

文章编号 :0253-9950(2000)04-0200-07

钯-氢体系中氢氙的排代研究

李 贇,陆光达,蒋国强

(中国工程物理研究院,四川 绵阳 621900)

摘要: 研究了一维排代条件下, Pd-H 体系中气-固相间氢-氙的互相排代性能。实验结果表明:对于较细的钯颗粒(0.15 mm), 室温(22)下气体线流速在 2.0~8.5 cm/s 范围内具有较理想的排代效果, 表观反应速率主要取决于气-固界面的化学反应速率; 在 22~75 范围内, 温度对排代效果的影响较小, 当温度降至 10 时, 氢氙在固相内的扩散速率较小, 排代效果显著变差。

关 键 词: Pd; 氙; 氢; 气-固排代

中图分类号: O561.4 **文献标识码:** A

90 年代初期, Heung^[1]曾提出一种从贮氙床中回收氙的新方法——气-固排代法, 即当需要从贮氙床中提取氙时, 用氙去排代氙; 当需要对床中加载氙时, 则用氙去排代氙。该方法在室温条件下可进行氙、氙气体的贮存和输运, 不使用外部热源, 避免了氙、氙气体的高温渗透, 减小了氙的环境污染, 对于氙的防护和利用具有重要意义。

气-固排代法基于气固相间的氢同位素交换, 因而氢同位素交换速率的大小直接影响着产物中氙的纯度和回收率。此前, U、ZrCo 床上进行的氢氙排代实验结果表明^[2,3], 排代效果与流速、温度、颗粒的比表面积等因素有关; 室温下氢同位素交换速率较小, 只有在较低流速下才能使氙得到较高的纯度和回收率。一些金属-氢体系中氢同位素交换的研究表明^[4~7], 钯在氢同位素交换热力学和动力学性质上优于其它材料。为此, 本文在钯-氢体系中进行氢氙排代实验研究。

钯-氢体系中的氢同位素交换研究有过一些报道。Rutherford^[8]等在载钯硅藻土上进行了氢同位素分离的研究; Sickling 等^[9]在钯上进行了氢与微量氙的同位素交换实验, 应用速率方程对交换反应进行了描述; Melius 等^[10,11]在钯-氢体系上进行了气-固相间的氢同位素交换反应的研究, 采用界面气-固反应模型对实验结果进行了解释; Carstens 等^[12]研究了杂质气体(CO₂、CO、H₂O、CH₄)对钯上氢同位素交换速率的影响, 认为微量(质量分数为 10⁻⁴)杂质气体的存在会使氢同位素交换速率显著降低。

收稿日期:2000-04-21; 修订日期:2000-07-04

基金项目:中国工程物理研究院科学技术重点基金资助项目(98Z0502)

作者简介:李 贇(1974-),男,陕西华县人,助研,硕士研究生,核化学化工专业

1 实验部分

1.1 实验方法

将商用钯黑(0.15 mm)松装在内径为 22 mm 的不锈钢柱内,总装填量为 95 g,填充高度为 16 cm,松装密度为 1.56 g/cm³,颗粒比表面积为 0.003 4 m²/g,孔隙率为 0.86,吸氢量为 6.87 L(标准状态下),氘与钯的原子比为 0.63。图 1 为实验装置示意图。钯吸氢至饱和 相

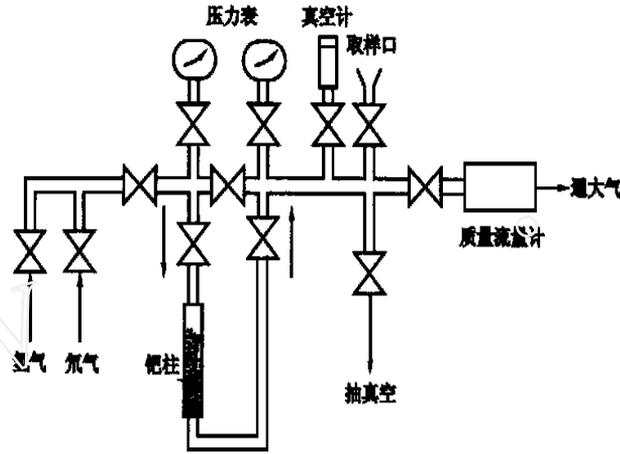


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic of experimental apparatus

