

硝酸钍的流化床脱硝

徐志昌 鲍卫民 鲍世铨 周丹 谢有学

(清华大学核能技术研究所)

本文叙述了含硝酸的低浓 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 溶液经流化床湿热脱硝制得活性 ThO_2 的结果; 讨论了蒸汽分压与脱硝温度的选择; 给出了用白刚玉(Al_2O_3)作流化种子维持稳定运行的数据; 计算了蒸汽耗量与脱硝器的生产能力, 并选择了制取易在水中分散的活性 ThO_2 的脱硝条件。

制得的 ThO_2 粉末能容易地在无离子水中分散, 并能获得 $>96\%$ 的成胶率; 此溶胶滴宜在 2-乙基乙醇锥形流化床中脱水而制得陶瓷 ThO_2 微球。

一、前言

流化床湿热脱硝不仅能制得活性 ThO_2 , 而且能回收硝酸, 消除废液。所以, 它已变成为一项有吸引力的研究课题。E. N. Nelson^[1]首先采用熔盐供热的流化床脱硝器, 研究了高浓的 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 湿热脱硝过程。所得 ThO_2 粉末产品能分散在稀硝酸中, 并获得了 $>97\%$ 的成胶率。

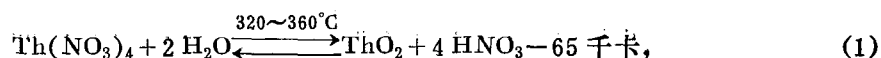
Nelson 采用 50—140 网目的陶瓷 ThO_2 微球作种子, 对产品的纯度是有利的, 但每吨产品需损耗 5—10 公斤种子。为使流化床稳定地、连续地运行, 就必须有计划地向床内添加种子; 虽然熔盐供热系统热容量大, 但它对材料性能, 例如, 高温熔盐泵及熔盐输送管道的热稳定性与化学稳定性等等的要求苛刻, 难以满足; 采用了高浓 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 溶液(900 克钍/升)能提高脱硝器的生产能力, 但容易造成喷咀堵塞, 使生产过程难以连续进行。鉴于上述情况, 我们在三个方面进行了探讨: (1) 试验并比较了两种种子(白刚玉与 ThO_2 陶瓷微球)的优劣, 择优采用白刚玉为种子, 基本上实现了脱硝器的连续与稳定操作; (2) 用过热蒸汽的直接均相供热代替间接、非均相熔盐供热, 简化了供热设施; (3) 将高浓的 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 料液改为较低浓度的料液, 这虽会降低脱硝器的生产能力, 但能避免喷咀的堵塞。

此外, 针对 Thorex 二循环共去污流程^[2]的来料情况, 还研究了自由硝酸浓度对脱硝过程的影响。结果表明, 料液中自由硝酸的存在对脱硝反应及其产品性质的影响甚微。

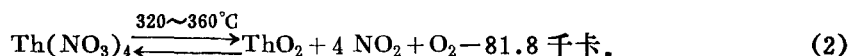
二、反应机理与流程简述

1. 反应机理

D. E. Ferguson^[3]曾给出了 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}$ 的热重分析曲线。曲线表明, 在湿热脱硝条件下的主反应是:



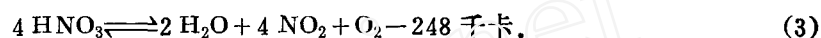
同时发生的副反应为:



副反应(2)是我们所不希望的, 因为生成的产品活性很差, 即此种 ThO_2 难以分散于水而制成溶胶。为了抑制上述副反应, 可采取如下二个有效措施: (1) 防止流化床内局部过热; (2) 提高脱硝时的蒸汽分压。

正如所有固体表面性质的影响那样, 由于种子表面力场的作用, 将会影响到反应(1)和(2)的物理化学过程。这就是说脱硝反应、 ThO_2 晶核的长大、晶核的撞击和剥落, 都不同程度地同种子表面性状紧密相关。由此可见, 种子表面以及在脱硝过程中包覆在种子表面不断更新的 ThO_2 , 也会对脱硝过程造成影响。

主反应所生成的硝酸, 在脱硝温度下可能构成另一副反应:



