

文章编号:0253-9950(2008)02-0108-04

低温精馏分离 H₂/HD

夏修龙,任兴碧,古梅,罗阳明,傅中华,刘云怒,刘俊,谢波,翁葵平

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:以天然氢为原料的第一次实验,总理论塔板数在 20 左右,以氘丰度为 1.0×10^{-3} 的原料气进行的第二次实验,总理论塔板数为 24,理论等板高度在 15~20 cm。实验表明,在总理论塔板数较小时,冷凝器中氘丰度将随时间增长,再沸器中氘丰度变化实验值与理论值吻合很好,但同时观察到实验过程中液氢液位、温度等运行参数存在扰动。

关键词:氢同位素分离;低温精馏;理论模型

中图分类号:O643.14 文献标志码:A

Separation Performance of H₂/HD by Cryogenic Distillation

XIA Xiu-long, REN Xing-bi, GU Mei, LUO Yang-ming, FU Zhong-hua, LIU Yun-nu,
LIU Jun, XIE Bo, WENG Kui-ping

China Academy of Engineering Physics, P. O. Box 919(214), Mianyang 621900, China

Abstract: In order to study the behavior of hydrogen isotopes separation by cryogenic distillation, a computational method was constituted to obtain total stage number of distillation column based on experimental data and two separation tests were carried out with H₂/HD system. The total stage number is about 20 in the first test with natural hydrogen gas and is 24 in the second test with 1.0×10^{-3} deuterium abundance hydrogen gas. The HETP value is in the range of 15-20 cm. The experiments show that the deuterium concentration in the condenser will increase with time if the total stage number is small, and theoretical prediction of deuterium concentration in reboiler is agree very well with experimental value. The fluctuations of liquid hydrogen level and temperature are also observed during experiment.

Key words: hydrogen isotopes separation; cryogenic distillation; theoretical model

氘作为聚变燃料其生产工艺和提取技术历来备受关注。在 20~25 K 左右的温度下,氢同位素的 6 种分子在气液两相的分配存在差异,利用这种差异可以通过精馏工艺进行氢同位素分离。低温精馏氢同位素分离具有处理量大的独特优势,适合 CANDU 堆重水除氘或聚变堆中燃料循环

等大规模氢同位素分离领域。加拿大 1987 年建成的 DTRF 处理能力达到 360 kg/h,为 20 个 CANDU-PHW 核电机组重水除氘,迄今为止仍然是世界上最大的此类装置^[1]。美国 LANL 于 1977 年按照聚变堆要求设计建造了 4 根柱的低温精馏氢同位素分离装置 TSTA,1981 年投入运

收稿日期:2006-12-30;修订日期:2007-04-23

基金项目:中国工程物理研究院科学技术发展基金资助项目(2007B02005)

作者简介:夏修龙(1975—),男,山东青岛人,硕士,助理研究员,从事氘工艺研究

行,不断提高氙操作量,1987 年达到 100 g 氙^[2]。2005 年 6 月国际热核聚变实验反应堆(ITER)在法国全面启动,在聚变堆的氙-氙燃料循环中,低温精馏氢同位素分离单元在其中占有重要地位,在 JET 和 ITER^[3]上均采用低温精馏工艺对未燃尽的氙氙和从水除氙系统(water detritiation system, WDS)与中性束流注入器(neutral beam injectors, NBI)回来的气体进行同位素分离。低温精馏作为大规模氢同位素分离的有效手段,其工程可行性和技术优势已经被多项工业应用所证实。

由于氢的沸点很低,氢的 6 种分子(H₂, HD, D₂, HT, DT, T₂)的蒸气压相差也很小,氢本身也有易燃易爆的特点,实现其分离存在不少工程上的困难,与发达国家相比,国内此方面的工作开展得较晚。天津大学罗祎青等^[4]对于有侧线歧化的分离过程进行了计算模拟。中国工程物理研究院核物理与化学研究所自 2003 年开始该方面的理论计算及系统设计工作^[5-6],并于 2006 年建成了一套低温精馏氢同位素分离装置,进行了 2 次 H₂/HD 分离实验。第一次实验中所用原料气为天然氢,氙丰度为 1.4×10^{-4} ,第二次实验所用原料气氙丰度为 1.0×10^{-3} 。本工作拟建立动态模型并结合实验数据获得总理论塔板数等关键参数,对再沸器和冷凝器中氙丰度随时间的动态变化进行分析,为进一步的分离实验和系统优化设计提供理论参考。

