

# 空气除氚系统中氚氧化催化剂的研究进展

巫泉文<sup>1</sup>, 罗文华<sup>1,\*</sup>, 郑振华<sup>2</sup>, 黄志勇<sup>2</sup>

1. 表面物理与化学重点实验室, 四川 绵阳 621907; 2. 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900

**摘要:** 在大型氚设施中空气除氚系统必不可少, 通过气-水转换除去气态氚是目前应用最广泛也是最有效的工艺, 过程中氧化催化剂至关重要。总结了气态氚的催化氧化研究进展、催化剂的催化性能及影响催化性能的主要因素。贵金属 Pt 和 Pd 在室温下对氚的转化效率接近 100%, 因而被广泛用于氚的催化氧化。通过负载分散载体、添加催化助剂、使用规整结构催化剂、设计新型的催化反应器能够进一步提高催化剂性能。以蜂窝状催化剂为研究热点的规整结构催化剂以其高比表面积和低压降而显示出良好的催化性能, 将它用于氚的催化氧化, 是该领域的一个研究方向。氢、氘、氚在氧化过程中的同位素效应会影响除氚效率, 需进行深入研究。

**关键词:** 除氚; 催化剂; 贵金属; 蜂窝状; 同位素效应

**中图分类号:** O615.11    **文献标志码:** A    **文章编号:** 0253-9950(2013)03-0129-07

**doi:** 10.7538/hhx.2013.35.03.0129

## Development of Tritium Oxidative Catalyst in Atmosphere Detritiation System

WU Quan-wen<sup>1</sup>, LUO Wen-hua<sup>1,\*</sup>, ZHENG Zhen-hua<sup>2</sup>, HUANG Zhi-yong<sup>2</sup>

1. Science and Technology on Surface Physics and Chemistry Laboratory, Mianyang 621907, China;

2. China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China

**Abstract:** Atmosphere detritiation systems with a catalytic reactor and tritiated water absorber are indispensable in tritium facilities to control the tritium release into the environment. Tritium oxidation catalyst with high performance has been strongly required in a tritium leak accident or low concentration tritium oxidation. The performances of catalysts in tritium oxidation and the effects of various factors on the catalytic performance are reviewed. Noble metals Pt and Pd are widely used as catalysts in tritium catalytic oxidation for their high efficiencies and low catalytic temperature. The tritium fractional conversion of Pt and Pd is close to 100% at room temperature, compared with 500 °C of cupric oxide. In recent years, more efficient catalysts with stable performance are required by the development of nuclear industry. Many techniques, such as depositing dispersive carrier, adding accessory ingredient and reprocessing the catalyst, can be used to improve the performance of catalysts. Structured catalysts, regarded as the combination of catalysts and reactors, are good candidates for tritium oxidation. Honeycomb catalyst, as a kind of structured catalysts, shows excellent catalytic performance for its high specific surface area and low

收稿日期: 2012-10-16; 修订日期: 2013-03-13

作者简介: 巫泉文(1986—), 男, 四川内江人, 博士研究生, 核燃料循环与材料专业

\* 通信联系人

pressure drop. The isotope effect in the process of protium, deuterium and tritium oxidation affects the detritiation efficiency, so the isotope effect should be intensively studied.

**Key words:** detritiation; catalyst; noble metal; honeycomb; isotope effect

氚是一种迁移性很强的放射性核素,它的泄漏将对环境造成污染,对人体也有很大的危害。所以,涉氚操作中必须执行严格的辐射防护和环境排放要求(每毫升空气放射性活度低于74 Bq)。按照目前的安全理念,氚设施应当建立三重包容系统,同时采用物理屏蔽和除氚净化相结合的方式解决氚包容有效性的问题<sup>[1-2]</sup>。不论是次级包容系统(比如手套箱),还是第三级包容系统都会由于氚的渗透而含氚;另外,在氚的工艺处理过程中也会产生含氚尾气<sup>[3]</sup>。对含氚空气进行净化,是建立安全生产的必要手段,同时,回收其中的氚也可以提高氚的利用效率<sup>[4-7]</sup>。

活泼金属吸气剂能在惰性气氛下对氚进行回收处理,但是在空气环境中或有氧气存在时金属吸气剂容易被毒化。目前,已经建造的和在设计规划中的大型氚设施,都采用了催化氧化及吸附除氚的工艺<sup>[8-9]</sup>。含氚气体通过催化氧化反应器,气态氚被氧化成氚化水,生成的氚化水被分子筛床吸附。美国洛斯阿拉莫斯国家实验室的氚净化系统(ETC)、日本原子能机构(JAEA)为国际热核聚变实验堆(ITER)设计的空气除氚系统(ADS)以及中国的除氚系统都采用这种方法<sup>[10-12]</sup>。

