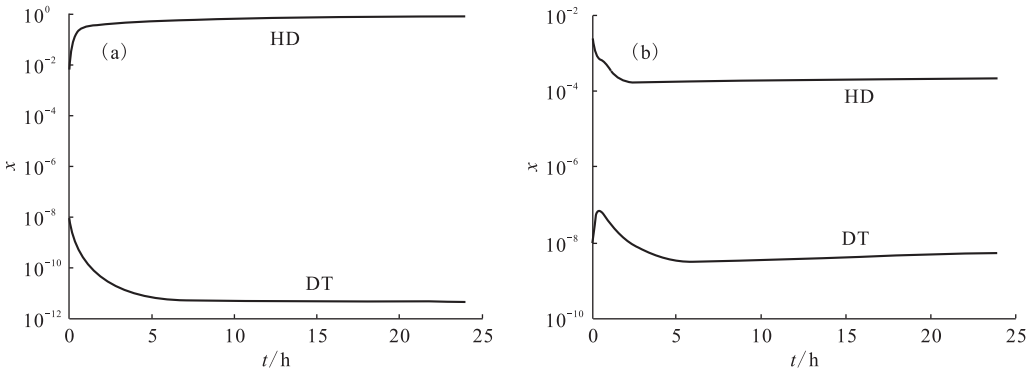


图 6 CD2 冷凝器(a)和再沸器(b)中 DT 和 HD 浓度变化

Fig. 6 Dynamic behavior of DT and HD in condenser (a) and reboiler (b) of CD2

率随时间不断变化,因此定义平均脱氙率 $\bar{\eta}_{DT}$ 和平均脱氢率 $\bar{\eta}_{HD}$,用于表征系统运行期间的整体分离效果:

$$\bar{\eta}_{DT} = \frac{\sum_{t=1}^N \eta_{DT}(t)}{N} \quad (5)$$

$$\bar{\eta}_{HD} = \frac{\sum_{t=1}^N \eta_{HD}(t)}{N} \quad (6)$$

式中, $\bar{\eta}_{DT}$ 和 $\bar{\eta}_{HD}$ 分别为平均脱氙率和平均脱氢率, η_{DT} 和 η_{HD} 分别为瞬时脱氙率和瞬时脱氢率, N 为计算步长。

图 7 给出了脱氙率和脱氢率的动态变化。经过 2 根精馏柱后,气体平均脱氙率 99.30%,脱氢率 97.75%,均高于预定脱氙率 99%、脱氢率 95%的目标,因此不会对 LPCE 分离效果产生负面影响,从而保证了整个系统前后两级的一致性。

3 结论

提出了基于 LPCE+CD 工艺的重水除氙和

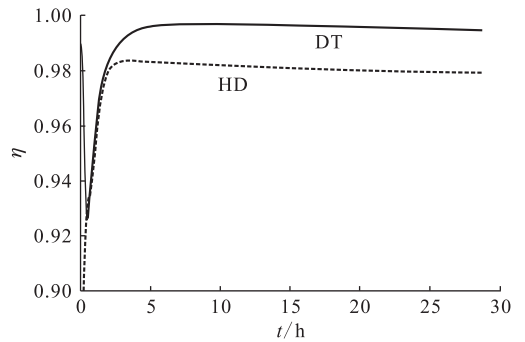


图 7 脱氙率和脱氢率的动态变化

Fig. 7 Dynamic behavior of stripping efficiency for HD and DT

升级系统概念设计方案,系统以 LPCE 作为前级,将重水中的 T 和 H 转移到气相,后级以 2 根精馏柱级联,分别去除 DT 和 HD。对 LPCE 和 CD 分离过程分别基于线性传质和塔板理论建立了理论模型,对分离过程的主要特征进行了计算分析,获得如下结论:

(1) 在气液摩尔比为 3 时,LPCE 可以将重

水中 98.38% 的 T 和 98.35% 的 H 转移到气相;增大气液摩尔比会降低 LPCE 顶端气体中 HD 和 DT 浓度。

(2) 第 1 根精馏柱再沸器中 DT 浓缩效应显著,24 h 后约为进料含氚重水的 30 倍;在第 2 根精馏柱冷凝器中,HD 为主要组分,仍然含有 10^{-11} 水平的 DT;低温精馏系统对气体除氚率和除氢率分别为 99.30% 和 97.75%。

通过合理的系统设计,可以保持前后两级的一致性,使 LPCE+CD 成为非常高效的重水除氚和升级工艺。

参考文献:

- [1] Spagnolo D A, Miller A I. The CECE Alternative for Upgrading/Detrification in Heavy Water Nuclear Reactors and for Tritium Recovery in Fusion Reactors[J]. Fusion Technol, 1995, 28: 748-754.
- [2] Davidson R B, Hatten P V, Schaub M, et al. Commissioning and First Operating Experience at Darlington Tritium Removal Facility[J]. Fusion Technol, 1988, 14: 472-479.
- [3] Pautrot G P. The Tritium Extraction Facility at the Institute LAUE-LANGEVAN Experience of Operation With Tritium[J]. Fusion Technol, 1988, 14: 480-483.
- [4] Holtlander W J, Harrison T E, Callagher J D. The Chalk River Tritium Extraction Plant Construction and Early Commissioning [J]. Fusion Technol, 1988, 14: 484-488.
- [5] Holtslander W J, Harrison T E, Spagnolo D A. The Chalk River Extraction Plant[J]. Fusion Eng Des, 1990, 12(3): 357-363.
- [6] Paek S, Ahn D H, Lee H C. Tritium Activities in Korea[J]. Fusion Sci Technol, 2002, 41(3): 329-333.
- [7] 夏修龙,罗阳明,傅中华,等. 疏水催化剂用于 HD/ H_2O 同位素交换的性能研究[J]. 核技术, 2006, 29(11): 864-866.
- [8] 阮 皓,胡石林,胡振中,等. 水-氢同位素液相催化交换反应过程[J]. 原子能科学技术, 2005, 39(3): 218-221.
- [9] 夏修龙,王和义,罗阳明,等. 低温精馏氢同位素分离全回流模式研究[J]. 原子能科学技术, 2008, 42(2): 314-317.
- [10] 夏修龙,任兴碧,古 梅,等. 低温精馏分离 H_2/HD [J]. 核化学与放射化学, 2008, 30(2): 108-111.