

碘硫循环制氢中 HI 的电解渗析浓缩工艺研究

陈崧哲, 张平, 姚桃英, 王来军, 徐景明

(清华大学核能与新能源技术研究院, 100084, 北京)

摘要: 为应对碘硫循环制氢工艺中浓缩 HI 的要求, 采用石墨、活性炭纤维布为电极, Nafion 117CS 为质子交换膜构成电解渗析(EED)池, 对 Bunsen 反应 HI_x 相的模拟溶液进行了 HI 的 EED 浓缩实验. 实验结果表明, EED 操作能够对 HI 起到有效的浓缩作用. 在所考察的 $2.5 \sim 20.0 \text{ A/dm}^2$ 电流密度范围内未发生浓差极化, 随电流密度的提高, 阴极液 HI 浓缩速率逐渐增大. 在连续运行实验中, 当电流密度为 20.0 A/dm^2 时, 对初始 $m(\text{HI})$ 为 8.8 mol/kg 的 $\text{HI-H}_2\text{O-I}_2$ 溶液进行 2 h 的 EED 处理, 即可使 $m(\text{HI})$ 超越恒沸点. 采用石墨电极时的浓缩效果优于采用活性炭纤维布, 但采用后者时 EED 槽电压明显低于前者, 可使 EED 操作能耗有效降低. 提高操作温度会使 HI 的浓缩效率下降, 但可显著降低槽电压.

关键词: 电解渗析; 氢碘酸; 碘硫循环; 制氢

中图分类号: TL99 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2008)02-0252-04

HI Concentration of HI_x ($\text{HI-H}_2\text{O-I}_2$) Solution in Iodine-Sulfur Water-Splitting Cycle by Electro-Electrodialysis

CHEN Songzhe, ZHANG Ping, YAO Taoying, WANG Laijun, XU Jingming

(Institute of Nuclear Energy and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Nafion 117CS membrane and electrodes of graphite or activated carbon fiber cloth are adopted to establish electro-electrodialysis (EED) apparatus for concentration of hydriodic acid in HI_x phase of IS cycle. The effects of different electrodes, current density, operating time and temperature on the efficiency of EED process are investigated. The concentration effect of HI is strengthened with the increasing current densities in range of $5 \sim 20 \text{ A/dm}^2$. When graphite plates are adopted as electrodes, the molality of HI in catholyte increases faster than activated carbon fiber cloth to lead to a quite low cell voltage. The increasing EED temperature brings out a lower efficiency of HI concentration, while significantly drops the cell voltage.

Keywords: electro-electrodialysis; hydriodic acid; iodine-sulfur process; hydrogen production

热化学碘硫(IS)循环分解水是一种高效、清洁的制氢方法, 尤其引人瞩目的是该方法有望与核能供热(如由高温气冷堆供热)相耦合, 实现氢能本身的清洁生产^[1]. IS 循环过程如下:

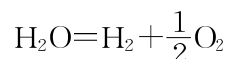
(1) $\text{SO}_2 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HI}$, Bunsen 反应;

(2) $\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$, 硫酸分解反

应;

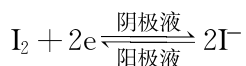
(3) $2\text{HI} = \text{H}_2 + \text{I}_2$, 氢碘酸分解反应.

净反应为水的分解



Bunsen 反应产物的重相—— HI_x 相($\text{HI-H}_2\text{O-I}_2$)中的 HI 将被催化热解, 生产出 H_2 产品. 实际上来自 Bunsen 反应段的 HI_x 相中 HI 的质量摩尔浓度

