

Математическое моделирование электролизной многоступенчатой установки для получения тяжелой и легкой воды

Р.А. Александров^{1,2}, Н.И. Лагунцов², С.Н. Тихонов²

¹Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Каширское шоссе 31, Москва, Россия, 115409

²ПАО «Аквасервис», Каширское шоссе 3, корп. 2, стр. 4, Москва, Россия, 115230

Аннотация. Работа посвящена моделированию многоступенчатого разделительного каскада из электролизеров, предназначенного для получения тяжелой воды как основного продукта с одновременным получением легкой воды в качестве побочного продукта. За основу расчетов взята модель идеального противоточного разделительного каскада без смешивания на входе в каждую ступень, в котором один из коэффициентов деления потока может быть выбран произвольно в области его допустимых значений, и величина которого является параметром оптимизации. Предполагается, что с учетом оптимизации конструкции электролизера и с учетом рекуперации энергии себестоимость легкой воды составит около 0,09 \$/кг, а себестоимость тяжелой воды около 855 \$/кг.

1. Введение

Как известно, любая вода в зависимости от содержания в ней тяжелого изотопа водорода – дейтерия может быть легкой или тяжелой. Тяжелая вода находит широкое применение в атомной промышленности, физике, химии, биологии. Тяжелой считается вода с содержанием дейтерия выше 99%. В последние годы широко обсуждается проблема содержания дейтерия в питьевой воде, в особенности в воде, полученной путем опреснения морских либо океанических вод. Содержание дейтерия в пресноводных водоемах колеблется от 120 до 155 ppm. В мировом океане содержание дейтерия несколько выше и в среднем составляет 155 ppm. При этом питьевая вода в зависимости от содержания дейтерия может быть полезной и продлевать жизнь или, наоборот, сокращать ее и содействовать развитию болезней. Из результатов исследований, посвященных изучению влияния содержания дейтерия в воде на процессы жизнедеятельности животных и растений, следует, что уменьшение его содержания положительно сказывается на обменных процессах и иммунной активности организмов [1], увеличивает урожайность и всхожесть растений [2]. Важнейшим свойством легкой воды является полезное воздействие на организм человека [3-5].

Снижение (повышение) концентрации дейтерия в опресненной воде является задачей по разделению изотопов водорода, и ее решение требует применения соответствующих разделительных технологий. На промышленном уровне для разделения изотопов водорода применяют такие методы как электролиз воды, ректификация различных водородсодержащих соединений (аммиак, вода, молекулярный водород), химический изотопный обмен [6-9].

Электролиз воды является одним из наиболее известных и хорошо исследованных методов разделения изотопов водорода. При этом он обладает рядом преимуществ по сравнению с другими методами. К таким преимуществам можно отнести высокий коэффициент разделения, простоту технологического процесса, его непрерывность, возможность наиболее полной автоматизации, отсутствие движущихся частей в электролитической ячейке. Экономика процесса электролиза в основном зависит от стоимости электроэнергии. В производственных затратах на электролиз стоимость электрической энергии составляет около 85 %. Привлекателен этот метод и потому, что он является наиболее универсальным в отношении использования первичных источников энергии. В связи с развитием атомной энергетики возможен новый расцвет электролиза воды на базе дешевой электроэнергии атомных электростанций, в частности транспортных электростанций малой мощности [10].

В данной работе рассмотрен метод электролиза для получения тяжелой и легкой воды, произведено математическое моделирование многоступенчатого разделительного каскада из электролизеров, а также оценена себестоимость получения продуктов. За основу расчетов взята модель идеального противоточного разделительного каскада, в котором отсутствует смешение потоков на входе в ступень. При этом один из коэффициентов деления потока в каскаде может быть выбран произвольно в области его допустимых значений и величина которого является параметром оптимизации.

2. Моделирование разделительного каскада

В данной модели рассматривается общая теория построения каскадов с произвольным обогащением на ступенях. На рисунке 1 представлена схема ступени (разделительного элемента).