氚的催化氧化研究由于其特定的用途和保密的需要,见诸报道的文献并不多,都是针对某个设施,出于工程上的需求而做的工作。有必要对这些工作进行梳理,总结氚的催化氧化方面所取得的进展,同时为进一步的研究提供参考。

## 1 氚氧化催化剂

催化氧化及吸附除氚的工艺中,催化剂至关重要。氚的氧化催化剂要求有很高的氚转换率以及抗毒化的能力。早期使用 CuO 或霍加拉特氧化剂,后来发现贵金属 Pt 和 Pd 有更好的催化效果,可以在室温下催化氧化氚<sup>[13-14]</sup>。

### 1.1 氧化物催化剂

Nishikawa 等<sup>[15]</sup>应用海绵状的 CuO 作为催化剂研究了氢及同位素的氧化。催化温度设定在 350~500 °C,温度太高催化剂由于烧结而失活,温度太低化学反应速率又很低。而且在有氧气存在的情况下效率降低到 1/60,所以他们认为 CuO

不适合用于含氚气体的净化。使用复合氧化剂可以一定程度提高催化效率,龙兴贵等<sup>[3]</sup>研究了霍加拉特氧化剂对 H<sub>2</sub> 和 HT 的氧化性能:400 °C 时 H<sub>2</sub> 的氧化效率接近 100%,500 °C 时 HT 的氧化效率大于 99%。但是氧化剂属于消耗品,需要经常更换,并且氧化温度较高,不利于长期使用和快速应急处理,所以应用并不广泛。

### 1.2 贵金属催化剂

现在工程上应用的含氚气体净化系统,几乎都采用贵金属 Pt 和 Pd 作为活性元素。Bixel 等<sup>[13]</sup>使用 Pd 作为催化剂,氚浓度为  $1.85 \times 10^9$  Bq/m<sup>3</sup> 的气体在 177 °C 下氚转换率可达 99.98%,转换率达到 100%也只需要 400 °C。Sherwood 等<sup>[14]</sup>设计了3种不同的催化剂(Pd/高岭土、Pt/氧化铝、Pd/沸石),在室温下测试催化效率(表 1)。三种催化剂的催化效率从高到低依次为 Pt/氧化铝>Pd/沸石>Pd/高岭土。表明 Pt 基催化剂比 Pd 基催化剂效果好,后来的研究也证实了这点。

表 1 不同催化剂的催化效率比较<sup>[14]</sup>

Table 1 Catalytic efficiency of various catalysts<sup>[14]</sup>

催化剂/基体 (Catalyst/substrate)	转换率 (Conversion rate)	反应速率常数 (Rate coefficient)/s <sup>-1</sup>
Pt/氧化铝(Alumina)	0.992	7.73
Pd/沸石(Zeolite)	0.956	14.9
Pd/高岭土(Kaolin)	0.646	1.75

贵金属催化剂的优点是反应温度低,气体无需预热,反应后无需冷却,氧化过程及装置简单易行,适合长期运行;催化活性随温度上升很快,在应急处理或处理气体量很大时,适当提高温度,其转化率和氧化速率均可大幅度提高。缺点是贵金属价格高、资源有限;催化性能受气氛中的水气影响很大,以至于在潮湿气氛中基本观察不到氧化反应的发生。

此外,也有使用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 或气态 O<sub>3</sub> 作氧化剂的除氚系统(OTDS)<sup>[16]</sup>,但属个例,本文主要对贵金属作为活性元素的催化剂进行介绍。

## 2 影响催化剂性能的因素

### 2.1 催化剂活化

贵金属催化剂在制备及使用过程中由于活

性元素的烧结和毒性气体的吸附等,催化性能会下降甚至失活,所以需要将催化剂进行活化。活化一般在密封的氢气气氛中,将催化剂加热进行还原。Sherwood 等<sup>[14]</sup>将催化剂温度升至(500±100)℃,在纯净的氢气流中保温6 h,然后在持续通入氢气的情况下冷却至室温,将催化剂活化。Munakata 等<sup>[17]</sup>也指出:还原活化(350℃,100% H<sub>2</sub>中)可以使失活的催化剂恢复活性,从而对催化剂进行回收再利用;即使未失活的催化剂通过活化处理也可以提高其催化