$m(\text{HI})$ 约为 10 mol/kg , 逼近却低于 $\text{HI-H}_2\text{O}$ 的共沸点对应的 $m(\text{HI})$ (HI 与 H_2O 的摩尔比为 $1:5$, 即 $m(\text{HI})$ 约为 11.1 mol/kg), 无法通过普通精馏获得 HI 蒸气, 给系统热效率的提高、 HI 的热解等都带来了困难. 因此, 必须对 HI_x 相中的 HI 进行浓缩, 使 $m(\text{HI})$ 高于共沸浓度, 以便在精馏单元能够产出纯 HI 或富含 HI 的 $\text{HI-H}_2\text{O}$ 混合气. 已有一些研究者将电解渗析 (EED) 工艺应用于 HI_x 相的浓缩处理^[2-3], 电极反应如下



H^+ 在电场作用下穿过质子交换膜由阳极区进入阴极区, 总的结果是阴极电解液中 I_2 被消耗, $m(\text{HI})$ 提升, 阳极区则相反, I_2 逐渐积累, $m(\text{HI})$ 降低. 尽管目前已有相关的研究报道, 但对 HI_x 相 EED 过程中电流密度、电极种类等工艺条件的研究还不深入, 其中电流密度参数是 EED 过程的重要影响因素. 在电极方面, 不同类型的电极因机械特性、表面特性等的差异, 将对 EED 池构造、EED 过程中的电极反应特性、整体效率等产生影响, 对不同电极进行对比、优选非常重要. 本文将在此两方面进行实验研究, 为 EED 在 IS 制氢过程中的实际应用提供依据.

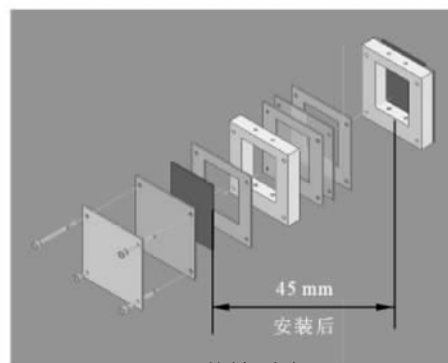
1 实验部分

1.1 实验装置

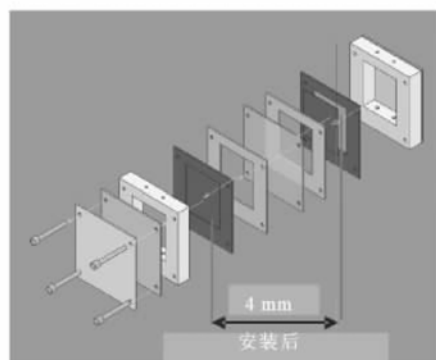
实验所用的电解渗析装置由直流稳压稳流电源、蠕动泵、电解渗析池、储槽、液体输送管线等构成, 其中电解渗析池、储槽、输送管线均可加热控温. 电解渗析池如图 1 所示, 池体 (极板框) 材料为聚四氟, 质子交换膜为 Nafion 117CS (杜邦公司), 有效膜面积为 36 cm^2 . 因所用电极的不同, 池体分为以石墨片 (厚度为 2 mm , 北京北方鑫源电碳制品有限责任公司) 和活性炭纤维布 (CH700-10 型, 比表面为 $1166 \text{ m}^2/\text{g}$, 日本可乐丽公司) 为电极的两种组装方式, 电极间距分别为 45 mm 和 4 mm .

1.2 实验方法

本文中的 EED 实验分为单小时实验和 3 h 的连续实验, 阴、阳极区的初始液浓度相同, HI 对水的质量摩尔浓度约为 8.8 mol/kg , I_2 与 HI 间的摩尔比为 $1:2$, 单小时实验中阴、阳极区的初始液均为 150 mL , 而连续实验的阴、阳极区的初始液分别为 150 mL 和 450 mL . 具体操作时, 将待处理料液注入储槽中, 控制储槽、池体、管线达到既定温度后, 阳极



(a) 石墨板电极



(b) 活性炭纤维布电极

图1 EED装置组装顺序图

料液和阴极料液各自在蠕动泵的驱动下, 在阴、阳极室、料液储罐中循环流动 (本文各次实验中阴、阳极液的流速均为 56 mL/min). 接通恒流电源, 调至一定的电流密度值开始 EED 操作, 直至达到操作时间要求, 收集阴、阳极液测定其体积和质量. 在 EED 过程中记录槽电压的变化情况, 另外定时取样, 以电位滴定法测定阴、阳极电解液的组成, 从而评价 EED 对阴极电解液中 HI 的浓缩效果.