后,在实验温度下,控制氢源调节阀使入口压力恒定,出口压力为本地大气压,让氢气以恒定的流速流经实验柱,进行气、固相间的氢同位素交换。对柱出口端流出气体间隔取样,通过质谱仪分析样品的成分,得到流出气体中氘的丰度 $w(D)$ (%) 与流出气量 $V(L)$ 的关系曲线,即流出曲线。排代结束后,对柱加热抽空,重新吸氢后进行新一轮实验。

1.2 流出曲线的计算

Melius 等^[10,11]的研究表明,对于 Pd-H 体系,室温下当气相流速较高时,气相滞留膜扩散和固相内原子扩散进行得很快,表观反应速率由颗粒表面上的氢同位素交换过程决定。因此,建立了气-固界面反应理论模型,得出了以下速率方程:

$$\text{固相: } \frac{\partial c(D)_s}{\partial t} = -K, \tag{1}$$

$$\frac{\partial c(H)_s}{\partial t} = K; \tag{2}$$

$$\text{气相: } \frac{\partial c(D)_g}{\partial t} = (1 - \epsilon) K - v \frac{\partial c(D)_g}{\partial x}, \tag{3}$$

$$\frac{\partial c(H)_g}{\partial t} = - (1 - \epsilon) K - v \frac{\partial c(H)_g}{\partial x}; \tag{4}$$

$$K = 1/4 p S (c(H)_g + c(D)_g) (8RT/M)^{1/2} (c(H)_s + c(D)_s) (1/2 f(H)_{gf} (D)_s - 1/2 f(D)_{gf} (H)_s). \tag{5}$$

式中, K 为氢同位素交换速率, mol/(m³·s); ϵ 为柱孔隙率; $c(H)_g$ 、 $c(D)_g$ 、 $c(H)_s$ 、 $c(D)_s$ 为气固相内氢、氘原子浓度, mol/m³; v 为气体线流速, m/s; M 为氢、氘分子平均摩尔质量, kg/mol; R 为气体常数 ($R = 8.314 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$); S 为颗粒比表面积, m²/mol; $(8RT/M)^{1/2}$ 为

分子平均速度, m/s ; p 为碰撞频率分数, 即有效碰撞次数占总碰撞次数的分数; α 为分离因数; $f(H)_g, f(D)_g, f(H)_s, f(D)_s$ 为气固相内氢、氘原子浓度百分比。

上述速率方程为一阶线性常系数双曲线方程组, 方程求解采用了特征-差分计算方法, 计算格式为具有二阶精度的 L-W 格式:

$$c_j^{k+1} = c_j^k - r/2A(c_{j+1}^k - c_{j-1}^k) + r^2/2A^2(c_{j-1}^k - c_j^k + c_{j+1}^k) + r/2\{f_j^k - r/2A(f_{j+1}^k - f_{j-1}^k) + r^2/2A^2(f_{j-1}^k - f_j^k + f_{j+1}^k)\}。 \quad (6)$$

$$j = 0, 1, \dots, n-1; \quad k = 0, 1, \dots, m-1; \quad r = \Delta x / h。$$

$$c_n^{k+1} = 2c_{n-1}^{k+1} - c_{n-2}^{k+1}, \quad k = 0, 1, \dots, m-1。$$

式中,

$$A = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & v & 0 \\ 0 & 0 & 0 & v \end{bmatrix}; \quad c = \begin{bmatrix} c(D)_s \\ c(H)_s \\ c(D)_g \\ c(H)_g \end{bmatrix}; \quad f = \begin{bmatrix} -K \\ K \\ (1 - \alpha)K/ \\ - (1 - \alpha)K/ \end{bmatrix}。$$

