

基于两级钯膜反应器的氚水处理技术

岳 磊, 侯京伟, 李佳懋, 龚 宇, 陈 超, 肖成建, 王和义

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: 为了处理高浓氚水, 搭建了一台氢-水同位素交换串联水汽变换的两级钯膜反应器装置, 可以实现级联处理工艺。以天然水代替氚水为源项, 以 D_2 代替 H_2 开展了除氢实验, 最高获得了 207.4 的除氢因子, 验证了两级钯膜反应器用于处理氚水的可行性。通常情况下, 水汽变换反应的除氢因子大于氢-水同位素交换反应。其中, 氢-水同位素交换中 D_2/H_2O 体积流量比越大, 该反应除氢因子越大; 氢-水同位素交换中原料侧压力越大, 该反应除氢因子越大; 原料水流量越大, 两个反应的除氢因子均会下降。由于一级膜反应器采用氢-水同位素交换可将氚水浓度降低 1 个量级以上, 因而可以尽量避免二级膜反应器中 CO 与高浓氚接触, 抑制含氚有机物的生成。由此可见, 两级钯膜反应器有望成为一种高效的氚水处理装置。

关键词: 氚水; 氢-水同位素交换; 水汽变换; 钯膜反应器; 除氢因子

中图分类号: O643.14 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2021)03-0279-07

doi: 10.7538/hhx.2021.43.03.0279

Investigation on Processing Technology of Tritiated Water Based on Two-Stage Palladium Membrane Reactor

YUE Lei, HOU Jing-wei, LI Jia-mao, GONG Yu, CHEN Chao,
XIAO Cheng-jian, WANG He-yi

Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China

Abstract: In order to process highly tritiated water, a two-stage palladium membrane reactor with hydrogen-water isotope exchange series with water gas shift has been built, which can realize the cascade treatment process. In this paper, hydrogen removal experiments were carried out with natural water instead of tritiated water as the source and D_2 instead of H_2 . The maximum decontamination factor (DF) of 207.4 is obtained, which verifies the feasibility of using two-stage palladium membrane reactor to treat tritiated water. In general, the DF of water gas shift reaction is greater than that of hydrogen-water isotope exchange reaction. The higher the ratio of D_2/H_2O in the hydrogen-water isotope exchange, the greater the DF. The higher the feed side pressure, the greater the DF. With the increase of feed water flow, the DF values of both reactions will decrease. Because hydrogen-water isotope exchange can reduce the concentration of tritiated water by more than one order of magnitude, the contact between CO and high concentration of tritium in the second membrane reactor can be avoided

as far as possible, and the generation of tritium-containing organics can be inhibited. Thus it can be seen that the two-stage palladium membrane reactor is expected to be a highly efficient device for processing of tritiated water.

Key words: tritiated water; hydrogen-water isotope exchange; water gas shift; palladium membrane reactor; decontamination factor

在聚变装置运行过程中会涉及到大量氚(T)的操作,其中部分氚以高浓氚水(HTO)的形式存在^[1-2]。此外,商用核电站的运行过程中也会产生大量含氚水,如福岛核电站积累了上百吨待处理氚水。如果将这些氚水直接排放,不仅会造成环境污染,同时也是战略资源的损失,故需要对其进行回收^[3]。不同场合下产生的氚水浓度差异较大,一般可以通过精馏工艺将其减容为浓氚水再行处理。由于浓氚水会发生自辐射分解,长时间储存会分解形成爆炸性的 HT 和 O₂ 混合气体,最终需将浓氚水进一步转化为氚气进行储存^[4-5]。目前,氚水处理方法有联合电解催化交换(CECE)^[6-7]、热金属床分解^[8]、水汽变换^[9]和氢-水同位素交换^[10]等。CECE对于中低浓度氚水处理具有很好的效果,然而用其处理浓氚水时会因对电解池质子膜产生辐照损伤,导致无法稳定运行。热金属床分解是基于还原性金属高温分解水的原理,得到氚气和金属氧化物,然而常用的 Fe、Mg 和 U 几种金属会剧烈放热可能引起金属熔化,或易形成金属氢化物不利于氚的回收。水汽变换(CO+HTO→CO₂+HT)和氢-水同位素交换(H₂+HTO→HT+H₂O)均是在催化剂作用下,利用气体分子(CO/H₂)将氚水中的氚置换出来,由于催化剂可重复使用,基本不产生放射性废物,在氚水处理上更有优势。