2 实验结果与讨论

2.1 电流密度对 EED 浓缩效果的影响

图 2 为 20°C 下, 采用石墨板电极时的单小时 EED 实验结果, 可以看出经过 1 h 的 EED 处理后, 阴极液中氢碘酸的浓度得到了有效提高, 阳极液中则由于 H^+ 的流失和 I^- 转化为 I_2 造成氢碘酸浓度的下降. 在所进行实验的电流密度范围内, 未出现浓差极化现象, 而随着电流密度由 2.5 A/dm^2 升至 20 A/dm^2 , 浓缩效果越来越显著, 即 EED 处理 1 h 后阴、阳极液的 $m(\text{HI})$ 与初始液 $m(\text{HI})$ 间的差值越来越大. 在电流密度为 20 A/dm^2 时, 实验结束后阴极液中氢碘酸浓度已接近 $\text{HI-H}_2\text{O}$ 的恒沸组成.

图 3 为 20°C 下, 采用 CH700-10 活性炭纤维布电极时的单小时 EED 实验结果, 其总体趋势与采用

石墨电极时相类似,但可发现,相同电流密度条件下,其提升阴极液 $m(\text{HI})$ 的效果略低于后者. 我们认为这与两种电极的安装方式有关,采用活性炭纤维布电极时,阴、阳电极和 Nafion 膜之间构成的容纳料液的“腔室”较为狭窄,传质性能较差, $[\text{H}^+]$ 产生局部过高(阴极侧)或过低(阳极侧)现象,过高的浓度差使得 H^+ 电渗析(从阳极区至阴极区)阻力增大,而 H^+ 回传(从阴极区至阳极区)的推动力也较大,因而不利于 H^+ 在阴极区的聚集.

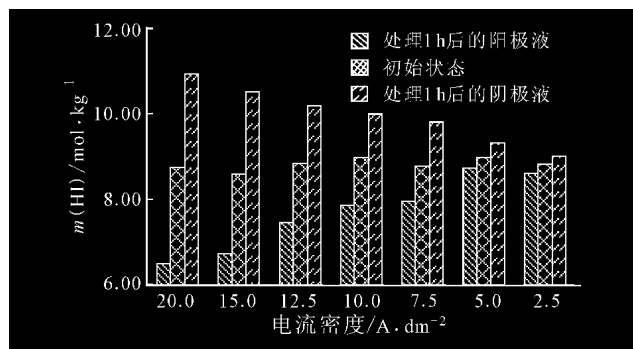


图2 以石墨板为电极时电流密度对 HI 浓缩效果的影响(20 °C)

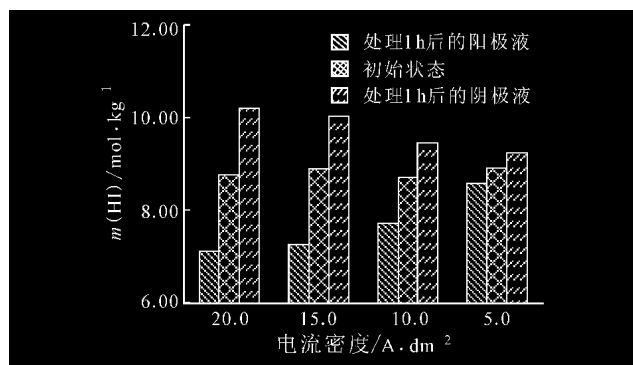


图3 以 CH700-10 为电极时电流密度对 HI 浓缩效果的影响(20 °C)