初始和边界条件为:

$$x > 0, t = 0; \quad \begin{cases} c(D)_g = 0, \\ c(H)_g = 0, \\ c(D)_s = c_1, \\ c(H)_s = 0。 \end{cases}$$

$$x = 0, t > 0; \quad \begin{cases} c(D)_g = 0, \\ c(H)_g = c_2, \\ c(D)_s = 0, \\ c(H)_s = c_1。 \end{cases}$$

c_1 为固相中氘原子初始浓度; c_2 为气相中氢原子初始浓度。

通过编程计算可以得出流出气体中氘丰度随流出气量的变化曲线。计算结果表明: 22 下, 当 α 为 2.4、 p 为 2.9×10^{-7} 时, 计算曲线与实验值吻合得较好(图 3、图 6), 因此, 根据 Melius 等建立的界面气-固反应模型, 可以对室温下, 流速、氢同位素效应等因素对排代效果的影响进行讨论。

2 结果和讨论

2.1 流速的影响

22 时, 不同流速下氢排代氘的排代流出曲线示于图 2。通常, 排代效果越好, 流出曲线越陡。由图 2 可见, 室温下钯具有很大的氢同位素交换速率, 气体线流速在 $2.0 \sim 8.5 \text{ cm/s}$ 范围内具有较理想的排代效果。同时, 流速的降低在延长交换时间的同时增大了气相分子的轴向扩散, 因而对排代效果的影响较小。当流速大于 8.5 cm/s 时, 排代效果变差。图 3 给出了 22 下, 不同流速下计算流出曲线。由图 3 可见, 随着流速的增大, 曲线变化趋于平缓, 流出曲线出现较高的“翘尾”, 流速为 50 cm/s 时, 排代效果显著变差。

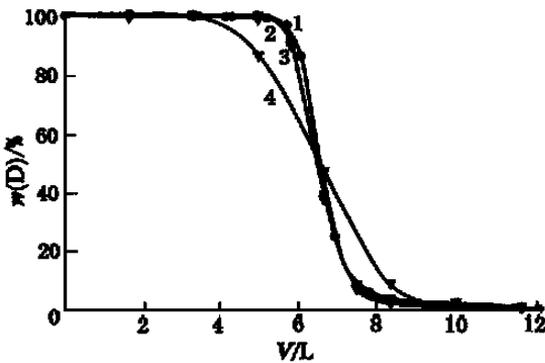


图 2 22 时不同流速下氘的实验流出曲线

Fig. 2 Effect of flow rate on experimental breakthrough curves of deuterium at 22
 v: 1—2.0 cm/s, 2—4.0 cm/s,
 3—8.5 cm/s, 4—14.5 cm/s

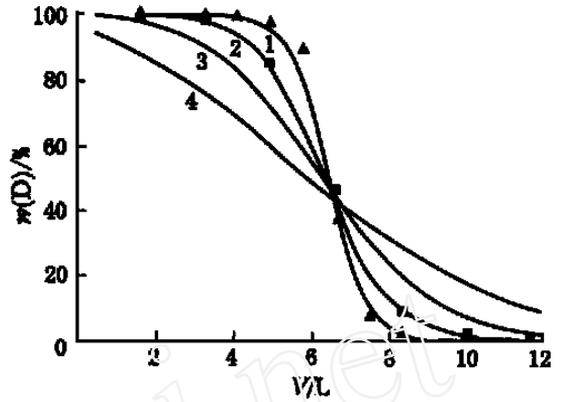


图 3 22 时不同流速下氘的计算流出曲线

Fig. 3 Effect of flow rate on calculated breakthrough curves of deuterium at 22
 v: 1—8.5 cm/s, 2—14.5 cm/s,
 3—25 cm/s, 4—50 cm/s
 , 为实验值(experimental data)

2.2 温度的影响

不同温度(2~75)、相同流速(8.5 m/s)条件下,氘排代氘的流出曲线示于图 4。由图 4 可见,温度高于 22 时,温度对排代效果的影响较小。这是由于反应活化能较小^[12](12 kJ/mol),反应速率对温度的变化不敏感;同时,温度升高也使分离因数有所降低。而当温度低于 22 时,排代效果随温度的降低明显变差。根据氘原子在钚中扩散活化能^[13](20.3 kJ/mol),当温度由 22 降至 10 和 2 时,扩散速率分别降低了约 1.4 倍和 1.8 倍。因此,温度低于 10 时的表现反应速率主要取决于固相内的原子扩散速率。

