

# 电解-精馏级联分离 $H_2/HD$ 过程的理论分析

夏修龙

(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:** 为研究电解精馏级联氢同位素分离过程的规律性, 建立了电解-精馏级联的微分模型, 计算了  $H_2/HD$  系统的分离行为, 并获得了电解和精馏过程中系统的浓集行为, 即, 电解池中 HDO 摩尔分数从  $2.88 \times 10^{-4}$  增长到  $8.35 \times 10^{-4}$ , 精馏柱再沸器中 HD 摩尔分数达到 0.033。随时间的延长, 脱氘率下降, 在精馏柱上 HD 的摩尔分数整体抬升。进一步研究了回流比对脱氘率的影响, 结果显示, 回流比为 3~7 时, 平均脱氘率可达 0.982 8~0.997 3。实验结果表明, 电解-精馏级联分离氢同位素有明显的浓集效应。

**关键词:** 氢同位素分离; 低温精馏; 电解

**中图分类号:** O643.14    **文献标志码:** A    **文章编号:** 1000-7512(2009)01-0001-04

## Theoretical Analysis of $H_2/HD$ Separation Performance by Electrolysis-distillation Process

XIA Xiu-long

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

**Abstract:** A differential model was established to study the separation of hydrogen isotopes by electrolysis-distillation process, and separation performance of  $H_2/HD$  was investigated. Enrichment behavior of both electrolysis and distillation was obtained; HDO concentration in electrolysis increased from  $2.88 \times 10^{-4}$  to  $8.35 \times 10^{-4}$ , HD concentration in reboiler finally reached 0.033. As enrichment developed, deuterium extraction efficiency decreased with time while HD concentration along distillation column increased. The reflux ratio's effect on deuterium extraction efficiency was also studied, deuterium extraction efficiency was between 0.982 8 and 0.997 3 with reflux ratio between 3 and 7. The results indicate that the concentrated effect is obvious by electrolysis-distillation process on the separation of hydrogen isotopes.

**Key words:** hydrogen isotopes separation; cryogenic distillation; electrolysis

精馏和电解均是有效的氢同位素分离手段。HT、DT 和  $T_2$  沸点存在微小差异的特性, 在 20~25 K 的温度下对其进行分离。在轻水或重水

中提取氘时,采用精馏工艺,不但处理量大,而且分离因子高,可以达到较高的脱氘效率。在聚变堆氘燃料循环或 CANDU 堆重水除氘等大规模氢同位素分离领域,采用精馏工艺分离氢同位素国外已有应用<sup>[1-2]</sup>,国内中国工程物理研究院也开始了初步研究<sup>[3-5]</sup>。而电解过程除了提供气体外,本身也有浓缩效应。因此,将精馏和电解这两种工艺级联,应该可以发挥各自的技术优势。

传统的 KOH 碱液电解池滞留量大,浓缩效应非常缓慢,而且在处理含氘水时会产生放射性废物,因此工程应用受到很大局限。固体聚合物电解质(Solid Polymer Electrolyte, SPE)电解池是一种高效、节能、环保型高科技产品, SPE 电极由复合催化剂与离子膜合为一体形成高活性零极距催化电极,电解效率高,在化工、重金属冶炼提纯、金属焊接、宇航器、潜艇水分解等诸多领域已有广泛应用。SPE 电解过程中,由于液体中不需要加碱,因此不会产生放射性废物,获得的气体纯度很高,在很大程度上减轻了后续精馏工艺中气体纯化的压力。SPE 电解池的另一个优势在于其滞留量可以控制到很小,通常比普通碱液电解池降低约一个数量级,这对于快速浓缩氢同位素至关重要。德国的 TRENTA4 装置就用了两个 1 Nm<sup>3</sup>/h 的 SPE 电解池并联,其 SPE 的滞留量通常是催化床的 3~5 倍,而 KOH 碱液电解池至少为 20 倍<sup>[6]</sup>。SPE 作为气源与钢瓶氢相比也有其优越性,钢瓶对含氘气体的配制及操作条件要求严格,而 SPE 电解池则可以用重量法在现场配制准确浓度的含氘或含氘水,操作方便,安全性高。

