

联合电解催化交换系统分离氢同位素 影响因素研究

夏修龙 任兴碧 杨通在 傅中华

(中国工程物理研究院核物理与化学研究所 绵阳 621900)

摘要 利用建立起来的理论模型,深入研究了联合电解催化交换(Combined Electrolysis and Catalytic Exchange, CECE)工艺中各种因素对氢同位素分离性能的影响。电解池分离因子的提高对浓缩倍数和脱氙率均有显著影响,降低电解池滞留量是提高浓缩倍数的有效手段。进料位置在1.5 m处系统性能好于3 m处;催化剂传质系数在 $3\sim 4\text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ 范围内,浓缩倍数和脱氙率基本呈线性增长。各种因素对HD/H₂O和HT/H₂O两个体系的影响具有相似的规律性,由于热力学因素的差异,相同条件下,HT/H₂O体系分离性能好于HD/H₂O。

关键词 氢同位素分离,联合电解催化交换,氙

中图分类号 O643.14

联合电解催化交换(Combined Electrolysis and Catalytic Exchange, CECE)工艺将电解和化学交换分离方法结合,分离因子很高,在含氙轻水和重水的氙提取方面,具有较好的应用前景。国外对此工艺在CANDU堆重水提氙,聚变堆的含氙水处理方面进行了深入研究^[1-4],中国原子能科学研究院和中国工程物理研究院也开展了大量的前期研究工作^[5-7]。

联合电解催化交换系统工艺复杂,影响分离性能的因素也非常多。在理论设计方面,我们将联合电解催化交换系统作为一个整体,考虑了催化交换过程中的热力学分离因子、动力学传质系数和电解池分离因子等因素,获得了氙浓度在交换床上的空间分布及在电解池中的动态变化^[8]。在对疏水催化剂Pt-SDB传质性能评估实验中,系统研究了气体线速度、温度等各种因素对疏水催化剂性能的影响,发现通过提高气体线速度来提高传质系数是有效的,气体线速度在 $2\sim 9\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 、传质系数在 $3\sim 4\text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ 范围内呈线性增长^[9]。

在此基础上,本文对影响分离性能的电解池分离因子、滞留量、催化剂传质系数、进料位置等各种因素作进一步计算分析,为更好优化系统设计和操作运行提供理论指导。

1 理论模型

1.1 系统描述与微分方程模型

如图1所示,CECE系统由电解池、催化交换

床、氢氧复合器、进液池和储液池等部分组成。催化交换床以进料位置处划分为洗涤段和浓缩段。含氙水在电解池中电解后,含氙气从底端进入交换床,与水在交换床中发生同位素交换,其总效果是降低交换床顶端出口气相氙浓度而增大交换床底端液相氙浓度。出口气体与电解产生的氧气复合后一部分作为洗涤液体回流到交换床中,一部分作为脱氙水排放。电解池中氙达到预定的浓缩倍数后,将含氙气体进入下一级分离装置进一步浓缩,获得高纯氙产品。图1中, L_1 、 L_3 、 L_w 、 L_g 、 L_p 为流量(mol/s); V_1 、 V_2 、 V_3 为容量(mol); C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_g 、 C_w 为氙摩尔分数; x 为进料口处气体氙摩尔分数, y 为进料口处回流液体氙摩尔分数; C_{g-top} 为交换床顶端气相氙摩尔分数。

系统动态模型由洗涤段、浓缩段、电解池和储液池相应的微分方程组成,反映了氙在交换床上的空间分布和在电解池、储液池中随时间的动态变化。对电解池,有:

$$V_2 \frac{dC_2}{dt} = L_1 C_1 + L_3 C_3 - L_g C_{g-top} \quad (1)$$

对储液池,有:

$$V_3 \frac{dC_3}{dt} = L_g C_{g-top} - L_3 C_3 - L_p C_3 \quad (2)$$

中国工程物理研究院科技发展基金(2007B02005)资助

第一作者:夏修龙,男,1975年出生,2002年于四川大学获硕士学位,助理研究员,从事氙工艺研究

收稿日期:2007-12-27,修回日期:2008-09-08

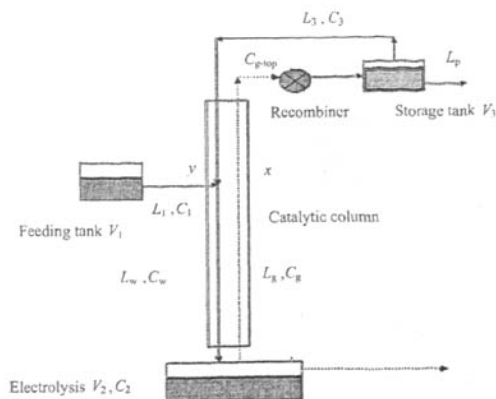


图 1 CECE 系统示意图
Fig. 1 Scheme of CECE system.

