

球钯材料填充柱中氢-氘交换的计算机模拟

曾景晖^{1,2} 宋江峰³ 杨远友¹ 侯 氢¹ 罗德礼³ 廖家莉¹

杨吉军¹ 唐 军¹ 刘 宁^{*,1} 王东琪^{*,2}

(¹ 四川大学原子核科学技术研究所, 辐射物理及技术教育部重点实验室, 成都 610064)

(² 中国科学院高能物理研究所多学科中心, 北京 100049)

(³ 中国工程物理研究院, 绵阳 621900)

摘要: 本文结合球体颗粒交换模型(SPEM)与气-固表面交换模型设计了氢-氘交换反应模型, 采用 FORTRAN 语言进行计算机编程模拟, 研究了钯材料粒径、分离柱长度、填料密度、气体流速和温度等因素对氢氘交换反应的影响。结果表明: 通过降低气体流速, 增大金属材料目数、填料密度、交换柱长, 以及升高温度, 可以提高交换速率; 而在满足一维速率方程的条件下, 柱径的大小不影响交换反应过程。

关键词: 钯; 氢-氘交换; 模拟; FORTRAN

中图分类号: O613.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2013)08-1626-07

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.301

Simulation of Hydrogen-Deuterium Exchange Behavior in the Sphere Pd-Filled Column

ZENG Jing-Hui^{1,2} SONG Jiang-Feng³ YANG Yuan-You¹ HOU Qin¹ LUO De-Li³

LIAO Jia-Li¹ YANG Ji-Jun¹ TANG Jun¹ LIU Ning^{*,1} WANG Dong-Qi^{*,2}

(¹Key Laboratory of Radiation Physics and Technology (Sichuan University), Ministry of Education;

Institute of Nuclear Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

(²Multidisciplinary Initiative Center, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(³China Academy of Engineering Physics, Mianyang, Sichuan 621900, China)

Abstract: A hydrogen-deuterium exchange reaction model was constructed by combining the Sphere Particle Exchange Model (SPEM) and the Gas-Solid Surface Exchange Model, and programmed in terms of numerical algorithm using FORTRAN language to simulate the H-D exchange reaction in a column filled with palladium (Pd) particles. This model was then used to study the influence of the properties of Pd material, including its size and density in the column, the length of the column, the velocity of the gas flow and temperature, etc., on the exchange reaction. The calculation show that low flow velocity, high density and small size of Pd particles, longer column and higher temperature may accelerate the exchange reaction of D by H, while the diameter of column has no effect when the diffusion model used here holds.

Key words: palladium; hydrogen-deuterium exchange; simulate; FORTRAN

收稿日期: 2013-01-21。收修改稿日期: 2013-05-28。

国际磁约束聚变能计划专项(No.2010GB112001), 国家基础科学人才培养基金·特殊学科点 (No.J1210004)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: nliu720@scu.edu.cn, dwang@ihep.ac.cn

0 引言

氢同位素(H、D、T)的分离提纯是聚变反应燃料循环和尾气处理的核心技术之一^[1]。许多金属能够与氢发生可逆的化合反应,形成固态金属氢化物。金属氢化物法就是利用分离柱中填充材料的“氢同位素效应”及同位素效应与温度之间的关系来进行氢同位素分离的^[1-3]。钯(Pd)氢化物具有相当显著的“同位素效应”,分离因子大于其它贮氢金属。因此,钯常被用作氢同位素分离与纯化的首选材料^[2]。

钯材料分离氢同位素是一个复杂的气-固相变反应过程^[1-3],为了了解其机理,迄今为止进行了较多的理论研究。唐涛^[3]总结了 H-Pd 反应的相变过程,并对 Pd 吸放氢同位素的热力学性质作了详尽的讨论;Fukada 等^[4-9]对钯填充柱分离氢同位素作了较全面的研究,采用色谱塔板模型解释氢同位素分离过程,并简略说明了分离材料内固相氢的行为是一个扩散过程;Ducret 等^[10]使用塔板模型对热循环吸附(TCAP)装置^[11-12]分离氢同位素进行了计算模拟;Foltz 和 Melius^[13]提出了气-固界面交换模型,以表面过程为速率控制步骤计算交换反应速率,并考虑了气相氢气的物理化学行为,解释了氢氘交换的反应趋势,但是其忽略了材料内 H、D 和 Pd 之间的相互作用;李赣等^[14-16]将气-固界面交换模型用于氢-氘排代过程的模拟,模拟结果与实验结果较为相符;James 等^[17]将单个 Pd 粒子作为研究对象,讨论 H、D 在材料内的相互扩散,建立了球体颗粒内氢同位素交换模型(SPEM),详细地描述了 H、D 在金属氢化物晶格空隙中的相互作用过程,而其它的模型只是简单的将它作为一个理论参量;Majorowski 和 Baranowski^[18]对 H-D 在 Pd 中的扩散系数研究总结了较为可信的拟合公式。

