

文章编号:0253-9950(2011)03-0156-06

CECE 水-氢交换工艺

阮 皓¹, 李金英², 胡石林¹, 张 丽¹, 窦勤成¹

1. 中国原子能科学研究院 反应堆工程设计研究所, 北京 102413; 2. 华润集团, 北京 100005

摘要:研究了基于 Pt-SDB 憎水催化剂的 CECE 水-氢交换工艺, 讨论了填料处理工艺、填料规格、反应温度、气液比、塔内径大小等对 CECE 水-氢交换理论塔板高度的影响和反应温度、气液比对水-氢交换阻力降的影响。结果表明, 填料的酸处理方式优于碱处理方式; 填料规格 2.5 mm×2.5 mm×0.2 mm、填料与催化剂填装比例 4.5:1.0、反应温度 70~75 °C 是内径 $\phi 164$ mm CECE 水氢交换的合适工艺条件; 温度和氢气流速是影响 CECE 催化交换塔阻力的主要因素; 随 CECE 催化交换塔内径的增大, 交换塔表现出明显的放大效应。

关键词:CECE 工艺; 憎水催化剂; 水-氢交换; 理论塔板高度; 阻力降

中图分类号:O643.14 **文献标志码:**A

CECE Process on Liquid Catalytic Isotopic Exchange of H₂O-H₂

RUAN Hao¹, LI Jin-ying², HU Shi-lin¹, ZHANG Li¹, DOU Qin-cheng¹

1. China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(53), Beijing 102413, China;
2. China Resources (Holdings) Co., Ltd., Beijing 100005, China

Abstract: The CECE process conditions are experimentally studied for H₂O-H₂ liquid catalytic isotopic exchange with Pt-SDB as hydrophobic catalyst. The results indicate that the performance of packing pretreated with acid is better than that pretreated with alkali. The main impact factors for the catalytic exchange bed resistance drop are operating temperature and the hydrogen flow rate. The height equivalent of theoretical plate (HETP) is also changed to be higher with the increasing of the CECE column diameter and the packing dimension. The efficiency of catalytic exchange reaction is high with a packing ratio of 4.5:1.0 of hydrophilic packing and hydrophobic catalyst in separated layers. The HETP decreases with increasing operating temperature, but the trend is slowed down when the temperature is above 70 °C. The HETP increases with increasing the mole rate of hydrogen flow and the diluted heavy water flow.

Key words: CECE process; hydrophobic catalyst; H₂O-H₂ exchange; HETP; resistance drop

CANDU 型重水堆或以重水作反射层的实验研究堆运行时, 慢化剂重水中的氘原子俘获中子会生成氚, 随着运行时间的增加, 慢化剂重水中的

氚不断积累, 由于氚的衰变, 最后将达到平衡。据加拿大 Chalk River 实验室报道^[1-2], CANDU 堆慢化剂重水中年产氚量约 1.4~2.0 kCi/MWe

收稿日期:2010-01-08; 修订日期:2010-06-18

基金项目:“十一五”国防预研重点项目(416010101)

作者简介:阮 皓(1971—), 男, 安徽桐城人, 博士, 副研究员, 核燃料循环与材料专业

($1 \text{ Ci} = 3.7 \times 10^{10} \text{ Bq}$), CANDU-6 堆慢化剂重水中氚的平衡浓度约为 $80 \sim 90 \text{ Ci/kg}$ 。以重水作为慢化剂的核电站,氚的放射性占整个放射性剂量的 $20\% \sim 35\%$ [3]。当含氚重水以液体或气体的形式泄漏时,不仅会增大运行人员的辐照剂量,而且会对周围环境造成危害。另外,在有些操作中,如更换燃料、插入毒物棒或打开设备时,不可避免地与空气接触,发生氢-氚交换导致重水丰度下降,而影响反应堆正常运行。因此,从重水堆的运行人员安全、环境保护和重水品质等角度考虑,需要开展重水除氚和重水升级即氢同位素水-氢交换方面的技术研究。

