

碘硫循环中 Bunsen 反应液-液相分离 影响因素的实验研究

于明锐, 韩伟实, 王 戈

(哈尔滨工程大学 核科学与技术学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: Bunsen 反应液-液相分离是整个碘硫循环的枢纽, H_2SO_4 相与 HI_x 相分离效果直接影响整个循环系统的热效率。为提高两相分离效果和循环效率, 对 Bunsen 反应平衡时液-液相分离特性进行研究。配制 H_2SO_4 、 HI 、 I_2 、 H_2O 混合溶液, 研究实验条件对溶液分离效果的影响。研究表明, 当 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 小于 18 时, 分层所需碘量随温度变化不大, 之后随着溶液温度升高和水量增大, 分层所需碘量明显增加; 在提升温度和增加碘量的同时减小水量可有效提高溶液分离效果; 增大水量可减小副反应进行程度, 随着温度升高, 抑制作用越明显。通过实验研究最终得到较好的分离条件。

关键词: 核能制氢; Bunsen 反应; 分离特性

中图分类号: TK91

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2012)S0-0097-05

Experimental Study on Influence Factors of Liquid-Liquid Phase Separation in Bunsen Reaction of I-S Cycle

YU Ming-rui, HAN Wei-shi, WANG Ge

(College of Nuclear Science and Technology, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

Abstract: The Bunsen reaction liquid-liquid phase separation is an important part for the iodine-sulfur cycle, and the separation effect of sulfuric acid and hydroiodic acid directly affects the thermal efficiency of the whole cyclic system. To improve the separation effect and thermal efficiency, the characteristics of liquid-liquid phase separation when the Bunsen reaction is equilibrium were investigated. The mixture solution including sulfuric acid, hydroiodic acid, iodine and water was prepared, and the influence of different experimental conditions on the liquid-liquid phase separation effect was investigated. The experimental results show that the excess iodine content for the liquid-liquid phase separation changes little when the mole ratio of water to sulfuric acid is less than 18, and then the excess iodine increases obviously with temperature and excess water in the feed. Reducing the excess water, at the same time increasing the temperature and the excess iodine in the feed can effectively improve separation effect of the solution. Increasing the excess water can also inhibit the side reaction, as the temperature increas-

ing, inhibitory effect is more and more obvious. Through the experimental study, ideal separation conditions were got.

Key words: nuclear hydrogen production; Bunsen reaction; separation characteristic

随着化石能源的日益枯竭,氢能被认为是最有前途的洁净能源之一。热化学碘硫循环热解水技术是最有希望实现的大规模制氢方法之一。氢气是二次能源,其产生需输入一次能源。核能作为一种不向环境排放温室气体的一次能源,可安全稳定地提供大量热能,随着核能发展的日渐成熟,大量核电站进入商业运营阶段,核能制氢也将被提上日程。尤其是高温气冷堆高达 950 °C 的稳定热源,一旦与热化学循环制氢过程完成耦合,将实现大规模高效无污染制氢^[1-3]。

碘硫循环主要包括 3 个反应流程。

1) Bunsen 反应在过量碘存在条件下,生成的 H_2SO_4 与 HI 会分离成互不相溶的两相,形成液-液相分离。因此, Bunsen 反应阶段包括 Bunsen 反应自身以及 H_2SO_4 与 HI 的分离这两个过程^[4-5]。2) HI 在 300~500 °C 及催化剂条件下分解生成 H_2 和 I_2 , 这是产氢反应。3) H_2SO_4 分解反应分两步进行。首先,在 400~500 °C 环境下气态的 H_2SO_4 分解成 SO_3 和水; 然后,当温度达到 850 °C 左右时 SO_3 在催化剂作用下分解成 SO_2 和 O_2 。循环净反应是输入水和大量热,产生 H_2 和 O_2 , 其他物料循环使用^[6]。