此副反应耗热较多, 但在蒸汽分压较高的条件下, 此反应发生的几率很小。

2. 工艺流程

反应(1)的简单流程示于图1。此流程包括 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 与蒸汽充分反应以及 ThO_2 与 HNO_3 的充分回收。 ThO_2 依靠重力沉降进行收集, 硝酸依靠冷凝来回收。

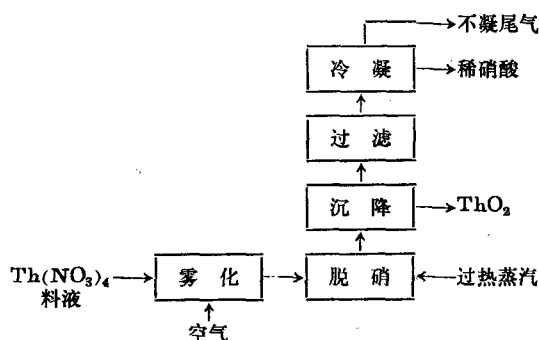


图1 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 湿热脱硝工艺流程图

3. 设备流程

设备流程图示于图2。如工艺流程所述, 在流程的主线中, $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 与蒸汽分别进入流化床反应器, 发生脱硝反应, ThO_2 与 HNO_3 分别由反应器排出。过热蒸汽产自过热器(10), 其流量靠缓冲罐(11)上的电远传流量计来调节; $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 以水溶液形式由喷嘴(7)雾化喷入, $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 水溶液流量靠计量泵(9)的冲程来调节, 所需雾化气的流量由流量计(13)调节。 ThO_2 收集于沉降罐(2), 并流入产品罐(6)内; 硝酸被冷凝器(4)收集, 最后的不凝尾气排入排风系统。

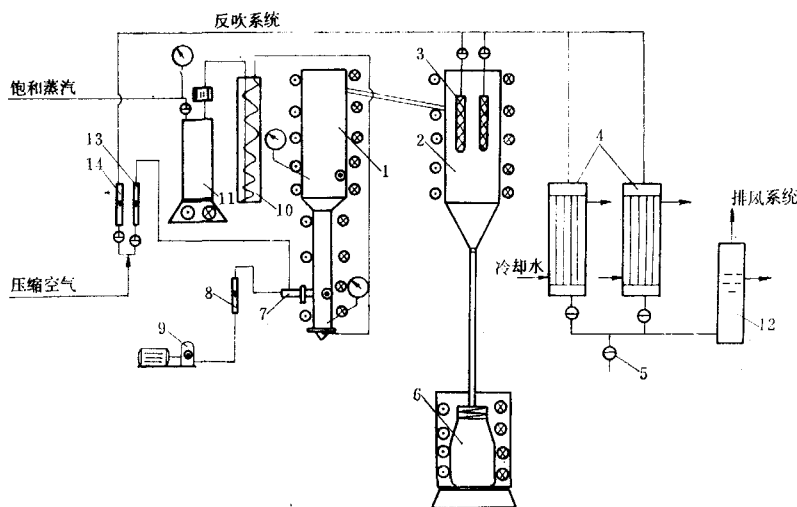


图 2 硝酸钍流化床湿热脱硝设备流程图

1—流化床；2—沉降罐；3—烧结不锈钢过滤器；4—冷凝器；5—取样阀；6—产品罐；7—气体双流喷嘴；8—转子流量计；9—计量泵；10—过热器；11—蒸汽缓冲罐；12—尾液罐；13、14—气体流量计。

三、原料、设备、参数与操作步骤

1. 原 料

试验所用主要原料有：无离子水及结晶 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ，后者为上海跃龙化工厂产品，其主要杂质与纯化方法和文献[4]相同。

其次的材料为两种流化床种子：陶瓷 ThO_2 微球和白刚玉(Al_2O_3)颗粒。相应的粒度分布见表 1 及表 2。

表 1 陶瓷 ThO_2 微球种子粒度分布

| 粒 度, 微 米 | 150~250 | 250~400 |
|----------|---------|---------|
| 重 量, 公 斤 | 2.02 | 6.00 |
| 筛 分, % | 25.1 | 74.9 |

表 2 白刚玉种子的粒度分布

| 粒 度, 微 米 | 250~300 | 300~350 | 500~1600 |
|----------|---------|---------|----------|
| 重 量, 公 斤 | 0.263 | 0.254 | 1.543 |
| 筛 分, % | 12.70 | 12.30 | 75.0 |