组合电解催化交换(CECE)工艺被认为是重水反应堆除氚/升级、聚变堆回收氚的一种有效方法 [4-5]。本工作基于建立的内径 164 mm CECE 催化交换塔,拟系统研究 CECE 水-氢交换工艺,以为进一步开展这方面的研究打下基础。

1 实验部分

1.1 实验流程及参数

CECE 水-氢交换工艺研究的实验流程示于图 1。电解槽电解出的氢气(含有一定量的氚)和低浓原料重水分别从底部和顶部进入催化交换塔,以气-液逆流方式在催化交换塔内进行氢同位素的催化交换反应。

主要实验参数:催化交换塔总高度 $1500 \text{ mm} \times 3$ 、有效填装高度约 $1200 \text{ mm} \times 3$ 、内径 $\phi 164 \text{ mm}$ 、催化剂 $1\% \text{ Pt-SDB}$ (SDB, 聚苯乙烯-二乙烯基苯)、粒径 $0.6 \sim 0.8 \text{ mm}$ 、填料与催化剂(固定催化剂单层高度 1.6 mm)分层有序填装,操作压力 $190 \sim 210 \text{ kPa}$ 。

1.2 仪器及分析方法

DMA-500 数字式密度计,奥地利 Anton Paar 公司产品;MAT-253 氢同位素气体质谱仪,美国 Thermo 公司产品。

低浓重水中的氚含量利用密度计分析,氢气中的氚含量利用气体质谱分析。

1.3 水-氢同位素液相催化交换反应过程

水-氢同位素液相催化交换反应体系为气-液-固三相共存,主要包括发生在亲水填料上的汽-液相间转换和憎水催化剂活性中心上的氢同位素催化交换 [6]。具体过程如下:

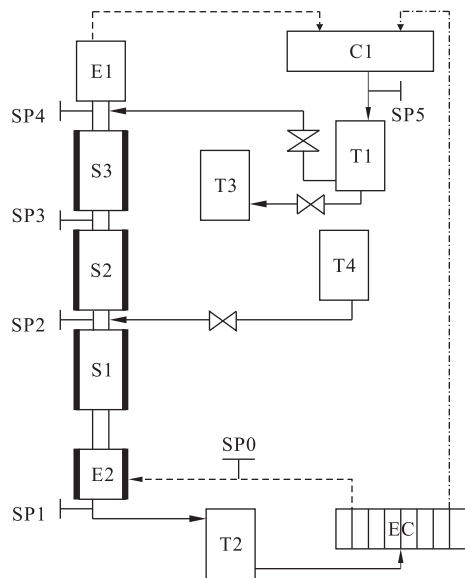
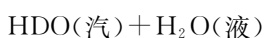
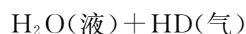
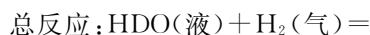
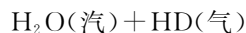


图 1 水-氢同位素液相催化交换工艺实验流程图
Fig. 1 Schematic flow diagram for the water-hydrogen isotope catalytic exchange experiments

S1、S2、S3——催化交换塔(Catalytic exchange columns),
SP0、SP4——气体取样点(Gas sampling sites),
SP1、SP2、SP3、SP5——液体取样点(Liquid sampling sites),
T1、T2、T3、T4——液体储罐(Liquid storage tank),
E1、E2——热交换器(Heat exchanger),
C1——合成室(Combiner), EC——电解槽(Electrolysis cell)
——低浓重水(Diluted heavy water),
- - - - - 氢气(Hydrogen gas), - · - · - 氧气(Oxygen gas)



