

CNIC-01806

CAEP-0156

## 双组分体系低温蒸馏氢同位素分离理论计算

夏修龙 罗阳明 王和义 傅中华 刘俊 韩军 古梅

(中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 绵阳, 621900)

### 摘 要

建立了单根柱的低温蒸馏计算模型, 对  $H_2/HD$ ,  $H_2/HT$  和  $D_2/DT$  三个双组分体系进行了计算。给出了温度和各组分浓度在柱上的空间分布, 结果较好地再现了易挥发组分在柱高端浓集, 而难挥发组分在柱底端浓集的分​​离特征。三个体系以  $H_2/HT$  最易分离,  $H_2/HD$  次之,  $D_2/DT$  最差。对于文中研究的体系, 当理论板数为 80 时,  $D_2/DT$  不能达到脱氙率 99% 的分离要求。

关键词: 低温蒸馏 氢同位素 氙

# Theoretical Calculation of Cryogenic Distillation for Two-component Hydrogen Isotope System

(*In Chinese*)

XIA Xiulong LUO Yangming WANG Heyi

FU Zhonghua LIU Jun HAN Jun GU Mei

(Institute of Nuclear Physics and Chemistry, CAEP, Mianyang, 621900)

## ABSTRACT

Cryogenic distillation model for single column was built to simulating hydrogen isotope separation system. Three two-component system  $H_2/HD$ ,  $H_2/HT$  and  $D_2/DT$  was studied. Both temperature and concentration distribution was obtained and the results show a clear separation characteristics.  $H_2/HT$  has the best separation performance while  $D_2/DT$  was the most difficult to separate.

**Key words:** Cryogenic distillation, Hydrogen isotopes, Tritium

## 引言

典型的重水反应堆由于中子俘获每年的积氙量为  $0.14 \sim 0.2 \text{ g/MW}$ , 其放射性占整个系统的  $20\% \sim 30\%$ , 为环境安全和设备运行考虑, 重水中的氙在达到一定浓度后应及时除去, 同时获得的氙可作为核材料利用。由于潜在的经济和军事价值, 各有核国家如俄罗斯、加拿大、日本已建立了中试规模的重水提氙系统。由于重水中的氙浓度与希望得到的核材料相差六个数量级, 因此氙的获取通常要经过多级分离。目前普遍采用的第一级分离为 CECE(联合电解催化交换)工艺, 第二级分离主要有色谱和低温蒸馏两种工艺。色谱分离具有系统滞氙量小的优势, 然而面对百吨量级的重水时存在处理能力的限制, 因而其工程可行性面临挑战。

与色谱分离、热扩散等其他分离手段相比, 低温蒸馏具有处理量大, 能耗低, 滞氙小, 设备紧凑, 分离因子较大等优点。各有核国家如美国、法国、俄罗斯、加拿大等针对重水堆中的氙处理或热核聚变堆中的燃料回收<sup>[1~15]</sup>, 积极开展了此项研究。日本原子能研究所在 20 世纪 80 年代与美国 LANL 的 TSTA 合作项目一直致力于氢同位素低温蒸馏技术的理论设计与实验工作, 80 年代末至 90 年代初, TSTA 项目详细研究了等板高度、滞液量、回流比、床层压降、气体线速度等参数对系统分离能力的影响<sup>[16~21]</sup>。文献指出, 低温蒸馏是符合聚变堆氢同位素分离处理容量的唯一可行技术。应该看到, 低温蒸馏的高滞氙量、低温条件控制难度高也是其显著的弱点。

理论方面, 针对氢同位素分离过程的特殊性与传统蒸馏技术的差异开展了大量的计算模拟工作。这些差异包括氙的  $\beta$  衰变, 气体的低温非理想性, 氢同位素溶液对拉乌尔定律的偏离, 各分离体系蒸发潜热的不同。此外, 对于加入歧化反应器以及多柱级联的复杂系统也进行了细致的研究。较为成熟的软件目前有日本的 CRYDIS 系列<sup>[22~24]</sup>, 美国 LANL 的 DYN-SIM, Ontario Hydro 的 FLOSHEET 等。由于氙作为核材料的军事敏感性, 这些软件均为所在实验室所垄断, 因此, 从蒸馏理论的普遍性和氢同位素体系的特殊性出发, 抓住低温蒸馏过程的主要规律, 深入研究影响低温蒸馏分离能力的各种因素, 为系统设计和优化操作运行条件提供理论指导是当前极为迫切的任务, 也是整个重水提氙项目突破处理量限制走向工程化的内在要求。