2. 设 备

试验用的流化床和喷嘴结构图分别示于图 3 和图 4。

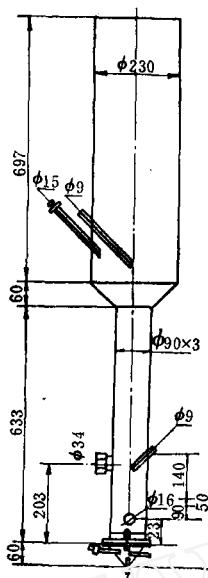


图 3 流化床 结构图

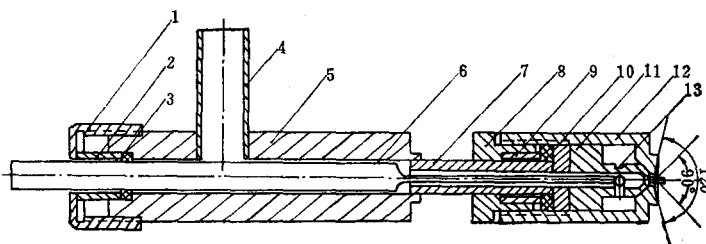


图 4 喷嘴结构图

1—螺母；2—压环；3—填料；4—空气管；5—拔头；6—料液管；
7—接头；8—压盖；9—压环；10—填料；11—喷嘴芯；12—喷嘴
头；13—45°斜槽。

3. 操 作 参 数

试验选用的主要操作参数列于表 3。

表 3 流化床脱硝的操作参数

| 蒸汽流量, 公斤/小时 | 进料速度, 升/小时 | 钼浓度, 克钼/升 | 空塔速度, 米/秒 | 雾化气液比, 体 积 | 静床高度, 毫 米 | 床径, 毫米 |
|----------------|---------------|--------------|--------------|---------------------------------|--------------|-----------|
| 11.10 | 1.00 | 300~500 | 1.38 | 450:1 | 200 | 84 |
| 温 度 分 布, °C | | | | 压 力 分 布, 公 斤 / 厘 米 ² | | |
| 蒸 汽 进 口 | | 320~360 | | 底 部 | | 0.45~0.50 |
| 浓 相 区 | | 350~380 | | 床 中 部 | | 0.35~0.40 |
| 稀 相 区 | | 360~380 | | 分 布 板 与 床 层 压 降 | | 0.10~0.13 |
| 扩 大 段 | | 330~360 | | | | |

4. 操 作 步 骤

流化床脱硝器的操作步骤大体上分为三个阶段，即升温、流化及进料。升温阶段包括启动流化床的各加热设备及各点的温度控制器，使各点加热，直至各点温度控制在规定值；第二阶段是流化，先以热空气使种子及整个系统吹干，直至尾气中不出现冷凝水，再以前过热蒸汽切换之。值得注意的是，无论是用空气流化和干燥系统，或者是用过热蒸汽流化种子，它们的流量均应逐渐缓慢地增大到规定值。这是防止种子出现沟流与腾涌等非正

常流化的重要条件；第三阶段是进料，在进 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 料液之前，须以热水雾化，使床内各点温度与压力达到预定值，接着以含钍料液切换之。

四、结果与讨论

1. 温度与蒸汽分压的选择

如反应机理所述，选择有利于主反应的最佳条件是很重要的。对反应(1)而论，可供选择的参数有温度、蒸汽分压和种子三项。

化学热力学中的范特-荷甫方程可以作为选择前两项参数的依据之一。该方程指出了两种使反应自由能($\Delta Z = -RT \ln K_p + RT \ln J_p$)负值更大的办法，即增加过热蒸汽的分压，以降低 HNO_3 与过热水蒸汽的分压商(J_p)；提高脱硝温度，以提高平衡常数(K_p)，共同导致更完全的脱硝反应。

反应动力学中的反应速度理论，可作为选择脱硝参数的依据之二。就反应方程(1)来说，热力学和动力学所要求的参数是完全一致的。因为，无论是温度，或者是蒸汽分压的提高，不仅使反应更完全，而且使反应速度加快。