其中汽-液相间质量转换在亲水填料上完成,是一个物理过程。汽-气氢同位素催化交换在憎水催化剂上完成,是一个化学过程。

1.4 水-氢交换性能表征

CECE 水-氢交换性能可用传质效率来表示。传质效率主要有 2 种表示方法,一是以理论级进行计算的表示方法,以每个理论级当量的填料层高度表示,即理论塔板高度(height equivalent of theoretical plate,简称 HETP),或以每米填料相当的理论级数表示;另一是以传质速度进行计算的表示方法,以每个传质单元相当的填料层高度表示,即传质单元高度(height of transfer unit,简称 HTU),或用传质系数表示。传质效率高,就意味着 HETP 值或 HTU 值低,或每米填料层所相当的理论级多,传质系数大。本工作以 HETP 值表征水-氢交换性能。

2 结果和讨论

2.1 填料对水-氢交换性能的影响

2.1.1 填料的选型 填料是 CECE 催化交换塔内重要的组成部分之一,填料的性能对塔的操作性能及应用有很大的影响。填料选择应本着提高通量、减小压降、改善液体湿润性能、提高分离效率的宗旨。在实验过程中,先后采用了 θ 环填料、压延环填料及三角螺旋填料,最后经过测试比较和借鉴国外已有的经验^[7],选用了不锈钢(1Cr18Ni9Ti)三角螺旋填料进行工艺实验。该填料的外形轮廓和主要特性参数分别示于图 2 和表 1。

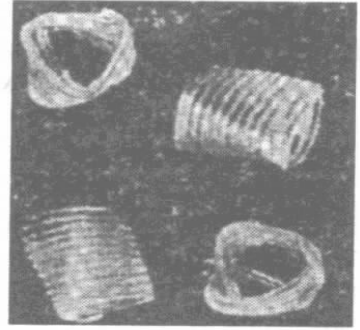


图 2 不锈钢三角螺旋填料的形状
Fig. 2 Configuration of the SUS triangle spiral packing

表 1 不锈钢三角螺旋填料的特性参数

Table 1 Parameters of SUS triangle spiral packing

外形尺寸 (Configuration)/mm	比表面积 (Specific surface area)/($\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$)	空隙率 (Porosity)/($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$)	堆积密度 (Bulk density)/($\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$)
2.0×2.0×0.2	3 500	0.82	1.400
2.5×2.5×0.2	2 960	0.84	1.280
3×3×0.2	2 580	0.86	1.114
4×4×0.2	2 140	0.89	0.855

2.1.2 填料的化学处理方式对理论塔板高度的影响 填料的性能取决于填料表面的湿润程度和气液两相流体分布的均匀程度。对于水-氢交换中水这一表面张力较大的物系,必须对填料表面进行物理或化学处理,提高填料表面的湿润性能。根据已有经验和相关文献报道^[8-9],先对填料的表面进行了脱脂处理,然后对酸、碱两种处理填料的方式进行了研究。在反应温度 343 K、氢气空速 0.1 m/s 且气液比 1:1、填料与催化剂填装比例 4.5:1.0 的条件下,对酸、碱处理后规格为 2.5 mm×2.5 mm×

0.2 mm 的填料性能进行了测试,结果表明,未经处理的填料其 HETP=48.05 cm,经过碱处理后其 HETP=31.84 cm,酸处理后其 HETP=27.86 cm。由结果可知,经过表面化学处理后的填料,水-氢交换性能发生了明显的改善,且酸处理后的填料其水-氢交换性能优于碱处理后的填料。所以,在填料的预处理上,建议采用酸处理工艺。填料经酸处理前后的表面显微组织形貌示于图 3。从图 3 可知,填料经酸处理后,表面发生了很大的变化。处理前的填料表面上几乎没有微