近年来,研究者们将水汽变换和氢-水同位素交换反应与钯膜反应器进行结合,通过钯膜将反应产生的 HT 原位移除,打破化学平衡,获得了更高的除氚因子^[11]。然而,氢-水同位素交换受热力学限制,平衡常数较低(111℃:平衡常数为 0.27;217℃:平衡常数为 0.39;300℃:平衡常数为 0.48)^[12],即使采用膜反应器,除氚因子一般在 50 以下^[13-14],在某些场合下达不到处理需求^[15]。水汽变换反应在热力学上极为有利,平衡常数很大(100℃:平衡常数为 2 815;200℃:平衡常数为 210;300℃:平衡常数为 38)^[16],基于膜反应器转化率最高可达 99.9%(除氚因子大于 1 000)^[17]。然而,当氚浓度较高时,氚的 β 衰变会引起复杂的

辐射化学反应,导致 CO 易与 T 结合产生氚甲醛、氚甲烷等含氚有机物,使得水汽变换工艺处理高浓氚水的实用价值降低^[18]。针对氢-水同位素交换除氚因子不够高以及水汽变换存在副反应的问题,本工作拟搭建一台氢-水同位素交换串联水汽变换的两级钯膜反应器装置。以天然水代替氚水、D₂ 代替 H₂ 开展相关实验研究,以获得操作参数和除氚因子,验证两级钯膜反应器用于处理氚水的可行性,为后续上氚实验提供数据支撑。

1 实验部分

1.1 实验材料和仪器

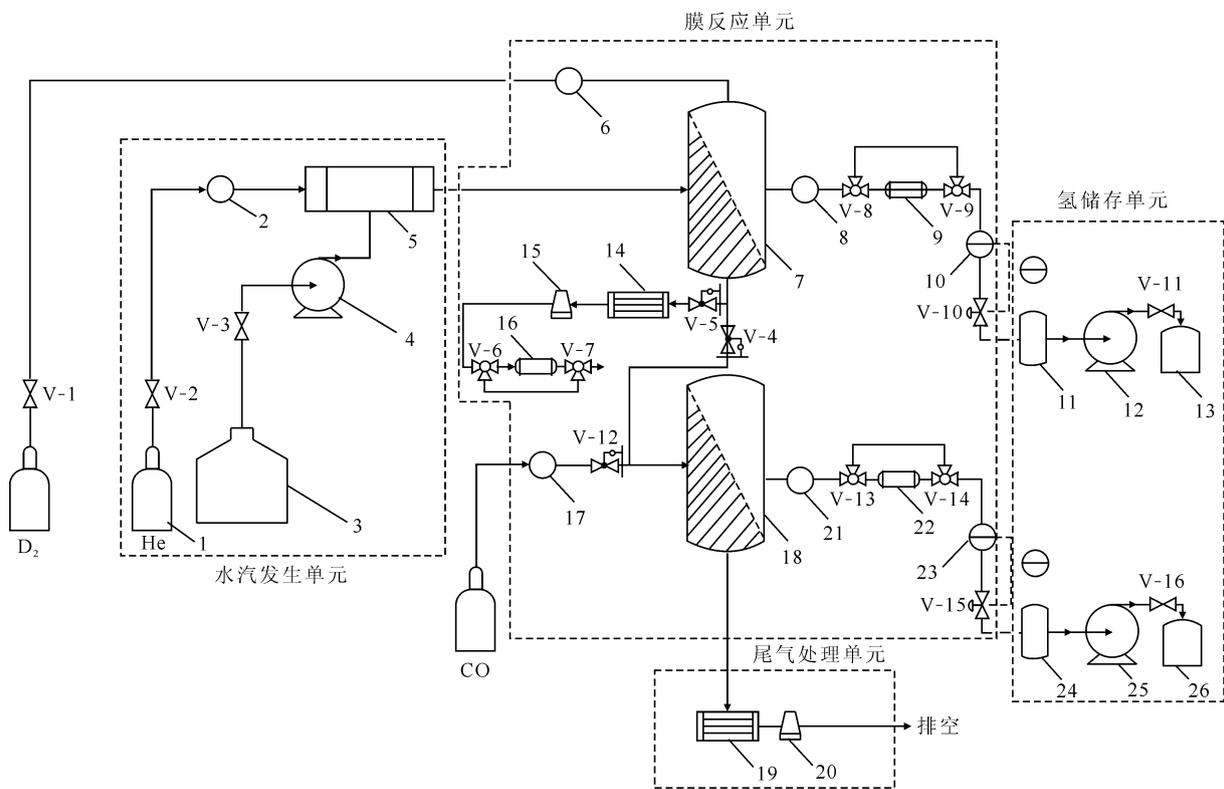
膜反应器中装填的催化剂为球状 Al₂O₃ 载 Pt,负载量 ω=0.5%,单级装填质量为 90 g, Sigma-Aldrich 公司。反应物天然水为自制的二次去离子水, D₂ (纯度大于 99.9%) 和 CO (纯度大于 99.9%) 由四川润泰特种气体有限公司提供。