欲实现碘硫循环工业化,如何提高循环效率是必须解决的问题。Bunsen 反应作为碘硫循环中非常重要的一个步骤,为其选择合适的条件进行液-液相分离是提高循环效率的关键因素之一。因此,为寻找比较理想的 Bunsen 反应两相分离条件,提高分离效果,本文对 Bunsen 反应中两种混合酸的分离特性进行研究,以得到温度、过量碘量和混合溶液含水量对混合酸分离效果的影响规律。

1 实验方法

选定实验温度分别为 20、40、60、80 和 100 °C。实验开始时,首先向三口瓶中加入氢碘酸和一定量水配制的混合溶液,然后缓慢加入定量的碘,不断搅拌,当碘完全溶解后,缓慢加入浓硫酸和实验所需的剩余水。保持温度恒

定,充分搅拌 1 h,最后静置 1 h 以确保溶液能充分分离。观察溶液是否分层,若分层则记录出现两相分层现象时所用碘的物质的量;无分层则继续加入定量碘直至溶液分层。溶液上层是 H_2SO_4 相(含 H_2SO_4 、 H_2O 、少量 HI 和 I_2), 下层是 HI_x 相(含 HI 、 H_2O 、 I_2 和少量 H_2SO_4)。由于碘主要集中于 HI_x 相中,可过滤下层溶液,观察有无碘残留于滤纸上,以此判断碘是否达到饱和,记录达到饱和时的加碘量。分析完成后进行下一工况的实验。

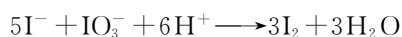
定义文中水量为原溶液中 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{H}_2\text{SO}_4)$, 碘量为原溶液中 $n(\text{I}_2)/n(\text{HI})$ 。

测量过程使用高精度移液器准确取样,利用 0.005 0 mol/L NaOH 标准溶液通过酸碱滴定法测定溶液中的 H^+ ; 利用 0.002 0 mol/L KIO_3 和 0.002 0 mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液,通过氧化还原法测定 I^- 和 I_2 含量(溶液按国家标准配置与标定);最后通过电荷守恒和质量守恒计算得出 SO_4^{2-} 和 H_2O 的物质的量,最终混合溶液中每组分的浓度均可确定。用于分析测试的化学反应方程式如下。

H^+ 测定:



I^- 测定:



I_2 测定:



2 实验结果分析

2.1 温度和水量对分层所需碘量的影响

在一定温度下, H_2SO_4 与 HI 混合溶液经搅拌后均匀混合在一起,不出现液-液分层现象。只有当加入一定量碘后, H_2SO_4 与 HI 才分为上下两层,溶液上下两层虽均呈暗红色,但分界面十分清晰,易分辨。液-液分层后各相中均含有杂质,杂质的含量受温度、水量、碘量的影响。

由于 Bunsen 反应过程中,产物分离以及循环过程均在不同温度下进行,而碘在溶液中的溶解情况可能受温度影响,所以首先研究了

不同温度下, $n(\text{H}_2\text{SO}_4) : n(\text{HI}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 2 : 16$ 的混合溶液中开始分层和达到饱和时所需碘量的变化情况, 结果如图 1 所示。由图 1 可知, 随着温度升高, 出现分层现象时所需碘量先增大后减小, 但变化幅度不大。随着向溶液中继续加入碘, 溶液开始饱和, 当达到溶解度极限时开始析出。从图 1 还可看出, 溶液分层所需碘量的极限值随温度升高迅速增大, 温度由 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 增至 $100\text{ }^\circ\text{C}$, 碘量增加 2.23 倍, 特别是在 $80\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ 高温区间增加趋势更明显, 说明 Bunsen 反应液-液分层在高温区可操作范围更大, 这有利于提高整个碘硫循环系统的稳定性。

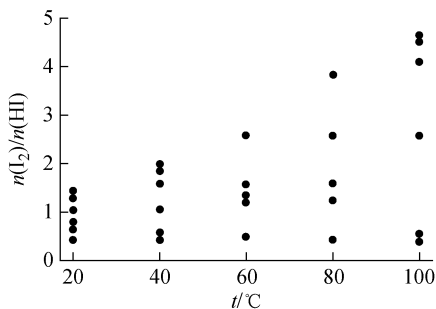


图 1 液-液分层时所需碘量随温度的变化
Fig. 1 Effect of temperature on iodine mole ratio required in L-L separation phenomenon