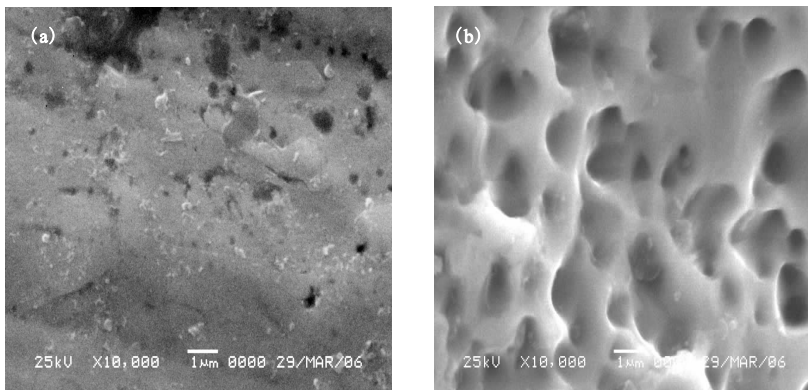


图 3 填料处理前后的表面显微结构

Fig. 3 SEM micrograph of the packing

(a)——未处理(Unpretreated), (b)——酸处理(Pretreated with acid)

孔或微孔很少,表面积较小;处理后的填料表面上增加了很多微孔,表面积大幅度增加。通过以上分析可知,填料经表面化学处理后,表面积明显增大,水-氢交换性能显著提高。这一方面是由于填料经脱脂处理后,亲水性增强;另一方面是由于填料经表面腐蚀处理后,表面积增加,这两方面的作用都增强了相交换的能力。

2.1.3 填料与催化剂的填装比例对理论塔板高度的影响 当反应温度为 343 K、氢气空速为 0.1 m/s 且气液比为 1:1、填料经酸处理、填料规格 2.5 mm×2.5 mm×0.2 mm 时,填料与催化剂填装比例($V_{\text{packing}}/V_{\text{catalyst}}$)对理论塔板高度的影响结果示于图 4。从图 4 可知,当填料与催化剂的体积比例小于 4.5:1.0 时,由于在此过程中相交换过程是总反应的速率控制步骤,所以随着填料比例的增加,发生在亲水填料表面上的相交换反应加快,使得交换塔的水-氢交换能力提高,所需的理论塔板高度降低。反之,当该体积比例大于 4.5:1.0 时,由于填料的增加、催化剂的相对减少,发生在憎水催化剂上的汽气催化交换反应变为总反应的速率控制步骤,虽然能促进亲水填料表面上的汽液相间质量转移反应,但由于整个交换过程是催化交换和相间质量转移的串联过程^[6],必然同时抑制在憎水催化剂上发生的催化交换反应,从而最终导致交换塔分离效率的降低、理论塔板高度的升高。当该体积比例为 4.5:1.0 时,发生在亲水填料上的汽液相间质量转移和憎水催化剂上的汽气催化交换反应二者处于最优化,理论塔板高度最小,约为 28 cm。

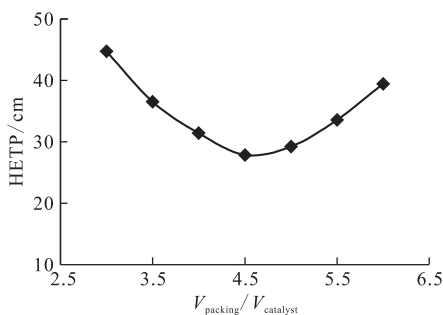


图 4 填料与催化剂的填装比例对理论塔板高度的影响

Fig. 4 Influence of volumn ratio of packing to catalyst on the HETP

2.1.4 填料规格对理论塔板高度的影响 不同规格的不锈钢三角螺旋填料因比表面、自由体积分数间存在差异,这种差异必将影响其水-氢交换性能。

当反应温度为 343 K、氢气空速为 0.1 m/s 且气液比为 1:1、填料经酸处理、填料与催化剂填装比例为 4.5:1.0 时,分别考察了 2.0 mm×2.0 mm×0.2 mm、2.5 mm×2.5 mm×0.2 mm、3.0 mm×3.0 mm×0.2 mm 三种规格填料对水-氢交换理论塔板高度的影响,结果示于图 5。从图 5 可以看出,2.0 mm×2.0 mm×0.2 mm 填料由于表面积大,能提供更大的气液接触面,有利于水与水蒸汽的汽液相间质量转换,因而水-氢交换效率高,故理论塔板高度小;3.0 mm×3.0 mm×0.2 mm 填料由于表面积相对较小,其水-氢交换效率相对较差,故理论塔板高度大。但大尺寸填料(3.0 mm×3.0 mm×0.2 mm)也有其自身的优点,即自由体积分数大,气体通过能力强,在氢气空速高达 0.15 m/s 时尚未发生液泛。从水-氢交换效率和处理量(气体通过能力)两方面综合考虑,对于 $\phi 164$ mm CECE 装置建议采用规格为 2.5 mm×2.5 mm×0.2 mm 的填料。