显然，选择较高的蒸汽分压是合理的。在极限条件下，如果选用不被氮气稀释的过热蒸汽为流化气体，则最为理想。这不仅能满足热力学与动力学的要求，而且有可能利用它所载之热，供脱硝之用，实现均相供热，以摆脱熔盐供热之弊。但由此又构成生产能力降低的缺点。

其次在尽量提高脱硝温度时必须考虑到，一方面要保证反应(1)的足够的平衡常数和反应速度，另一方面须对反应(2)影响不大。据文献[3]所给数据以及我们的实验证实，在 $320 \sim 360^\circ\text{C}$ 的脱硝温度下，均可获得成胶率 $> 96.5\%$ 的活性 ThO_2 粉末，此结果列于表4。

表4 脱硝温度对产品成胶率、 $\text{NO}_3^-/\text{ThO}_2$ 的影响

| 编号 | 温度, $^\circ\text{C}$ | 钍浓度, 克钍/升 | 硝酸, N | 成胶率, % | $\text{NO}_3^-/\text{ThO}_2$ |
|------|----------------------|-----------|---------|--------|------------------------------|
| 1105 | 320 | 382 | 0 | 96.5 | 0.179 |
| 1104 | 360 | 382 | 0 | 97.0 | 0.183 |

2. 流化床种子的对比试验

为了研究种子性状对 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 脱硝反应的影响，本文试验并对比了性质不同的两种种子，一是比重大、表面光滑的陶瓷 ThO_2 微球(表1)；二是比重轻、表面粗糙的白刚玉(表2)。结果是，前者所得 ThO_2 的成胶率低($< 90\%$)，且溶胶的 $\text{NO}_3^-/\text{ThO}_2$ 高，不适宜作脱水-胶凝过程的原料；种子损耗也颇多，例如，五次脱硝试验共制得 ThO_2 21.5 公斤(表5)，种子损耗竟达 2.02 公斤。这占种子初始量(6.12 公斤)的 33%。与此相反，使用白刚玉种子所得 ThO_2 ，不仅成胶率 $> 97\%$ ， $\text{NO}_3^-/\text{ThO}_2 < 0.2$ ，而且为脱水-胶凝过程的最佳原料；种子量又不减少。由于新生 ThO_2 在白刚玉粗糙表面上沉积，包覆，使 $500 \sim$

1600 μ 的种子量增加了 0.4 公斤。其形状见图 5。

上述结果表明, 选用白刚玉作 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 流化床脱硝种子, 不仅能保证产品质量, 而且能确保流化床连续、稳定地运行。

表 5 沉降罐温度对产品 $\text{NO}_3^-/\text{ThO}_2$ 的影响

| 编 号 | 501 | 502 | 601 | 901 | 902 |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 温 度, $^{\circ}\text{C}$ | 300 | 300 | 300 | 400 | 400 |
| $\text{NO}_3^-/\text{ThO}_2$ | 0.754 | 0.507 | 0.461 | 0.049 | 0.040 |
| 产品重, 公斤 | 4.524 | 3.75 | 8.80 | 3.41 | 1.03 |

表 6 白刚玉在运行后的粒度筛析

| 粒 度, 微 米 | 250~300 | 300~500 | 500~1600 |
|----------|---------|---------|----------|
| 重 量, 公 斤 | 0.215 | 0.0765 | 1.904 |
| 筛 分, % | 10.6 | 3.5 | 86.5 |

3. 以过热蒸汽供热的流化床的生产能力

综上所述, 采用过热蒸汽供热的流化床具有如下优点: (1) 提高了反应物的蒸汽分压, 使脱硝反应更完全, 反应速度更快; (2) 简化了供热设备; (3) 避免了脱硝区的局部过热, 抑制了副反应, 改善了产品活性。但是, 由此造成了生产能力大为降低的缺点。

投料量试验结果表明, 通常, 本流化床(床直径为 84 毫米)的生产能力为 0.525~0.66 公斤 ThO_2 /小时, 即 94.5~119 公斤 ThO_2 /小时·米²。这只是熔盐供热流化床的 8.1%。