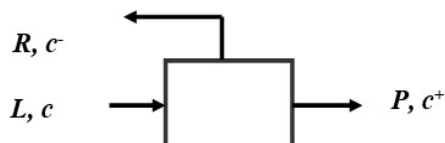


Рисунок 1. Разделительный элемент.

Основными уравнениями разделительного элемента является уравнение для функции обогащения $f(c, \theta)$, определяемой как разность концентраций ценного компонента в обогащенном потоке (потоке отбора) P и потоке питания L (1) и уравнение баланса (2):

$$f(c, \theta) = c^+ - c \quad (1)$$

$$c = \theta c^+ + (1 - \theta) c^- \quad (2)$$

где c – концентрация ценного компонента в потоке питания L , c^+ – концентрация ценного компонента в потоке отбора P , c^- – концентрация ценного компонента в обедненном потоке (потоке отвала) R , $\theta = \frac{P}{L}$ – коэффициент деления потока (коэффициент среза), определяемый как

отношение потока, обогащенного ценным компонентом (дейтерием) к потоку питания.

Задачей расчета разделительного элемента является корректное определение функции обогащения. В первом приближении для электролизера можно считать, что концентрация дейтерия в воде, проходящей через его щель остается постоянной, т.е. пренебрегается конвективная составляющая массопереноса. Тогда величину коэффициента разделения α можно считать постоянной:

$$\alpha = \frac{c^+}{1 - c^+} / \frac{c^-}{1 - c^-} \quad (3)$$

где α – коэффициент разделения; для метода электролиза α может лежать в пределах от 1,5 до 10 [8].

Подставляя выражение для c^+ , найденное из выражений (2) и (3) в (1), получим искомое выражение для функции обогащения:

$$f(c, \theta) = \frac{(\alpha\theta + 1 - \theta - c + c\alpha) - \sqrt{(\alpha\theta + 1 - \theta - c + c\alpha)^2 + 4\theta(1 - \alpha)c}}{2\theta(\alpha - 1)} - c \quad (4)$$

Уравнения (2) и (4) являются полной системой уравнений для расчета процесса разделения бинарной смеси в разделительном элементе (электролизере).

На одном разделительном элементе получить продукт особой чистоты (в данном случае тяжелую воду с содержанием дейтерия выше 99%) является невозможным, в связи с чем используются разделительные каскады, в которых последовательно соединяются разделительные элементы. На рисунке 2 представлена общая схема противоточного разделительного каскада из электролизеров для разделения изотопов водорода и выделения тяжелой и легкой воды.

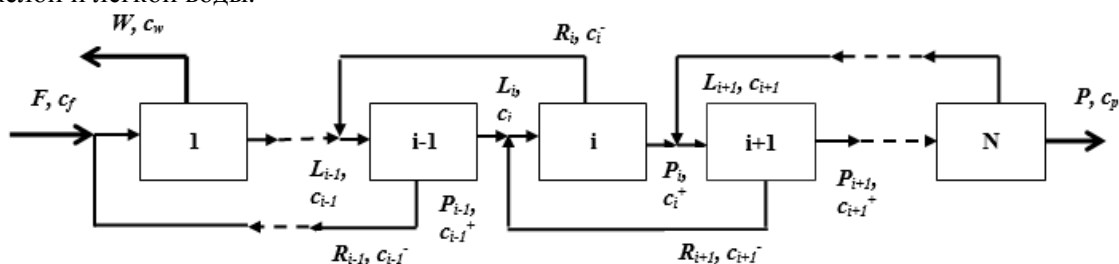


Рисунок 2. Схема противоточного разделительного каскада.

На рисунке введены следующие обозначения: N – число ступеней в каскаде, F – поток питания, подаваемый на первую ступень, P – поток отбора ценного компонента последней ступени, обогащенный дейтерием (тяжелая вода), W – поток отвала первой ступени, обедненный дейтерием (легкая вода), c_f, c_p, c_w – концентрации дейтерия в этих потоках, c_i – мольно-долевая концентрация дейтерия на входе в i-ю ступень, c_i⁺ – мольно-долевая концентрация дейтерия в обогащенном потоке на выходе из i-ой ступени (поток, обогащенный дейтерием, не подвергается электролизу), c_i⁻ – мольно-долевая концентрация дейтерия в обедненном потоке на выходе из i-ой ступени (поток, обедненный дейтерием, подвергается электролизу), L_i – поток на входе в i-ю ступень, P_i – обогащенный дейтерием поток из i-ой ступени, R_i – обедненный дейтерием поток из i-ой ступени, который подвергается электролизу.

