

水-氢交换氢同位素体系 HD/H₂O、DT/D₂O 和 HT/H₂O 分离性能模拟研究

吴 栋, 阮 皓, 胡石林, 尹玉国, 张 丽, 黄登高, 窦勤成

中国原子能科学研究院 特种材料专项工程部, 北京 102413

摘要: 计算模拟应用于氢同位素分离领域, 能够方便、快捷地进行工艺条件分析。本工作采用数值模拟的方法对比研究了水-氢催化交换过程中 HD/H₂O、DT/D₂O 和 HT/H₂O 三种氢同位素体系的分离性能。研究表明: 在一定工艺条件下, 三种体系均在操作温度为 343 K 时达到最大的分离效果; 随着气液比从 1.0 增大到 3.0, 最优操作温度均从 343 K 降低到 323 K, 但是在此过程中, HT/H₂O 体系的分离效果受温度的影响较小一些; 在达到最大分离效果的目标下, HT/H₂O 体系需要的理论塔板数比 HD/H₂O 和 DT/D₂O 体系少, 同时, 在优化的工艺条件下, 三体系气相中氢同位素浓度在交换柱内分布曲线存在一定的差异。

关键词: 水-氢交换; 氢同位素分离; 数值模拟; 工艺条件

中图分类号: O643.14 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2016)04-0200-07

doi: 10.7538/hhx.2016.38.04.0200

Simulation Study on H₂O-H₂ Catalytic Exchange Capability for Hydrogen Isotopes Separation of HD/H₂O, DT/D₂O and HT/H₂O

WU Dong, RUAN Hao, HU Shi-lin, YIN Yu-guo, ZHANG Li,
HUANG Deng-gao, DOU Qin-cheng

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(83), Beijing 102413, China

Abstract: Computational simulation, as a strong and valuable complement approach to experimental study, can play a significant role in hydrogen isotope separation nowadays. In this work, a systematic study was conducted on H₂O-H₂ catalytic exchange capability for hydrogen isotopes separation of HD/H₂O, DT/D₂O and HT/H₂O based on numerical modelling. The results indicate that the highest separation capability is obtained at 343 K, an optimum temperature for three systems. Additionally, the optimum temperatures decrease down to 323 K with increasing gas-liquid ratio up to 3.0, however, the HT/H₂O system show less dependence on temperature considering the lower reduction of the separation ability. The number of theoretical stages for HT/H₂O system is less than the other two ones as presenting best separation performance. The profile of hydrogen concentration along the column behaves differently for three systems under the technical conditions in this study.

Key words: H₂O-H₂ exchange; hydrogen isotopes separation; numerical simulation; process conditions

在氢同位素分离领域中,采用水-氢同位素催化交换的方法实现不同氢同位素之间分离的研究越来越广泛。计算机模拟研究作为与试验研究优势互补的手段越来越受到科研工作者的重视,该方法在水-氢同位素催化交换工艺中的应用也越来越广泛。近年来,基于平衡级模型的计算机模拟研究取得了一些成果。叶林森等^[1]对填料塔内的 H₂/HDO 体系进行模拟研究,研究了温度、气液比等对分离效果的影响;日本、俄罗斯和韩国等国家依据平衡级模型开发了相关的计算程序^[2-4]。除此之外,夏修龙等^[5]建立了动态模型,分析了 HD/H₂O 和 HT/H₂O 两体系催化交换工艺中电解池滞留量、进料位置和传质系数对分离性能的影响。尽管如此,由于实验条件的限制,尤其是 T 操作过程对辐射防护有较高的要求,至今未开展过水氢交换过程中气(H)、氘(D)和氚(T)三种氢同位素的分离性能差别的实验研究。因此,本工作依据平衡级模型,采用计算模拟的方法对 HD/H₂O、DT/D₂O 和 HT/H₂O 三种体系氢同位素分离性能进行对比研究,研究目的为:(1) 系统探索温度、气液比和理论塔板数等工艺参数对三种体系分离效果的影响;(2) 针对不同分离体系获得优化的工艺条件;(3) 分析三种体系分离性能的差异,获得一般规律,以为工业应用提供有力的技术支撑。