为了估算过热蒸汽供热流化床的极限生产能力, 我们曾作过载热与耗热量的热平衡计算。每小时 11 公斤 500 $^{\circ}\text{C}$ 的过热蒸汽所载之热共 1056 千卡, 而相应于 0.66 公斤 ThO_2 /小时的热耗量为 957.3 千卡/小时, (图 6 包括六项热耗: 料液中水的升温热; 水的汽化热; 饱和水蒸汽的升温热; 雾化空气的升温热; 部分硝酸的分解热; $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 湿热脱硝的反应热)。因此, 如果 1056 千卡热被全部利用, 它所构成的生产能力 (131 公斤 ThO_2 /米²·小时)还只占熔盐供热流化床的 8.9%。

但是, 脱水-胶凝过程对蒸汽供热流化床首先要求是 ThO_2 的活性, 而不在于产量。因此, 在这种场合, 这种流化床是完全适用的。

当然, 如果矛盾的焦点是生产能力, 那么在不改变设备的情况下, 只要对蒸汽供热流化床的操作参数作强化性调整, 便可满足新的要求。例如, 改用如下的操作参数: 料液中钍浓度: 900 克钍/升, 过热蒸汽温度和流量分别为 650 $^{\circ}\text{C}$ 和 22 公斤/小时, 床外电热器温度为 650 $^{\circ}\text{C}$, 那么此流化床的生产能力便达到 1344.4 公斤/米²·小时, 占熔盐流化床生产

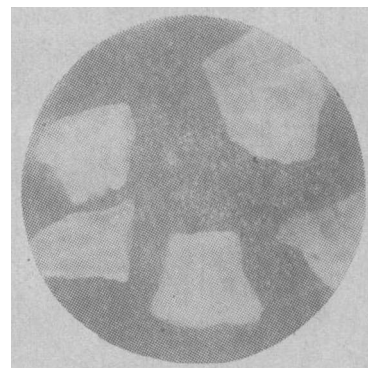


图 5 白刚玉种子上沉积 ThO_2 后的照片(20 倍)

能力的 92%。

4. 流化曲线

测定床层压降(ΔP)与流速的关系, 历来被认为是研究流化情况、确定临界速度与操作速度的依据。因此, 我们分别测定了两种流化介质的流化曲线。空气的流化曲线示于图 7。过热水蒸汽的流化曲线示于图 8。图示结果表明, 由热空气所得流化曲线近似于典型的“聚式流态化”曲线, 而由过热水蒸汽所得流化曲线类似于“散式流态化”曲线。这一结果与实验中观察到的宏观现象是一致的。前者流化时有振感, 甚至发出噪声, 而后者操作无振感。

操作速度是根据图 7 和图 8 来确定的, 遗憾的是, 由于气源的限制, 两种流化介质均未获得完整的流化曲线。

比较两种曲线, 不难看出, 白刚玉种子在空气中最容易流化, 其流化速度较过热蒸汽的要低。这可利用李伐归纳的计算流化速度的经验公式加以说明。此公式是:

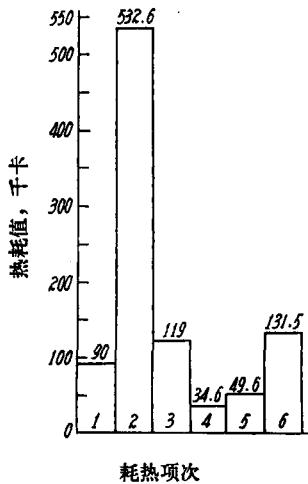


图 6 流化床的热耗分布

$$w_r = 0.00123 \cdot \frac{d_p^{1.82} (r_s - r_f)^{0.94}}{\mu^{0.88} \cdot r_f^{0.06}}$$

由公式可见, 空气与蒸汽的重度虽相近 (分别为 0.50 和 0.566 公斤/米³), 但前者的粘度 ($3.2 \cdot 10^{-8}$ 公斤·秒/米²) 比后者的 ($2.2 \cdot 10^{-6}$ 公斤·秒/米²) 为高。所以, 空气的流化速度低于过热蒸汽的。