Основной проблемой расчета каскадов является выбор оптимальных параметров. В связи с этим удобно использовать понятие идеального каскада. Идеальным каскадом для разделения двухкомпонентных смесей называется каскад без смешивания потоков на входе в ступень. Математически это условие выглядит следующим образом:

$$c_{i-1}^+ = c_i = c_{i+1}^- \quad (5)$$

С учетом условия несмешения основные уравнения идеального разделительного каскада можно записать в виде:

$$c_{i+1} - c_i = f(c_i, \theta_i) \quad (6)$$

$$c_i = \theta_i c_i^+ + (1 - \theta_i) c_i^- \quad (7)$$

$$\theta_i = \frac{c_i - c_{i-1}}{c_{i+1} - c_{i-1}} \quad (8)$$

$$L_i = \frac{P(c_p - c_i)}{\theta_i f(c_i, \theta_i)} \quad (9)$$

Граничные условия для первых и последних ступеней выглядят следующим образом:

$$\theta_N L_N = P \quad (10)$$

$$(1 - \theta_1) L_1 = W \quad (11)$$

$$c_p - c_N = f(c_N, \theta_N) \quad (12)$$

$$c_1 - c_w = \theta_1 / (1 - \theta_1) f(c_1, \theta_1) \quad (13)$$

Уравнения баланса:

$$F = P + W \tag{14}$$

$$Fc_f = Pc_p + Wc_w \tag{15}$$

При этом каскад без смешивания характеризуется тем, что один из коэффициентов деления потока (среза) в каскаде может быть выбран произвольным в поле его допустимых значений. Это объясняется тем, что уравнения (6) и (8) сводятся к разностным уравнениям второго порядка, которые для своего решения требуют задания двух начальных условий. Одним из условий является величина концентрации дейтерия в потоке питания $c_f = c_I$, а в качестве другого условия можно использовать величину коэффициента среза θ_1 . Величина выбранного коэффициента является параметром оптимизации [11]. В этом заключается принципиальное отличие изложенного выше подхода от подхода Коэна [12], разработанного им в середине XX века.

Уравнения (5)-(15) однозначно описывают идеальный противоточный разделительный каскад. Исходными данными для расчета модели каскада были: $N=17$, $\alpha = 5$, $\theta_1 = 0.31$, $P=1.0$ кг/ч, $c_f=c_I= 0,000150$.

Исходя из данных значений и уравнений (6) и (8) определяются все концентрации c_i и коэффициенты среза θ_i для произвольного номера ступени i . Концентрации дейтерия в обогащенных и обедненных потоках i -ступени c_i^+ и c_i^- определяются с помощью уравнения (7) и условия несмещения (5). Входящие потоки L_i рассчитываются по формуле (9). Потоки P_i отбора и R_i отвала определяются исходя из значений θ_i и уравнений баланса. Таким образом определяются все характеристики ступеней каскада.

3. Результаты моделирования

На рисунках 3-5 представлены результаты моделирования каскада из $N=17$ разделительных ступеней. Рисунки представляют собой зависимости входящего потока L_i , концентрации дейтерия на входе в ступень c_i и коэффициента среза θ_i от номера ступени i . Для сравнения на графиках представлены зависимости при различных значениях коэффициента среза θ_1 .

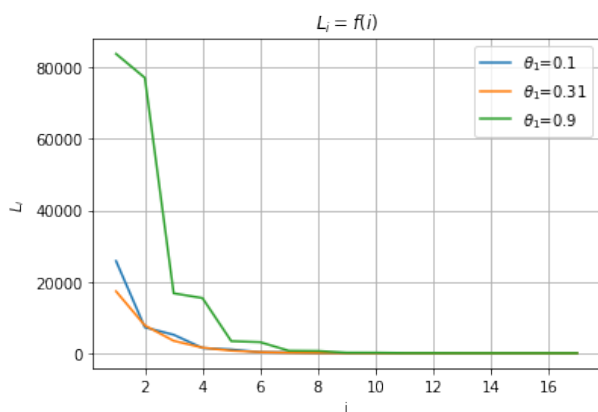


Рисунок 3. График зависимости входящего потока L_i (кг/ч) от номера ступени i .