VERTEX 70 红外光谱仪,德国布鲁克公司。

1.2 实验设备

两级钯膜反应器由膜反应器、水汽发生器、鼓风机、干燥器、循环增压泵、储氢床、储液罐、缓冲罐、电离室、流量控制器、压力传感器以及管道阀门等组成。两级钯膜反应器工艺流程示于图 1。整个装置从前至后包含水汽发生单元、膜反应单元、尾气处理单元和氢储存单元。为便于理解,后续文中提及到多个相同设备中的某一个时,如编号 2 的流量计写作:流量计-2,以此类推。两级钯膜反应器的设计指标主要有:测试温度范围为常温~500℃,精度±2℃;原料侧压力测试范围为常压~1 MPa,渗透侧压力测试范围为 0~0.1 MPa,精度为±2%;漏率小于 10⁻⁸ Pa·m³/s;最大处理能力为 60 L/h。钯膜反应器的膜材质为 PdY 合金,为多管并联模式,一级钯膜面积为 428 cm²,二级钯膜面积为 424 cm²,催化剂装填于壳程。

钯膜反应器的结构示于图 2。一级钯膜反应器原料进口通入 H₂O 和 He,渗透侧通入 D₂;二级钯膜反应器原料进口通入 H₂O、CO 和 He,渗



1—载气瓶,2、6、8、17、21—流量计,3—储水罐,4—恒流泵,5—水汽发生器,7—一级钯膜反应器,9、16、22—电离室,10、23—压力传感器,11、24—缓冲罐,12、25—增压泵,13、26—储氢床,14、19—冷凝器,15、20—干燥器,18—二级钯膜反应器,V-1为气动阀,V-10和V-14为电磁阀,其余阀门均为手动截止阀

图1 两级钯膜反应器工艺流程图

Fig. 1 Processing flow diagram of two-stage membrane reactor

透侧抽真空。一级钯膜反应器与常规反应器原理有所不同,其工作原理是:渗透侧(即纯氢侧)的 D_2 通过钯膜渗透至原料侧与 H_2O 发生同位素交换反应,产生的 H_2 再渗透进入渗透侧离开反应器^[19]。

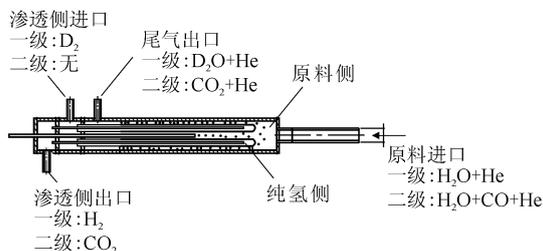


图2 钯膜反应器结构图

Fig. 2 Configuration of Pd membrane reactor

1.3 除氢性能测试

一级钯膜反应器以 H_2O 和 D_2 为源项,进行氢-水同位素交换反应。其中,反应器原料侧通入 He 和水蒸气,体积流量比(r)固定为 1 : 1,渗透

侧通入 D_2 ,反应器温度为 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 。一级钯膜反应器的少量尾气通过阀门 V-5 进入到冷凝器-14 收集,通过红外光谱分析得到液相产物中水和重水的摩尔组成。

二级钯膜反应器以一级钯膜反应器原料侧的尾气和 CO 为源项,进行水汽变换反应。其中,二级钯膜反应器原料侧通入一级钯膜反应器的尾气和 CO,CO 与水蒸气流量比设为 1 : 1,反应器温度为 $350\text{ }^\circ\text{C}$,其他实验条件列入表 1。

