PdY 净化器的氢氦分离性能

姚春艳,杨小军,祝 杰

中核四〇四有限公司,甘肃 兰州 732850

摘要:对 PdY 净化器及传统净化器的透氢速率和氢氦分离性能进行了研究,结果表明:PdY 净化器透氢速率随压差的增大而增大,压差在 0.004～0.04 MPa 的范围内,其透氢速率约为传统净化器的 3 倍;而采用 PdY 净化器进行氢氦分离时,可显著缩短氢氦分离时间。经过长时间循环分离后,3 种组分的氢氦混合气均得到了较好的分离,氦气中氢气体积分数均降至 0.03%。

关键词:PdY 合金;透氢;氢氦分离

中图分类号:TL251 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-9950(2016)01-0008-05

doi:10.7538/hhx.2016.38.01.0008

Performance of PdY Purifier in Separating Hydrogen and Helium

YAO Chun-yan, YANG Xiao-jun, ZHU Jie

The 404 Company Limited., China National Nuclear Corporation, Lanzhou 732850, China

Abstract: The hydrogen permeation rate and separation performance of hydrogen and helium by PdY purifier and traditional purifier were studied. The results show that the hydrogen permeation rate of PdY purifier increases as the differential pressure increases. When the differential pressure is in the range of 0.004-0.04 MPa, the hydrogen permeation rate of PdY purifier is approximately 3 times of traditional purifier. The time of separating hydrogen and helium is significantly shortened using PdY purifier. After long cycle of separation, the three components of hydrogen and helium gas mixture are well separated; the hydrogen content of helium is reduced to 0.03%.

Key words: PdY alloy; hydrogen permeation; separation of hydrogen and helium

利用钯合金膜扩散法进行氢同位素的纯化,氢同位素纯度可达 99.999 9%,因此在氚生产过程中常采用钯合金膜进行氢氦分离,达到纯化氢同位素的目的。研究表明[1],在钯合金中加入钇元素,可扩大钯合金的 α 相区,抑制 β 相变,增强钯在氢气中的热稳定性和膜的抗毒能力。此外,钯钇合金存在短程有序结构,并可形成不稳定的长程有序结构,增加透氢速率[2]。

鉴于钯钇合金的优点,科研人员开展了大量的钯钇合金制备及性能测定研究[3-10]。本工作以 PdY 合金为基础,研制出 PdY 净化器,并对其进行了透氢及氢氦分离性能研究;并对传统净化器(PdAgAuNi)和 PdY 净化器的透氢速率、氢氦分离性能进行比较。

收稿日期:2015-10-10;**修订日期**:2015-11-29

作者简介:姚春艳(1983—),女,江苏徐州人,硕士,工程师,从事核化工专业

1　钯(钇)合金管分离氢氦的原理

氢同位素不但能大量地溶于钯中,而且在一定的条件下,它们渗透钯的能力也很强,因此可利用钯管净化器进行氢氦分离。

钯管净化器中的钯合金管由钯合金膜制作而成。粗氢侧和纯氢侧由钯合金膜隔离,互不相通,钯管净化器结构示于图 1。该钯管净化器为外压式钯管净化器,当待分离气体进入钯管净化器内后,氢同位素在钯合金管表面发生的扩散和渗透过程示于图 2。