然而,以上研究并没有将交换反应在气相、表面和固相各区域的行为完整的在一个模型中进行讨论,这导致实验结果分析存在片面性。为了将氢同位素交换的气相过程、表面过程以及固相过程通过计算机模拟的方式全部表达出来,本文在气-固表面交换模型的基础上,引入球体颗粒交换模型(SPEM)构建完整的氢-氘交换模型,用于考察钯材料粒径、交换柱长、气体流速等参数对氢氘交换的影响,以期为实际操作条件提供可靠的理论依据,减少实验的盲目性,提高氢同位素的分离效果。

1 模型原理

交换柱内填充了一定量的钯化物粉末(粒径达到 μm 量级的球体颗粒),入口端以稳定流速通入氢气,出口端是包含 H_2 、HD 以及 D_2 的混合气体,柱内的氢同位素存在气-固(g-s)两相的交换反应。图 1 为理论模型的示意图,并且气氘原子的交换反应可表示为:

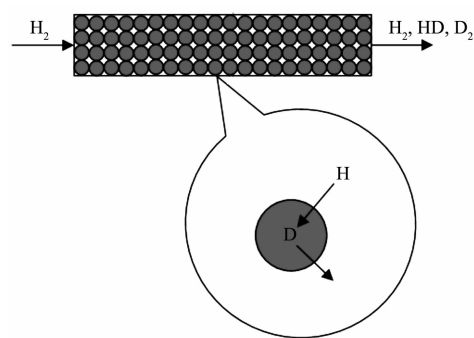
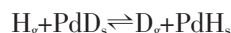


图1 理论模型示意图

Fig.1 Schematic elucidation of the theoretical model

2 理论公式

设气、固相 H 和 D 的原子摩尔密度分别为 C_{H}^g 、 C_{H}^s 、 C_{D}^g 及 C_{D}^s , $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$; 因为分离柱的轴向长度远大于直径,所以速率方程可用一维坐标表示。氢(氘)原子气-固相之间同位素的交换速率为 $\xi_{\text{H(D)}}$,并假定孔隙率 ε 不变,则气-固交换反应的速率方程为^[13-16]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{\text{H(D)}}^s}{\partial t} &= \xi_{\text{H(D)}} \\ \frac{\partial C_{\text{H(D)}}^g}{\partial t} &= -\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \xi_{\text{H(D)}} - v_f \frac{\partial C_{\text{H(D)}}^g}{\partial x} \end{aligned} \quad (1)$$

式中 v_f 为气体流速, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

分离柱内的气体流速可根据 Darcy 定律计算:

$$v_f = -\frac{K}{\varepsilon \mu} \frac{\partial P_g}{\partial x} \quad (2)$$

K 为渗透率, m^2 ; μ 为粘度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

由于交换柱一端的气体流速恒定,可认为交换柱内各处压力及气体流速不随时间而改变,此即为稳态渗流。在稳态渗流情况下,柱内任一点的压力可表示为^[16]:

$$P_g^2 = P_{\text{in}}^2 - (P_{\text{in}}^2 - P_{\text{out}}^2) \frac{x}{L} \quad (3)$$

P_{in} 和 P_{out} 分别为入口和出口压力, Pa ; x 和 L 分别为

距离入口端的轴向距离及排代柱长度, m 。

气-固交换反应的速率方程中同位素的交换速率 R , 可以通过 SPEM 模型求得。为了计算方便, 在此将固相 H、D 的摩尔密度 $C_{H(D)}^s$ 转换为钯氢化合物 $PdH(D)_x$ 的化学计量 $\chi_{H(D)} = C_{H(D)}^s / C_{Pd}$ 。