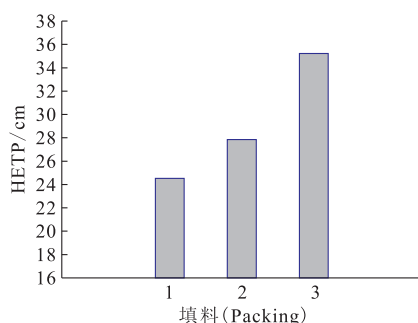


图 5 不同规格填料对氢-氡分离性能的影响

Fig. 5 Influence of the packing on the H-D separation
1—2.0 mm×2.0 mm×0.2 mm, 2—2.5 mm×2.5 mm×0.2 mm,
3—3.0 mm×3.0 mm×0.2 mm

2.2 反应温度对理论塔板高度的影响

当氢气空速 0.1 m/s 且气液比 1:1、填料经酸处理、填料规格 2.5 mm×2.5 mm×0.2 mm、填料与催化剂填装比例 4.5:1.0 时,考察了反应温度对理论塔板高度的影响,结果示于图 6。从图 6 可知,随着反应温度的升高,理论塔板高度总体上呈下降趋势。因为无论是对憎水催化剂上的汽气催化交换反应还是对亲水填料上的汽液相间质量转移反应来说,升高温度均能提高反应的速率,所以塔的水-氢交换效率提高,理论塔板高度下降。在实际工艺过程中,考虑到高温带来高能耗和水汽化量增加而影响交换效果,常常选择 343~348 K 作为 CECE 水-氢交换反应的温度。

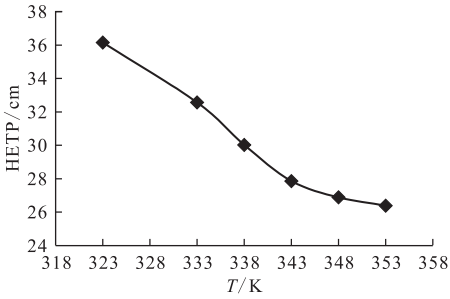


图 6 反应温度对理论塔板高度的影响

Fig. 6 Influence of the experimental temperature on the HETP

实验得出的 CECE 水-氢交换反应温度稍高于液相催化交换 (LPCE) 的水-氢交换反应温度^[10], 这可能与 CECE 的运行压力较高 (约高 0.1 MPa), 致使其饱和蒸汽量降低有关, 所以要提高 CECE 的分离效率, 只有适当提高 CECE 的反应温度。

2.3 反应的气液比对理论塔板高度的影响

氢气和低浓重水的流量之比, 定义为气液比, 用

公式表示为: $\lambda = \frac{v(\text{H}_2)}{v(\text{D}_2\text{O})}$ 。其中, λ 为气液比; $v(\text{H}_2)$ 、 $v(\text{D}_2\text{O})$ 分别为氢气和低浓重水的流速。

2.3.1 氢气流速对理论塔板高度的影响 当低浓重水流速为 340 mol/h、反应温度为 343 K、填料经酸处理、填料规格 2.5 mm×2.5 mm×0.2 mm、填料与催化剂填装比例 4.5 : 1.0 时, 考察了氢气流速 (气液比 λ) 对理论塔板高度的影响, 结果示于图 7。从图 7 可知, 随着氢气流速的增大, 即气液比的增大, 理论塔板高度上升。造成这一现象可能有两方面原因: 1) 气体流速增大, 塔板上气液接触时间变短, 导致塔板交换效率降低; 2) 气体流速增大, 水汽夹带现象变严重, 不利于水-氢同位素交换反应。