1 模型与计算方法

1.1 模型介绍

平衡级模型在水-氢交换过程中研究比较成熟,应用也比较广泛,基本关系为物料平衡、反应平衡和气液平衡关系。依据平衡关系建立数学方程,然后通过求解数学方程获得描述催化交换过程的工艺参数。在液相催化交换工艺过程中,氢气与液态水互相接触实现不同氢同位素之间的分离,可以应用于 H、D 和 T 三种氢同位素之间的分离。该模型以含 H 和 D 两种氢同位素的 HD/H₂O 体系为例进行说明^[6]。在平衡级模型中,从交换柱底部进入的 HD(H₂) 气体和从顶部进入的液态 H₂O(HDO) 发生氢同位素之间的交换反应,如图 1 方程(a)所示。将交换柱内的两步反应

进行模型化处理:方程(b)表示的气相反应过程发生在催化剂层;方程(c)表示的相交换过程发生在填料层。此时,氢气通过填料层时氢气中氘浓度不发生变化,液态水通过催化剂层时水中氘浓度也不发生改变。每一个催化剂层和填料层组合构成一个平衡级,也称作理论塔板,每一个塔板上发生 (b)和(c)两步反应,假设催化交换柱具有 N 级理论塔板。

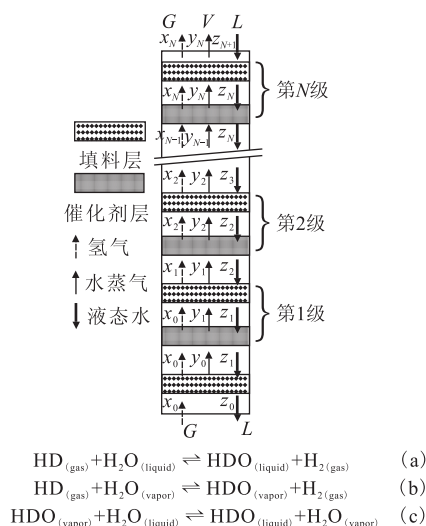


图1 水-氢交换催化交换模型图

Fig. 1 Schematic model of liquid-phase catalytic exchange column

在第 N 级的催化剂层中,氘的物料平衡关系:

$$V(z_N^* - z_{N-1}) = G(y_{N-1} - y_N) \quad (1)$$

其中 G 和 V 分别是氢气和水蒸气的流量, y 和 z 分别是氢气和水蒸气中的氘浓度, $*$ 代表平衡状态。

其中在氘浓度比较低的情况下,氘在氢气与水蒸气的分离因子 α_g 等于交换反应的平衡常数 K_g , 则有:

$$\alpha_g = z_N^* / y_N \quad (2)$$

同样,发生在填料床层的第 N 级氘的平衡关系:

$$V(z_N^* - z_N) = L(x_N - x_{N+1}) \quad (3)$$

其中 L 是液态水的流量, x 是液态水中的氘浓度。

氘在液态水和水蒸气的分离因子为:

$$\alpha_v = x_N / z_N \quad (4)$$

联立方程(1)–(4)可得:

$$\gamma_v(\alpha_g + \gamma_g)y_{N+2} - \{(\gamma_v + 1/\alpha_v)(\alpha_g + \gamma_g) + \gamma_g\gamma_v\} \cdot y_{N+1} + \{\gamma_g(\gamma_v + 1/\alpha_v) + \alpha_g/\alpha_v\}y_N = 0 \quad (5)$$

其中: $\gamma_g = G/V$; $\gamma_v = L/V$

求解方程(5)可以得到第 N 级氢气中氘浓度:

$$y_N = C/\alpha_v B + \gamma_v(Bx_1 - \alpha_g C)A^{N-1}/(\alpha_g + \gamma_g)B \quad (6)$$

其中:

$$A = 1/\alpha_v \gamma_v + \gamma_g/(\alpha_g + \gamma_g), \\ B = (\alpha_g + \gamma_g)/\alpha_v - \alpha_g \gamma_v, \\ C = \gamma_g y_0 + z_0 - \gamma_v x_1$$

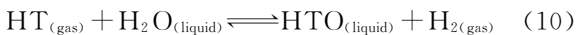
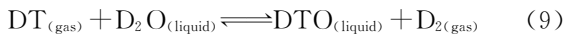
催化交换柱顶部和底部液态水中的氘浓度为:

$$x_{N+1} = \alpha_g C/B + (Bx_1 - \alpha_g C)A^N/B \\ x_1 = \frac{x_{N+1} - \alpha_g \gamma_g(1 - A^N)y_0/B}{A^N + \alpha_g(1/\alpha_v - \gamma_v)(1 - A^N)/B} \quad (7)$$