假设 Pd 金属颗粒表面能够附着的最大 $\chi_{H(D)}^{\max} = C_{H(D)}^s / C_{Pd} = 0.699(0.649)$, 根据气相氢氘摩尔浓度的比例关系, 得到固相表面的 H(D) 形成 $PdH(D)_x$ 的化学计量:

$$\chi_{H(D)} = \frac{C_{H(D)}^g}{C_H^g + C_D^g} \times 0.699(0.649) \quad (4)$$

考虑到同位素的相互扩散不仅仅取决于自身的丰度梯度, 而且同时与其它同位素的丰度梯度相关联。并且一个各向同性的球体内氢同位素的化学计量是关于到球心($r=0$)半径距离和时间的函数 $\chi_H(r, t)$ 和 $\chi_D(r, t)$ 。则扩散方程组为^[17]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \chi_H}{\partial t} &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \left(D_{HH} \frac{\partial \chi_H}{\partial r} + D_{HD} \frac{\partial \chi_D}{\partial r} \right) \right] \\ \frac{\partial \chi_D}{\partial t} &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \left(D_{DD} \frac{\partial \chi_D}{\partial r} + D_{DH} \frac{\partial \chi_H}{\partial r} \right) \right] \end{aligned} \quad (5)$$

式中扩散系数 D_{HH} 、 D_{HD} 、 D_{DH} 、 D_{DD} ^[17]:

$$\begin{aligned} D_{HH} &= \chi_V \chi_H M_H \left(\frac{\partial \mu_H^{\text{mix}}}{\partial \chi_H} + \frac{\partial \mu_H^{\text{ex}}}{\partial \chi_H} \right) & D_{HD} &= \chi_V \chi_H M_H \left(\frac{\partial \mu_H^{\text{mix}}}{\partial \chi_D} + \frac{\partial \mu_H^{\text{ex}}}{\partial \chi_D} \right) \\ D_{DH} &= \chi_V \chi_D M_D \left(\frac{\partial \mu_D^{\text{mix}}}{\partial \chi_H} + \frac{\partial \mu_D^{\text{ex}}}{\partial \chi_H} \right) & D_{DD} &= \chi_V \chi_D M_D \left(\frac{\partial \mu_D^{\text{mix}}}{\partial \chi_D} + \frac{\partial \mu_D^{\text{ex}}}{\partial \chi_D} \right) \end{aligned} \quad (6)$$

式中 χ_V 为分离材料晶体结构空穴的化学计量, $\chi_V = 1 - \chi_H - \chi_D$ 。并且 $D_{HD}(\chi_H, \chi_D) = D_{DH}(\chi_H, \chi_D)$ 。

由 Arrhenius 公式, 得到 H、D 的爱因斯坦扩散

系数 $D_{H/D}^{\text{Ein}} = D_{0,H/D} \exp \left(-\frac{E_{0,H/D}}{RT} \right)$, 且迁移率 $M_{H/D} = \frac{D_{H/D}^{\text{Ein}}}{RT}$ 。

其中, R 为理想气体常数。表 1 列出了 H/D 的指前因子和活化能^[17]。

根据扩散系数的定义, 其不仅取决于迁移率,

表 1 H/D 爱因斯坦扩散系数计算式中的指前因子和活化能^[17]

Table 1 Pre-exponential factor and activation energy for Einstein diffusion coefficient calculation of H/D^[17]

Isotope	$D_0 / (m^2 \cdot s^{-1})$	$E_0 / (J \cdot mol^{-1})$
H	5.470×10^{-7}	2.604×10^4
D	2.103×10^{-6}	2.818×10^4

并且是与化学势相关的量。而化学势由两部分贡献: 混合化学势与过剩化学势。计算混合化学势的偏微分方程组如下所示^[17]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mu_H^{\text{mix}}}{\partial \chi_H} &= RT \left(\frac{1}{\chi_V} + \frac{1}{\chi_H} \right) \\ \frac{\partial \mu_H^{\text{mix}}}{\partial \chi_D} &= \frac{\partial \mu_D^{\text{mix}}}{\partial \chi_H} = RT \left(\frac{1}{\chi_V} \right) \\ \frac{\partial \mu_D^{\text{mix}}}{\partial \chi_D} &= RT \left(\frac{1}{\chi_V} + \frac{1}{\chi_D} \right) \end{aligned} \quad (7)$$

第二个影响 Pd 中氢同位素化学势的因素是过剩化学势引起的电离和弹性效应。 β -Pd 中 H(D) 的过剩化学势可以通过测量 PCT(压力-组分-温度)得到^[17,19]:

$$\begin{aligned} \mu_H^{\text{ex}}(\chi_H, \chi_D, T) &= -4.048 \times 10^4 + 4.498 \times 10^4 (\chi_H + \chi_D) \\ \mu_D^{\text{ex}}(\chi_H, \chi_D, T) &= -3.985 \times 10^4 + 4.498 \times 10^4 (\chi_H + \chi_D) \end{aligned} \quad (8)$$

综上得到 $\chi_{H(D)}$ 随时间变化的一系列值之后, 再逆转换为 $C_{H(D)}^s$, 便可用于计算交换速率 ξ , 需要注意的是 $\xi_H \neq \xi_D$ 。