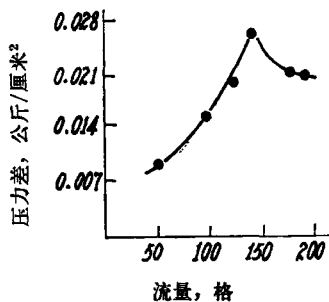


图 7 空气的流化曲线

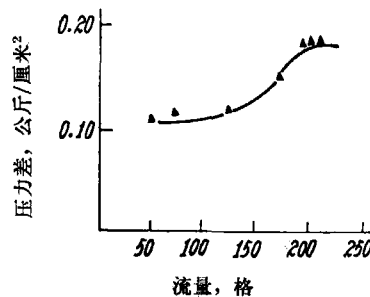


图 8 蒸汽的流化曲线

5. 自由硝酸的影响

在 Thorex 流程中, 其所得 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 料液常含有浓度不等的自由硝酸。它们在脱硝条件下是否先行分解, 然后再被冷凝水吸收呢? 假使如此, 则在固定供热及脱硝条件下, 硝酸需要一定分解热, 势必影响到 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 的脱硝反应、 ThO_2 的成胶率和 $\text{NO}_3^-/\text{ThO}_2$ 。为了研究这种影响, 我们以两种硝酸浓度的料液, 在进料速度不变的条件下, 进行脱硝试验。结果(表 7)证明, 反应机理中所述, 硝酸在高水蒸汽分压条件下, 难以分解的推论是可靠的; 在热耗计算中, 规定只有 10% 的自由硝酸被分解的假设, 也是可靠的。

表 7 自由硝酸浓度对脱硝的影响

| 编 号 | 自由硝酸浓度, 克分子/升 | 钍浓度,克钍/升 | 脱硝温度, °C | 成胶率, % | NO ₃ ⁻ /ThO ₂ |
|------|------------------|----------|-------------|-----------|--|
| 1102 | 4.72 | 342 | 360 | 97.5 | 0.061 |
| 1103 | 3.01 | 312 | 360 | 96.0 | 0.145 |

五、结 论

为了给脱水-胶凝法提供活性 ThO₂, 本文研究推荐, 以白刚玉为种子, 过热蒸汽为流化气与载热剂, 低浓 Th(NO₃)₄ 为原料, 实现了流化床的连续、稳定的操作, 所得产品在无离子水中的成胶率超过 96%。

但是, 采用过热蒸汽流化床及其脱硝条件, 势必导致生产能力低的缺点。为此, 本文也提出, 可以在强化操作参数的条件下提高生产能力。

实验证明, 采用过热蒸汽流化床以制备活性 ThO₂ 的操作参数是: 过热蒸汽温度及其空塔速度分别是 500°C 和 1.38 米/秒, 筛选的 24 号白刚玉为种子, 脱硝区温度为 320~360°C, 料液中钍浓度为 300—500 克钍/升, 自由硝酸浓度为 0—5 克分子/升, 雾化气液比为 450/1。

有待改进的实验设备是, 不锈钢螺旋管过热器。此种材料的热稳定性较差, 故在高温下被氧化而脱皮, 在操作方面需要解决种子界面的监测与控制。

参 考 文 献

- [1] E. N. Nelson, Fluid Denitration of Thorium Nitrate, MCW-1511.
 [2] 清华大学工程系 250 专业编《辐照钍燃料后处理工艺学》下册(1974).
 [3] D. E. Ferguson, Process in Nuclear Energy Series III, Process Chemistry Volume, p. 37.
 [4] 徐志昌等, 原子能科学技术, 4, 414(1979).



(上接第 171 页)

⁹⁰Y 样品, 放置一月以后测量, 计数接近本底, 故产品可作为实验室的示踪剂。

结 束 语

本文选用 PMBP 为新的固定相, 以聚三氟氯乙烯为支持剂, 研究了 ⁹⁰Sr-⁹⁰Y 分离的实验条件。实验表明 Sr 从 pH=1~6 均可通过色层柱, 而 Y 在 pH=4.6~6 时被萃取在柱上, 从而我们选用了 pH=5 或 5.5 的 HCl 淋洗 Sr, 用 1 N (或 3 N) 的 HCl (或 HNO₃) 淋洗 Y, 分离效果良好, 方法简便、快速。

参 考 文 献

- [1] Chemical Abstracts, 81, 180683 d, (1974).
 [2] 秦启宗等, 原子能科学技术, 8, 620(1962).
 [3] 秦启宗等, 原子能科学技术, 3, 259 (1964).
 [4] 南开大学化学系分析教研室, 分析化学, 5, (6), 470(1977).
 [5] A.J.P. Martin et al., Biochem. J., 35, 1358(1941).