洗涤段的微分方程为:

$$\begin{cases} -L_s \frac{dC_s}{Sdh} = K(C_s - \frac{C_w}{\alpha}) \\ L_s \frac{dC_s}{dh} = L_w \frac{dC_w}{dh} \\ C_{g-in} = x, C_{w-top} = C_3 \end{cases} \quad (3)$$

浓缩段的微分方程为:

$$\begin{cases} -L_s \frac{dC_s}{Sdh} = K(C_s - \frac{C_w}{\alpha}) \\ L_s \frac{dC_s}{dh} = L_w \frac{dC_w}{dh} \\ C_{g-bottom} = \frac{C_2}{\alpha_{ele}}, C_{w-in} = \frac{L_1 C_1 + L_3 y}{L_1 + L_3} \end{cases} \quad (4)$$

式中, h 为高度(m); S 为交换床内截面面积(m^2); K 为催化剂传质系数($mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$); α 为相平衡因子; t 为时间(s); α_{ele} 为电解池分离因子。

1.2 系统分离性能参数

表征联合电解催化交换系统的分离性能的重要参数有: 脱氡(氡)率 $f_s = 1 - C_3/C_1$, 以及电解池浓缩倍数 $f_e = 1 - C_2/C_1$ 。

2 计算结果与讨论

联合电解催化交换系统催化床层有效高度为 4 m, 柱内径为 100 mm。在离柱底端 1.5 m 和 3 m 处留有两个进液位置, H/T 体系进料液氡丰度为 6.2×10^{-13} , 氡的放射性活度为 3.7×10^4 Bq/kg, 进料流量 1 kg/h, 洗涤液流量 1 kg/h。H/D 体系进料液氡丰度为 10^{-3} , 储液池按滞液量 10 kg 计算, 电解池滞液量在 20~50 kg 范围取 4 个点, 电解池分离因子在 2~8 范围取 4 个点作系统的计算。系统运行 10 天。

2.1 电解池性能对分离性能的影响

对于分离性能来说, 电解池的关键性能指标有两个, 一个是电解池分离因子, 另一个是电解池滞留量。电解池分离因子作为系统中的重要参数, 与分离的体系、电极材料、电解条件等因素密切相关, 而电解池滞留量通常由电解池类型决定。

为了研究上述因素对整个联合电解催化系统分离性能的影响, 对于 H/D 体系, 选取电解池分离因子 2、3、4 三个数值进行了计算, 对于 H/T 体系, 选取电解池分离因子 2、4、6、8 四个数值进行了计算。电解池滞留量在 20~50 kg 范围取四个点进行计算。计算中催化剂传质系数为 3, 进料位置为 3 m。图 2 和图 3 分别给出了 H/T 和 H/D 两个体系的计算结果。由图 2 和图 3, 两个体系的电解池浓缩倍数和脱氡(氡)率均随电解池分离因子增高而增高。

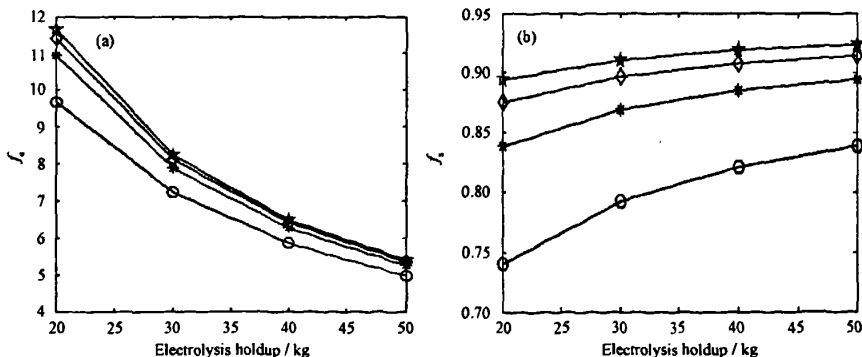


图 2 H/T 体系电解池参数对氡浓缩(a)和脱氡率(b)的影响
Fig. 2 Influence of electrolysis parameters on enrichment (a) and stripping efficiency (b) of H/T.
O, $\alpha_{ele}=2$ * $\alpha_{ele}=4$ $\diamond$, $\alpha_{ele}=6$ $\star$, $\alpha_{ele}=8$