效率。

Sherwood 等<sup>[14]</sup>发现活化之后的催化剂活性随暴露在空气中的时间呈指数衰减,指数为-1/2,即 $k=k_0(t/t_0)^{-1/2}$ (表2)。在实验过程中通入一定量 H<sub>2</sub>可一定程度改善催化剂的活性,所以载气中一般都含有约2% H<sub>2</sub>。但是这并不能从根本上解决催化剂失活的问题。Sherwood 还对室温下原位再活化催化剂进行了尝试,但结果并不理想。只有在纯净 H<sub>2</sub>气氛下通过加热才能有效对催化剂进行重新活化。

表2 催化剂活性与暴露时间的关系<sup>[14]</sup>

Table 2 Activities of aged catalysts<sup>[14]</sup>

催化剂/基体(Catalyst/substrate)	老化时间(Age time)/d	转化率(Conversion rate)	反应速率常数(Rate coefficient)/s <sup>-1</sup>
Pd/高岭土(Kaolin)	0.1	0.646	1.75
Pd/高岭土(Kaolin)	2	0.573	1.59
Pd/高岭土(Kaolin)	336	0.110	0.205
Pt/氧化铝(Alumina)	3	0.992	7.73
Pt/氧化铝(Alumina)	17	0.806	2.64
Pt/氧化铝(Alumina)	380	0.321	0.645
Pd/沸石(Zeolite)	1	0.956	14.9
Pd/沸石(Zeolite)	35	0.428	2.73

## 2.2 温度对催化性能的影响

贵金属催化剂的催化活性对温度很敏感。决定氟氧化速率的两个关键步骤是气体扩散和催化剂表面的化学反应。普遍认为在低温下氧化过程主要由催化剂表面的化学反应决定,高温下主要由气体分子扩散速率决定。提高温度既能够增大氧化反应速率,也能提高气体扩散速率,因此整个氧化过程的速率随温度的升高而大幅增加。在温度不是很高的情况下(300℃以下),反应速率常数与温度的关系可以用 Arrhenius 经验公式描述。图1是不同的研究人员根据实验结果拟合的 Arrhenius 公式及结果比较。更高温度下,实验结果和经验公式之间的偏差较大,这也是由于气体扩散对氧化过程的影响逐渐变成主要因素所致。

## 2.3 湿度对催化性能的影响

无论是催化剂还是通入催化剂的气流中有水气存在时,催化剂的效率均急剧降低。因为水气在贵金属表面吸附,占据贵金属表面活性位,阻碍氟原子与氧原子的吸附,也就减少了两种原子发生碰撞的几率,降低了氟氧化的速率。该效应在低温下更加明显,因为高温不利于水气吸附。

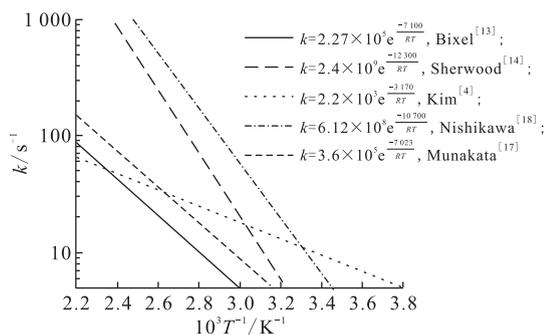


图1 不同研究人员的实验结果比较  
Fig.1 Comparison of experimental results of various researchers

Nishikawa 等<sup>[18]</sup>在有水气的情况下对催化剂的性能进行了研究。结果表明只要吸附势 $A(A=RT\ln(p_s/p))$ , $p_s$ 为吸附质的饱和蒸汽压, $p$ 为吸附平衡压)高于一定值,H<sub>2</sub>的氧化效率能够保持为一个常数。他提出保持催化剂活性的方法:对催化剂和气体进行干燥,减少系统中的水气;加热催化床,使吸附势达到一个合适值。在催化床前面加一吸附床,用以吸收气体中的水气,使得整个系统的转化效率得到提高<sup>[19]</sup>。Uda 等<sup>[20]</sup>利用含水气的气体进行实验。结果表明低温下水气对氧

