

氢同位素 D、T 从气相到液相的 氢-水交换实验研究

古梅, 罗阳明, 韩军, 刘俊, 傅中华, 王昌斌

(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:采用 Pt-SDB 疏水催化剂和亲水填料混装进行含氘、氚氢气与水的液相催化交换实验, 研究反应温度、气体流量和液体流量对 D、T 转化率以及 H-D、H-T 的总传质系数 K_{ya} 的影响。研究表明: 在相同操作条件下, T 的转化率 $\eta_{(H-T)}$ 比 D 的转化率 $\eta_{(H-D)}$ 高, H-T 的总传质系数比 H-D 的高; 从 D、T 转化率随气体流量和液体流量的变化趋势可知, 气体流量对 D、T 转化率的影响较大; 选择合适的反应温度即可获得较佳的转化率和总传质系数。在实际工艺中, 反应温度选为 45 °C 较适宜。

关键词:疏水催化剂; 氢同位素; 氢-水交换; 总传质系数; 转化率

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

文章编号: 1000-6931(2007)04-0425-04

Experimental Study on Hydrogen Isotopic Deuterium and Tritium From Gas Phase to Liquid Phase by Hydrogen-Water Exchange

GU Mei, LUO Yang-ming, HAN Jun, LIU Jun, FU Zhong-hua, WANG Chang-bin
(China Academy of Engineering Physics, P. O. Box 919-214, Mianyang 621900, China)

Abstract: The hydrogen isotopic deuterium and tritium from gas phase to liquid phase by hydrogen-water exchange were experimentally researched with mixture of hydrophobic catalyst and hydrophilic packing in catalytic bed. The transformation rate and volume transfer coefficient of D and T were determined at various temperature, gas and liquid flow rates. The results show that the transformation rate $\eta_{(H-T)}$ of T is higher than $\eta_{(H-D)}$ of D, and the volume transfer coefficient $K_{ya(H-T)}$ of H-T is higher than $K_{ya(H-D)}$ of H-D, the preferable transformation rate and volume transfer coefficient can be obtained by choosing suitable operational temperature. 45 °C is the suitable operational temperature in practical technique.

Key words: hydrophobic catalyst; hydrogen isotopes; hydrogen-water exchange; volume transfer coefficient; transformation rate

氢-水液相催化交换是分离氢同位素的重要方法之一。该工艺在重水生产和重水升级、

含氘轻水或重水脱氘, 以及热核聚变堆净化回收氘等方面有着广阔应用前景。加拿大、日本、

印度、俄罗斯等已建立了液相催化交换和联合电解催化交换中试装置,用以进行含氘重水或轻水脱氘实验研究^[1-3],国内对氢-水液相催化交换工艺的研究正在逐渐深入^[4-7]。氘的引入涉及问题较多,目前,国内文献报道主要集中于H-D体系,对于H-D-T体系,文献报道甚少。本工作在自制疏水催化剂与亲水填料混装的催化交换柱中进行含氘、氚氢气从气相到液相的催化交换实验,考察温度、气、液流量对D、T转化率和总传质系数 K_{ya} 的影响,探索适宜的工艺条件,为进一步进行H-D-T体系的催化交换实验研究提供参考。

1 实验

1.1 实验装置

在 $\phi 24\text{ mm} \times 400\text{ mm}$ 催化交换床内,亲水填料和Pt-SDB疏水催化剂按体积比4:1混装,催化床层有效高度为28 cm,床的上、下端填料分别为5和4 cm。实验流程示于图1。