## 1 理论模型

### 1.1 模型及计算分析

低温蒸馏的分离能力以各个组分在蒸馏柱上的浓度空间分布表征, 因此研究浓度分布与总理论板数, 回流比, 进料位置等的关系将为系统设计提供重要的设计参数。氢同位素的分离为典型的窄沸程体系, 必须有严格的温度控制, 各体系的温度不但直接影响分离能力, 而且与系统操作条件相关, 因此必须给出温度的空间分布。滞氙(氙)量较大是低温蒸馏的弱点, 因此理论中必须定量给出系统的滞氙(氙)量。

氢同位素的低温蒸馏分离仍然属于化工蒸馏的范畴, 遵循蒸馏分离的一般规律性, 因此理论上可借鉴传统蒸馏分离计算的一般方法, 联合能量衡算, 质量衡算, 归一化条件等内在关系加以求解。氢同位素的低温蒸馏分离还有其自身的特殊性, 除了大量的物性数据需要系统的收集整理外, 加入歧化反应的低温蒸馏计算没有现成的模型, 其收敛性的获得也需要

不断的调试摸索。本研究将从最简单的单柱双组分分离开始。为便于分析比较,本文选取  $H_2/HD, H_2/HT$  和  $D_2/DT$  三个双组分体系作为研究对象,进料中第二个组分摩尔分数均为 0.001,进料流量为 1 mol/s,回流比为 6。

### 1.2 理论模型

单根柱的蒸馏系统由冷凝器,再沸器和蒸馏柱组成。如图 1 所示,对于蒸馏柱的每一个塔板  $j$ ,在稳定工况下,必须同时满足以下方程:

$$\begin{cases} L_{j-1}x_{i,j-1} - V_j y_{i,j} - L_j x_{i,j} + V_{j+1} y_{i,j+1} = -F_j z_{i,j} & (j = 2, L, N-1) \\ y_{i,j} = K_{i,j} x_{i,j} \\ \sum x_{i,j} = 1, \quad \sum y_{i,j} = 1 \\ L_{j-1}h_{j-1} + V_{j+1}H_{j+1} + F_j H_{F_j} = L_j h_j + V_j H_j \end{cases} \quad (1)$$

式中:  $i$ ——组分数(下标);

$j$ ——塔板数(下标);

$L$ ——液体流量, mol/s;

$V$ ——气体流量, mol/s;

$F$ ——进料液流量, mol/s;

$z$ ——进料液组分摩尔分数;

$x$ ——液相组分摩尔分数;

$y$ ——气相组分摩尔分数;

$K$ ——气液平衡常数;

$h$ ——液体摩尔焓, J/mol;

$H$ ——气体摩尔焓, J/mol;

$H_{F_j}$ ——进料液摩尔焓, J/mol。

总物料衡算关系:

$$L_j + V_1 - V_{j+1} - \sum_{k=2}^j F_k = 0 \quad (2)$$

对于窄沸程的氢同位素体系,可用泡点法进行迭代求解。把平衡方程代入质量衡算方程,得下述关系

$$\begin{cases} B_{i,1} & C_{i,1} & 0 & L & 0 \\ A_{i,2} & B_{i,2} & C_{i,2} & & \\ L & L & L & & \\ & & A_{i,j} & B_{i,j} & C_{i,j} \\ & & & L & L \\ & & A_{i,N-1} & B_{i,N-1} & C_{i,N-1} \\ 0 & & & 0 & A_{i,N} & B_{i,N-1} \end{cases} \begin{pmatrix} x_{i,1} \\ x_{i,2} \\ M \\ x_{i,j} \\ M \\ x_{i,N-1} \\ x_{i,N} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} D_{i,1} \\ D_{i,2} \\ M \\ D_{i,j} \\ M \\ D_{i,N-1} \\ D_{i,N} \end{pmatrix} \quad (3)$$

各矩阵元如下:

$$\begin{cases} B_{i,1} = -(L_1 + V_1 K_{i,1}), & C_{i,1} = V_2 K_{i,2}, & D_{i,1} = 0 \\ A_{i,j} = L_{j-1}, & B_{i,j} = -V_j K_{i,j} - L_j, & C_j = V_{j+1} K_{i,j+1}, & D_j = -F_j z_{i,j} \quad (j = 2, \dots, N-1) \\ A_{i,N} = L_{N-1}, & B_{i,N} = V_N K_{i,N} - L_N, & D_N = 0 \end{cases} \quad (4)$$