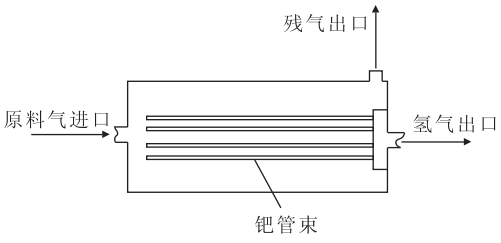


图 1　钯管净化器结构

Fig. 1　Structure of palladium tube purifier

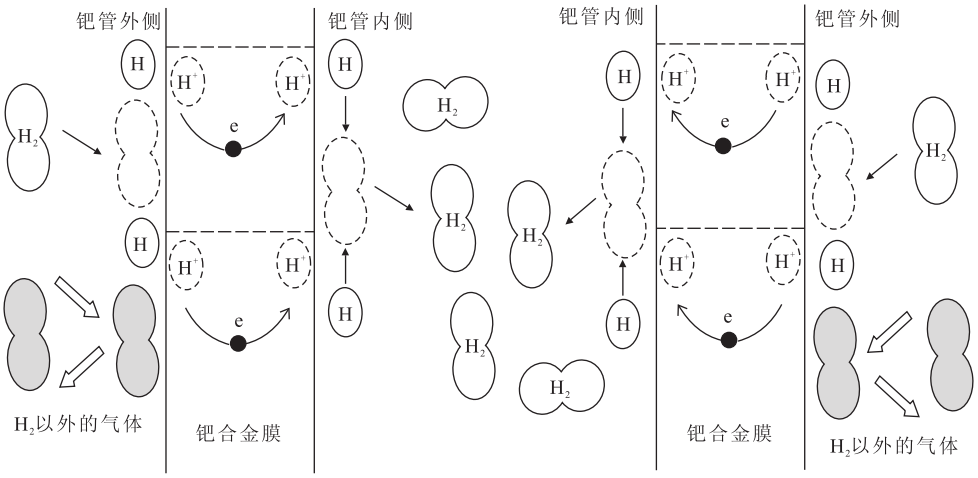


图 2　钯合金膜透氢原理

Fig. 2　Mechanism of hydrogen permeation for palladium alloy membrane

由于钯原子中的 4d 电子层缺少两个电子,它能与氢形成不稳定的化学键(钯与氢之间的这种反应是可逆的),故其表面具有较强的吸氢能力,并能使氢分子离解成氢原子,进而又夺取了氢原子中的电子,形成氢离子。因氢离子的半径比钯的晶格常数小得多,故氢离子可沿其浓度方向进行扩散,透过钯合金膜进入钯管内侧。在钯管内侧,氢离子和电子又在钯合金膜表面重新结合成氢原子和氢分子逸出;氦气、氧气、氮气等杂质气体无法渗透扩散通过钯合金膜,仍然以分子状态留在粗氢侧,由钯管净化器的残气出口流出。因此,在一定温度条件下,将混合气体由粗氢侧引入钯管净化器,并在钯合金膜的两侧保持适当的压差,即可实现氢氦分离。

钯膜中存在 α 相和 β 相两种固溶体,钯在吸氢和脱氢过程中反复发生 α 相和 β 相之间的相互转变,由于体积膨胀和收缩产生的应力导致钯膜的氢脆。在钯中添加其他元素(Ag、Cu、Y、Ni、Rh 等),则能扩大 α 相区,抑制 β 相变,增强钯在氢气中的热稳定性和膜的抗毒能力等。其他元素的添加可以增大钯金属的晶格,有利于钯膜透氢速率的提高[11-13]。

钯钇合金的高透氢性能是由于钇的原子半径比银等元素的原子半径大得多,钇的加入可以使钯合金的晶格膨胀得更大,导致晶格中能够容纳更多的间隙原子,渗透气源侧的钯合金表面能吸附更多的氢同位素,造成膜的两端呈现更大的浓度差,从而提高了氢同位素的渗透扩散速率。同时,钯钇合金内存在短程有序结构,而金属有序态时的透氢速率远比无序态要高[14-17]。

此外,钯钇合金的抗拉强度、硬度、延伸率等力学性能及箔材耐压性能均要比其他钯合金高,这意味着,在相同的氢压差及温度条件下,钯钇合金膜可以做得更薄,相应其氢渗透速率也就更大。