另外, 气相中 H_2 与 D_2 存在反应: $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$ 。反应平衡常数为 K_{eq} , 且 $\lg K_{\text{eq}} = -(33.92/T) + 0.627$ ^[6], $(C_{HD}^g)^2 = K_{\text{eq}} C_{H_2}^g C_{D_2}^g$ ^[16]。则 H_2 、 D_2 、 HD 的物质的量分数存在如下关系^[13,16]:

$$\begin{aligned} f_{HD}^g &= \left[-K_{\text{eq}} + \sqrt{K_{\text{eq}}^2 + (16K_{\text{eq}} - 4K_{\text{eq}}^2) f_H^g f_D^g} \right] / (4 - K_{\text{eq}}) \\ f_{H_2}^g &= f_H^g - \frac{1}{2} f_{HD}^g \\ f_{D_2}^g &= f_D^g - \frac{1}{2} f_{HD}^g \end{aligned} \quad (9)$$

同位素分离因子是评价分离效果的重要指标。氘分离因子可表示为:

$$\alpha = \frac{f_D^g f_H^g}{f_D^s f_H^s} = \frac{f_D^g \cdot f_H^s}{f_D^s \cdot f_H^g} \quad (10)$$

它是关于温度和同位素组分的函数^[3,16]:

$$\alpha = \exp \left[-0.3 + B(f_H^s) \cdot \left(\frac{1000}{T} \right)^{0.75} \right] \quad (11)$$

$$B(f_H^s) = 0.50916 - 0.003795 f_H^s - 0.15589 (f_H^s)^2$$

产品气氘回收率(排代效率)是评价分离效果的又一重要指标:

$$\eta = \frac{\text{产品中氘的量}}{\text{原料中总氘量}}$$

$$= \frac{\text{原料中总氙量} - \text{原料中剩余氙量}}{\text{原料中总氙量}} \\ = \frac{\sum_{x=0}^L \Delta C_D^s}{\sum_{x=0}^L C_D^s} \times 100\% \quad (12)$$

3 程序结构

程序采用预测校正算法 (Predictor Corrector Method)^[17] 对理论公式中各偏微分方程组进行数值求解(遵循适当的边界和初始条件),也可通过特征-差分计算方法^[14]或其它任何解偏微分方程的方法求解。然后使用 FORTRAN 语言书写代码并编译,将模型在计算机上得以实现^[20],其框架图如图 2 所示。

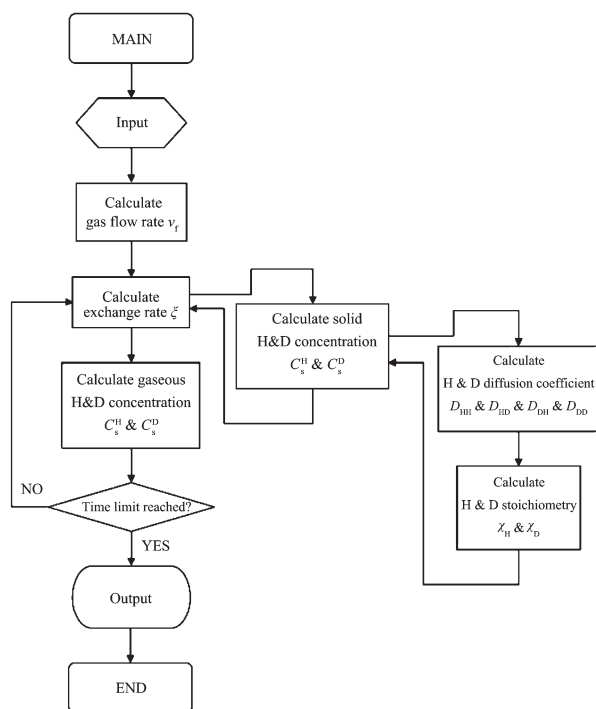


图 2 程序框架图

Fig.2 Flow chart of the program

4 初值和边界条件

本文中所使用的各个参数的值包括:初始 $\chi_{H(D)} = 0.699(0.649)$, 分离材料的颗粒半径 $r = 10 \mu\text{m}$, 孔隙率 $\varepsilon = 0.86$, 粘度 $\mu = 9.2 \times 10^{-6} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 渗透率 $K = 5.6 \times 10^{-12} \text{ m}^2$, 钯材料含钯量为 45%, 填料质量 $m_{\text{Pd}} = 95 \text{ g}$; 柱内径 $\Phi = 22 \text{ mm}$, 长度 $L = 16 \text{ cm}$ 的圆柱;入口端体积流速恒定 $0.382 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 出口端压力恒为一个标准大气压;温度 $T = 295 \text{ K}$ 。