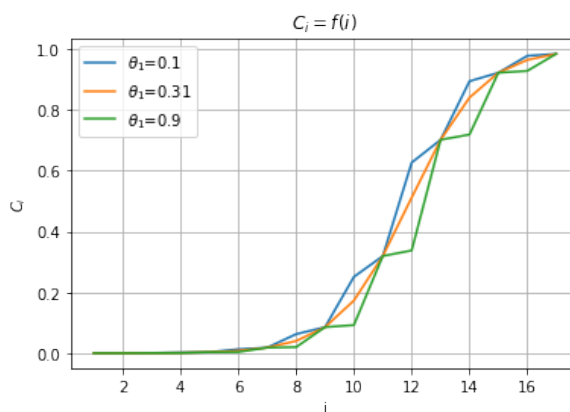


Рисунок 4. График зависимости концентрации дейтерия в обогащенном потоке c_i^+ от номера ступени i .

В процессе моделирования установлено, что при электролитическом разделении изотопов водорода в каскаде из $N=17$ ступеней с коэффициентом разделения $\alpha=5$ на каждой при $\theta_1 = 0,31$, можно получить на первой ступени в потоке отвала каскада около $W = (1 - \theta_1)L_1 = 12000$ кг/ч легкой воды с содержанием дейтерия $c_w = 67$ ppm и $P=1.0$ кг/ч тяжелой воды HDO с содержанием дейтерия $c_p = 99,2$ % в потоке отбора на последней ступени каскада. Отметим, что для каскада с произвольным обогащением невозможно получить в отборе точно заданное значение концентрации, поэтому расчет заканчивается, когда на ступени концентрация на выходе начинает превышать заданную величину.

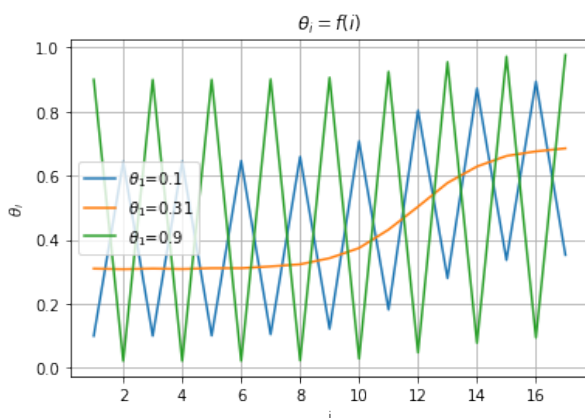


Рисунок 5. График зависимости θ_i от номера ступени i .

Исходя из графиков можно заключить, что выбранное значение $\theta_1 = 0,31$ является оптимальным для данного каскада. Интересно, что при данном оптимальном значении θ_1 , приведенные характеристики представляют собой гладкие функции (в отличие от $\theta_1 = 0.1$ и $\theta_1 = 0.9$ - характеристики существенно отклоняются от оптимума). При этом суммарный поток $\sum_i L_i$ в каскаде при $\theta_1 = 0,31$ является минимальным и составляет 31 383 кг/ч, что означает и минимальность энергозатрат. Еще одной особенностью каскада является равенство концентраций дейтерия на входе в ступень c_i при нечетных номерах ступеней.

В соответствии с технологическим процессом электролиза, поток водорода (протия) Q_i , образующийся на i -й ступени при электролизе и взаимодействии с кислородом, выделенным на другом электроде, образует обедненный дейтерием поток R_i (W для первой ступени, т.е. легкую воду) и дополнительную энергию, которую можно рекуперировать (рисунок 6). При этом поток P_i является обогащенный дейтерием (тяжелая вода).