化速率影响很大,但高温下水气对氧化速率影响很小。一方面因为高温不利于水气的吸附,另一方面说明高温下化学反应速率很大,不再是制约氧化过程的主要因素。

采用疏水基体材料制备催化剂可减小湿度对催化剂的影响。将 Pt 沉积在苯乙烯-二乙烯苯共聚物(SDBC)和烷基苯乙烯-二乙烯苯共聚物(ASDBC)上制成 Pt/SDBC 和 Pt/ASDBC 催化剂<sup>[21]</sup>。实验结果表明,室温下 Pt/ASDBC 在有水气存在下其反应速率常数大约是干燥情况下的 1/4~1/2,而 Pt/SDBC 在两种情况下的反应速率常数几乎一样。微小的差别是由于 Pt 的亲水性造成的,这可从 Pt/SDBC 和 Pt/ASDBC 的比较看出。因为制得的 Pt/SDBC、Pt/ASDBC 的比表面积分别是 364.4、57.9 m<sup>2</sup>/g,更大的比表面积使 Pt 充分分散,单位比表面积所吸附的水气也就越少,影响就更小。

但贵萍等<sup>[22]</sup>研制了粒径为 6 mm 的多孔 Pt-PTFE 疏水催化剂。虽然该催化剂用于含氙废水的处理,但是其制备工艺及性能对制备疏水空气除氙催化剂有一定的参考价值。

### 3 氙氧化催化剂改性

随着核能研究的深入,对氙氧化催化剂的性能也提出了更高的要求:(1)良好的机械强度、较高的热容和导热系数、良好的抗毒性性能以及抗氧化和耐腐蚀性能;(2)对低浓度氙能够进行深度净化;(3)在氙泄漏应急处理中快速地对大量含氙气体进行净化。为了满足这些要求,近年来发展了很多新技术,比如对载体进行改性、添加催化助剂、对催化剂结果进行改进等。

#### 3.1 添加催化助剂

贵金属催化剂活性不够稳定,容易被气氛中的 SO<sub>2</sub> 等成分毒化。为了提高催化剂的稳定性和抗毒性性能,常在分散载体中添加催化助剂。催化助剂有稀土氧化物和碱土氧化物,常用 La、Ba、Ce 等<sup>[23]</sup>。比如在  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中加入 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 能提高  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 向  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 转化的温度,有利于提高载体的耐热稳定性<sup>[24]</sup>。朱景利等<sup>[25]</sup>对催化剂加入稀土元素 La 和 Ce 进行改性,Dawody 等<sup>[26]</sup>往 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中添加 WO<sub>3</sub> 和 MoO<sub>3</sub>,结果表明催化剂的选择性和抗 SO<sub>2</sub> 毒化的能力均得到了提高。另有研究表明,加入 Fe、Co、Ni 之后,活性粒子的粒径分布变窄,平均粒径明显变小,分散度得到提高<sup>[27]</sup>。

#### 3.2 添加竞争吸附剂

在催化剂制备过程中,在浸渍液中除了活性组分以外,有时还加入适量的第二组分,称为竞争吸附剂。由于竞争吸附剂占据了载体表面一部分的活性位,促使一部分活性组分渗透到颗粒的内部,不仅提高了活性组分的分散度也增加了浸渍深度。适量的竞争吸附剂可使活性组分均匀分布,也可用来控制活性组分的浓度分布、金属的吸附量、渗透深度和整个形态分布。常用的竞争吸附剂有柠檬酸、乳酸、酒石酸、盐酸、草酸、三氯乙酸、一氯乙酸等<sup>[28-29]</sup>。

#### 3.3 蜂窝状催化剂的应用

对催化剂结构进行改进的研究也很多,比如纳米结构催化剂<sup>[30-31]</sup>、规整结构催化剂等。规整结构催化剂应用最为广泛,在氙的催化氧化中也有所研究。本节将详细讨论蜂窝状催化剂用于氙催化氧化的研究。

**3.3.1 蜂窝状催化剂的提出** 早期的气态氙净化系统中,催化床都是催化剂颗粒以密堆方式装填而成。当气体的通过量很大时,催化床会有很大的压力降,为减小压力降,可采用规整化的催化剂。规整结构催化剂是一种新型的结构化反应器,兼有催化剂和反应器的特点和性能,能够提高催化剂的活性和选择性;消除反应床层上不均匀分布,改善反应器中催化反应床层上的物质传递<sup>[32-33]</sup>。目前在氙的催化氧化中,文献报道的规整化催化剂的应用还不多,其中蜂窝状催化剂研究得比较全面。日本国立核聚变科学研究所的 Uda、Tanaka 和九州大学的 Munakat 等对蜂窝状催化剂进行了较全面的研究<sup>[17,20,34-35]</sup>,比较了颗粒状催化剂和不同载体的蜂窝状催化剂的性能,发现蜂窝状催化剂可有效提高催化性能,适于氙的氧化。