2.3.2 低浓重水流速对理论塔板高度的影响

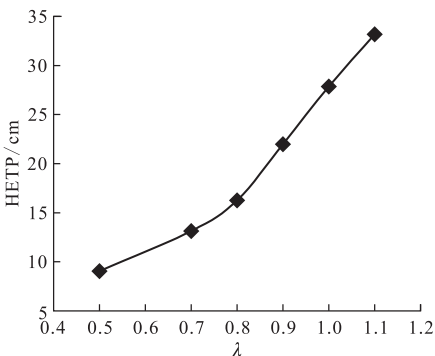


图 7 氢气流速对理论塔板高度的影响

Fig. 7 Influence of H_2 flow rate on the HETP

当氢气流速 340 mol/h、反应温度 343 K、填料经酸处理、填料规格 2.5 mm×2.5 mm×0.2 mm、填料与催化剂填装比例 4.5 : 1.0 时, 考察了低浓重水流速对理论塔板高度的影响, 结果示于图 8。从图 8 可知, 随着低浓重水流速的增大, 即气液比的减小, 理论塔板高度呈下降趋势, 但这种趋势没有氢气流速对理论塔板高度的影响大。这可能由两个方面原因造成: 1) 低浓重水流速增大, 塔板上 (填料层) 液-汽接触的机会增多, 相交换能力增强, 导致了塔板交换效率的提高; 2) 低浓重水单位摩尔流速 (mol/h) 的变化量虽然与氢气相同, 但体积流速 (m^3/h) 的变化量却比氢气的小得多, 即低浓重水接触表面的变化绝对值小, 所以低浓重水流速变化对理论塔板高度的影响比氢气的小得多。从工程角度考虑, 对于一定的催化交换塔, 希望处理氢气和低浓重水的流速越大越好, 然而在一定的气液比范围内, 氢气和低浓重水流速的增大, 对塔的效率来说是一对矛盾, 所以在实际工艺过程中, 选择合适的氢气和低浓重水流速十分重要。

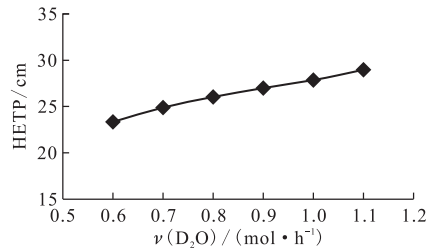


图 8 低浓重水流速对理论塔板高度的影响

Fig. 8 Influence of the diluted heavy water flow rate on the HETP

2.4 温度和氢气流速对塔阻力降的影响

对 CECE 液相催化交换塔来说, 有 2 个最重要的设计参数: 理论塔板高度和阻力降。当氢同位素的浓缩倍数一定时, 理论塔板高度与催化交换塔的总高度成反比。阻力降决定了催化交换塔处理含氘重水的能力。研究表明, 温度和氢气流速 ($v(\text{H}_2)$) 对交换塔阻力的影响最大。当低浓重水流速 340 mol/h、填料经酸处理、填料规格 2.5 mm×2.5 mm×0.2 mm、填料与催化剂填装比例 4.5 : 1.0 时, 考察了温度和氢气流速对交换塔阻力的影响 (用 mm 水柱高度来表示每米催化交换塔上对应的阻力降), 结果示于图 9。从图 9 可以看出, 随着温度和氢气流速的增加, 阻力降上升。对于水-氢交换体系, 每米催化交换塔上对应