2 实验方法

采用Pd-w=8%Y合金加工出图1所示的氢氦净化器，并建立如图 3 所示的实验装置，进行透氢速率测定实验，比较相同条件下 PdY 净化器及传统净化器的透氢速率。

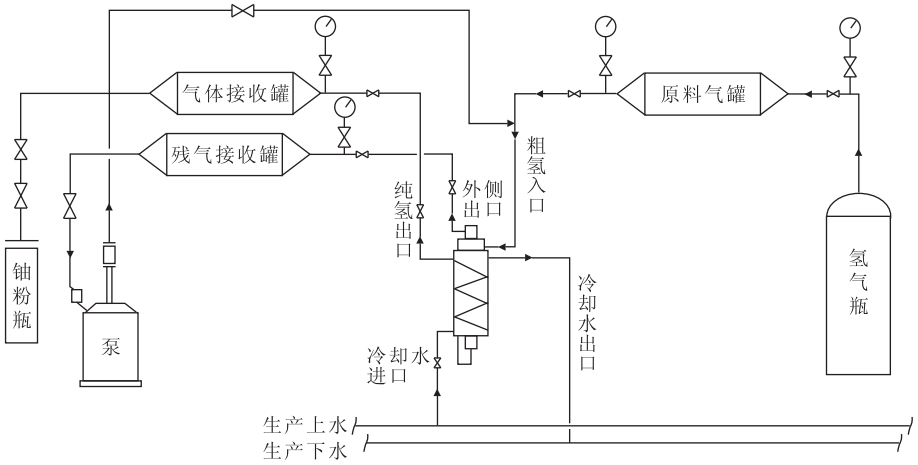


图 3 实验系统

Fig. 3 Experiment system

传统净化器所采用的 PdAgAuNi 合金与 PdY 合金中的杂质如 Al、Ni、Fe、Bi、Ir、Ru、Pt、Mg、Si 等含量均小于 10 μg/g，两种材料制备的净化器的钯管根数、钯膜厚度、钯管长度、钯管管径等参数均相同，其中钯合金膜厚度为0.08 mm。采用 ZQJ-542 型氦质谱探漏仪（中科科仪技术发展有限责任公司）检测，组装好的钯管净化器漏率不大于 1×10^{-11} Pa·m^3/s。

该实验系统采用 DCS 控温，控制温度波动范围为±5 ℃；压力采用 YB-150 型压力表（西安仪表厂）测量，压力表精度为 0.25 级，量程为－0.1～0 MPa；实验过程中气体样品采用 Agilent 7890A 型气相色谱仪（美国 Agilent 公司）进行分析。

2.1 压力测量法

将净化器粗氢入口接原料氢储存罐，实验系统抽空检测合格后，向原料氢储存罐内充入预定压力的高纯氢，打开阀门，使氢气通过恒定温度的净化器，透过净化器的纯氢由另一储气罐接收。

在不同时间内记录接收储存罐的压力变化值，进行换算可得到净化器的透氢速率（即单位时间通过单位面积钯合金膜的氢气渗透通量）。透氢速率计算公式如下：

$$J=\frac{V_1}{A\Delta t} \tag{1}$$

式中：J，透氢速率，mL/(cm^2·s)；V_1，接收罐内氢气的体积，mL；A，钯合金膜的面积，cm^2；Δt，氢气通过净化器的时间，s。

气体压力及体积换算按照下式进行：

$$\frac{p_1V_1}{T_1}=\frac{p_{大气}V_{标准}}{T_2} \tag{2}$$

式中：p_1，接收罐压力，kPa；V_1，接收罐内氢气的体积，mL；T_1，接收罐气体温度，K；$p_{大气}$，标准大气压力，101.325 kPa；$V_{标准}$，标准状态下接收罐内氢气的体积，mL；T_2，标准状态下气体温度，273 K。

由接收罐压力的变化可计算求出 $V_{标准}$ 的变量，从而求出氢气的渗透量。

此外，资料[18]显示，理想状况下（对应金属-氢化物的 α 相），钯合金膜的透氢速率符合下式：

$$J=\frac{\phi S}{d}(p_{外}^{0.5}-p_{内}^{0.5}) \tag{3}$$

式中：J，钯合金膜的透氢速率，mL/(cm^2·s)；ϕ，氢在钯膜中的渗透率，满足公式 $\phi=\phi_0e^{-E/RT}$（其中 ϕ_0 为渗透率常数，E 为渗透活化能；R 为理想气体常数；T 为温度）；S，膜的有效渗透面积，cm^2；d，膜厚度，cm；$p_{外}$，钯合金膜外侧压力，Pa；$p_{内}$，钯合金膜内压力，Pa。

2.2 分析测量法

首先在储气罐中配制了氢氦混合气体，氢体积分数分别为 60%、50%、40%，经净化器分离纯化，在不同的时间取样分析混合气体中氢剩余含量，以此判定两种净化器的分离纯化速率。