溶液中含水量直接影响分离产物后续提纯过程的能耗和整个循环系统的经济性。出现分层现象时所需碘量随溶液中水量的变化示于图 2。当水量为 16 时, 分层所需碘量较小; 随着水量逐渐增加, 分层所需碘量不断增加, 且随着温度升高, 增加趋势更加明显。当水量为 16 时, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 时分层所需碘量最大; 当水量增加到 18 后, $80\text{ }^\circ\text{C}$ 时分层所需碘量逐渐大于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 时分层所需碘量; 水量达 20 时, 前者 $n(\text{I}_2)/n(\text{HI})$ 为 2.09, 后者为 2.55, 此时分层所需碘量与温度呈正比关系, 这说明此时温度和水量对分层所需碘量的综合影响已很明显, 分层所需碘量随之增大。

2.2 碘量和水量对分离效果的影响

分离后上下两层溶液的组成对于确定 Bunsen 反应条件以及后续提纯过程的条件选择非常重要, 本文分析测定了不同温度和初始浓度时混合溶液中各成分的变化情况。

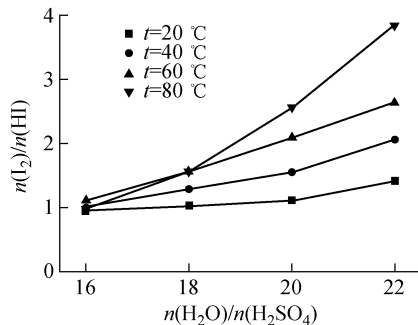


图 2 水量对出现液-液分层时所需碘量的影响
Fig. 2 Effect of water amount on iodine mole ratio required in L-L separation phenomenon

图 3 示出水量为 16 时, 不同加碘量条件下 H_2SO_4 相和 HI_x 相中杂质含量的变化曲线。可看出, 在 H_2SO_4 相中, 随着碘量增加, HI 含量迅速降低, 当碘量大于 1.06 时, HI 含量降低速率减缓, 趋于平稳。 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下, 随着碘量增大, HI 含量由 47% 减小至 8%。由此可见, 增加 Bunsen 反应加碘量可大幅提高 H_2SO_4 相纯度, 有利于后续 H_2SO_4 浓缩与分解过程。在 HI_x 相中, 随着加碘量增大, H_2SO_4 呈近似线性的减小趋势; $20\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下, 随着碘量增大, H_2SO_4 含量由 29% 减小到 11%。通过对比可发现, 相对于 H_2SO_4 相中的 HI 含量, HI_x 相中 H_2SO_4 含量对于碘量的变化更加敏感。从图 3 还可看出, 碘量为 0.45 时, 温度由 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 增至 $80\text{ }^\circ\text{C}$, H_2SO_4 相中, $n(\text{HI})/n(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 减小 24%; HI_x 相中, $n(\text{H}_2\text{SO}_4)/n(\text{HI})$ 减小 6.5%。说明当加碘量相同时, 温度越高, 每相溶液中杂质含量越少, 溶液分离效果越好。综上所述, 升温 and 增加碘量均可有效降低溶液中杂质含量, 有利于每相的分离提纯。比较理想的分离条件是: 碘量大于 2, 温度在 $60\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$ 之间。

H_2SO_4 相和 HI_x 相中杂质含量随温度和水量变化趋势如图 4 所示。可看出, 水量由 16 增至 22, 各温度下 H_2SO_4 相和 HI_x 相中杂质含量均逐渐增大。在 H_2SO_4 相中, $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $n(\text{HI})/n(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 增幅最大, 达 22%; $80\text{ }^\circ\text{C}$ 时增幅最小, 为 6.2%。在 HI_x 相中, $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $n(\text{H}_2\text{SO}_4)/n(\text{HI})$ 增幅最大, 达 11%; $80\text{ }^\circ\text{C}$ 时增幅最小, 为 5.9%。由此可见, 随着水量不断增大, 当温度逐渐升高时, H_2SO_4 相和 HI_x 相中杂质含量增幅逐渐减小, 即保持较低水量和较