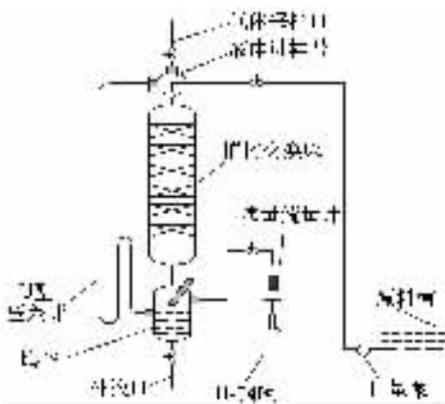


图1 催化交换实验流程示意图

Fig. 1 Experimental flow sheet of hydrogen isotope exchange reaction

1.2 实验方法

将自行配制的H、D、T混合气体预热并经气体质量流量计计量后,从催化交换床底进入,与自上而下的去离子水逆流接触,在催化交换床上进行氢同位素催化交换反应,实现氘、氚从气相交换到液相。

在催化交换床顶及床底采集气体,采用Delta气体质谱仪和正比计数器分别测量气体样品的D浓度和T浓度。氘、氚的转化率 η ^[7]

以及总传质系数 K_{ya} ^[8]分别由下式计算:

$$\eta = \frac{y_b - y_t}{y_b} \quad (1)$$

$$K_{ya} = \frac{G(y_b - y_t)}{V[(y_b - y_b^*) - (y_t - y_t^*)]} \ln \frac{y_t - y_t^*}{y_b - y_b^*} \quad (2)$$

其中: G 为气体流量, $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; V 为催化床体积, m^3 ; y_b 、 y_t 分别为床进口、出口气体中D(T)的浓度; y^* 为达到平衡时D(T)的浓度,根据物料平衡及分离因子的定义计算得到。

2 结果与分析

2.1 温度对转化率的影响

取气液摩尔比为1:1,分别在22、45、75 $^{\circ}\text{C}$ 下进行实验,得到D、T转化率随温度的变化关系(图2)。

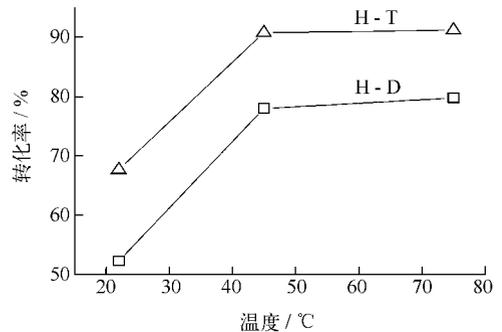


图2 不同温度下的转化率

Fig. 2 Transformation rate at different temperature

由图2可看出:在相同条件下,T的转化率比D的高,随着反应温度的升高,D、T转化率显著增加,表明升高温度有利于催化交换反应的进行,这是由于无论对催化交换反应还是对填料上的气-液相间质量转移而言,升高温度均能提高交换过程的速率。当温度升至75 $^{\circ}\text{C}$ 时,D、T的转化率与45 $^{\circ}\text{C}$ 时的相差不大,这表明,温度达到一定值后,继续升高温度,转化率的提高不明显。

在实际工艺过程中,氢同位素催化交换反应有适宜的操作温度,这是因为:1)在较高反应温度下,交换效率的提高不甚明显,却带来能耗的增加;2)温度过低,水的蒸汽压亦低,不利于催化交换反应。张莉等^[9]的微观热力学计算结果表明,在40~45 $^{\circ}\text{C}$ 范围内,氘从气相到液

相的转化程度最高。就工程应用而言,综合考虑能耗及可操作性,选取 45 °C 为宜。

2.2 气体流量对 D、T 转化率的影响

液体流量为 4 mol/h、反应温度为 45 °C 时的气体流量对 D、T 转化率的影响示于图 3。

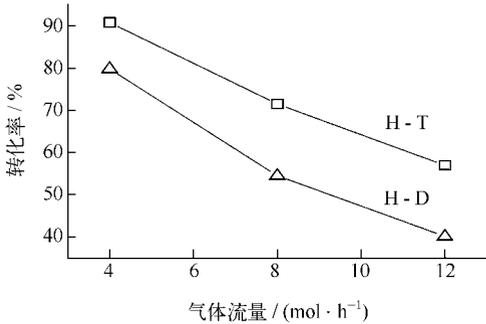


图 3 气体流量对 D、T 转化率的影响

Fig. 3 Effect of gas flow rate on transformation of H-D and H-T

从图 3 可知:随着气体流量增大,D、T 转化率均明显下降,原因是气体流量增大,气液在塔板上的接触时间变短;另一方面,气体流量增大,水汽夹带现象变得严重,甚至会引起反应床中发生液泛。从图 3 还可看出,在相同条件下,氘从气相转移到液相的转化率比氕的高许多,也就是说,在 H、D、T 混合体系中,氘的转化效果更好。