电解和精馏系统级联后,其分离过程存在耦合。电解过程中气体在不断浓缩,因此进入精馏柱的气体,其组分并不是恒定的,必须用新的理论将电解-精馏过程作为一个整体进行分析。本工作拟对电解-精馏级联过程进行分析,以建立理论模型,并以较简单的双组分体系 H<sub>2</sub>/HD 作为分离对象,对系统分离行为进行研究,为进一步工程试验提供依据。

## 1 系统描述与计算模型

电解-精馏级联系统示于图 1。由图 1 可知,电解-精馏级联氢同位素分离系统主要由电解池、精馏柱、制冷控制系统等组成。电解池作为

气源以恒定流量给精馏柱供气,同时电解池连续进水以保持液位恒定。

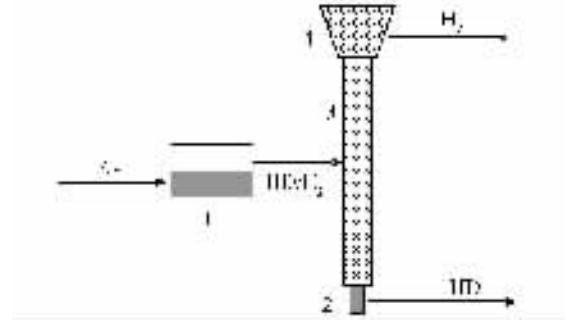


图 1 电解-精馏级联系统示意图

1——SPE; 2——再沸器; 3——蒸馏塔; 4——冷凝器

根据物料衡算,可以得到电解池中 HDO 浓度随时间变化的微分方程:

$$V_{\text{ele}} \frac{dC_{\text{ele}}}{dt} = \frac{-FC_{\text{ele}}}{\alpha_{\text{ele}}} + FC_f \quad (1)$$

(1)式中,  $C_{\text{ele}}$  为电解池中 HDO 摩尔分数;  $F$  为电解气体流量, mol/s;  $C_f$  为进料 HDO 摩尔分数;  $V_{\text{ele}}$  为电解池中液体量, mol;  $\alpha_{\text{ele}}$  为电解池分离因子;  $t$  为时间, s。电解池分离因子  $\alpha_{\text{ele}}$  是电解池浓缩过程的重要参数,其定义为液相氘丰度和气相氘丰度的比值,电解池分离因子通过实验可以测得,一般通过质谱计获得气相氘丰度,通过傅立叶红外获得液相氘丰度。

对于精馏分离过程,可以用塔板理论处理,对于精馏柱上的任意一块塔板  $j$ ,用  $x_{i,j}$  表示某组分在塔板  $j$  处液相中的浓度,其随时间的变化用(2)式描述:

$$\frac{dx_{i,j}}{dt} = (V_{j+1}x_{i,j+1} + L_{j-1}x_{i,j-1} - V_jK_{i,j}x_{i,j} - L_jx_{i,j} + L_f x_{i,f} - V_{j,\text{out}}K_{i,j}x_{i,j}) / H_{L,j} \quad (2)$$

(2)式中,  $i$  为组分数;  $j$  为塔板数;  $L$  为液体流量, mol/s;  $V$  为气体流量, mol/s;  $L_f$  为进料液体流量, mol/s;  $V_{j,\text{out}}$  为采出气体流量, mol/s;  $x_{i,j}$  为液相浓度;  $K_{i,j}$  为平衡常数;  $H_{L,j}$  为  $j$  板滞流量, mol;  $t$  为时间, s。

对于电解池气源,  $x_{i,t}$  为随时间变化的变量,将前面电解池的计算结果代入(3)式,得到进气 HD 和 H<sub>2</sub> 的摩尔分数  $x$ :

$$x_{\text{HD},f}(t) = \frac{C_{\text{ele}}(t)}{\alpha_{\text{ele}}} \quad (3)$$

$$x_{\text{H}_2,f}(t) = 1 - x_{\text{HD},f}(t) \quad (4)$$

计算中采用的参数如下:压力为 101 325

Pa; 总板数为 24; 进料板为第 12 块; 进料流量为  $0.0015 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ ; 进料流量 HDO 摩尔分数为  $2.88 \times 10^{-4}$ ; 电解池分离因子为 3; 电解池液体量 60 mol; 回流比为 3~7; 系统运行时间