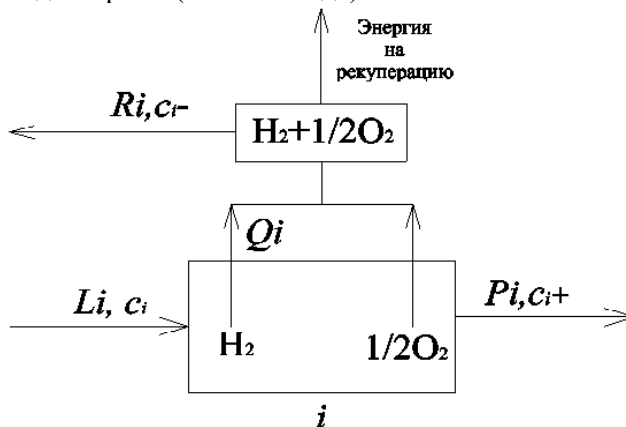


Рисунок 6. Схема i -го электролизера.

Удельный расход электроэнергии, идущей на образование водорода H_2 (протия) в процессе электролиза составляет 5 кВт·час/ m^3 [7]. Суммарная энергия $\sum_i E_i$ в каскаде на выделение водорода и производство 12 000 кг/ч легкой и 1.0 кг/ч тяжелой воды (E_i – энергия, затраченная на i -й ступени) согласно расчетам составляет 135 МВт·ч. Для сравнения, рассчитанная удельная энергия на получение тяжелой воды в методе ректификации, составляет около 240 МВт·ч/кг.

4. Расчет себестоимости легкой и тяжелой воды и пути ее снижения

Количество электроэнергии, затрачиваемой на производство только легкой воды в одну ступень составляет около 6,25 кВт·ч/кг [7]. С учетом средней стоимости одного киловатт-часа электроэнергии (5 руб/кВт·ч) стоимость получения легкой воды составит 31,25 руб/кг. С

учетом амортизационных и эксплуатационных затрат ($k=1,25$ -коэффициент, учитывающий амортизацию и эксплуатационные затраты) окончательная себестоимость легкой воды будет составлять 39,06 руб/кг.

Стоимость получения тяжелой воды определяется суммарными энергетическими затратами $\sum_i E_i$, а также амортизационными и эксплуатационными затратами. Предполагая, что коэффициент, учитывающий амортизацию и эксплуатационные затраты будет равен 1,25, можно оценить затраты на получение тяжелой воды равными 843 750 руб/кг.

С учетом того, что прибыль, полученная от реализации 12 000 кг легкой воды по цене 39,06 руб/кг составит 468 720 руб., окончательная себестоимость 1 кг тяжелой воды будет определяться как разница между затратами на получение тяжелой воды и этой прибылью и составит 375 030 руб/кг.

Согласно литературным данным [13], за счет оптимизации конструкции электролизера затраты электроэнергии можно снизить более чем в два раза, в соответствии с чем получим себестоимость легкой воды $39,06/2 = 19,53$ руб/кг и тяжелой воды 187 515 руб/кг.

Кроме того, рекуперация энергии (рисунок 8) позволяет снизить удельные затраты еще в несколько раз [13]. В соответствии с этим, даже если рекуперация и увеличит стоимость оборудования (возьмем $k = 1,5$) себестоимость легкой и тяжелой воды заметно снизится. Тогда окончательно, если удельные затраты снизятся хотя бы в 4 раза себестоимость легкой воды $СБ_{лв}$ составит 5,86 руб/кг = 0,09 \$/кг, а себестоимость тяжелой воды $СБ_{тв} = 56 254$ руб/кг = 855 \$/кг.

5. Выводы

Тяжелую воду получать выгодней электролизом (135 МВт·ч/кг), чем ректификацией (240 МВт·ч/кг), но конкурентно способной по цене она станет, если применить рекуперацию энергии для уменьшения энергопотребления в 5 раз и более (стоимость тяжелой воды 50-80 тыс. руб./кг). Легкую воду электролизом получать выгодно, так как затраты составят порядка 40 руб/кг, что меньше чем при ректификации почти в три раза.