2.3 液体流量对 D、T 转化率的影响

气体流量为 8 mol/h、反应温度为 45 °C 时,液体流量对 D、T 转化率的影响示于图 4。

从图 4 可知:随着液体流量增大,即气液比的降低,D、T 转化率呈上升趋势。很明显,这种趋势比气体流量对 D、T 转化率的影响小。造成这种情况的原因可能是:液体流量增加,塔板上液-汽接触的机会增大,相间交换能力增强,导致 D、T 转化率提高;液体的单位摩尔流

量变化虽与气体的相同,但线速度的变化量却比气体的小很多,因此,液体流量对 D、T 转化率的影响比气体小很多,当液体流量达到一定程度时,继续提高液体流量,D、T 的转化率不再增加。

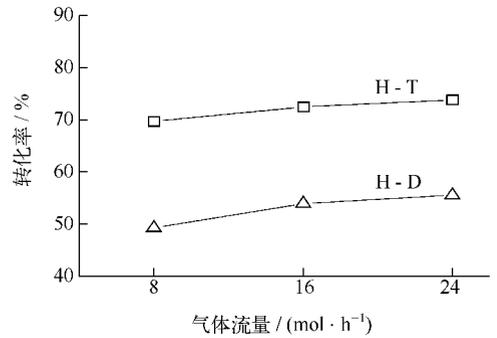


图 4 液体流量对转化率的影响

Fig. 4 Effect of liquid flow rate on transformation of H-D and H-T

从气体流量和液体流量对 D、T 转化率影响的实验结果来看:气体流量增加,气液比增大,催化交换柱的分离效率降低,D、T 转化率随之降低;液体流量增大,气液比减小,D、T 转化率升高。从工程角度考虑,对于一定的催化交换塔,总是希望气液流量越大越好,但随着气体流量的增大,催化交换柱的交换效率迅速降低,所以,应严格控制气体流量。

2.4 不同温度及气液摩尔比下 H-D、H-T 的总传质系数 K_{ya}

通常,用总体积传质系数和等板高度或传质单元高度表征床层的传质性能。由于等板高度或传质单元高度的数值变化比总体积传质系数来得小,因此,在评价催化交换床的传质性能时,总传质系数 $K_{ya}(\text{s}^{-1})$ 是一重要的表征参数。结合以上实验结果(图 2~4),计算出 H-D、H-T 总传质系数列于表 1。

表 1 H-D、H-T 总传质系数

Table 1 Volume transfer coefficient of H-D and H-T

温度 / °C	不同气液摩尔比下 H-D 和 H-T 的总传质系数 K_{ya}/s^{-1}					
	H-D			H-T		
	1 : 1	2 : 1	3 : 1	1 : 1	2 : 1	3 : 1
22	0.17	0.18	0.16	0.24	0.27	0.28
45	0.41	0.43	0.42	0.53	0.59	0.61
75	0.47	0.51	0.46	0.56	0.69	0.62

由表 1 可知:在同一反应温度下,不同气液摩尔比下 H-D 和 H-T 的总传质系数变化不大。随着温度升高,H-D 和 H-T 的总传质系数均升高,且从 22 °C 升到 45 °C,总传质系数增长较大,而从 45 °C 升到 75 °C,总传质系数增长较少。提高反应温度必然引起能耗增加和相关操作方面的问题,在工程化应用过程中,操作温度选为 45 °C 比较适宜。