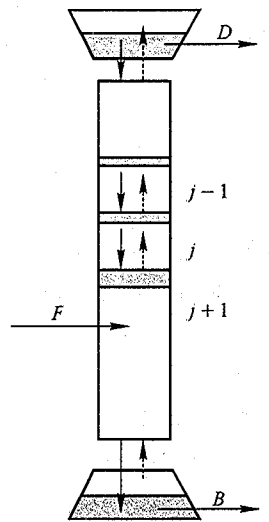


图 1 蒸馏示意图

计算流程如图 2 所示：

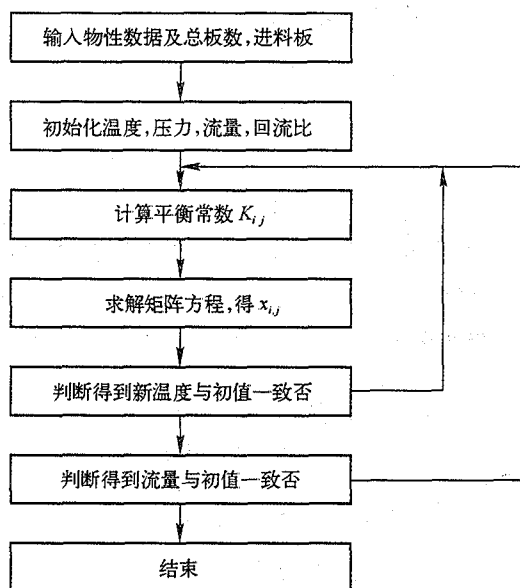


图 2 计算流程图

## 2 计算结果与讨论

### 2.1 柱温度分布

从定性的角度来看, 由于泡点温度高, 难挥发组分向蒸馏柱底端浓集, 因此柱底端(高塔板数)温度会比顶端高。图 3 给出了  $H_2/HD$  体系蒸馏柱上的温度分布。可以看出, 温度随塔板数增高而增高, 且在进料板处温度有一明显变化, 实际上, 进料板由于质量和能量流与其他板的显著差异, 必然引起浓度和温度在该板的阶跃。 $H_2/HT$  和  $D_2/DT$  体系的温度分布趋势与  $H_2/HD$  基本相同。

### 2.2 浓度分布

图 4 到图 7 给出了  $H_2/HD$  和  $D_2/DT$  在蒸馏柱上的空间分布, 较好地再现了易挥发组分在柱高端浓集, 而难挥发组分在柱底端浓集的分层特征。组分浓度在进料板同样出现一个明显的阶跃。