H/D 原子摩尔密度和化学计量的初值分别为:

$$\begin{aligned} C_H^g &= C_g^0 & C_H^s &= 0 \\ x=0, t=0: & C_H^s &= 0 & ; & x>0, t=0: & C_H^s &= 0 \\ & C_D^g &= 0 & & & C_D^g &= C_g^0 \\ & C_D^s &= C_s^0 & & & C_D^s &= C_s^0 \\ r=r_0, t=0: & \chi_H &= 0.699 & ; & r<r_0, t=0: & \chi_H &= 0.001 \\ & \chi_D &= 0.001 & & & \chi_D &= 0.649 \end{aligned}$$

令 $C_D^g = C_g^x = V_f^x \cdot C_g^0$, $C_g^0 = 44.64 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ (标准气体), 是为了表征柱体的压力分布, 并且 D 的摩尔密度是随气体在柱内的流速差异(与柱内气体压力分布相关)呈线性分布。

边界条件: 当 $t > 0$ 时, 交换柱 $x=0$ 处 $C_H^g = C_g^0$, $C_D^g = 0$; $x=L$ 处 $C_{H(D)}^g(x) = 2C_{H(D)}^g \left(\frac{n-1}{n} L \right) - C_{H(D)}^g \left(\frac{n-2}{n} L \right)$, 其中 $n = L/\Delta L$ 。Pd 球内 $\chi_{H(D)} \leq 0.699(0.649)$; 为了避免计算机出现数值错误 (式 6), χ_H 和 χ_D 的最小值均不能取到 0, 须保留一个极小的量(本文设为 0.001)。

5 结果及讨论

H/D 与 Pd 的亲性和不同(同位素效应)是交换反应得以实现的原因。从图 3 可以看出, H 置换 D 的速率明显高于 D 置换 H 的速率, 说明对于 Pd 来说 H 的亲性和更高。这也反映了 H 的吸附速率更快, 而 D 的解吸速率更快^[1-2]。并且单位质量的 Pd 贮 H 量比 D 要多, $D \rightarrow H$ 反应从 Pd 材料中置换 D 需要的 H_2 量要比 $H \rightarrow D$ 反应置换 H 的 D_2 量要少, 换句话说一定量的 D 需要更多的 H 进行交换。并且由于 H 的亲性和更强, $D \rightarrow H$ 反应的速率更快。

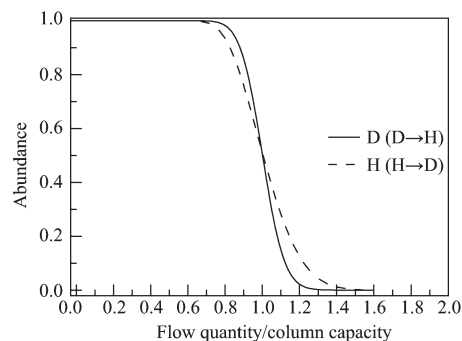


图 3 $D \rightarrow H$ 和 $H \rightarrow D$ 反应分别在出口端 D 或 H 的丰度变化

Fig.3 Change of abundance at the outlet for D from reaction $D \rightarrow H$ or H from reaction $H \rightarrow D$

从图 4 可知, 在流入气量达到 0.7 个柱容量之

前,出口端 D_2 的丰度在 99% 以上;在小于 0.9 个柱容量时,排代效率(流出总氘量与柱初始总氘量之比^[16])随流入气量的变化几乎是线性的;当流入气量达到 1 个柱容量,排代效率大约为 95%。这一趋势与之前的研究报道^[16]一致。

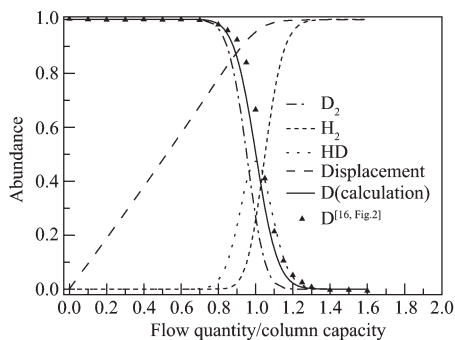


图 4 $0.382 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 流速下出口端各气相组分的丰度

Fig.4 Abundance of the outlet gaseous components at flow velocity $0.382 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$