6. Литература

- [1] Strekalova, T. Deuterium content of water increases depression susceptibility: The potential role of a serotonin-related mechanism / T. Strekalova, M. Evans, A. Chernopiatko, Y. Coucha // Behavioural Brain Research. – 2015. – Vol. 277. – P. 237-244.
- [2] Барышев, М.Г. Способы получения воды с пониженным содержанием дейтерия / М.Г. Барышев, С.Н. Болотин, В.Ю. Фролов // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. – 2013. – Т. 1. – С. 13-17.
- [3] Сияняк, Ю.Е. Перспективы использования воды с измененным изотопным составом в медицине / Ю.Е. Сияняк, Д.В. Раков // Авиакосмическая и экологическая медицина. – 2007. – Т. 41, № 6/1. – С. 57-58.
- [4] Cong, F.-S. Deuterium-depleted water inhibits human lung carcinoma cell growth by apoptosis / F.-S. Cong, Y.-R. Zhang, H.-C. Sheng, Z.-H. Ao, S.-Y. Zhang, J.-Y. Wang // Experimental and Therapeutic Medicine. – 2010. – Vol. 1(2). – P. 277-283.
- [5] Kovocs, A. Deuterium Depletion May Delay the Progression of Prostate Cancer / A. Kovocs, I. Guller, K. Krempels, I. Somlyai, I. Jonosi, Z. Gyongyi, I. Szaby, I. Ember, G. Somlyai // J. Cancer Therapy. – 2011. – Vol. 2. – P. 548-556.
- [6] Андреев, Б.М. Тяжелые изотопы водорода в ядерной технике / Б.М. Андреев, Я.Д. Зельвенский, С.Г. Катальников. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 456 с.
- [7] Изотопы. Свойства. Получение. Применение / под ред. В.Ю. Баранова. – М.: Физматлит, 2005. – Т. 1. – 600 с.
- [8] Магомедбеков, Э.П. Современные технологии разделения изотопов водорода / Э.П. Магомедбеков, И.Л. Растунова, М.Б. Розенкевич // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Материаловедение и новые материалы. – 2014. – Т. 3, № 78. – С. 70-86.
- [9] Розенкевич, М.Б. Термодинамика и кинетика процессов разделения изотопов: учебное пособие / М.Б. Розенкевич. – М.: Издательство РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011. – 80 с.

- [10] Александров, Р.А. Система водоснабжения с получением легкой воды на базе ядерного опреснительного комплекса / Р.А. Александров, Н.И. Лагунцов, И.М. Курчатов, Г.А. Сарычев, И.А. Нечаев // Атомная энергия. – 2018. – Т. 124, № 6. – С. 336-339.
- [11] Laguntsov, N.I. The theory of the ideal cascade with arbitrary enrichment per stage / N.I. Laguntsov, G.A. Sulaberidze // XIV-th Ars separatoria. – Gniev, Poland, 1999.
- [12] Cohen, K. The Theory of Isotope Separation / K. Cohen. – N. Y., 1951.
- [13] Якименко, Л.М. Электролиз воды / Л.М. Якименко, И.Д. Модылевская, З.А. Ткачек. – М.: Издательство “Химия”, 1970. – 264 с.

Mathematical modeling of a multistage electrolysis plant for producing heavy and light water

R.A. Alexandrov^{1,2}, N.I. Laguntsov², S.N. Tikhonov²

¹National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Kashirskoye shosse 31, Moscow, Russia, 115409

²PJSC Aquaservice, Kashirskoye shosse 3, buil. 2, p. 4, Moscow, Russia, 115230

Abstract. The work is devoted to the simulation of a multi-stage separation cascade of electrolyzers, designed to produce heavy water as the main product while producing light water as a by-product. The calculation is based on the model of an ideal countercurrent separation cascade without mixing at the entrance to each stage, in which one of the cut coefficients can be chosen arbitrarily in the range of its allowable values, and the value of which is an optimization parameter. It is assumed that, taking into account the optimization of the design of the electrolyzer and taking into account energy recovery, the cost of light water will be about \$ 0.09 / kg, and the cost of heavy water about \$ 855 / kg.