**3.3.2 蜂窝状催化剂的特性** 蜂窝状催化剂有规则的空隙,在流速不是很高时气流均以层流方式通过,降低了催化剂前后的压力降。研究表明采用蜂窝状催化剂,催化床两端的压力降较密堆床要低 1~2 个数量级<sup>[36]</sup>。这不仅降低入流的压力,降低了成本,更重要的是能够降低气流扩散阻力,大大提高催化剂的气体处理能力。使用蜂窝状催化剂,气体分子通过规则的孔洞可直接到达活性元素表面,发生反应。而使用颗粒状催化剂气体需要先通过颗粒之间的空隙到达颗粒表面,再通过颗粒上的小孔与内部的活性元素接触。

**3.3.3 蜂窝状催化剂的研究现状** 表3是Tanaka等<sup>[34]</sup>研究用的各种催化剂规格。发现Pt对氢气及其同位素的催化效果较好,但对甲烷等碳氢化合物,Pd的催化效果较好。不论是Pt还是Pd,反应速率均随催化剂上贵金属量的增加而升高。由于Pt的价格比Pd的高,为了节约Pt用量,将Pt和Pd按1:1的比例涂覆在催化剂载体上,虽然Pt量减少了一半但催化效率和单独用Pt相当。这表明Pt和Pd的混合使用增强了贵金属的催化功能。发现催化效率和浸渍工艺有关系,采用分步浸渍的效果不如将Pt和Pd共同浸渍的效果,因为分步浸渍时后浸渍的金属完全覆盖住了先浸渍的金属,只能发挥一种金属的作用<sup>[37]</sup>。采用球形颗粒的密堆催化床,气体扩散受限是阻碍整个氧化过程的重要因素,流速越小气体扩散越慢,对氧化过程的阻碍作用就越大。但使用蜂窝状催化剂,不同流速下的氧化速率基本一样<sup>[20]</sup>,这充分证明蜂窝状催化剂有利于气体分子的扩散,可有效提高催化效率。使用相同的活性元素Pt,分别使用堇青石、金属和复合氧化物作为载体制成蜂窝状催化剂,测试其催化性能。结果不论

是H<sub>2</sub>、D<sub>2</sub>还是T<sub>2</sub>催化效果最好的都是Pt/复合氧化物,其次是Pt/堇青石,效果最差是Pt/金属。金属载体由于其表面光滑且体膨胀系数较大,不利于活性元素的涂覆及分散。堇青石具有低的热膨胀系数(国内(1.6~2.0)×10<sup>-6</sup>℃<sup>-1</sup>,国外(0.3~1.0)×10<sup>-6</sup>℃<sup>-1</sup>)、合适的孔隙率和孔尺寸分布、高机械强度(轴向抗压大于20 MPa,径向抗压大于5 MPa)和稳定的化学性质,很适合用作催化剂载体,是目前陶瓷规整载体中使用最多的材料<sup>[32]</sup>。但它也存在一些不足,比如比表面积很低(约0.7 m<sup>2</sup>/g),与金属活性元素之间的相互作用很弱。随着对催化剂载体的深入了解,认识到载体在大多数场合下也是一种助剂,通过与活性元素的相互作用可进一步提高催化剂效率。比如二氧化钛载体与金属活性组分之间产生强相互作用,使催化剂的吸附性和选择性得到较大的提高。复合氧化物载体可以克服不同氧化物单独作为载体时的一些缺点,集合它们的优势,使催化剂的性能进一步得到提高<sup>[28]</sup>。因此,复合氧化物载体的研究也是今后催化剂研究的一个方向。

表3 各种催化剂的规格<sup>[34]</sup>Table 3 Comparison with the specifications of honeycomb catalyst<sup>[34]</sup>

基体材料 (Substrate material)	堇青石(含氧化铝涂层) (Cordierite with alumina coat)	金属(含氧化铝涂层) (Metal with alumina coat)	复合氧化物 (Complex oxide)
催化剂(Catalyst)	Pt, Pd	Pt	Pt, Pd, Pt+Pd
催化剂含量(Catalyst content, g/L)	2	2	2
孔密度(Cell density, CPSI <sup>1)</sup> )	400	400	200
比表面积(Specific surface, m <sup>2</sup> /g)	14	4.8	67
平均孔隙尺寸(Average pore size, nm)	57	-	3.6