从交换柱底部的质量守恒可以获得底部水蒸气中的 D 浓度:

$$z_0 = \frac{\gamma_v x_1}{(\gamma_v - 1)\alpha_v + 1} \quad (8)$$

在已知进料氢气、液态水中的氘浓度和两个分离因子的情况下,依据上述公式可以获得交换柱顶部氢气和底部液态水中的氘浓度。上述模型应用于 DT/D₂O 和 HT/H₂O 体系,总反应公式如方程(9)和(10)所示。



1.2 分离因子

从计算模型中可以看出,分离因子的获取在模型求解过程中至关重要。由于气氘氘的同位素效应比较大,水-氢交换反应的平衡常数不等于 1。通常采用分离因子来表征同位素效应的大小。对于水-氢同位素催化交换过程,在温度比较高和氢同位素浓度比较低(一般小于 8%)的情况下,分离因子和平衡常数看作一致。水-氢同位素的平衡常数由气相反应和汽液相变两步交换的平衡常数决定,并且前者只与温度相关,而后者与温度和氢同位素浓度两者相关。

气相反应的平衡常数一般采用实验测定,然后通过对获得的平衡常数值与温度进行数据拟合,以获得随温度变化的关系式并作为经验公式使用。加拿大和俄罗斯的研究人员分别建立了针对不同氢同位素体系的经验公式,这些经验公式

在实际中也有比较广泛的应用^[7]。除此之外,气相反应的平衡常数还可以通过量子化学计算获得。钟正坤等^[8]采用量子化学从头计算方法,通过计算获得各同位素分子的配分函数值,然后推导出 HD/H₂O 和 DT/D₂O 两体系的气相分离因子。依据拉乌尔定律,汽液相变的平衡常数可以由两种不同氢同位素水在某一温度下的饱和蒸汽压值获得。不同氢同位素水的饱和蒸汽压有所不同,van Hook^[9]基于凝聚状态下蒸汽压的同位素效应,采用计算方法获得 273~403 K 下液态水的饱和蒸汽压,并拟合成方程。根据饱和蒸汽压比值获得汽液相变的平衡常数。除了理论计算之外,加拿大和俄罗斯的研究人员同样也对汽液相变过程的分离因子建立了经验公式^[3,7]。已知气相反应和汽液相变两步交换的平衡常数,最终也可以获得水-氢交换总反应的分离因子,衡量不同同位素的分离效果。表 1 列出了 HD/H₂O、DT/D₂O 和 HT/H₂O 三个体系常用的分离因子经验公式。

为了对比经验公式与理论计算值之间的差异,本工作对 HD/H₂O、DT/D₂O 和 HT/H₂O 三体系的总分离因子 α_T 进行比较,结果示于图 2。理论计算中反应的总分离因子是结合量化计算获得的气相反应分离因子和由饱和蒸汽压比值获得的汽液分离因子得到,从图 2 可以看出:对于三种研究体系,两经验公式得到的较重氢同位素的总分离因子几乎一致,并且经验公式与理论计算得到的结果吻合较好,最大偏差仅为 6.2%。因此,不管是理论计算还是经验公式获得的分离因子均能够应用于模拟计算中。

2 结果与讨论

2.1 模型与方法验证

基于平衡级模型,本工作首先依据模型建立计算方法,并验证方法的可靠性,然后对 HD/H₂O、DT/D₂O 和 HT/H₂O 体系氢同位素水-氢交换分离性能进行模拟研究。本工作以 HD/H₂O 体系为例进行模型与方法的验证。研究采用与文献[1]中实验一致的工艺条件为代表进行模拟验证,工艺条件为:理论塔板数 $N=5$;顶部进料 H₂O 中 D 浓度为 4×10^{-3} (D 原子百分数,下同);每一理论塔板压降为 133 Pa;气液比 G/L 为 1.0;交换柱底部进气压力为 0.1 MPa 和纯 H₂ (气体中 D 浓度为 0)。HD/H₂O 体系所采用的

表 1 三种体系分离因子经验公式

Table 1 Empirical equations for the calculation of separation factors for three systems