为 100 h。

依据前面建立的计算模型, 利用 MATLAB 计算软件进行模拟计算。MATLAB 计算软件程序运行界面示于图 2。

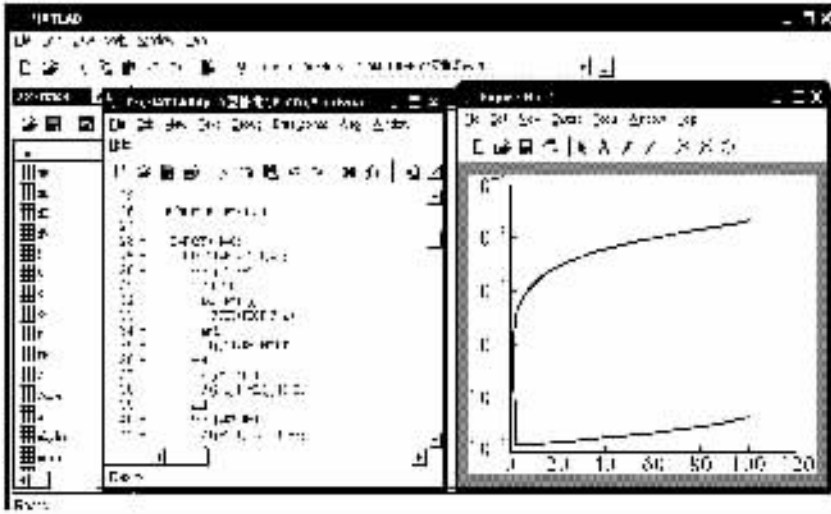


图 2 在 MATLAB 平台下的电解-精馏级联计算模拟程序

## 2 结果与讨论

### 2.1 电解池和精馏塔浓集行为

取系统运行时间 100 h, 计算步长为 5 s, 计算模拟了系统的分离行为。再沸器和冷凝器中 HD 浓度的变化示于图 3。在系统运行零时刻, 整个精馏柱上 HD 浓度是均一的, 再沸器和冷凝器中 HD 浓度相同。由图 3 可以看出, 冷凝器中 HD 浓度在初始阶段下降很快, HD 浓度降低约两个数量级。随时间延长, 再沸器中 HD 摩尔分数增到  $3.30 \times 10^{-2}$ , 与进料 HDO 摩尔分数相比浓缩了 114.6 倍。

电解池中 HDO 的摩尔分数随时间的变化示于图 4。从图 4 可以看出, 随着时间的延长, 电解池中 HDO 的摩尔分数不断延长, 达到  $8.35 \times 10^{-4}$ , 浓缩了 2.9 倍, 在后期变化趋于平缓。

### 2.2 脱氘率的变化

脱氘率随时间的变化示于图 5, 系统运行 1、50、100 h 时精馏柱上的 HD 摩尔分数分布示于图 6。图 5 表明, 系统运行期间脱氘率是不断下降的, 从最初的 99% 以上降到了 98% 以下。引起脱氘率下降的原因有两个, 一个是从电解池过来的气体 HD 浓度在后期已有显著增长; 另一个是随时间延长, 再沸器中 HD 有了显著浓缩。由于上述因素的影响, 从图 6 可以看出, 在系统运