注(Note): 1) CPSI, 每平方英寸内的孔隙数(Cells per square inch)

**3.3.4 蜂窝状催化剂的前景** 蜂窝状催化剂可有效提高催化效率,但也受载体、比表面积、孔隙尺寸和孔密度的影响。要清晰阐明蜂窝状催化剂的催化效率与这些因素的关系还需做很多工作。研究发现,比表面积最大的复合氧化物蜂窝状催化剂对氢气的氧化速率最大,但对甲烷的氧化速率还不如比表面积更小的堇青石和金属载体的催化剂。初步认为是因为复合氧化物蜂窝状催化剂的孔径太小,限制了甲烷气体分子的扩散,而氢气分子更小不会产生影响<sup>[34]</sup>。所以对于一定的气体分子应该存在一个最合理的孔径使催化效率达到一个最大值。具体关系还有待研究。

## 4 同位素效应

氙资源稀少且具有放射性,操作起来会有诸多限制,大部分研究都是使用氢气或氙气进行实验,所以有必要对氢和氙在氧化过程中的同位素效应进行讨论。在有水气的情况下,观察到氧化反应有同位素效应,对不同的气体(H<sub>2</sub>、D<sub>2</sub>、HT)催化效率出现了反转(如图2),而干燥情况下没有发现这种现象<sup>[18]</sup>。在阶段I, H<sub>2</sub>的反应速率最大,而到了阶段III, HT反应速率最大。这种趋势符合气-液同位素交换的规律,所以认为在有水气存在情况下发生了同位素交换反应,即D<sub>2</sub>中的D

和 HT 中的 T 和 H<sub>2</sub>O 中的 H 发生了交换,显然该反应对氚有利。

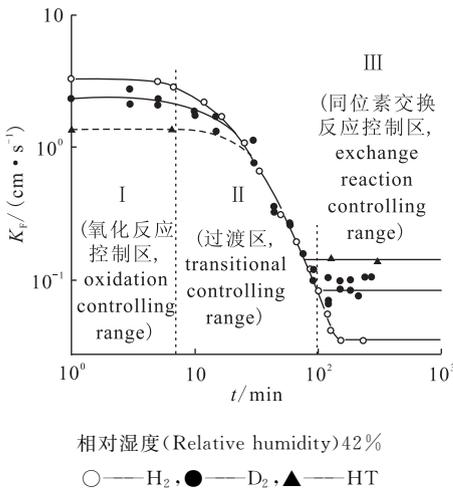


图 2 氢及其同位素的氧化速率<sup>[18]</sup>

Fig. 2 Comparison of oxidation rate change between hydrogen and isotopes<sup>[18]</sup>

Munakata 等<sup>[17]</sup>分别对 H<sub>2</sub>、D<sub>2</sub> 和 T<sub>2</sub> 进行催化氧化,结果表明有明显的同位素效应存在,T<sub>2</sub> 的氧化速率大约是 H<sub>2</sub> 的 1/5,其比例关系近似为:K(H<sub>2</sub>):K(D<sub>2</sub>):K(T<sub>2</sub>)≈1:0.5:0.2。Nishikawa 等<sup>[15]</sup>用 CuO 作为催化剂,也出现了同位素效应,D<sub>2</sub> 和 HT 的反应速率分别是 H<sub>2</sub> 的 1/6 和 1/12。因此,他们认为在除氚系统的设计中仅使用 H<sub>2</sub> 或 D<sub>2</sub> 进行模拟实验是不够的,还需对 T<sub>2</sub> 进行实验。

根据反应速率常数的定义,反应速率常数跟反应物浓度没有关系。但研究发现,当 H<sub>2</sub> (D<sub>2</sub>、T<sub>2</sub> 和 DT) 的体积分数低于 0.001% 时,反应速率常数为一定值,当体积分数为 0.001%~0.1% 时,速率常数随浓度的增加而增大。所以在除氚应用中,可考虑往待处理的气体中添加一定量 H<sub>2</sub>,以提高反应速率,从而提高氚的净化速率。

## 5 结论与展望

关于氚催化氧化的实验研究比较全面,催化剂的性能及催化反应规律已经很明确。研究还涉及在特殊条件或特定情况下的催化剂性能的变化以及催化剂的毒化<sup>[38-39]</sup>。目前,得到工程应用的主要是贵金属催化剂,由于贵金属价格昂贵且资源有限,急需寻求更加经济且有效的催化剂。一方面在不影响性能的基础上通过改善催化剂设计