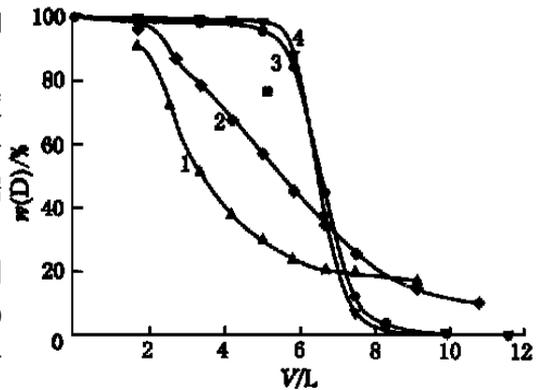


图 4 温度对流出曲线的影响

Fig. 4 Effect of temperature on breakthrough curves
 v = 8.5 cm/s;
 t: 1—2, 2—10, 3—22, 4—75

2.3 氢同位素效应的影响

22 下氘排代氢(曲线 1)和氢排代氘的流出曲线(曲线 2)示于图 5。由图 5 看出,氢排代氘的效果比氘排代氢的效果好得多。产生这种效果的原因是:钚-氢体系的平衡压比钚-氘体系的低,因而更加稳定,即所谓的氢同位素效应。图 6 给出了氘排代氢时流速对排代效果的影响。由图 6 可见,与氢排代氘相比(图 3),氘排代氢时的同位素交换速率较低,因而曲线出现“翘尾”的时间较长,流速对排代效果的影响较小。

2.4 柱内氘丰度沿柱轴向分布曲线

图 7 给出了 22 下、流速为 8.5 cm/s 时,柱内氘丰度沿轴向分布的计算曲线。由图 7 可

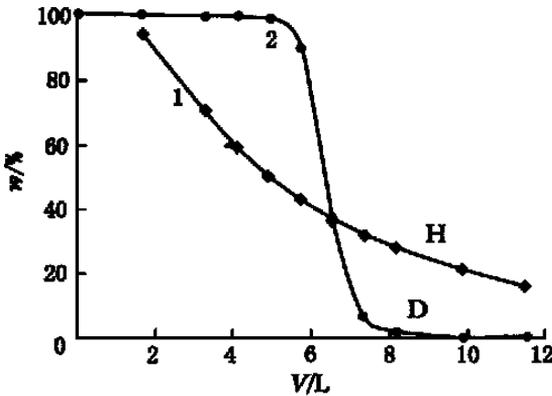


图 5 氕排代氘和氘排代氕流出曲线的比较
 Fig. 5 Comparison of breakthrough curves for D-to-H and H-to-D exchanges
 $t = 22$, $v = 8.5$ cm/s;
 1——氕排代氘(H-to-D), 2——氘排代氕(D-to-H)

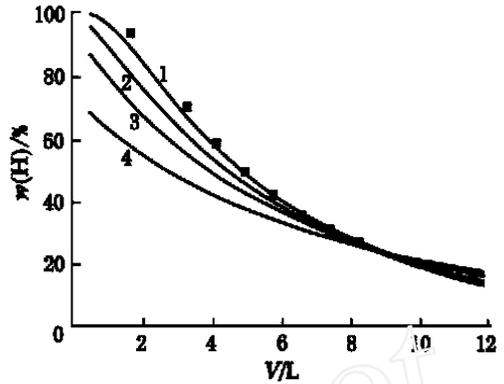


图 6 22 时不同流速下氕排代氘的计算流出曲线
 Fig. 6 Effect of flow rate on calculated breakthrough curves for H-to-D exchange at 22
 v : 1——8.5 cm/s, 2——14.5 cm/s, 3——25 cm/s, 4——50 cm/s
 为实验值(experimental data)

见,在排代初期,单位时间内曲线所围峰面积的变化较大,表明气-固相间氢同位素交换充分进行;而在排代后期,上述变化则相对较小,表明随着固相内氕量的减少,氢同位素交换速率逐渐降低。