体系	国家	分离因子
HD/H ₂ O	加拿大 ^[7]	$\ln \alpha_g = -0.2735 + \frac{449.2}{T} + \frac{2380}{T^2}, \ln \alpha_v = -0.0592 - \frac{80.3}{T} + \frac{25490}{T^2}, \ln \alpha_T = -0.2143 + \frac{368.8}{T} + \frac{27870}{T^2}$
	俄罗斯 ^[3]	$\ln \alpha_T = -0.1636 + \frac{333.7}{T} + \frac{33840}{T^2}$
	日本 ^[10]	$\ln \alpha_g = -0.297 + \frac{472.0}{T}$
HT/H ₂ O	加拿大 ^[7]	$\lg \alpha_g = 0.292 \lg T + \frac{336.5}{T} - 1.055, \ln \alpha_v = -0.00971 - \frac{47.98}{T} + \frac{23122}{T^2}, \ln \alpha_T = -2.426 + \frac{774}{T} + 0.292 \ln T$
	俄罗斯 ^[3]	$\ln \alpha_T = -2.4264 + \frac{718.2}{T} + \frac{24589}{T^2} + 0.292 \ln T$
	日本 ^[10]	$\ln \alpha_g = -0.434 + \frac{673.0}{T}$
DT/D ₂ O	加拿大 ^[7]	$\ln \alpha_T = -0.1474 + \frac{191.5}{T}$
	俄罗斯 ^[3]	$\ln \alpha_T = -0.1974 + \frac{211.1}{T}$
	日本 ^[10]	$\ln \alpha_g = -0.132 + \frac{170.0}{T}$

注: α_g, α_v 和 α_T 分别代表三体系中气相反应、汽液相变和总反应中两种氢同位素中较重氢同位素的分离因子

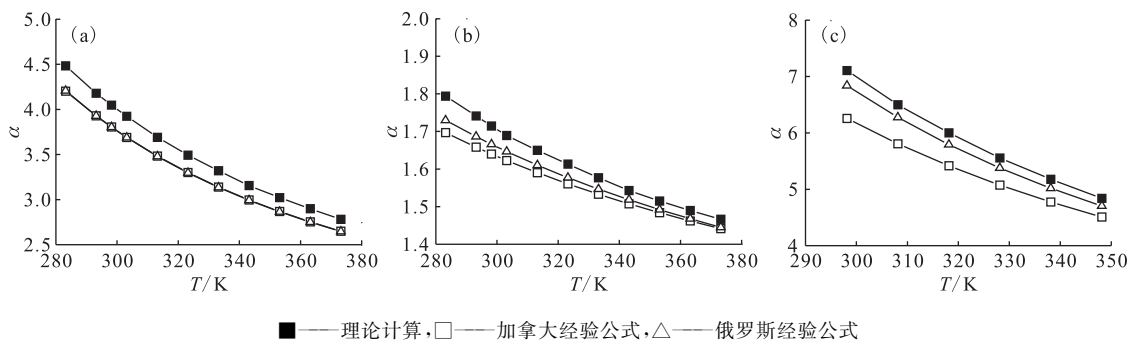


图 2 三种研究体系基于经验公式与理论计算的分离因子对比图

Fig. 2 Separation factors based on theoretical modelling and empirical equation for three systems

分离因子采用加拿大经验公式(表 1)。依据以上工艺条件进行模拟计算,获得交换柱顶部气相中 D 浓度随温度的变化,模拟结果示于图 3。由图 3 可以看出,本工作建立模型获得的模拟结果与文献模拟结果一致,与实验值偏差也较小。图 3 中计算结果与实验结果存在一定的差异。主要是因为计算值是在理想情况下获得的,即气液相完全接触,并充分反应达到平衡。而实际条件下,尤其是在温度比较高时,汽相增多会导致部分水汽在催化剂内部浓集,从而交换反应不能进行完全。除此之外,相比计算模拟的理想性,实际中反应的进行受到温度梯度、质量传递速率等诸多不确定因素的影响。但是,所建立的模型与方法仍然是可靠的。

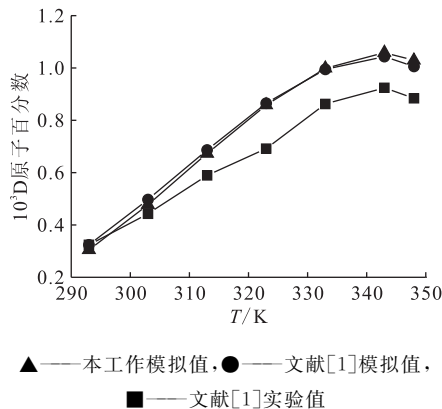


图 3 HD/H₂O 体系交换柱顶部气相中 D 浓度随温度变化模拟值与实验值对比
 Fig. 3 Comparison of the simulated and experimental deuterium concentration at the column top for HD/H₂O