减少贵金属用量;另一方面寻找可替代的非贵金属催化剂。就目前情况而言,氚的氧化催化剂还可从以下几方面进行研究:(1) 催化过程微观机理的进一步探索;气体分子在催化剂中的扩散及反应过程的模拟,结合实验阐明不同状态下影响氧化过程的主要因素,从而指导催化剂的设计和制备;(2) 蜂窝状催化剂的比表面积、孔密度和空隙尺寸对催化性能影响的研究;(3) 活性载体的制备及催化性能测试;研究表明催化剂载体的基体材料也会影响催化剂催化性能;通过对常用基体材料比如氧化铝、活性炭、SiO<sub>2</sub>、堇青石等的研究,组合制备新的高性能复合催化剂载体;(4) 新型反应器的设计,比如微结构反应器的设计和实验<sup>[36]</sup>;反应器的放大技术和工程应用研究。

## 参考文献:

- [1] 蒋国强,罗德礼,陆光达,等. 氚和氚的工程技术[M]. 北京:国防工业出版社,2007:480-489.
- [2] 彭述明,王和义,傅依备. 氚化学与工艺[J]. 化学进展,2011,23(7):1 379-1 385.
- [3] 龙兴贵,杨本福,曹小华,等. 氚废气的回收技术研究[J]. 核化学与放射化学,2003,25(3):141-145.
- [4] Kim K R, Pack S W, Choi H J, et al. Catalytic Recombination of Hydrogen and Oxygen in Air Stream[J]. J Ind Eng Chem, 2001, 7 (2): 116-120.
- [5] Tosti S, Rizzello C, Borgognoni F, et al. Design of Pd-Based Membrane Reactor for Gas Detritiation[J]. Fusion Eng Des, 2011, 86: 2 180-2 183.
- [6] Yoshida H, Glugla M, Hayashi T, et al. Design of the ITER Tritium Plant, Confinement and Detritiation Facilities[J]. Fusion Eng Des, 2002, 61-62: 513-523.
- [7] Rizzello C, Borgognoni F, Pinna T, et al. Review of Tritium Confinement and Atmosphere Detritiation System in Hot Cells Complex[J]. Fusion Eng Des, 2010, 85: 58-63.
- [8] Kobagashi K, Hayashi T, Iwai Y, et al. Results of Experimental Study on Detritiation of Atmosphere in Large Space[J]. Fusion Eng Des, 2001, 58-59: 1 059-1 064.
- [9] Beloglazov S, Camp P, Hayashi T, et al. Configuration and Operation of Detritiation Systems for ITER Tokamak Complex[J]. Fusion Eng Des, 2010, 85: 1 670-1 674.
- [10] Willms R S, Kobayashi K, Iwai Y, et al. Behavior of Tritium in the TSTA Test Cell Combined With