行期间, 精馏柱上的 HD 摩尔分数随时间延长而整体抬升。

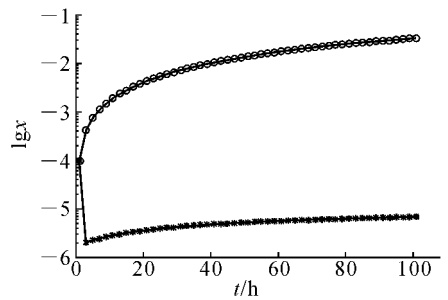


图 3 再沸器和冷凝器中 HD 摩尔分数  $x$  随时间  $t$  的变化  
\*——冷凝器; ○——再沸器

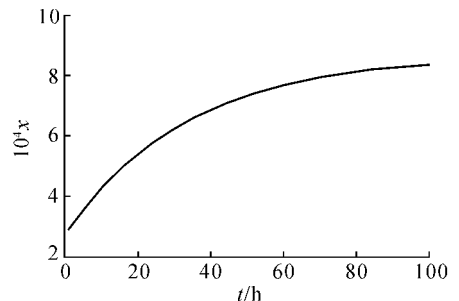


图 4 电解池中 HDO 摩尔分数  $x$  随时间  $t$  的变化

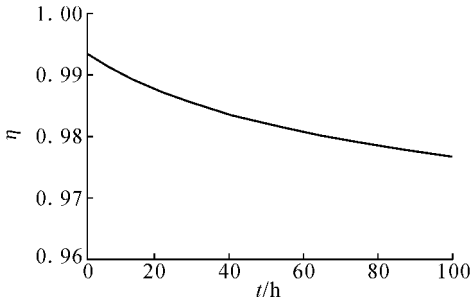


图 5 脱氙率随时间的变化

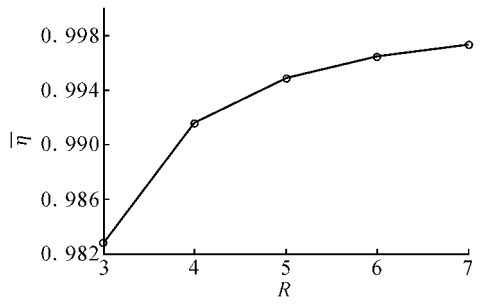


图 7 回流比对脱氙率的影响

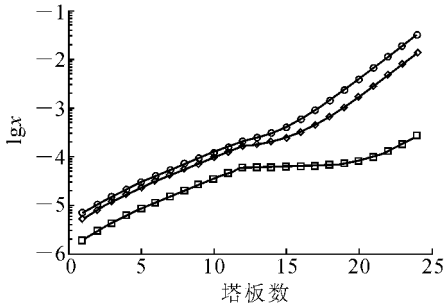


图 6 精馏柱上 HD 浓度空间分布

○—— $t=1$  h; ◇—— $t=50$  h; □—— $t=100$  h

### 2.3 回流比对脱氙率的影响

在精馏柱几何参数固定以后,回流比作为可调参数能够改善系统分离性能。从前面的讨论知道,脱氙率是随时间变化的,可以定义一个平均脱氙率  $\bar{\eta}$  进行表征:

$$\bar{\eta} = \frac{\sum_{t=1}^N \eta(t)}{N} \quad (5)$$

(5)式中,  $\bar{\eta}$  为平均脱氙率,  $\eta$  为瞬时脱氙率,  $N$  为计算步长。

脱氙率随回流比变化的结果示于图 7。从图 7 中可以看出,平均脱氙率随回流比增大而增大,在后期脱氙率对回气流比不再敏感。回流比为 3~7 时,脱氙率为 0.9828~0.9973。因此,在系统运行后期,可以通过调节再沸器加热功率适当提高回流比,以改善系统的分离性能。

## 3 结论

以上研究结果表明,电解-精馏级联对氢同位素进行分离,其浓集效应显著,电解池中 HDO 摩尔分数从  $2.88 \times 10^{-4}$  增加到  $8.35 \times 10^{-4}$ ,精馏柱再沸器中 HD 摩尔分数达 0.033;随着时间的延长,脱氙率下降,在精馏柱上 HD 浓度整体抬升;回流比的提高能够改善脱氙率,回流比为 3~7,平均脱氙率为 0.9828~0.9973。

### 参考文献:

- [1] DAVIDSON RB, HATTEN PV, SCHAUB M, et al. Commissioning and first operating experience at darlington tritium removal facility [J]. Fusion Technol, 1988, 14(2, part2A):472-479.
- [2] ANDERSON JL, BARTLIT JR, CARLSON RV, et al. Experience of TSTA milestone runs with 100 grams-level of tritium [J]. Fusion Technol, 1988, 14(2, part2A):438-443.
- [3] 夏修龙. 低温精馏氢同位素分离影响因素研究 [J]. 核技术, 2006, 29(6): 221-224.
- [4] 夏修龙.  $D_2/DT$  低温精馏分离动态模拟 [J]. 核技术, 2007, 30(4): 294-296.
- [5] 夏修龙, 任兴碧, 古梅, 等. 低温精馏分离  $H_2/HD$  [J]. 核化学与放射化学, 2008, 30(2): 108-111.
- [6] CRISTESCU I, CRISTESCU IR, DÖRR L. TR-ENTA facility for trade-off studies between combined electrolysis catalytic exchange and cryogenic distillation process [J]. Fusion Sci Technol, 2005, 48: 97-101.