2.2 操作温度的影响

本工作针对 HD/H₂O、DT/D₂O 和 HT/H₂O 三个不同体系,研究了在 293~353 K 温度范围内,交换柱顶部气相中较重氢同位素浓度随温度的变化。各体系在交换柱顶部气相中较重氢同位素浓度分别代表:HD 和 H₂ 混合气中 D 浓度(HD/H₂O);DT 和 D₂ 混合气中 T 浓度(DT/D₂O);HT 和 H₂ 混合气中 T 浓度(HT/H₂O)。在各研究体系中,交换柱底部进气压力均为 0.1 MPa,进气组成均为纯 H₂ (HD/H₂O)、D₂ (DT/D₂O)和 H₂ (HT/H₂O),每一理论塔板降压为 133 Pa;同样顶部液体进料分别为 HDO (D 原子百分数为 4×10^{-3})、DTO (T 原子百分数为 4×10^{-3})和 HTO (T 原子百分数为 4×10^{-3})。HD/H₂O 和 HT/H₂O 体系所采用的分离因子来自于加拿大经验公式;对于 DT/D₂O 体系,没有经验公式独立计算气相反应和汽液相变的分离因子,因此 DT/D₂O 体系分离因子来自于理论计算。模拟结果示于图 4。图 4 结果表明:对于三种研究体系,交换柱顶部气相中较重氢同位素浓度随着温度升高,均是先增加后降低的趋势,存在最优的操作温度 343 K^[11];在 343 K 时,HD 中 D (HD/H₂O 体系)和 DT 中 T (DT/D₂O 体系)的浓度高于 HT 中 T (HT/H₂O 体系)的浓度,形成这种差别的主要原因是 HT/H₂O 体系中气相反应的分离因子比较大(4.63),高于 HD/H₂O 体系(3.03)和 DT/D₂O 体系(1.52),这取决于体系中分子热力学性质的差别。进一步从统计热力学角度分析,热力学性质的差别取决于各分子的配分函数^[8],分子配分函数之间的差别决定了热力学性质的差别。

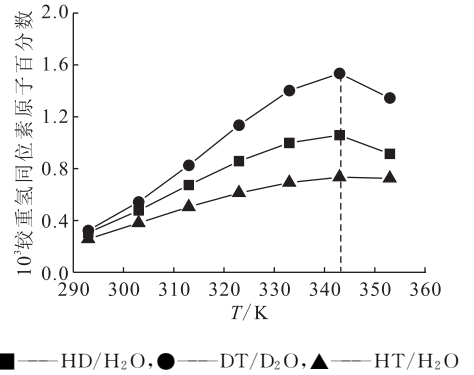


图 4 三种研究体系交换柱顶部气相中较重氢同位素浓度随温度变化

Fig. 4 Heavier hydrogen concentration at the column top for three systems as a function of temperature

2.3 气液比的影响

针对三种不同体系,接着研究了气液比 G/L 从 1.0 增大到 3.0 的条件下,交换柱顶部气相中较重氢同位素浓度在温度与气液比同时变化下的趋势,结果示于图 5。

如图 5 所示,在不同气液比条件下,三体系中交换柱顶部气相中较重氢同位素浓度均随着温度升高,呈现先增加后降低的趋势,并且也存在一个最优的操作温度。同时,最优操作温度均随着气液比的增大呈现降低的趋势,从 343 K 降低到 323 K,在气液比为 1.5 和 2.0 时,最优操作温度均为 333 K。

在气液比从 1.0 增大到 3.0 的条件下,HD/H₂O、DT/D₂O 中交换柱顶部气相中较重氢同位素浓度分别下降 45% 和 55%,而 HT/H₂O 体系气相中 T 的浓度降低 36%,相比而言,降低程度较小。这说明在气液比增大的过程中,HD/H₂O、