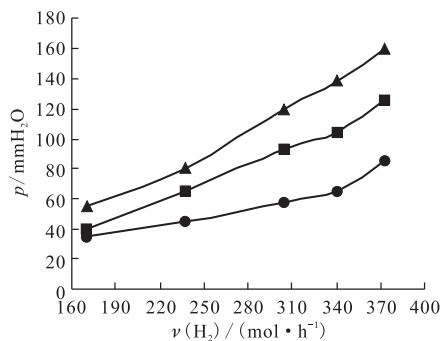


图9 温度和氢气流速与交换塔阻力的关系

Fig. 9 Relations of H₂ flow rate and temperature on the column resistance drop

●—333 K; ■—343 K; ▲—353 K

的阻力降建议控制在 100 mm 水柱左右。

2.5 塔径大小对理论塔板高度的影响

当反应温度 343 K、氢气空速 0.1 m/s 且气液比 1 : 1、填料经酸处理、填料规格 2.5 mm × 2.5 mm × 0.2 mm、填料与催化剂填装比例 4.5 : 1.0 时,考察了催化交换塔内径大小对理论塔板高度的影响,结果示于图 10。从图 10 可以看出,随着催化交换塔内径的增大,理论塔板高度增加,且增加的趋势愈来愈明显,即 CECE 催化交换塔表现出了明显的放大效应。这可能是由于随塔径的增大,很难保证填料与催化剂填装时的均匀性,另外,也与易产生沟流和壁流现象有关。

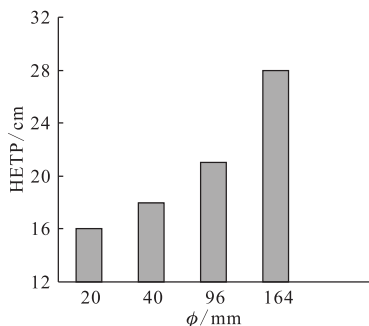


图10 塔径大小对氢-氘分离性能的影响

Fig. 10 Influence of the column diameter on the HETP

3 结论

(1) 填料经化学处理后水-氢交换能力增强,且酸处理方式优于碱处理方式。

(2) 对内径 $\phi 164$ mm 催化交换塔,推荐的 CECE 水-氢交换工艺条件是:填料与催化剂分层有序填装比例 4.5 : 1.0,反应温度 343 ~ 348 K,

填料规格 2.5 mm × 2.5 mm × 0.2 mm。在推荐工艺条件下,当氢空气速 0.1 m/s、气液比 1 : 1 时,理论塔板高度约 28 cm。

(3) 在一定的气液比范围内,氢气流速和低浓重水流速对塔的分离效率来说是一对矛盾,在实际工艺过程中,需选择合适的气液比。

(4) 反应温度和氢气流速是影响催化交换塔阻力的主要因素。

(5) 随催化交换塔内径的增大,表现出了明显的放大效应。

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] Holtslander W J, Harrison T E. Recovery and Packaging of Tritium From Canadian Heavy Water Reactor[J]. Fusion Technol, 1985, 8: 2 473-2 477.
- [3] Spagnolo D A, Everatt A E. Enrichment and Volume Reduction of Tritiated Water Using Combined Electrolysis Catalytic Exchange[J]. Fusion Technol, 1988, 14: 501-506.
- [4] Miller J M, Celovsky S L. Design and Operational Experience With a Pilot-Scale CECE Detritiation Process[J]. Fusion Sci Technol, 2002, 41: 1 077-1 081.
- [5] Iwai Y, Yoshida H. A Design Study of Water Detritiation and Hydrogen Isotope Separation Systems for ITER[J]. Fusion Eng Des, 2000, 49-50: 847-852.
- [6] 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.
- [7] Alekseev I A, Bondarenko S D. The CECE Experimental Industrial Plant for Reprocessing of Tritiated Water Wastes[J]. Fusion Sci Technol, 2002, 41: 1 097-1 101.
- [8] 阮皓,胡石林,张丽,等.填料及填装工艺对水-氢同位素液相催化交换效率的影响[J].核化学与放射化学,2004,26(3):162-165.
- [9] 刘俊,罗阳明,傅中华,等.疏水载体和填料对氢-水液相催化交换床传质性质的影响[J].原子能科学技术,2004,38(5):216-219.
- [10] 阮皓,胡石林,张丽,等.水-氢同位素液相催化交换工艺研究[J].原子能科学技术,2005,39(4): 318-322.