一级钯膜反应器除氢因子(decontamination factor, DF_1):

$$DF_1 = x_1(H_2O)/x_2(H_2O) \quad (1)$$

其中: $x_1(H_2O)$ 为原料水的一OH摩尔分数,采用去离子水为原料,因而 $x_1(H_2O)=1$; $x_2(H_2O)$ 为处理后水的一OH摩尔分数,水-重水混合物中一OH摩尔分数通过红外光谱定量测定一OD峰面积计算得到^[20],反应后的样品水通过冷凝器-14 收集。

二级钯膜反应器除氢因子(DF_2)计算如式(2)。

表1 除氢性能测试实验条件

Table 1 Experimental conditions of hydrogen removal performance test

No.	水汽进料量/ (mL·min ⁻¹)	一级钯膜反应器			二级钯膜反应器		
		原料侧压力/ kPa	渗透侧压力/ kPa	$r(\text{D}_2/\text{H}_2\text{O})$	原料侧压力/ kPa	渗透侧压力/ kPa	$r(\text{CO}/\text{H}_2\text{O})$
1	100	200	5	1	250	5	1
2	100	200	5	2.5	250	5	1
3	100	100	5	5	250	5	1
4	100	200	5	5	250	5	1
5	200	200	5	5	250	5	1

$$\text{DF}_2 = m_1/m_2 \quad (2)$$

其中: m_1 为原料水进料质量, m_2 为处理后水的残留质量。 m_2 通过称量冷凝器-19 收集的液体质量得到。 m_1 按照式(3)计算得到。

$$m_1 = m_0 - m' \quad (3)$$

其中: m_0 为储水罐(图1)实验前的质量, m' 为储水罐实验后的质量。两级钯膜反应器的总除氢因子(DF_{total})可表示为式(4)。

$$\text{DF}_{\text{total}} = \text{DF}_1 \times \text{DF}_2 = (m_0 - m')x_1(\text{H}_2\text{O}) / (m_2x_2(\text{H}_2\text{O})) \quad (4)$$

2 结果与讨论

2.1 水-重水溶液红外光谱标准曲线

为了准确测量一级钯膜反应器处理后的重水摩尔分数,配制了不同摩尔分数的水-重水标准样品,以相同的液膜厚度测量了标准样品的吸光度,绘制—OD峰面积与样品浓度的标准曲线,以便进行产物的定量分析。天然水和重水的红外吸收光谱示于图3。由图3可知:天然水在 $3\,263\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,636\text{ cm}^{-1}$ 存在—OH吸收峰;重水在 $2\,400\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,204\text{ cm}^{-1}$ 存在—OD吸收峰。本工作采用以上几个特征峰的变化来进行水-重水混合物组成的定量分析。

不同浓度重水标准样品的红外光谱图示于图4。由图4可知:—OH峰面积与重水摩尔分数成反比,—OD峰面积与重水摩尔分数成正比。以不同浓度标准样品 $1\,200\text{ cm}^{-1}$ 处的峰面积(S)绘制了标准曲线,结果示于图5。由图5可知:不同浓度范围的重水红外吸收峰面积与摩尔分数(x)的线性关联良好^[21],可用于后续反应后的水-重水溶液分析。