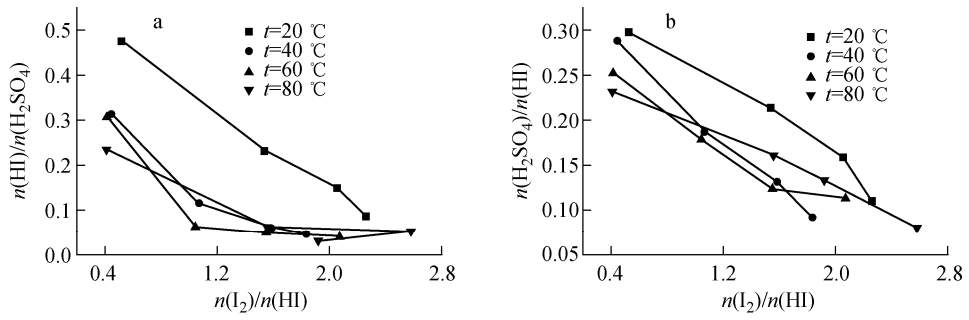


图 3 加入碘量对两相溶液组成的影响

Fig. 3 Effects of iodine mole ratio on compositions of separated phases

a—— H_2SO_4 相中 HI 与 H_2SO_4 摩尔比;b—— HI_x 相中 H_2SO_4 与 HI 摩尔比

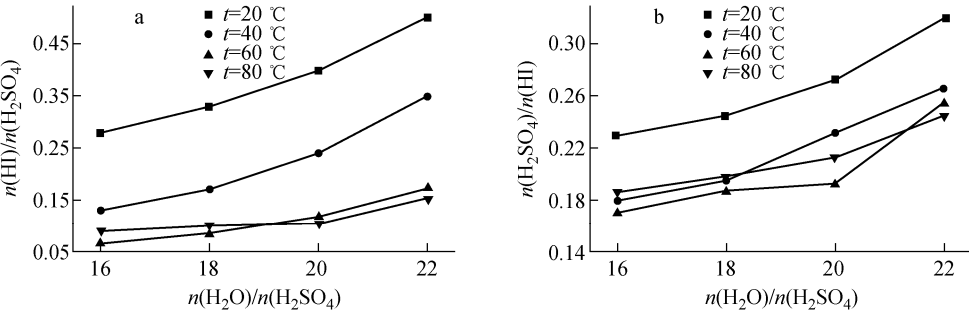


图 4 水量对两相溶液组成的影响

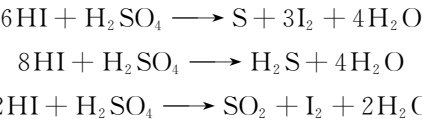
Fig. 4 Effects of water amount on compositions of separated phases

a—— H_2SO_4 相中 HI 与 H_2SO_4 摩尔比;b—— HI_x 相中 H_2SO_4 与 HI 摩尔比

高温度有利于控制溶液中的杂质含量。综合考虑提高后续流程热效率和降低经济成本,认为水量在 16~18 之间、温度在 60~80 °C 范围内是较为理想的分离条件。

2.3 温度和水量对副反应的影响

Bunsen 反应中产生的硫酸和碘化氢混合溶液在一定条件下会发生反应,影响循环的持续性,降低循环效率,必须严格控制,所以需准确了解副反应的变化规律。副反应主要有以下 3 个:



Sakurai 等^[7]和 Giaconia 等^[8]的研究结果表明,高温、高酸浓度、碘量大于一定值时能有效减小副反应的进行程度。本文采取定量分析的方法,研究了水量和温度对 Bunsen 反应副反应的影响程度。由于所有副反应均消耗溶液中的产物酸,本文通过测定 H^+ 浓度的变化来