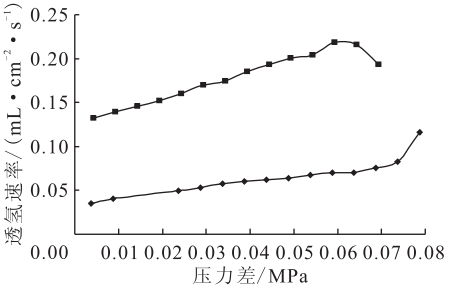
为确保钯合金膜两侧压差最大化，纯化过程

中开启铀粉瓶(铀床),及时将透过钯合金膜的氢同位素吸附,确保钯管纯氢侧压力最低。

3　结果与讨论

3.1　透氢速率测定结果

按照压力测量法测定了两种净化器的透氢速率,其中原料气罐起始压力为 0.08 MPa,钯合金净化器的工作温度为 400～450 ℃,测定结果示于图 4。从图 4 可以看出,在恒温条件下,随着压差的增大,透氢速率基本呈逐渐上升趋势;PdY 净化器的透氢速率在压差为 0.06 MPa 时最高,达到 0.218 mL/(cm^2 · s);在相同的实验条件下,PdY 净化器的透氢速率较传统净化器高的多,当压差为 0.004～0.04 MPa 时,PdY 净化器的透氢速率是传统净化器的 3 倍,如压差为 0.04 MPa 时,传统净化器的透氢速率为 0.061 mL/(cm^2 · s),而 PdY 净化器的透氢速率则可达到 0.183 mL/(cm^2 · s),与曾立英等[13]测得的 PdY 合金透氢速率数据基本相同(Pd-(7.5～8.0)%Y 合金在 400～450 ℃下的透氢速率为 0.14～0.18 mL/(cm^2 · s))。



◆——传统净化器,■——PdY 净化器

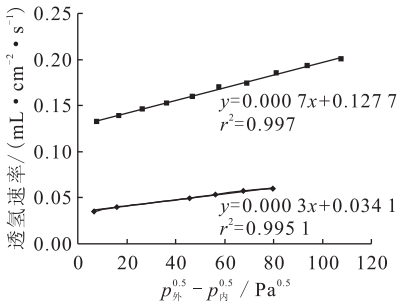
图 4　透氢实验结果

Fig. 4　Results of hydrogen permeation experiment

将实验获得的压差范围 0.004～0.04 MPa 的透氢速率数据与钯合金膜两侧压力平方根差($p_{外}^{0.5}-p_{内}^{0.5}$)关系绘制曲线,结果示于图 5。由图 5可知,透氢速率与钯合金膜两侧压力平方根的差值呈正比,符合式(3)。该结论与宋江峰[16]以及陆光达[18]的研究结论一致。

3.2　氢氦分离实验结果

储气罐中配制了三种不同组分的 H_2、He 混合气体,氢初始体积分数($\varphi_0(H_2)$)分别为 60%、50%、40%,经净化器分离纯化,在不同的时间取样分析混合气体中氢剩余含量,以此判定传统净化器与 PdY 净化器分离纯化速率。

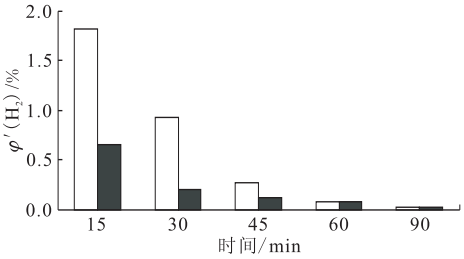


◆——传统净化器,■——PdY 净化器

图 5　透氢速率与压力平方根差的关系

Fig. 5　Relationship between hydrogen permeation rate and difference of pressure square root

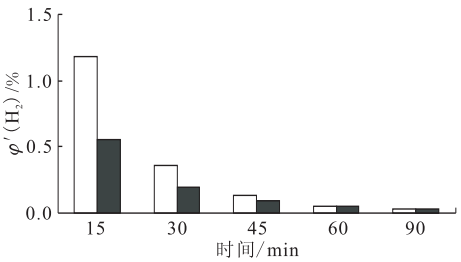
图 6、图 7、图 8 分别为三种不同组成氢氦混合气通过钯管净化器循环分离一段时间后氦气中剩余氢的体积分数($\varphi'(H_2)$)。由图 6、7、8 可知,循环后取样分析结果表明,循环气中剩余氢气体积分数的多少与原料气组成有关,氢气的起始含量高,经过一定循环分离后循环气中剩余氢的体积分数就较高;但是三种混合气体经过长时间的



□——传统净化器,■——PdY 净化器

图 6　$\varphi_0(H_2)=60\%$的混合气体通过不同净化器分离纯化效果比较

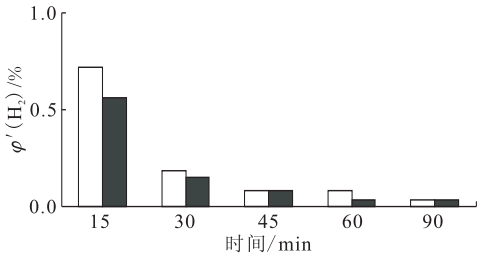
Fig. 6　Comparison of purification effect of different purifier at $\varphi_0(H_2)=60\%$



□——传统净化器,■——PdY 净化器

图 7　$\varphi_0(H_2)=50\%$的混合气体通过不同净化器分离纯化效果比较

Fig. 7　Comparison of purification effect of different purifier at $\varphi_0(H_2)=50\%$