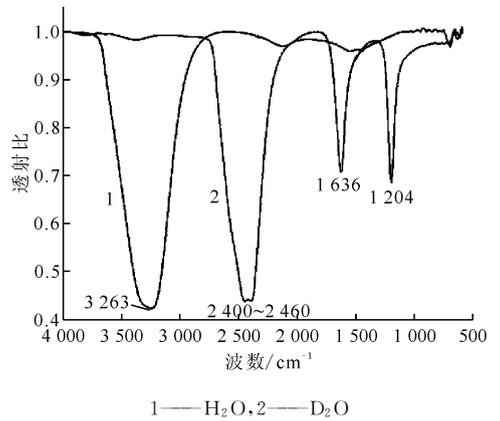


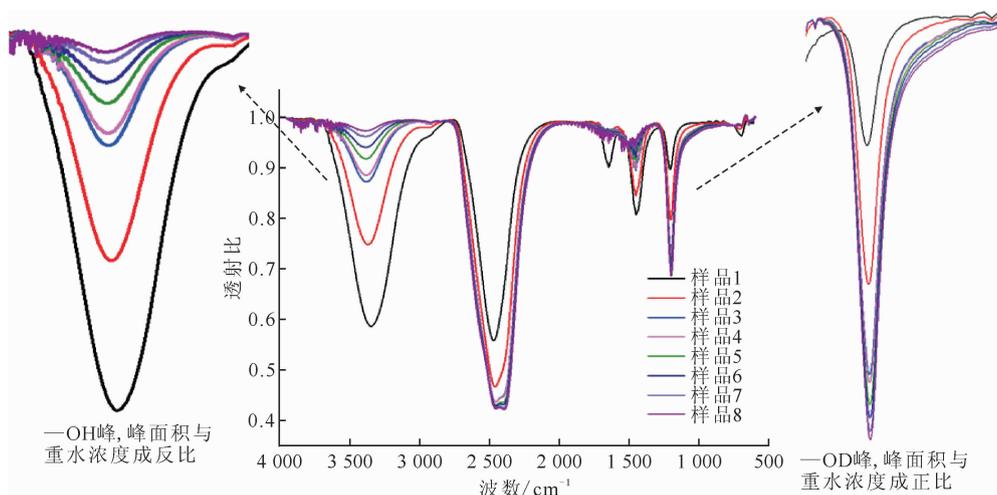
图3 天然水和重水的红外光谱图

Fig. 3 IR spectrum of natural water and heavy water

2.2 除氢性能测试结果与分析

根据表1给出的实验条件,一共开展了5组实验,相关结果列入表2。总体看来,水汽变换的除氢因子大于氢-水同位素交换的除氢因子。两级反应串联后,总除氢因子(DF_{total})最小值为24.2,最大值为207.4,表明在给定的实验条件下,天然水中最少有95.9%的氢转化为单质气体,最多有99.5%的氢转化为单质气体。

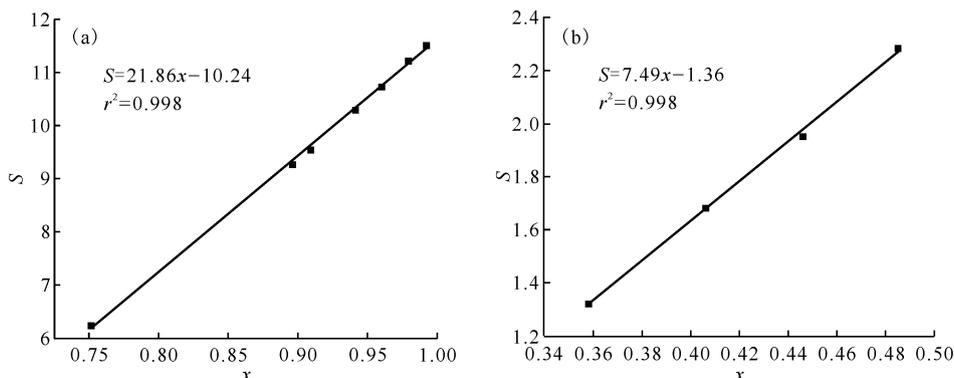
通过对比第1、第2和第4三组实验数据可以发现:一级钯膜反应器进料 $r(\text{D}_2/\text{H}_2\text{O})$ 越大,除氢因子 DF_1 越大,这是由于过量的 D_2 使 H_2O 中的氢元素更易被置换出进入气相,促进了 H_2O 转化为 D_2O 。通过对比第3和第4两组数据可以发现:一级钯膜反应器中的原料压力越大, DF_1 越大,是由于以下两个原因引起:(1)压力升高,反应物浓度变大,化学反应速率增大;(2)在恒定质量流量进料条件下,压力增大,反应物在反应器中停留时间变长。通过对比第4和第5两组实验数



重水摩尔分数: 样品 1——48.5%, 样品 2——75.1%, 样品 3——89.6%, 样品 4——90.9%, 样品 5——94.1%, 样品 6——96.0%, 样品 7——97.9%, 样品 8——99.2%

图 4 不同浓度重水标准样品的红外光谱图

Fig. 4 IR spectrum of standard heavy water sample with different concentrations



重水摩尔分数: (a)——0.75~1.00, (b)——0.36~0.49

图 5 不同浓度重水样品—OD吸收峰面积的标准曲线

Fig. 5 Standard curves of peak area of —OD in heavy water with different concentrations

表 2 除氢性能测试结果

Table 2 Test results of hydrogen removal performance

No.	m_1/g	m_2/g	—OD峰面积	$x_2(H_2O)$	DF_1	DF_2	DF_{total}
1	19.28	1.28	1.45	0.625	1.6	15.1	24.2
2	19.24	1.31	4.79	0.312	3.2	14.8	47.4
3	19.20	1.31	9.72	0.087	11.5	14.7	165.6
4	19.24	1.33	10.09	0.070	14.3	14.5	207.4
5	38.45	3.08	9.50	0.097	10.3	12.5	128.7