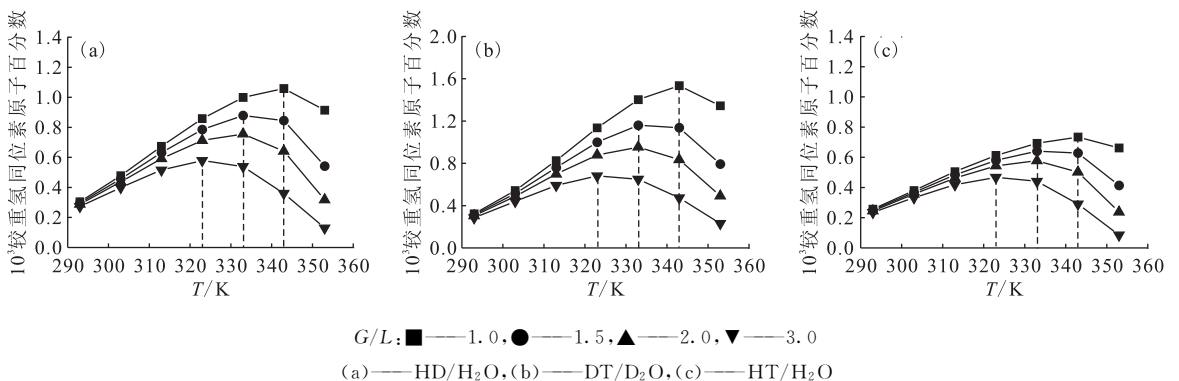


图 5 不同气液比 G/L 条件下各研究体系交换柱顶部气相中较重氢同位素浓度随温度变化

Fig. 5 Heavier hydrogen concentration at the column top for three systems as a function of temperature with various G/L ratios

DT/D₂O 分离效果受温度影响比较大,而 HT/H₂O 体系的分离效果受温度的影响较小一些。

2.4 理论塔板数的影响

由以上分析可以得到对于三种体系,获得最大分离效果的工艺条件为:操作温度 343 K 和气液比 1.0。在此工艺条件下,进一步研究理论塔板数对分离效果的影响,交换柱顶部气相中较重氢同位素浓度随着理论塔板数 N 的变化示于图 6。从图 6 可以看出,交换柱顶部气相中较重氢同位素浓度均随着理论塔板数增加先非线性升高,后逐渐趋于稳定。三种体系呈现的变化趋势是一致的。HD/H₂O 和 DT/D₂O 体系在理论塔板数为 25 的情况下趋于稳定而 HT/H₂O 在理论塔板数为 15 的情况下就已经趋于稳定,这主要是因为 HT/H₂O 体系的分离因子比较大,比 HD/H₂O 和 DT/D₂O 体系更快达到平衡。因此,在获得最大的分离效果的要求下,HT/H₂O 体系需要的理论塔板数比 HD/H₂O 和 DT/D₂O 体系少。

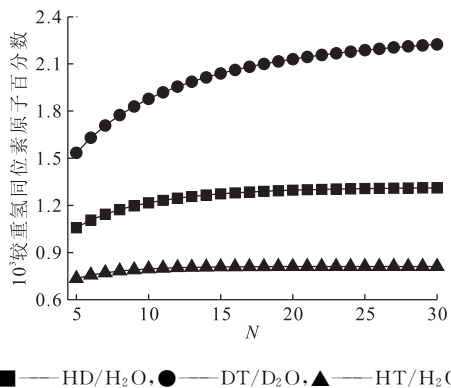


图 6 三种研究体系交换柱顶部气相中较重氢同位素浓度随理论塔板数的变化

Fig. 6 Heavier hydrogen concentration at the column top for three systems as a function of number of stages

2.5 浓度分布

通过前述分析可以得到在获得最大分离效果时,三种体系优化的工艺条件为:气液比 1.0,操作温度 343 K,理论塔板数 25 (HD/H₂O 和 DT/D₂O)和 15 (HT/H₂O)。图 7 给出了在优化的工艺条件下,各研究体系气相中较重氢同位素浓度在交换柱内分布。从图 7 可以看出,对于 HD/H₂O 和 HT/H₂O 体系,随着理论塔板数的增加,即随着交换柱高度的增加,各级理论塔板上的气相中较重氢同位素浓度呈先非线性增加、后趋于稳定的变化规律。而对于 DT/D₂O 体系,虽然也

呈现非线性变化,但是浓度分布曲线的斜率随着塔板数增加而增大。由前述方程(6)中可以得到,浓度分布曲线的斜率与系数 A^N 成正比,三种体系的 A 值分别为:0.86 (HD/H₂O)、1.03 (DT/D₂O)和 0.74 (HT/H₂O)。DT/D₂O 体系的 A 值大于 1,因此对于 DT/D₂O 体系,浓度分布曲线的斜率呈现增大的趋势。系数 A 与体系的温度、分离因子和液态水的饱和蒸汽压有关。