3 结论

1) 通过实验研究氢同位素从气相到液相的催化交换可知,相同条件下,T 的转化率比 D 的转化率高,H-T 总传质系数 K_{ya} 高于 H-D 总传质系数,在 H、D、T 混合体系中氚的转化效果更好些。

2) D、T 转化率随着气体流量增大而降低,随液体流量增大而升高,气体流量变化对 D、T 转化率的影响更为显著。

3) 在同一温度下,H-D、H-T 总传质系数 K_{ya} 随气液摩尔比的变化较小,而反应温度对 H-D、H-T 总传质系数 K_{ya} 影响显著,温度升高, K_{ya} 增大。

4) 综合考虑 D、T 的转化效率、总传质系数以及能耗和可操作性,对于 H、D、T 混合体系实际工艺,操作温度选为 45 °C 为宜。

参考文献:

[1] SPAGNOLO D A, MILLER A I. The CECE alternative for upgrading detritiation in heavy water nuclear reactor and for tritium recovery in fusion reactor[J]. *Fusion Technol*, 1995, 28: 748-754.

[2] 李俊华,康艺,阮皓,等. Pt-SDB 憎水催化剂氢-水液相催化交换工艺研究[J]. *原子能科学技术*, 2002, 36(2): 125-128.

LI Junhua, KANG Yi, RUAN Hao, et al. Research on the hydrogen-water isotope exchange reaction by Pt-SDB hydrophobic catalyst[J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2002, 36(2): 125-128(in Chinese).

[3] ANDREEV B M, SAKHAROVSKY Y A, ROZENKEVICH M B, et al. Installation for separation of hydrogen isotopes by the method of chemical isotopic exchange in "water-hydrogen" system[J]. *Fusion Technol*, 1995, 28: 515-518.

[4] 刘俊,罗阳明,傅中华,等. 氢-水液相催化交换床

压力降及液泛研究[J]. *原子能科学技术*, 2003, 37(5): 434-437.

LIU Jun, LUO Yangming, FU Zhonghua, et al. Study on the pressure drop and flooding in hydrogen-water liquid-phase catalytic exchange bed[J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2003, 37(5): 434-437(in Chinese).

[5] 祁世纶. 在并流反应床中液相水氢同位素交换反应的研究[J]. *高等学校化学学报*, 1984, 15(1): 77-82.

QI Shilun. A study of hydrogen isotope exchange between hydrogen and liquid water in the concurrent-exchange reactor[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 1984, 15(1): 77-82(in Chinese).

[6] 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): 318-321.

RUAN Hao, HU Shilin, ZHANG Li, et al. Study on liquid catalytic isotopic exchange of H_2O-H_2 [J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2005, 39(4): 318-321(in Chinese).

[7] 罗阳明,王和义,刘俊,等. 氢同位素氘从气相到液相的催化交换实验研究[J]. *原子能科学技术*, 2005, 39(1): 49-52.

LUO Yangming, WANG Heyi, LIU Jun, et al. Experimental studies on hydrogen isotopic deuterium from gas to liquid phase by catalytic exchange[J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2005, 39(1): 49-52(in Chinese).

[8] 毛世奇,郁婷婷,李洪,等. Pt-C-PTFE 疏水性催化剂的 H_2O-H_2 同位素交换研究[J]. *核化学与放射化学*, 1990, 12(2): 107-112.

MAO Shiqi, YU Tingting, LI Hong, et al. Study of T-H isotope exchange between H_2-H_2O by Pt-C-PTFE hydrophobic catalyst[J]. *Journal of Nuclear and Radiochemistry*, 1990, 12(2): 107-112(in Chinese).

[9] 张莉,朱正和,钟正坤,等. 计算氢同位素水分子汽化焓的比较法[J]. *原子与分子物理学报*, 2003, 20(4): 1-5.

ZHANG Li, ZHU Zhenghe, ZHONG Zhengkun, et al. Comparative method for the calculation of vaporization enthalpy for hydrogen isotopic water molecules[J]. *Chinese Journal of Atomic and Molecular Physics*, 2003, 20(4): 1-5(in Chinese).