分离因子 α 是 Pd 材料对 H 和 D 选择性的量度。根据式(11)可知随着固相中 H 的丰度 f_s^H 增大, α 减小。对比图 4 中 H_2/D_2 丰度的变化曲线,从图 5 可以知道,通气量达到 0.9 个柱容量之前, $\alpha \approx 2.64$ (略大于文献^[3]中得到的结果,这主要是由于本文中 χ_{HD} 的值更大),此时气相 H 与固相 D 的交换速率基本恒定;然后 α 大约在 0.9~1.2 个柱容量间迅速减小,此时出口端得到的气体中 D 的丰度相应下降,说明由于固相中 H 的增加,交换反应速率下降,直到反应结束。

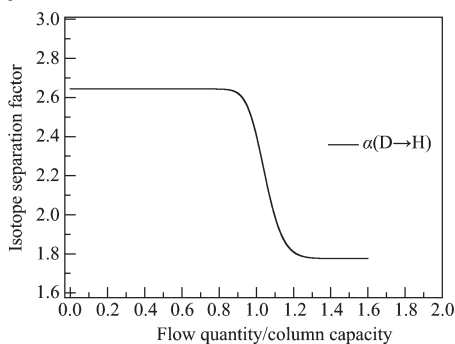


图 5 分离因子的变化

Fig.5 Change of isotope separation factor

从式 2 可知,交换柱填充材料的性质和填料模式等因素共同决定了柱内气体流速,这些因素包括材料的孔隙率 ε 、渗透率 K 和粘度 μ 等。为了探讨气体流速 V_f 对交换的影响,比较了不同流速下出口端 D 的丰度曲线(图 6),并且由于气体流速与柱内压力 P 相关,也可以表征压力的贡献。从图 6 可知

随着气体流速增大,D 的丰度在更少的流入气量开始下降,这说明交换效率降低了。我们注意到,在计算中假定气体流速的增大只是意味着单位时间内通过某一截面的气体量增加,而分布在 Pd 粒子周围的气体密度并不改变。这可能会成为化学势计算(式 7)误差的一个来源。然而相对于较为缓慢的 H-D 交换过程,气体流速的增大引起交换效率下降的现象是合理的。

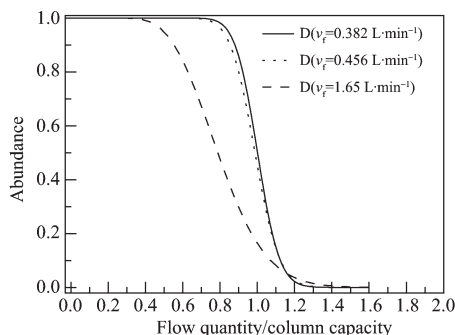


图 6 不同流速下出口端 D 的丰度

Fig.6 Outlet D abundance at different flow velocities

从式(7)知道,温度会影响氢在钯中的化学势,进而影响 H-D 交换反应速率。本文比较了 273 K、295 K 和 307 K 3 种温度对出口端 D 丰度的影响,结果示于图 7。可见随着温度的上升,交换速率加快,这是因为在本文所涉及的温度范围内,根据文献报道^[14,21]氢氘交换反应的活化能约为 $12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,其小于氢在 Pd 中的扩散活化能分别为 $26.04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $28.18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (表 1),可知反应速率主要取决于固相内原子的扩散。温度的上升使 H、D 原子在 Pd 晶格内的扩散行为差异减小,从而导致分离因子降低^[3,14](图 8)。