表征副反应的进行程度。

图 5 示出不同温度下混合溶液中 H^+ 浓度随水量的变化情况。从图 5 可看出,随着水量增大, H^+ 消耗率 η 明显减小。20 °C 时,水量由 16 增至 22, H^+ 消耗率减小了 5.4%; 80 °C 时, H^+ 消耗率减小了 15.9%, 可见,随着温度升高,水量对副反应的抑制作用随之增加。但另

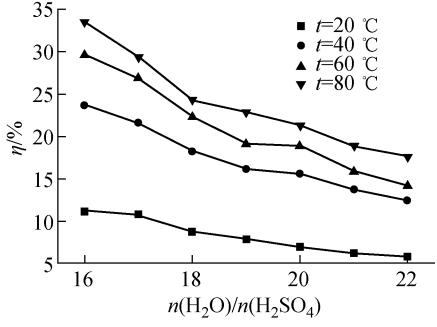


图 5 溶液中 H^+ 浓度随水量的变化

Fig. 5 Changes of hydrogen ion concentration in solution with water amount

一方面,上述 3 个反应均为吸热反应,温度升高对反应有促进作用,水量为 16 时,温度由 20 ℃ 升到 80 ℃, H^+ 消耗率由 11.2% 增加到 33.5%,同时升温可增加碘的溶解度,这又可抑制副反应发生。可见,温度对 Bunsen 反应的影响是多方面的,需结合实际工业条件,综合评定各种因素才能最终确定合适的反应条件。

3 结论

通过研究 Bunsen 反应液-液相分离的各种影响因素,得到以下结论。

1) 温度对分层所需碘量影响较小,但随着温度持续升高,溶液中可溶解碘量迅速增加,Bunsen 反应液-液分层在 80~100 ℃ 高温区可操作范围很大,有利于提高整个系统的稳定性。

2) 随着水量逐渐增加,分层时所需碘量不断增大,且随着温度升高,增加趋势更加明显。

3) 升高温度、增加碘量、减小水量可有效提高溶液分离效果;碘量大于 2、水量在 16~18 之间、温度在 60~80 ℃ 范围内是较为理想的液-液分离条件。

4) 增加水量可抑制副反应发生,且随着温度升高,抑制作用越来越明显,但温度的设定需由实际工业条件综合确定。

参考文献:

- [1] 顾忠茂. 氢能利用与核能制氢开发综述[J]. 原子能科学技术, 2006, 40(1): 30-35.
GU Zhongmao. Summary of research and development of hydrogen energy utilization and hydrogen production by nuclear energy[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2006, 40(1): 30-35(in Chinese).
- [2] ELDER R, ALLEN R. Nuclear heat for hydro-

gen production: Coupling a very high/high temperature reactor to a hydrogen production plant[J]. Progress in Nuclear Energy, 2009, 51(3): 500-525.

- [3] YAMAWAKI M, NISHIHARA T, INAGAKI Y, et al. Application of nuclear energy for environmentally friendly hydrogen generation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(14): 2 719-2 725.
- [4] LEE B J, NO H C, YOON H J, et al. An optimal operating window for the Bunsen process in the I-S thermochemical cycle[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33(9): 2 200-2 210.
- [5] HADJ-KALI M K, GERBAUD V, LOVERA P, et al. Bunsen section thermodynamic model for hydrogen production by the sulfur-iodine cycle[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(16): 6 625-6 635.
- [6] 白莹, 张平, 曲永水. 热化学碘硫循环中 Bunsen 反应[J]. 应用化学, 2009, 26(3): 292-296.
BAI Ying, ZHANG Ping, QU Yongshui. Bunsen reaction in thermochemical iodine-sulfur cycle[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2009, 26(3): 292-296(in Chinese).
- [7] SAKURAI M, NAKAJIMA H, ONUKI, et al. Investigation of two liquid phase separation characteristics on the iodine-sulfur thermo chemical hydrogen production process[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2000, 25(7): 605-611.
- [8] GIACONIA A, CAPUTO G, CEROLI A, et al. Experimental study of two phase separation in the Bunsen section of the sulfur-iodine thermo chemical cycle[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(5): 531-536.