2.5 氕排代氘的推论

室温下氕在钚中的扩散速率大于氘^[13];氕氘间的同位素交换反应活化能尚未见报道,但氕氘反应活化能(12 kJ/mol)^[12]与氢氘反应活化能(11 kJ/mol)^[9]接近,表明氢同位素效应对反应活化能影响较小,因而氕氘的碰撞频率分数 p 应与氢氘接近。这样,氕排代氘的流出曲线也可由界面气-固反应模型进行描述。图 8 给出了 22、不同流速下氕排代氘的计算流出曲线。由图 8 可见,与氢排代氘相比,氕排代氘时由于分子平均速度降低(正比于 $M^{1/2}$)、分离因数(

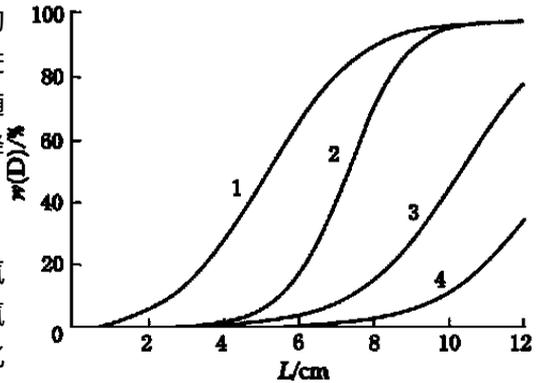


图 7 柱内氕丰度沿柱轴向分布的计算曲线
 Fig. 7 Calculated curves of deuterium concentration profile in column
 $t = 22$, $v = 8.5$ cm/s;
 t : 1——0.5 min, 2——1.0 min, 3——2.0 min, 4——2.5 min

1.4)减小,因而排代效果较差。图 9 给出了 22、流速为 8.5 cm/s 时流出气体平均氕丰度 $q(T)$ ($q(T) = \int_0^v w(T) dx / V$) 同流出气量 V 的关系(计算值)。由图 9 可以得出,对于吸氕量为 6.87 L 的钚床,流出气量为 4.5 L 时,流出气体平均氕丰度为 96%;流出气量为 12.0 L 时,氕的回收率为 93%。因此,在钚上进行氕的贮存和排代运输,可以得到较高的氕纯度,实现较大的氕回收率。

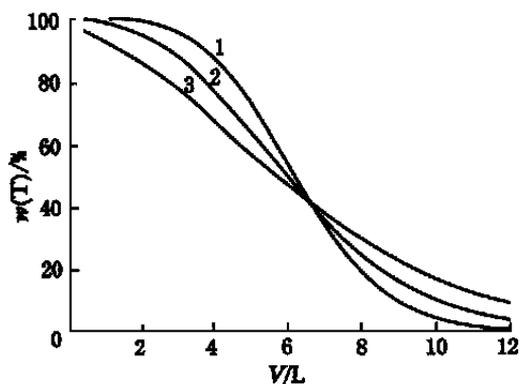


图8 22 时不同流速下氘排代氘的计算流出曲线

Fig. 8 Effect of flow rate on calculated breakthrough curves for T-to-D exchange at 22

v : 1—8.5 cm/s, 2—14.5 cm/s,
3—25 cm/s

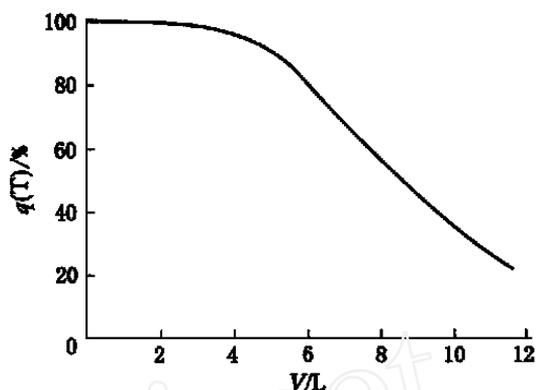


图9 流出气体平均氘丰度同流出气量的关系

Fig. 9 Dependence of average tritium concentration of exiting gas on exiting gas volume

$t=22$, $v=8.5$ cm/s

3 结 论

(1) 室温(22)下,钚具有很大的氘交换速率,气体线流速在 2.0 ~ 8.5 cm/s 范围内具有较理想的排代效果。温度升高至 75 时,对排代效果的影响较小;温度低于 10 使得排代效果显著变差。

(2) 室温下,钚-氢体系比氘化物稳定,氘排代氘的效果优于氘排代氘的效果。

致谢:本课题得到傅依备先生的指导,在样品分析中得到了喻祯静、肖洁群等人的大力协助,特此表示感谢!