2.2 连续 EED 实验

在单小时实验的基础上,选取电流密度为 20 A/dm^2 进行了连续 EED 实验(20 °C 下),采用石墨电极和 CH700-10 电极时的实验结果相类似,而前者的浓缩效果仍略强. 随处理时间的增加,阴极液 $m(\text{HI})$ 逐渐增加,阳极液 $m(\text{HI})$ 则持续减小,实验进行 120 min 时阴极液 $m(\text{HI})$ 达到 12.0 mol/kg ,已超过了 $\text{HI}-\text{H}_2\text{O}$ 恒沸点对应的 $m(\text{HI})$ 值. 实验进行 120 min 后,阴极液 $m(\text{HI})$ 提升速率趋缓,其原因有两个方面:一是随着实验的进行,阴、阳极液之间氢离子浓度差逐渐增大,使氢离子由阴极向阳极反向迁移(浓度差引起的 H^+ 渗析)的推动力随之增大;二是实验后期阴极液 H^+ 浓度较高,而 I_2 浓度较

低,可能会减弱 I_2 优先发生电极反应生成 I^- 的趋势,部分 H^+ 发生电极反应生成 H_2 而被消耗.

2.3 温度对 EED 浓缩效果的影响

采用 CH700-10 电极并设定电流密度为 20 A/dm^2 ,进行了不同温度条件下的 EED 实验,结果如图 4 所示. 从图中可以看出,在同样的实验条件下,温度越高则 $m(\text{HI})$ 的浓缩效果越差. 这是由于随温度的升高, H^+ 在浓度差的驱动下由阴极液反向迁移回阳极液的趋势增强所造成的. 尽管升温不利于阴极液 $m(\text{HI})$ 的提升,但高温条件下电解液的电阻降低,能够有效降低 EED 处理过程的总能耗(见后续槽电压讨论),因此并不能断言应该在低温下进行 EED 的实际运行.

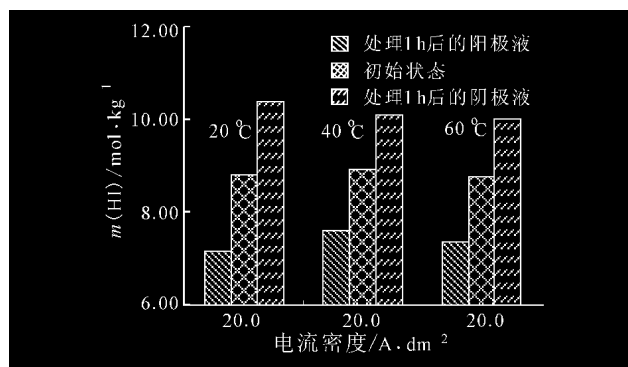


图4 温度对 EED 浓缩效果的影响(CH700-10 电极)

2.4 EED 实验过程中的槽电压变化

图 5 和图 6 分别是以石墨板和活性炭纤维布为电极进行单小时实验时 EED 槽电压随实验时间的变化曲线. 从图中可以看出,影响电压的因素包括实验时间、电流密度和电极种类(也包括电极在 EED 池中的安装方式). 对于 20 °C 下进行的实验,当电流密度较小时,电压比较稳定,而在电流密度较高时电压则会随时间的延长而明显升高. 此温度下可发现采用活性炭纤维布电极时,槽电压明显低于采用石墨电极,这与两种电极在池中的安装方式及由此造成的极间距有关,前者极间距为 4 mm,后者为 45 mm,显然后者极板间的电阻会明显大于前者,其电压降也应该较高. 引人注意的是,对于石墨板电极,20 °C 下的 EED 过程中电压随时间变化有突增现象,而在 60 °C 下,其槽电压明显较低,且在整个 EED 过程中都保持平稳.