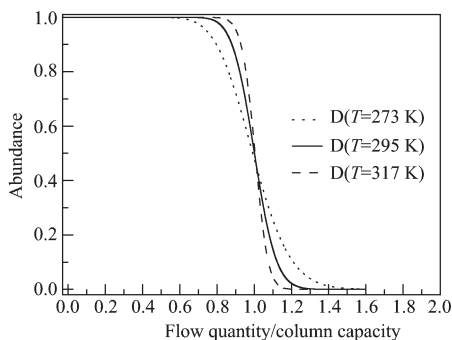


图 7 不同温度下出口端 D 的丰度

Fig.7 Influence of temperature on the D abundance at the outlet

本文选取 SPDM 模型进行交换速率的计算,Pd 粒子的尺寸会影响交换速率。从图 9 可以看出,D

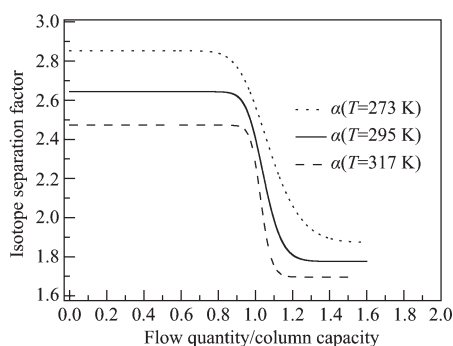


图 8 不同温度下分离因子的变化

Fig.8 Influence of temperature on the isotope separation factor

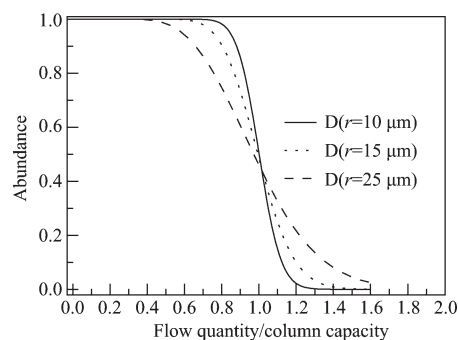


图 9 Pd 粒子半径不同对出口端 D 的丰度的影响

Fig.9 Influence of Pd particle radii on the D abundance at the outlet

的丰度曲线随粒子尺寸的增大拖尾更加明显,说明交换速率降低了。从式(5)以及氢在 Pd 材料颗粒内的扩散机理分析,可以知道当材料颗粒越大时,单个球体内同位素的分布纵深越大,靠近球心的同位素粒子向球外方向运动需要通过更长的路径。从动力学的角度,氢同位素的扩散更加困难,从而降低气-固相间的交换速率。并且由于交换速率的降低,气体的流动速度不变,必然需要更多的 H_2 气量用于完全置换固相的氙。

交换反应除了分离材料的物性影响之外,填充疏密程度也是一个重要的影响因素(图 10),分离材料填充越紧密(假定每个材料粒子都与气体充分接触),单位体积内固相同位素越多,交换效率越高。可见,交换反应的速率正比于固相 H、D 的摩尔密度。另一方面,填充密度越大,说明 Pd 材料的比表面积(单位质量材料表面与气体的接触面积)越大,这是因为反应接触面积越大,反应越迅速。

除了实验环境以及分离材料对交换反应的贡献,交换柱的轴向长度 L 以及径向尺寸 Φ (内径)也可能间接影响交换效率。

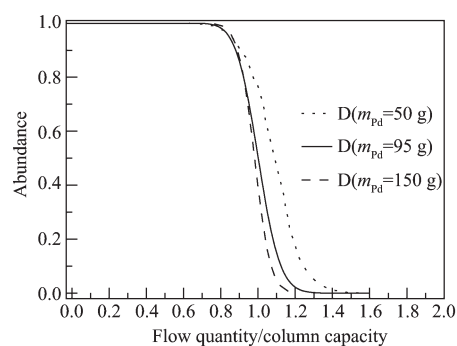


图 10 Pd 填充密度对出口端 D 的丰度的影响

Fig.10 Influence of Pd density on the D abundance at the outlet

如图 11 所示,保持其它条件不变(如气体流速,填料密度等),增加柱长度,则塔板数增加,因此分离效率提高。说明适当延长交换柱,有利于交换反应进行。

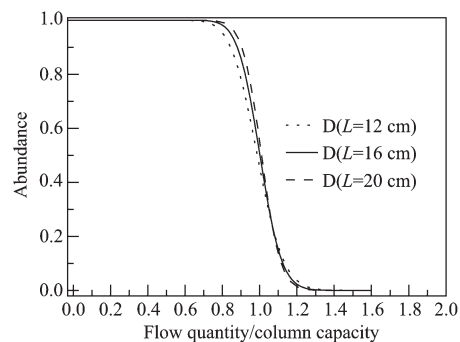


图 11 柱长对出口端 D 丰度的影响

Fig.11 Influence of column length on the D abundance at the outlet

本文也研究了柱径 Φ 对交换效率的影响。如图 12 所示,假设交换过程始终遵循一维速率方程,并保持填充材料物性和填料密度,以及温度和气体流速等条件不变,那么单位柱容量的气体流入交换柱,其交换效率保持不变。这是因为,在上述假设条

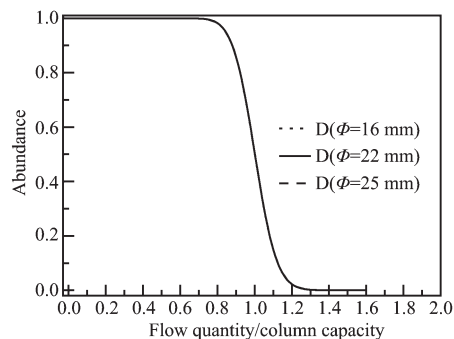


图 12 柱径对出口端 D 丰度的影响

Fig.12 Influence of column diameter on the D abundance at the outlet

件下,分离柱的塔板数和塔板效率都保持不变,所以柱体半径的变化不影响交换反应的进行。但增大柱径 Φ 到一定值后,一维速率方程将不再适用于描述气体在分离柱内的运动, Φ 的变化将是一个不可忽略的影响因素。