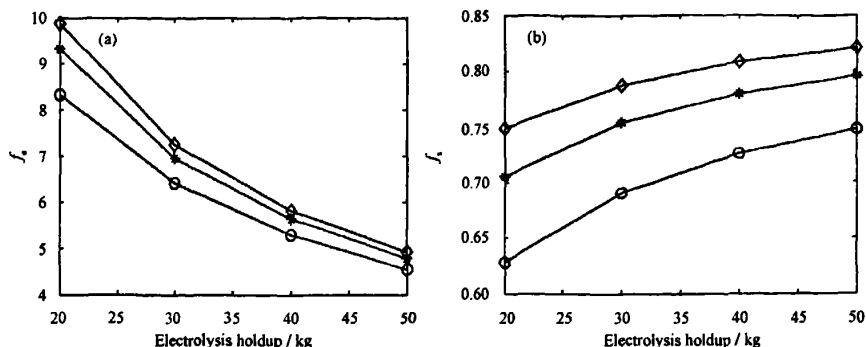


图 3 H/D 体系电解池参数对氙浓缩(a)和脱氙率(b)的影响
Fig.3 Influence of electrolysis parameters on enrichment (a) and stripping efficiency (b) of H/D.
O, $a_{ele}=2$ * $a_{ele}=3$ ◇ $a_{ele}=4$

电解池滞留量越小, 电解池浓缩倍数就越高。但对脱氙率而言, 脱氙率随电解池滞留量增大而增大。这是因为, 电解池中氙浓缩慢, 导致进入交换床后气体中氙浓度降低。在实际中, 高的脱氙率是通过改善催化剂传质性能和增加交换床高度来实现, 而不是增大电解池滞留量, 牺牲浓缩倍数。

与传统碱液电解池相比, 固体聚合物电解池(SPE)具有很多优势, 在很多装置上得到应用。德国 TRENTA4 装置就用了两个 $1 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 的 SPE 电解池并联, 滞留量低, 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, 而且不产生 KOH 二次氙废物^[10]。日本 Ogata 等^[11]测定了 SPE 对 H-T 体系的分离因子为 12, D-T 体系为 2。在轻水堆乏燃料后处理, 德国用高温蒸汽电解池取代传统电解池降低能耗, 同时降低系统滞留量, 尽量减

少二次废物产生, 缺点是电解池分离因子很小^[12]。

2.2 交换床参数对分离性能的影响

对于催化交换系统, 主要有两个因素, 一个是催化剂性能, 另外一个因素是进料位置的选择。催化剂性能一方面与制备工艺密切相关, 另一方面与选取的操作线速度、温度等工艺条件相关。在对 Pt-SDB 传质性能评估实验中, 发现在气体线速度 $2\sim 9 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 、传质系数在 $3\sim 4 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ 范围内^[6], 因此本文在计算中取 3、3.5、4 三个数值, 计算了进料位置分别为 3 m 和 1.5 m 时 H/D、H/T 两个体系的分离性能, 计算中电解池滞留量 40 kg, 电解池分离因子为 4。图 4 表明, 电解池浓缩倍数和脱氙率随催化剂传质系数呈线性增长。