注:—OD峰面积为一级钯膜反应器液相产物的红外光谱定量分析结果

据可以发现:如果固定其他实验参数,增加水蒸气的通入量, DF_1 和 DF_2 均会减小,这是由于反应物通量越大,停留时间减小,同时单位时间单位反应物可接触的催化剂量减少,因而导致除氢性能

下降。

总之,一级钯膜反应器原料侧压力升高,渗透侧吹扫的 D_2 流量增大,可以使原料水中的氢更多交换至单质氢中。由于氢氟体系的同位素效应

大于氘体系,因此可以推测:高浓氘水通过一级钯膜反应器后可以使其浓度下降一个量级以上($DF_1 > 10$),二级钯膜反应器可再回收贫化后氘水中90%以上的氘($DF_2 > 10$)。采用两级钯膜反应器处理高浓氘水既可以实现较高的除氘因子,又可以避免高浓氘与CO接触。

3 除氘实验分析

本工作中两级钯膜反应器装置配备了电离室,可以进行上氘实验和在线测量。实验流程如下:活度浓度为 C_1 、流量为 V_1 的氘水进入到一级钯膜反应器,通过氢-水同位素交换后,氘水活度浓度为 C_2 、流量为 V_1 ,随后进入到二级钯膜反应器,处理后的氘水活度浓度为 C_2 ,流量为 V_2 。除氘因子定义为待处理氘水中与处理后氘水中氘活度浓度的比值,因而一级钯膜反应器的除氘因子 $DF_1 = C_1/C_2$,二级钯膜反应器的除氘因子 $DF_2 = V_1/V_2$,两级钯膜反应器总除氘因子 $DF_{total} = C_1V_1/C_2V_2$ 。其中 C_1 通过储水罐取样进行测量得到, C_2 通过两级钯膜反应器间的氘水浓度检测支路中的冷凝器-14中取样测量得到, V_1 通过恒流泵自带仪表测量得到, V_2 通过冷凝器-19单位时间收集到的氘水量换算得到。

本装置可以实现氘衡算,氘水中大部分氘通过两级钯膜反应器渗透进入到氢储存单元,剩余液体进入到冷凝器-19,剩余气体通过干燥器-20后排出(少量未渗透的氢同位素气体)。储水罐提供的原料氘量为 C_1V_1 ,冷凝器-19收集的剩余氘量为 C_2V_2 ,储氢床-13储存的氘量为 C_3V_3 ,储氢床-26储存的氘量为 C_4V_4 ,干燥器-20排出的氘量为 B ,其中 C_3 、 C_4 分别通过电离室-9和电离室-22测量, V_3 和 V_4 分别通过流量计-8和流量计-21测量, B 通过外接取样钢瓶收集离线测量。基于物料守恒, $C_1V_1 = C_2V_2 + C_3V_3 + C_4V_4 + B$ 。根据等式左右的差值,可以估算本装置中的氘损失量(泄漏与渗透之和)。

4 结论

建立了一套串联氢-水同位素交换和水汽变换的两级钯膜反应器装置,可以用于处理高浓氘水,通过在线电离室和流量计监测,可计算得到除氘因子并进行氘衡算。在该装置上,以天然水代替氘水为源项开展了除氘实验,得到以下结论:

(1) 氢-水同位素交换中 D_2/H_2O 体积流量

比越大,该反应除氘因子越大;氢-水同位素交换中原料侧压力越大,该反应除氘因子越大;原料水流量越大,两个反应的除氘因子均会下降;水汽变换反应的除氘因子通常大于氢-水同位素交换反应的;

(2) 本实验条件下获得最大除氘因子为207.4,表明天然水中有99.5%以上的氢转化为单质气体。

(3) 当采用本装置处理高浓氘水时,一级钯膜反应器采用氢-水同位素交换将氘水浓度降低1个量级以上,二级钯膜反应器采用水汽变换回收氘水中90%以上的氘,既可以满足除氘因子的要求,又可以尽量避免CO与高浓氘接触,抑制含氘有机物的生成;