6 结 论

本文将球体颗粒交换模型(SPEM)与气-固表面交换模型结合起来,建立氢同位素成分(或丰度)随时间变化的计算模型,并编写计算机程序,以探索钯材料在一定条件下(温度、压力等)吸附/解吸 H_2 、 D_2 的性能。在本研究所涉及范围内,对于钯-氢体系:“同位素效应”是交换反应进行的内因;分离因子是同位素交换的速率的直接表征量;气体流速越小,越有利于交换反应的进行,出口端得到的高丰度产品气越多;温度对于交换速率成正比贡献;金属材料粒径越小,交换的速率越快;交换柱填料稀疏,会降低交换的速率;交换柱越长有利于交换反应的进行,提高交换效率;在满足一维速率方程的条件下,柱径的大小不影响交换反应过程。

参考文献:

- [1] DENG Xiao-Jun(邓潇君), LUO De-Li(罗德礼), QIAN Xiao-Jing(钱晓静). *J. Isotopes(Tongweisu)*, **2010**, **23**(1):53-58
- [2] QIAN Xiao-Jing(钱晓静), XIONG Yi-Fu(熊义富), HUANG Guo-Qiang(黄国强), et al. *Atom. Energ. Sci. Tech.(Yuanzineng Kexue Jishu)*, **2006**, **40**(2):212-217
- [3] TANG Tao(唐涛). *Thesis for the Masterate of China Academy of Engineering Physics*(中国工程物理研究院硕士论文). **2003**.
- [4] Fukada S, Fuchinoue K, Nishikawa M. *J. Nucl. Sci. Technol.*, **1995**, **32**(6):556-564
- [5] Fukada S, Nishikawa M. *Fusion Eng. Des.*, **1998**, **39**(40):995-999
- [6] Fukada S. *Separ. Sci. Technol.*, **1999**, **34**(14):2699-2721
- [7] Fukada S, Fujiwara H. *Separ. Sci. Technol.*, **1999**, **34**(11):2235-2242
- [8] Fukada S, Fujiwara H. *J. Chromatogr. A*, **2000**, **898**(1):125-131
- [9] Fujiwara H, Fukada S, Yamaguchi Y. *Int. J. Hydrogen Energ.*, **2000**, **25**(2):127-132
- [10] Ducret D, Ballanger A, Steimetz J, et al. *Fusion Eng. Des.*, **2001**, **58-59**(21):417-421
- [11] QIAN Xiao-Jing(钱晓静), LUO De-Li(罗德礼), HUANG Guo-Qiang(黄国强), et al. *J. Nucl. Radiochem.(Hehuaxue Yu Fangshehuaxue)*, **2007**, **29**(2):65-70
- [12] Heung L, Sessions H, Xiao X, et al. *Fusion Sci. Technol.*, **2009**, **56**(4):1471-1475
- [13] Foltz G, Melius C. *J. Catal.*, **1987**, **108**(2):409-425
- [14] LI Gan(李赣), LU Guang-Da(陆光达), JIANG Guo-Qiang(蒋国强). *J. Nucl. Radiochem.(Hehuaxue Yu Fangshehuaxue)*, **2000**, **22**(4):200-206
- [15] LU Guang-Da(陆光达), LI Gan(李赣), JIANG Guo-Qiang(蒋国强). *Chin. J. Nucl. Sci. Eng.(Hekexue Yu Gongcheng)*, **2001**, **21**(4):356-362
- [16] CHEN Hu-Chi(陈虎翅), LU Guang-Da(陆光达), LI Gan(李赣). *Chin. J. Rare Metals(Xiyou Jinshu)*, **2003**, **27**(6):742-746
- [17] James S, Hamilton J, Wolfer W. *Chem. Eng. Sci.*, **2012**, **68**(1):250-257
- [18] Majorowski S, Baranowski B. *J. Phys. Chem. Solids*, **1982**, **43**(12):1119-1127
- [19] Wicke E, Nernst G. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1964**, **68**:224-235
- [20] Sichuan University(四川大学). *CN Patent*, 2013SR024463. 2012-08-23.
- [21] Carstens D, Encinias P. *J. Less-Common Met.*, **1991**, **172-174**(3):1331-1337