以上现象与 EED 过程中两极电解液的变化密切相关,槽电压与两极区间的浓度差有关,随 EED 的进行,阴、阳极浓度差的增大会使槽电压升高,当电流密度较高时浓度差提升较快,上述效应较为明显. 我们认为影响槽电压的另一因素是阳极上发生的电极反应,即 I_2 析出反应,如果析出的 I_2 在电

极表面聚集,会使槽电压显著增高.石墨板电极为平滑表面,较易结碘,而活性炭纤维布电极因其高比表面特性,抗结碘能力较强,因而电压较为平稳.提高 EED 操作温度不仅使极板间的电阻下降,同时有利于 I_2 在电解液中的溶解,因此槽电压较低且平稳.

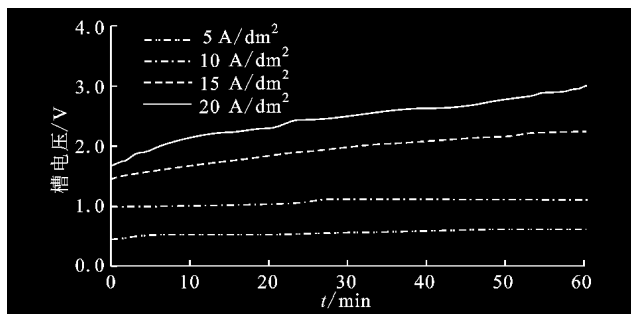


图5 使用活性炭纤维布电极时槽电压随时间变化曲线 (20 °C)

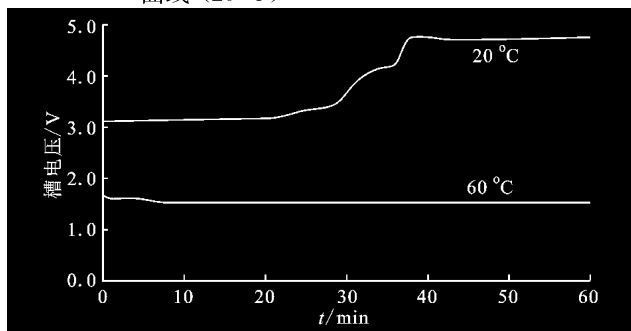


图6 使用石墨板电极时槽电压随时间变化曲线 (电流密度为 20 A/dm²)

3 结 论

采用石墨、活性炭纤维布为电极,Nafion 117CS 为离子交换膜对 Bunsen 反应 HI_x 相的模拟溶液进行了 EED 实验.实验结果表明,EED 操作能够对

HI 起到有效的浓缩作用,并使 $m(HI)$ 超越恒沸点浓度.在所考察的电流密度范围内 (2.5~20.0 A/dm²) 未发生浓差极化,随电流密度的提高,阴极液 HI 浓缩速率逐渐增大.由于安装方式、物理特性等的不同,采用石墨电极和活性炭纤维布电极时 EED 结果有所差异,采用后者时由于传质特性较差,其提升 H^+ 浓度的能力不及前者. EED 槽电压受多种因素的影响,采用活性炭布电极时,由于极间距较小,电极表面抗结碘能力较强,使得 EED 槽电压明显低于石墨电极,且较为平稳,可有效降低操作能耗.提高操作温度也可显著降低槽电压,但 HI 的浓缩效率也会随升温而下降.

参考文献:

- [1] 张平,徐景明.核能制氢的效率分析[J].科技导报,2006,24(6):18-21.
ZHANG Ping, XU Jingming. Efficiency estimation of nuclear hydrogen production [J]. Science & Technology Review, 2006, 24(6): 18-21.
- [2] ONUKI K, HWANG G J, Shimizu S. Electrodialysis of hydriodic acid in the presence of iodine [J]. J Membrane Science, 2000,175:171-179.
- [3] HWANG G J, ONUKI K, NOMURA M. et al. Improvement of the thermochemical water-splitting IS(iodine-sulfur) process by electro-electrodialysis [J]. Journal of Membrane Science,2003,220:129-136.

(编辑 杜秀杰 赵大良)