1 实验部分

1.1 仪器

温度测量采用 Lakeshore Model 218 测温仪,8 路巡检测温,并可以通过 RS232 接口与工控机通讯,传感器采用美国 Lakeshore 公司硅二极管 DT470-SD-11A,测量精度在 1.40~100.00 K 之间为 ± 0.25 K;压差测量采用成都中阳公司的 CS3351 型压差计,带 RS232 接口。冷凝器中贫氙气的氙丰度分析采用美国 Finnigan 公司的 Mat-253 型质谱计,再沸器中氙丰度分析采用美国 Agilent 公司的 6890N 型气相色谱仪。

1.2 实验方法

低温精馏氢同位素分离装置主要由气体净化前处理系统、制冷及真空系统、精馏柱、测量与控制系统、安全防护系统等组成,装置图示于图 1。整个低温精馏装置所需 20 K 冷量由一台 G-M 制

冷机提供。G-M 制冷机操作简单,工作寿命较长。G-M 制冷机压缩机和冷头为分置式,冷头位于冷箱安装法兰上,压缩机位于地面,两者之间用不锈钢管连接。在精馏柱上分布有多个温度、压力和差压传感器,能够实时监测系统工作状态。系统测控软件完成运行参数检测及处理、多画面流程显示、运行参数记录、控制调节、运行参数趋势显示、报警管理显示等多种功能。第一轮实验所用原料气为天然氢,氙丰度为 1.4×10^{-4} ;第二轮实验所用原料气的氙丰度为 1.0×10^{-3} 。

混合组分在柱上某一位置进入后,由于不同组分的饱和蒸气压不同,轻组分在气相富集,重组分在液相浓缩,从而造成在气、液两相中的分配不同,达到分离的目的。精馏过程中,可以取再沸器和冷凝器中样品进行分析,获得不同组分随时间变化的曲线。

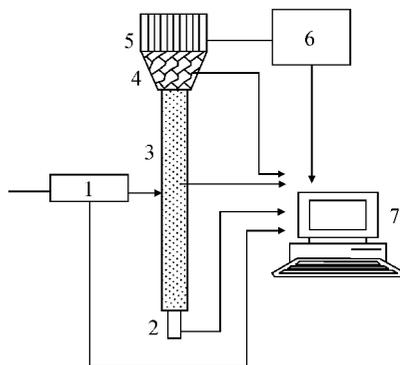


图 1 低温精馏系统示意图

Fig. 1 Scheme of cryogenic distillation system

- 1——净化系统(Purification system), 2——再沸器(Reboiler),
3——精馏柱(Distillation column), 4——冷凝器(Condenser),
5——冷头(Cold head), 6——制冷系统(Refrigeration system),
7——控制系统(Control system)

2 结果和讨论

2.1 动态模型和总理论板数的计算

影响氢同位素分离性能的因素很多,总理论塔板数、回流比、进料位置等均会对分离能力造成不同程度影响,而总理论塔板数为决定性因素。在精馏柱高度一定的情况下,总理论塔板数与理论等板高度有如下关系:

$$N_T = H/HETP. \quad (1)$$

式中, N_T 为总理论塔板数; H 为精馏柱高度, m; $HETP$ 为理论等板高度, m。由于精馏柱高度已

知,本系统 $H=4\text{ m}$;知道了总理论塔板数 N_T ,即可由式(1)求得理论等板高度。

总理论塔板数 N_T 可以用塔板理论对精馏过程进行描述,对于精馏柱上的任意一块塔板 j ,用 $x_{i,j}$ 表示某组分 i 在塔板 j 处液相中的摩尔分数,其随时间的变化用下式描述:

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

式中, L 为液体流量, mol/s; V 为气体流量, mol/s; $L_{j,f}$ 为进料液体流量, mol/s; $V_{j,\text{out}}$ 为采出气体流量, mol/s; $x_{i,j}$ 为液相组分摩尔分数; $K_{i,j}$ 为平衡常数; $H_{L,j}$ 为 j 板滞液量, mol; t 为时间, s。