参考文献:

- [1] Heung L K. Developments in Tritium Storage and Transportation at the Savannah River Site[J]. Trans of Fusion Technol,1995,27:85~90.
- [2] 陈虎翅,蒋国强. 流通化床室温回收氘的研究[J]. 同位素,1999,12(1):19~24.
- [3] 陆光达,李 赣,蒋国强. 钨钨氢化物中氘的互排代研究[J]. 原子与分子物理学报,2000,17(1):1~7.
- [4] Fukada S,Yamasaki T,Matsuo H,et al. Experimental and Analytical Studies on Chromatography of Hydrogen-Deuterium Mixtures With Vanadium Particle Fixed-bed[J]. J Nucl Sci Technol,1990,27:642~650.
- [5] Fukada S,Yamasaki T,Matsuo H,et al. The Rate of Exchange Reaction of Hydrogen and Deuterium in a Mg_2Ni Bed [J]. J Hydrogen Energy, 1991,16:809~813.
- [6] Fukada S,Matsuo H,Okunaga T,et al. A Study of Isotopic Exchange of Hydrogen and Deuterium in a La_3Ni_2Al Hydride Bed [J]. J Nucl Mater,1992,195:191~197.
- [7] Wiswall R,Reilly J,Bloch F,et al. Hydrogen Isotope Exchange in Metal Hydride Columns[R]:BNL 50755. New York:Brookhaven National Laboratory, 1977. 1~31.
- [8] Rutherford WM, Ellis RE, Abell GC. Supported Palladium Materials for Isotope Separation[R]:MLM-3469.

- Miamisburg:Monsanto Research Corporation,1988.1~48.
- [9] Sicking G,Albers P,Magomedbekov E. Hydrogen Isotope Exchange and Separation in Gas-Solid Phase Systems [J]. J Less-Common Met,1983,89:373~391.
- [10] Foltz GW, Melius CF. Real Time Experimental Measurements of Isotope Exchange Between Gaseous Hydrogen and Palladium Hydride Power[R]:SAND 86-8225. New Mexico:Sandia National Laboratory,1986.1~22.
- [11] Foltz GW, Melius CF. Modeling of Temporal Behavior of Isotope Exchange Between Gaseous Hydrogen and Palladium Hydride Power[R]: SAND 86-8224. New Mexico:Sandia Laboratory,1986.1~36.
- [12] Carstens DHW, Encinas PD. Hydrogen Isotope Exchange in Palladium Hydride[J]. J Less-Common Met, 1991,172~174:1331~1337.
- [13] Lasser R, Gonser U, Muller KA, et al. Tritium and Helium-3 in Metals [M]. Germany:Weihert-Druck GmbH,1989.101~103.

STUDY ON HYDROGEN-DEUTERIUM DISPLACEMENT EFFECTS IN PARTICLE BED OF Pd HYDRIDE

LI Gan, LU Guang-da, JIANG Guo-qiang

(China Academy of Engineering and Physics, P. O. Box 919(71), Mianyang 621900, China)

Abstract: The displacement behavior of hydrogen-deuterium between gaseous phase and Pd hydride particles has been studied. The experimental results show that the optimum effect can be attained with gas linear velocities between 2.0 cm/s and 8.5 cm/s at room temperature (22 °C) for finer particles (0.15 mm) and the apparent reaction is affected mainly by the chemical reaction rate at the gas-solid interface. The displacement performance has little change as temperature increases from 22 °C to 75 °C and the process is much slower at the temperature lower than 10 °C because of the lower hydrogen-deuterium atom diffusion in solid phase.

Key words: Pd; deuterium; hydrogen; displacement