- Operation of the Experimental Tritium Cleanup (ETC) System[J]. *Fusion Eng Des*, 2002, 61-62: 575-583.
- [11] Hayashi T, Iwai Y, Kobayashi K, et al. R&D of Atmosphere Detritiation System for ITER in JAEA[J]. *Fusion Eng Des*, 2010, 85: 1 386-1 390.
- [12] 杜阳,杨勇,蒋树斌,等.带自动控制功能的除氚系统[J].*核技术*,2010,33(3):233-236.
- [13] Bixel J C, Kershner C J. A Study of Catalytic Oxidation and Oxide Adsorption for the Removal of Tritium From Air[C]// *Proc 2nd AEC Environ Prot Conf*, Wash-1332, 1974.
- [14] Sherwood A E, Monahan B G, McWilliams R A, et al. Catalytic Oxidation of Tritium in Air at Ambient Temperature, UCRL-52811[R]. 1979.
- [15] Nishikawa M, Isayama T, Shinnai K. Oxidation of Tritium Gas in Glovebox Atmosphere Using  $\text{CuO}$  Column[J]. *J Nucl Sci Technol*, 1983, 20(2): 145-153.
- [16] Charles A G, Gregory L G, John J P. Oxidative Tritium Decontamination System : US, 6994831 B1[P]. 2006.
- [17] Munakata K, Wajima T, Hara K, et al. Oxidation of Hydrogen Isotopes Over Honeycomb Catalyst[J]. *J Nucl Mater*, 2011, 417: 1 170-1 174.
- [18] Nishikawa M, Takeishi T, Enoda M, et al. Catalytic Oxidation of Tritium in Wet Gas[J]. *J Nucl Sci Technol*, 1985, 22 (11): 922-933.
- [19] Nishikawa M, Takahashi K, Munakata K, et al. A New Arrangement for the Air Cleanup System to Recover Tritium[J]. *Fusion Technol*, 1997, 31: 175-184.
- [20] Uda T, Tanaka M, Munakata K. Characteristics of Honeycomb Catalysts for Oxidation of Tritiated Hydrogen and Methane Gases[J]. *Fusion Eng Des*, 2008, 83: 1 715-1 720.
- [21] Iwai Y, Sato K, Yamanishi T. Development of Pt/ASDBC Catalyst for Room Temperature Recombiner of Atmosphere Detritiation System[J]. *Fusion Eng Des*, 2011, 86: 2 164-2 167.
- [22] 但贵萍,杜阳,杨勇,等. $\phi 6$  mm Pt-PTFE 疏水催化剂的研制[J].*核化学与放射化学*,2004,26(3):166-170.
- [23] Gelin P, Primet M. Complete Oxidation of Methane at Low Temperature Over Noble Metal Based Catalyst: a Review[J]. *Appl Catal B: Envir*, 2002, 39: 29-32.
- [24] 李佩珩,阎红,邱志光.汽车尾气净化催化剂载体表面改性的研究[J].*稀土*,2001,22(2):46-49.
- [25] 朱景利,张金昌,马润宇,等.改性贵金属催化剂催化还原脱除  $\text{NO}$ [J].*环境科学*,2006,27(8):1 508-1 511.
- [26] Dawody J, Shoglundh M, Fridell E. The Effect of Metal Oxide Additives ( $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) on the Oxidation of  $\text{NO}$  and  $\text{SO}_2$  Over  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Pt}/\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  Catalysts [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2004, 209: 215-225.
- [27] 熊亮萍,胡胜,侯京伟.铁系元素掺杂的 Pt 基疏水催化剂的制备及活性研究[J].*无机材料学报*,2011,26(1):91.
- [28] 张继光.催化剂制备过程技术[M].第二版.北京:中国石化出版社,2011:359-384,408,416-425.
- [29] 李薇,侯永江,国洁,等.提高 Pt 在载体上发散度的研究进展[J].*河北化工*,2012,35(5):54-56.
- [30] 陈晋阳,黄卫.纳米结构催化剂的研究和应用[J].*化工纵横*,2002(1):14-16.
- [31] 王红梅,李勇智,张静,等.纳米贵金属催化剂制备的研究进展[J].*工业催化*,2009,17(6):1-6.
- [32] 邵潜,龙军,贺振富.规整结构催化剂及反应器[M].北京:化学工业出版社,2005.
- [33] 龙军,邵潜,贺振富,等.规整结构催化剂及反应器研究进展[J].*化工进展*,2004,23(9):925-932.
- [34] Tanaka M, Uda T, Shinozaki Y, et al. Hydrogen and Methane Oxidation Performances of Hybrid Honeycomb Catalyst for Tritium Removal System[J]. *Fusion Eng Des*, 2009, 84: 1 818-1 822.
- [35] Uda T, Tanaka M, Munakata K. Scaling up Experiments of Honeycomb Catalyst for Oxidation of Hydrogen and Methane Gases[J]. *Fusion Eng Des*, 2012, 87: 900-904.
- [36] Uda T, Sugiyama T, Asakura Y, et al. Development of High Performance Catalyst for Oxidation of Tritiated Hydrogen and Methane Gases[J]. *Fusion Sci Technol*, 2005, 48: 480-483.
- [37] Janicke M T, Kestenbaum H, Hagendorf U, et al. The Controlled Oxidation of Hydrogen From an Explosive Mixture of Gases Using a Microstructured Reactor/Heat Exchanger and  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  Catalyst [J]. *J Catal*, 2000, 191: 282-293.
- [38] Iwai Y, Sato K, Yamanishi T. Change in Activity of Catalysts for the Oxidation of Tritium During a Fire Event[J]. *Fusion Eng Des*, 2012, 87: 946-950.
- [39] Borgognoni F, Rizzello C, Tosti S. Experimental Study of Detritiation System Catalyst Poisoning[J]. *Fusion Eng Des*, 2008, 83: 1 375-1 379.