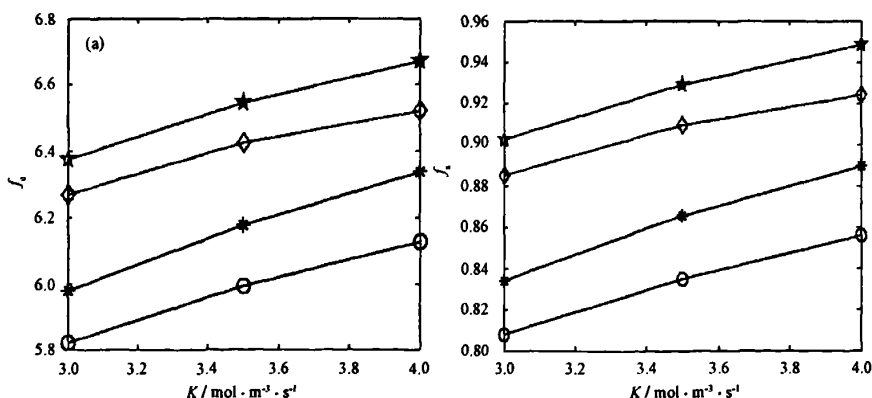


图 4 催化床参数对浓缩倍数(a)和脱氙(氙)率(b)的影响
Fig.4 Influence of catalytic bed parameters on enrichment (a) and stripping efficiency (b).
O, $h_t=3 \text{ m(H/D)}$ * $h_t=1.5 \text{ m(H/D)}$ ◇ $h_t=3 \text{ m(H/T)}$ ☆ $h_t=1.5 \text{ m(H/T)}$

3 结论

利用建立起来的理论模型, 深入研究了联合电解催化交换工艺中各种因素对分离性能的影响。电

解池分离因子的提高对浓缩倍数和脱氙率有显著影响, 电解池滞留量降低是提高浓缩倍数的有效手段。进料位置在 1.5 m 处系统性能好于 3 m 处; 催化剂传质系数在 $3\sim 4 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ 范围内, 浓缩倍数和脱

氘率基本呈线性增长。各种因素对 H/D 和 H/T 两个体系的影响具有相似的规律性，由于热力学因素的差异，相同条件下，HT/H₂O 体系分离性能好于 HD/H₂O。

参考文献

- 1 Spagnolo D A, Everatt A E, Seto P W K, *et al.* Fusion Technol, 1988, 14(2): 501–506
- 2 Trenin V D, Alekseev L A, Karpov S P, *et al.* Fusion Technol, 1995, 28(3): 767–771
- 3 Graham W R C, Everatt A E, Tremblay J R R, *et al.* Fusion Sci Technol, 2002, 41(3): 1137–1141
- 4 Iwai Y, Misaki Y, Hayashi T, *et al.* Fusion Sci Technol, 2002, 41(3): 1126–1127
- 5 阮 皓, 胡石林, 胡振中, 等. 原子能科学技术, 2005, 39(3): 218–221
RUAN Hao, HU Shilin, HU Zhenzhong, *et al.* At Energy Sci Technol, 2005, 39(3): 218–221
- 6 夏修龙. 原子能科学技术, 2006, 40(增刊): 37–40
XIA Xiulong. At Energy Sci Technol, 2006, 40(sup): 37–40
- 7 阮 皓, 李金英, 胡石林, 等. 核化学与放射化学, 2008, 30(3): 129–133
RUAN Hao, LI Jinying, HU Shilin, *et al.* J Nucl Radiochem, 2008, 30(3): 129–133
- 8 夏修龙, 罗阳明, 傅中华, 等. 原子能科学技术, 2004, 38(6): 512–515
XIA Xiulong, LUO Yangming, FU Zhonghua, *et al.* At Energy Sci Technol, 2004, 38(6): 512–515
- 9 夏修龙, 罗阳明, 傅中华, 等. 核技术, 2006, 29(11): 864–866
XIA Xiulong, LUO Yangming, FU Zhonghua, *et al.* Nucl Tech, 2006, 29(11): 864–866
- 10 Cristescu I, Cristescu I R, Dörr L, *et al.* Fusion Sci Technol, 2005, 48(1): 97–101
- 11 Ogata Y, Sakuma Y, Ohtani N, *et al.* Fusion Sci Technol, 2005, 48(1): 136–139
- 12 Keil W, Erdle E. Fusion Technol, 1988, 14(2, part2A): 513–517

Influencing factors of combined electrolysis catalytic exchange for hydrogen isotopes separation

XIA Xiulong REN Xingbi YANG Tongzai FU Zhonghua

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

Abstract The influencing factors on CECE's separation of hydrogen isotopes were comprehensively investigated with a theoretical model. The separation factor of electrolysis cell α_{ele} has a remarkable influence on stripping efficiency and enrichment, and it is an effective way to improve enrichment by decreasing holdup of electrolysis cell. The separation performance at feeding point 1.5 m is better than that of 3 m, stripping efficiency and enrichment has a linear relationship with mass transfer coefficient in the range 3–4 mol·m⁻³·s⁻¹. For all influencing factors, HD/H₂O and HT/H₂O have similar tendency, and HT/H₂O has better separation performance than HD/H₂O for the inherent thermodynamic difference of the two systems.

Key words Hydrogen isotopes separation, CECE, Tritium

CLC O643.14