由于开展的实验条件有限,未开展不同结构催化剂的除氘性能对比,因此整体装置的除氘因子在催化剂优选和操作参数优化后还可以进一步提高。

参考文献:

- [1] Murdoch D, Beloglazov S, Boucquey P, et al. ITER design review: tritium issues[J]. Fusion Sci Technol, 2008, 54(1): 3-8.
- [2] Hayashi T, Itoh T, Kobayashi K, et al. Safety handling characteristics of high-level tritiated water[J]. Fusion Eng Des, 2006, 81(8-14): 1365-1369.
- [3] Welte S, Demange D, Wagner R, et al. Characterisation of a multitube PERMCAT reactor in view of a technical facility for highly tritiated water processing at the tritium laboratory Karlsruhe[J]. Fusion Eng Des, 2011, 86(9-11): 2237-2240.
- [4] Santucci A, Demange D, Goerke O, et al. Inactive commissioning of a micro channel catalytic reactor for highly tritiated water production in the CAPEP facility of TLK[J]. Fusion Eng Des, 2012, 87(5-6): 547-550.
- [5] Bellanger G. Localized corrosion of 316L stainless steel in tritiated water containing aggressive radiolytic and decomposition products at different temperatures[J]. J Nucl Mater, 2008, 374(1-2): 20-31.
- [6] Fedorchenko O A, Alekseev I A, Trenin V D. A new type separation column for the water-hydrogen isotope catalytic exchange process[J]. Fusion Eng Des, 2001, 58-59: 433-438.
- [7] Murdoch D K, Glugla M, Kveton O. Fuel cycle design

- evolution from FDR-ITER to RTO/RC-ITER[J]. *Fusion Eng Des*, 2000, 49-50: 893-898.
- [8] Heinze S, Bussiere P, Pelletier T. French experience in tritiated water management[J]. *Fusion Eng Des*, 2003, 69(1-4): 67-70.
- [9] Kevin L K. Processing tritiated water at the Savannah River site: a production-scale demonstration of a palladium membrane reactor[J]. *Fusion Sci Technol*, 2005, 48(1): 91-96.
- [10] 喻彬,唐涛,熊仁金,等. Ni基催化剂的氢-水气相催化交换性能[J]. *核化学与放射化学*, 2016, 38(1): 1-7.
- [11] Glugla M, Perevezentsev A, Niyongabo D, et al. A Permatcat reactor for impurity processing in the JET Active Gas Handling System[J]. *Fusion Eng Des*, 2000, 49-50: 817-823.
- [12] 王俊峰. 氚工艺[M]. 北京:中国原子能出版社, 2012:25-49.
- [13] Bükki-Deme A, Demange D, Le T, et al. Permatcat experiments with tritium at high helium flow rates relevant for tritium extraction systems using the CAPER facility at TLK[J]. *Fusion Eng Des*, 2016, 109-111: 1331-1334.
- [14] Welte S, Demange D, Wagner R, et al. Development of a technical scale Permatcat reactor for processing of highly tritiated water[J]. *Fusion Eng Des*, 2012, 87(7-8): 1045-1049.
- [15] Demange D, Glugla M, Günther K, et al. Counter-current isotope swamping in a membrane reactor: the Permatcat process and its applications in fusion technology[J]. *Catal Today*, 2010, 156(3-4): 140-145.
- [16] Baraj E, Ciahotný K, Hlinčík T. The water gas shift reaction: catalysts and reaction mechanism[J]. *Fuel*, 2021, 288: 119817.
- [17] Arvanitis A, Sun X, Yang S, et al. Approaching complete CO conversion and total H₂ recovery for water gas shift reaction in a high-temperature and high-pressure zeolite membrane reactor[J]. *J Membr Sci*, 2018, 549: 575-580.
- [18] Song J, Xiong Y, Liu L, et al. Radiochemical reaction of DT/T₂ and CO under high pressure[J]. *J Hazard Mater*, 2019, 378: 120720.
- [19] 熊亮萍,胡胜,侯京伟. 等离子体排灰气处理技术研究进展[J]. *强激光与离子束*, 2015, 27(1):016009.
- [20] 周珊,黄洪文,张百甫. 红外吸收光谱法测定高浓度重水[J]. *原子能科学与技术*, 2012, 46(S1):129-132.
- [21] 刘焕良,张丽华,付建丽,等. 傅立叶变换红外吸收光谱法测定 D₂O 浓度[J]. *同位素*, 2009, 22(3):165-168.