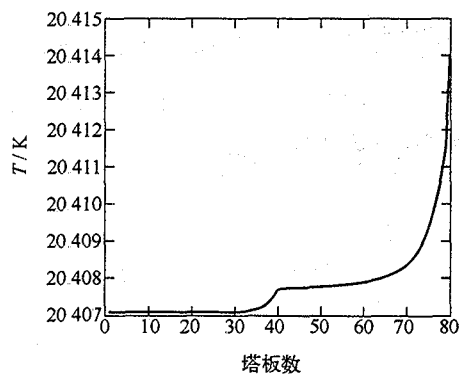


图 3 柱温度分布

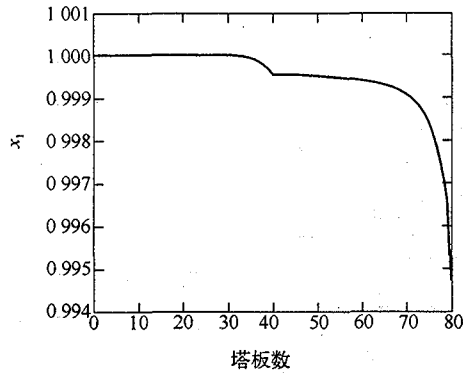


图4 H<sub>2</sub> 浓度分布

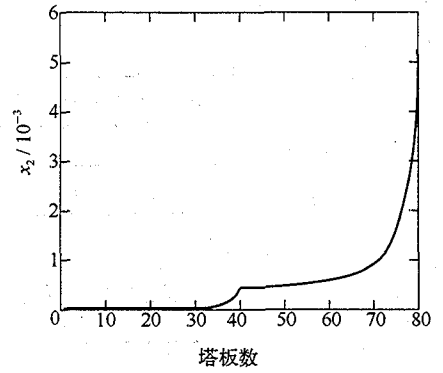


图5 HD 浓度分布

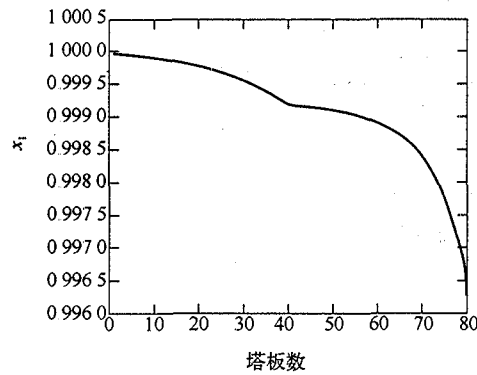


图6 D<sub>2</sub> 浓度分布

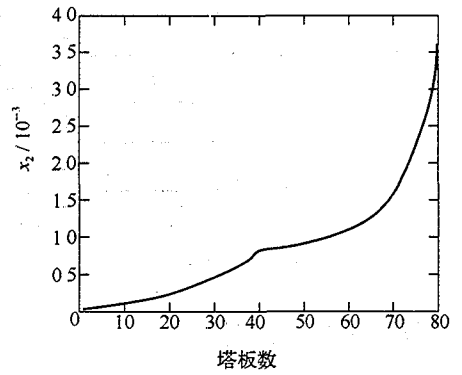


图7 DT 浓度分布

### 3 各体系比较及滞氙(氙)量分析

滞氙量是低温蒸馏必须回答的问题,必须首先在理论上作出定量估计。滞氙量是与每板滞液量和浓度分布相关的。

$$T_{\text{sys}} = \sum_{j=1}^N H_{L,j} x_{2,j} \quad (5)$$

式中:  $T_{\text{sys}}$ ——系统滞氙量, mol;

$H_{L,j}$ —— $j$  板滞液量, mol;

$x_{2,j}$ —— $j$  板 HT 或 DT 摩尔分数。

每板滞液量系统处理容量,回流比,操作线速度,以及理论等板高度与线速度有关:

$$\frac{1}{4} \pi d^2 v \cdot \rho_{\text{gas}} = V_2 \quad (6)$$

$$H_{L,j} = \frac{1}{4} \pi d^2 h_e \rho_{\text{liq}} \eta \quad (7)$$

式中:  $d$ ——蒸馏柱内径, m;

$v$ ——气体线速度, m/s;

$\rho_{\text{gas}}$ ——气体密度, mol/m<sup>3</sup>;

$V_2$ ——气体流量, mol/s;  
 $h_e$ ——理论等板高度, m;  
 $\rho_{liq}$ ——液体密度, mol/m<sup>3</sup>;  
 $\eta$ ——滞液分数。

从表 1 中可以看出,各体系的难挥发组分在柱顶端的浓度  $x_{2-top}$  以 H<sub>2</sub>/HT 体系最低,而以 D<sub>2</sub>/DT 体系最高,同时,难挥发组分在柱底端的浓度  $x_{2-bot}$  以 H<sub>2</sub>/HT 体系最高,而以 D<sub>2</sub>/DT 体系最低,表明三个体系以 H<sub>2</sub>/HT 最易分离, H<sub>2</sub>/HD 次之, D<sub>2</sub>/DT 最差。D<sub>2</sub>/DT 体系必须通过增大总板数或通过多柱级联的方式降低  $x_{2-top}$ 。表 1 同时给出了各个体系的滞氙(氙)量。

表 1 各体系比较及滞氙(氙)量

体系	$x_{2-top}$	$x_{2-bot}$	$D/(mol/s)$	$T_{sys}/mol$
H <sub>2</sub> /HT	$1.6755 \times 10^{-15}$	0.00730	0.8629	1.4289
H <sub>2</sub> /HD	$7.335 \times 10^{-11}$	0.005488	0.8176	1.4074
D <sub>2</sub> /DT	$2.9243 \times 10^{-5}$	0.00380	0.7425	1.9880

#### 4 结 论

本文建立了双组分体系单柱的低温蒸馏分离模型,对 H<sub>2</sub>/HT, H<sub>2</sub>/HD, D<sub>2</sub>/DT 三个双组分体系作了计算,给出了蒸馏柱上的温度分布和各组分的浓度分布,较好地再现了易挥发组分在柱高端浓集,而难挥发组分在柱底端浓集的分选特征。三个体系以 H<sub>2</sub>/HT 最易分离, H<sub>2</sub>/HD 次之, D<sub>2</sub>/DT 最差。在理论板数为 80 时, D<sub>2</sub>/DT 体系不能达到脱氙率 99% 的分选要求,必须通过增大总板数或通过多柱级联的方式加以改善。本文未对进液组成,进液位置,回流比等条件对系统分选能力的影响给予计算分析,有待在进一步的工作中加以改善。