对于 H_2/HD 分离的双组分体系,上面的方程总共有 $2n$ 个。如果已知总理论塔板数 N_T ,即可根据前面的动态模型得出冷凝器中氘丰度随时间的变化。但总理论塔板数本身是一个未知参数,因此必须通过计算多个总理论塔板数下的冷凝器氘丰度的变化行为,结合实验数据,看哪一个总理论塔板数下得到的氘丰度随时间变化曲线与实验更接近。计算了总理论塔板数分别为 60, 40, 30, 20 时冷凝器中氘丰度随时间的变化,计算结果示于图 2。总理论塔板数对于冷凝器中氘丰度的影响非常显著,在总理论塔板数为 60 时,冷凝器氘丰度为 10^{-10} 量级,而在总理论板数为 20 时,冷凝器氘丰度为 10^{-6} 量级。冷凝器中氘丰度的测量数据少,3 个数据之间波动性也较大,通过计算值与实验值的对比可知,第一次实验总理论塔板数为 20 左右。用同样的方法得到第二次实验总理论塔板数为 24。由式(1)可求得理论等板高度为 15~20 cm。

2.2 再沸器和冷凝器中氘丰度变化

图 3 给出了 2 次实验氘丰度在再沸器和冷凝器中的动态变化行为。对于再沸器中的氘丰度变化,理论值和实验值吻合较好。冷凝器中氘丰度出现较大波动,其原因是一方面,低丰度样品在质谱分析时, HD^+ 和 D_2^+ 离子峰信号本身很弱,数据不确定度增加;另一方面,在下面的分析中会看到,取样过程系统操作参数存在较大扰动,使样品本身代表性差一些。

2.3 系统操作参数扰动

对系统运行期间的操作参数分析示于图 4, 5。系统运行期间,液氢液位和温度均存在扰动。图 4 中出现的 4 个尖峰是由于从再沸器取样造成的,每次取样后液氢液位需要较长时间恢复。这种将样品采出后再用色谱法或质谱法测量氘丰度

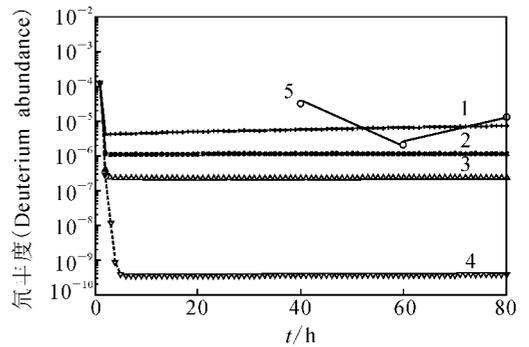


图 2 不同塔板数下冷凝器氘丰度动态变化
Fig. 2 Dynamic behavior of deuterium abundance with different stages
 N_T : 1—20, 2—30, 3—40, 4—60, 5—实验值(Experiment)

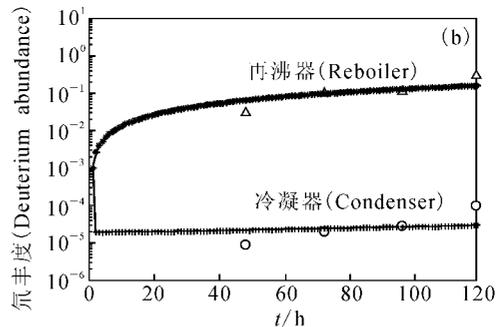
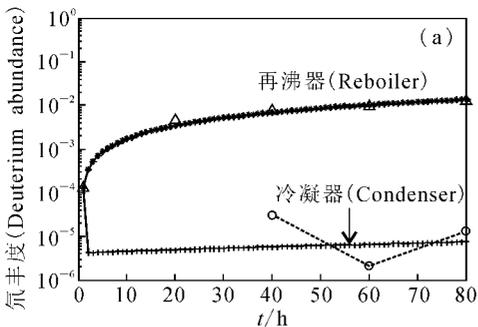