□——传统净化器，■——PdY 净化器

图 8 $\varphi_0(H_2)=40\%$ 的混合气体通过不同净化器分离纯化效果比较

Fig. 8 Comparison of purification effect of different purifier at $\varphi_0(H_2)=40\%$

循环后，剩余氢气的体积分数均降低至 0.03%。

在纯化分离前期，特别是纯化分离前 15 min，PdY 净化器合金管分离效率较传统净化器高很多；在纯化分离后期，由于循环气中氢含量降低的影响，使 PdY 净化器合金管的分离效率和传统净化器效率趋于一致。

对所获得的纯氢进行测量发现，各组实验所获得纯氢样品的氢体积分数大于 99.99%，说明实验所采用的净化器满足氢氦分离要求。

4 结 论

(1) PdY 净化器的透氢速率随压差的增大而增大，且较传统净化器的透氢速率要高得多，在 400～450 ℃下，当压差为 0.04 MPa 时，PdY 净化器的透氢速率可达到 0.183 mL/(cm^2 · s)，是传统净化器的 3 倍。

(2) PdY 净化器的透氢速率跟净化器两侧压力平方根的差值呈正比关系。

(3) 采用 PdY 净化器进行氢氦分离时，分离效果较传统净化器要好，特别是在分离的前期效果尤其明显，可显著缩短氢氦分离时间；经过长时间的循环分离后，三种组分的氢氦混合气均得到了较好的分离，氦气中氢气体积分数均降至 0.03%。

参考文献：

[1] 邢卫红，范益群，徐南平. 无机陶瓷膜应用过程的研究进展[J]. 膜科学与技术，2003，23(4)：86-92.

[2] 哀弘鸣，李银娥. PdY 合金研究[J]. 稀有金属材料与工程，1992，21(6)：35-39.

[3] 李银娥，庄为民，马光，等. 氢气纯化用 PdY 合金箔材研究[J]. 有色金属，2002，54(增刊)：76-78.

[4] 李银娥，袁弘鸣，付秋枫，等. PdY 合金的软化和再结晶[J]. 稀有金属材料与工程，1995，24(4)：59-62.

[5] 田广民，袁弘鸣，李士江，等. 钯钇合金毛细管的热处理制度和加工工艺[J]. 中国有色金属学报，1996(s2)：306-308.

[6] 夏长荣，郭晓霞，汪学军，等. Pd-Y 合金 MOCVD 研制[J]. 高等学校化学学报，2000(21)：14-17.

[7] 曾立英，李士江. 钯钇合金合金显微组织[J]. 中国有色金属学报，1996，6(s2)：370-372.

[8] 谈萍，汤慧萍，朱纪磊，等. 渗氢用钯基膜的研究现状[J]. 稀有金属快报，2007，11：13-17.

[9] 山常起，吕延晓. 氚及防氚渗透材料[M]. 北京：原子能出版社，2005：75.

[10] 徐友辉. 钯钇氢分子结构与热力学性质[J]. 内江师范学院学报，2008，23(4)：40-42.

[11] Sakamoto Y, Chen F L, Kinari Y. Permeatbility and diffusivity of hydrogen through Pd-Y-In (Sn, Pd) alloy membranes[J]. J Alloys Compd, 1994, 205: 205-210.

[12] 曾立英，袁弘鸣，李士江. Pd-8at%Y 合金的有序无序转变[J]. 稀有金属材料与工程，1996，25(1)：21-24.

[13] 曾立英，袁弘鸣，白保良，等. 有序的 Pd-Y 合金的显微组织[J]. 金属热处理，1999，10：7-9.

[14] 王和义. 有支撑钯钇合金渗氢膜制备技术及吸附行为理论研究[D]. 绵阳：中国工程物理研究院，2004.

[15] 于桂凤. PdY 氢体系的分子结构、分子势能函数与热力学性质研究[D]. 成都：四川大学，2005.

[16] 宋江峰. PdY 合金膜净化器的氢同位素分离性能研究[D]. 绵阳：中国工程物理研究院，2005.

[17] 宋江峰，罗德礼，熊义富，等. 氘和氚在 Pd-8%Y 合金管中的渗透性能[M]//中国工程物理研究院科技年报. 绵阳：中国工程物理研究院，2005：267-268.

[18] 陆光达，张桂凯，陈森，等. Pd8.5Y0.19Ru 合金膜的氘/氚渗透特性[J]. 工程材料，2011，10(1)：27-30.