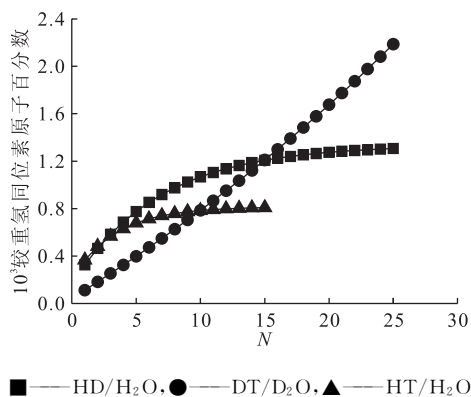


图 7 三种研究体系气相中较重氢同位素浓度在交换柱内的分布

Fig. 7 Profiles of the heavier hydrogen concentration in the gas phase along the column

3 结论

综上所述,本工作采用数值模拟的方法,通过对 HD/H₂O、DT/D₂O 和 HT/H₂O 三种氢同位素体系的分离性能对比研究,获得结论如下:

(1) 交换柱顶部气相中较重氢同位素浓度随着温度升高,均呈现先增加后降低的趋势,存在一个最优的操作温度 343 K;

(2) 在气液比从 1.0 增大到 3.0 的条件下,最优操作温度均随着气液比的增大呈现降低的趋势,并且 HD/H₂O、DT/D₂O 交换效果受温度影响比较大,而 HT/H₂O 体系的交换效果受温度的影响相对较小;

(3) 在获得最大分离效果的要求下,HT/H₂O 体系需要的理论塔板数比 HD/H₂O 和 DT/D₂O 体系少,同时,在优化工艺条件下,HD/H₂O 和 HT/H₂O 体系气相中较重氢同位素浓度随着交换柱高度增大呈先非线性增加、后趋于稳定的相同变化规律,即浓度分布曲线的斜率呈现减小的趋势,而 DT/D₂O 体系,浓度分布曲线斜率呈现增大的趋势。

参考文献:

- [1] Ye Linsen, Luo Deli, Tang Tao, et al. Process simulation for hydrogen/deuterium exchange in a packed column[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(12): 6604-6609.
- [2] Kinoshita M. Simulation procedure for multistage water/hydrogen exchange column for heavy water enrichment accounting for catalytic and scrubbing efficiencies[J]. J Nucl Sci Technol, 1985, 22(5): 398-405.
- [3] Fredorchenko O A, Alekseev I A, Trenin V D. Computer simulation of the water and hydrogen distillation and CECE process and its experimental verification[J]. Fusion Technol, 1995, 28 (2): 1485-1490.
- [4] Kim K R, Ahn D H, Lee H S, et al. Rigorous analysis for design and performance of the water/hydrogen isotopic exchange column in a tritium removal facility[J]. J Ind Eng Chem, 1997, 3(4): 310-317.
- [5] 夏修龙. 联合电解催化交换系统 HD/H₂O 和 HT/H₂O 体系模拟[J]. 原子能科学技术, 2006, 40(Suppl): 37-40.
- [6] Isomura S, Kaetsu H, Nakane R. Deuterium separation by hydrogen-water exchange in multistage exchange column[J]. J Nucl Sci Technol, 1980, 17(4): 308-311.
- [7] Rolston J H, den Hartog J, Bulter J P. The deuterium isotope separation factor between hydrogen and liquid water [J]. J Phys Chem, 1976, 80(10): 1064-1067.
- [8] 钟正坤, 张莉, 孙颖, 等. 氢-水同位素交换分离因子理论计算[J]. 原子能科学与技术, 2004, 38(2): 148-151.
- [9] van Hook W A. Vapor pressures of the isotopic waters and ices[J]. J Phys Chem, 1968, 72(4): 1234-1244.
- [10] Yamanishi T, Okuno K. A computer code simulation multistage chemical exchange column under wide range of operating conditions, JAERI-Data/Code 96-028[R]. Japan: Japan Atomic Energy Research Institute, 1996.
- [11] Kim K R, Lee M S, Paek S, et al. Operational analysis of a liquid phase catalytic exchange column for a detritiation of heavy water [J]. Sep Purif Technol, 2007, 54(3): 410-414.