图 3 第一次(a)和第二次(b)实验中氘丰度在再沸器和冷凝器中的动态变化
Fig. 3 Dynamic behavior of deuterium abundance in 1st (a) and 2nd(b) test
氘丰度 (Deuterium abundance): Δ, \circ —实验值(Experiment); $*, +$ —计算值(Calculation)

的方法,除了对系统造成较大扰动外,分析样品的周期也较长。目前较为先进的测试方法为激光拉曼光谱在线分析,直接把多个光纤探头分布于精馏柱的几个关键部位,能够快速获得系统运行期间氘浓度的空间分布和动态变化,不需要将样品取出,但测试设备造价较高。本实验中,液氢液位是通过测量液位压差并按下式算得:

$$h = \Delta p / (\rho g). \quad (3)$$

式中: h 为液氢液位高度,m; Δp 为液位压差,Pa; ρ 为液氢密度,kg/m³; g 为重力加速度,N/kg。

图 5 给出了精馏过程再沸器、冷凝器、冷头三处温度的变化趋势。可以看出,精馏柱上温度在整体平稳的趋势下,在个别时间上出现了较大的波动。排除了人为因素,目前初步认为是外界电网电压存在波动造成的。

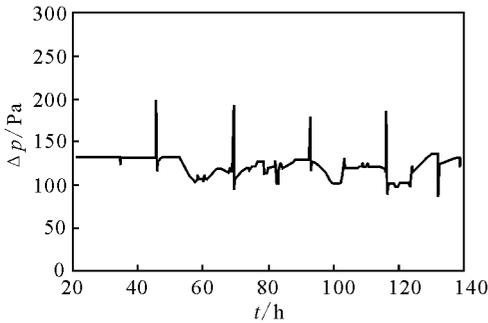


图 4 再沸器液氢液位动态变化

Fig. 4 Dynamic behavior of liquid hydrogen level in reboiler

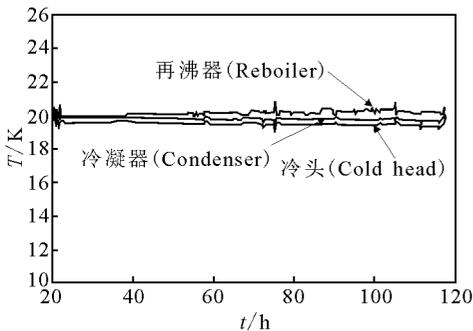


图 5 精馏柱上温度变化

Fig. 5 Dynamic behavior of temperature on distillation column

3 结 论

以 H₂/HD 体系进行了 2 次分离实验,并用建立的动态理论模型对 2 次分离实验进行了分析,结论如下:

(1) 以天然氢为原料的分离实验,计算得出总理论塔板数为 20 左右,以氘丰度为 1.0×10^{-3} 的原料气进行的分离实验计算得出总理论塔板数为 24,理论等板高度在 15~20 cm。与国外同类装置相比,系统性能尚有较大提升空间;

(2) 再沸器中氘丰度变化实验值与理论值吻合很好。

(3) 实验过程中液氢液位、温度等运行参数存在扰动。

致谢:中国工程物理研究院核物理与化学研究所的刘文科同志为气体分析测试作了大量工作,在此谨致谢意。

参考文献:

- [1] Davidson R B, Hatten P V, 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 J L, Bartlit J R, Carlson R V, et al. Experience of TSTA Milestone Runs With 100 Grams-Level of Tritium[J]. Fusion Technol, 1988, 14(2, part2A): 438-443.
- [3] Cristescu I, Cristescu I R, Dörr L. TRENTA Facility for Trade-Off Studies Between Combined Electrolysis Catalytic Exchange and Cryogenic Distillation Process[J]. Fusion Sci Technol, 2005, 48: 97-101.
- [4] 罗祎青,袁希钢,刘春江,等.低温精馏过程模拟及分离特性分析(II)[J].化工学报,2003,54(6): 761-765.
- [5] 夏修龙.低温精馏氘同位素分离影响因素研究[J].核技术,2006,29(6): 221-224.
- [6] 夏修龙,罗阳明,王和义,等.双组分体系低温精馏氘同位素分离理论计算[J].中国核科技报告,2005(1): 41-48.