#### 参 考 文 献

- Misra B, Maroni V A. Multicomponent Isotopic Separation and Recirculation Analysis. ANL-76-92, 1977
- Misra B, Maroni V A. Isotopic Enrichment of Plasma Exhausts from Controlled Thermonuclear Reactors by Cryogenic Distillation[J]. Nucl. Technol., 1977, 35:40
- Wikes W R. Tritium Waste Control: October-December 1977. MLM-2502, 1978
- Embury M C, Kent L R, Erwin M G. Tritium Recovery by Cryogenic Hydrogen Isotope Distillation. MLM-3406, 1986
- Embury M C, Erwin M G, Levan D A. Operating Experience with the Hydrogen Isotope Separation System at Mound. Fusion Technol., 1988, 14:431~437
- Willms R S, Sherman R H, RIGGS J B. Demonstration of Regulatory Process Control on the TSTA Cryogenic Distillation System. Fusion Technol., 1995, 28:778
- Bartlit J R, Denton W H, Sherman R H. Hydrogen Isotope Distillation for the Tritium Systems Test

- Assembly. LA-UR-78-1325, 1978
- 8 Pautrot G P. The Tritium Extraction Facility at the Institute Laue-Langevin Experience of Operation with Tritium. *Fusion Technol.* , 1988,14:480~483
  - 9 Buvat J C, Latgé C, Joulia X. Simulation of Hydrogen Isotope Separation by Cryogenic Distillation. *Fusion Technol.* , 1992,21:954
  - 10 Latgé C, Sherman R S. Steady State Simulation of a TSTA Column by Means of a Mass-transfer Model. *Fusion Technol.* , 1995,28:687
  - 11 Trenin V D, Alekseev I A, Baranov I A, Bondarenko S D. Full-scale Experimental Assembly for Hydrogen Isotope Separation Studies by Cryogenic Distillation; Assembly and Results of the Studies. *Fusion Technol.* , 1995,28:761
  - 12 Fedorchenko O A, Alekseev I A, Trenin V D. Computer Simulation of the Water and Hydrogen Distillation and CECE Process and its Experimental Verification. *Fusion Technol.* , 1995,28:1485
  - 13 Busigin, Sood S K. Steady State and Dynamic Simulation of the ITER Hydrogen Isotope Separation System. *Fusion Technol.* , 1995,28:544
  - 14 Bellamy D G, Ronins J R, Sood S K. ITER Relevant Testing of a Cryogenic Distillation Column System. *Fusion Technol.* , 1995:28,525
  - 15 Busigin A, Sood S K. Flowsheet-a Computer Program for Simulating Hydrogen Separation Systems. *Fusion Technology*, 1988,14:529~535
  - 16 Konish S, Inoue M, Yoshida H. Experimental Apparatus for the Fuel Cleanup Process in the Tritium Process Laboratory. *Fusion Technol.* , 1988,14:596~601
  - 17 Yamanashi T. Experimental Apparatus for Cryogenic Isotope Separation Process in the Tritium Process Laboratory. *Fusion Technol.* , 1988,14:495
  - 18 Yamanashi T. Single Column and Two Column H-D-T Distillation Experiments at TSTA. *Fusion Technol.* , 1988,14:489
  - 19 Sherman R H, Bartlit J R. Operation of the TSTA Isotope-Separation System with 100 Gram Tritium. *Fusion Technol.* , 1988,14:1273~1276
  - 20 Inoue M, Konishi S, YAMANISHI T. Isotope Separation System Experiments at the TSTA. *Fusion Technol.* , 1992,21:293~298
  - 21 Young J S, Sherman R H, Willms R S. Steady-state Computer Modeling of a Recent H-D-T Cryogenic Distillation Experiment at TSTA. *Fusion Sci. Technol.* , 2002,41:1131
  - 22 Kinoshita M, Yoshida H, Takeshita H. A Simulation Study for Hydrogen Isotope Distillation Columns in the Tritium Breeding Blanket System of a Fusion Reactor. *Fusion Technol.* , 1986,10:462
  - 23 Kinoshita M. Computer Analysis on Steady State Separation Characteristics of Hydrogen Isotope Separation System by Cryogenic Distillation. *J. Nucl. Sci. Technol.* , 1981,18(7): 525
  - 24 Kinoshita M. Studies on Cryogenic Distillation Columns for Hydrogen Isotope Separation. *JAERI-M-84-160*, 1984