

基于双塔式氢氦/氚氦混合气的快速分离技术

谢 波, 翁葵平, 侯建平, 任兴碧, 古 梅, 李 毅

中国工程物理研究院 核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621999

摘要: 氢氦/氚氦混合气快速高效地分离与回收是产氚工艺的关键技术之一。利用液氮温度下吸附剂对氢同位素与氦吸附能力的差异, 搭建了双塔式固定床低温吸附-解吸分离氢氦/氚氦的实验装置, 通过该实验装置开展了不同组成的氢氦、氚氦混合气的分离实验。实验结果表明: 采用双塔式固定床低温吸附-解吸法可以实现不同组成的氢氦、氚氦混合气的快速分离, 分离后氦中氢的体积分数低于 1.2×10^{-5} , 氦的纯度可达到 99.998 8%, 吸附柱的脱氚率大于 97%; 双塔式固定床低温吸附-解吸法的解吸氦中含有较高浓度的氦, 不适于回收氦; 在氚氦分离中采用固定床低温吸附柱是可行的, 可作为钯膜分离器的辅助单元。

关键词: 分离; 氢; 氦; 氚

中图分类号: O643.14 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2016)06-0353-07

doi: 10.7538/hhx.2016.38.06.0353

Technology of Quick Separation for Hydrogen-Helium and Tritium-Helium Mixture Based on the Double Towers

XIE Bo, WENG Kui-ping, HOU Jian-ping, REN Xing-bi, GU Mei, LI Yi

Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering and Physics, Mianyang 621999, China

Abstract: The separation and recovery of hydrogen-helium and tritium-helium mixture were a key technology for the tritium production process. A separation experiment device for hydrogen-helium and tritium-helium mixture was made by the low temperature adsorption-desorption method with the double towers fixed bed, using the difference of adsorption capacity for adsorbents between hydrogen isotopes and helium at liquid nitrogen. The separation experiment of hydrogen-helium and tritium-helium mixture with different composition was developed on this apparatus. The results show that hydrogen-helium and tritium-helium mixture with different composition are quickly separated by the low temperature adsorption-desorption method with the double towers fixed bed, and the hydrogen content in helium is below 1.2×10^{-5} , and helium purity reach 99.998 8%, and detritiation factors of the adsorption column is more than 97%. The low temperature adsorption-desorption method with the double towers is not suitable for the hydrogen recovery, because of desorption hydrogen containing high concentration helium. It is feasible for tritium-helium separation using the fixed bed low temperature adsorption column and acting auxiliary unit of membrane separator.

Key words: separation; hydrogen; helium; tritium

收稿日期: 2015-05-14; **修订日期:** 2016-03-03

作者简介: 谢 波(1975—), 男, 湖北潜江人, 硕士, 副研究员, 主要从事同位素分离与氚工艺研究

氙的生产途径有锂途径、裂变棒途径、重水途径和 ^3He 途径,每一途径实际上是氙的一条生产链,包括从靶材料来源、获取、靶制备到 neutron 辐照后氙的提取、分离和贮存^[1]等过程,涉及到氙提取纯化或氢同位素分离所带来的氙氢混合气、氢氙混合气的处理与分离问题。现代环境要求和安全标准的升级对氙的生产和环境氙源提出严格的要求,如何高效、安全、低廉、快速地实现氙氢、氢氙混合气的分离与回收,成为氙生产流程中的关键性技术之一。虽然深冷、膜分离、催化氧化和吸附可以用于气体分离与纯化,但各有优缺点,应用于不同的场合。当 H_2/He 或 CO/He 混合气中的杂质种类多且含量较高时,适合采用深冷工艺一次性去除,但由于氙和氦的分子量相近,深冷工艺将造成投资费用巨大且运行操作复杂。膜分离尤其是 Pd-Ag 膜扩散器已成功应用于锂-铝靶件提氙工艺和加速器氙回收工艺,主要针对高浓氙与少量氦、低浓氙与大量 ^3He 的混合气。膜分离对原料气杂质含量要求苛刻,规模受贵金属的成本限制。此外,在锂-铝靶件提氙工艺中,从高温铀床泵出来的混合气体包括 He 、 T_2 、 HT 和 CT_4 , T_2 和 HT 可以原子形式穿透 Pd-Ag 膜,被室温铀床吸附贮存。但 CT_4 不能穿透,与 He 一起被泵压缩至贮罐,构成数量较多的含氙废物需要处理,难以得到高纯氦,并且分离流程需耗时 2 h 以上,在锂-铝靶件热解析法的提氙流程时间中占了相当大的比例^[2]。加速器散裂中子源—— ^3He 靶系统产氙不同于锂-铝靶系统产氙,散裂中子在氦包套中生产的氙是以气体分子(H_2 、 HT 、 T_2)形态混合存在 ^3He 气体中,其提氙工艺归结于连续地从高压氢气流中回收较低浓度(体积分数 1%~2%)的氙,在此分离流程中,由于膜接触到的是大量的 ^3He 与杂质气体,当分子筛床饱和或失效时,极易造成膜的中毒失效^[3]。催化氧化要精确计量原料气中的氢和所需要的氧,严格控制氢氧反应速率,安全风险较高。吸附床工艺是以氢同位素分子在分子筛表面的动力学特征为原理,分为固定床、移动床和流化床三类。但由于氢同位素在分子筛中的扩散既不像气体的扩散(气体扩散的推动力为浓度梯度,由分子碰撞引起),也不像液体的扩散(液体扩散的推动力为化学势,由活化过程引起),不能单一使用这一类的动力学方程^[4]。与这种扩散最为接近的是表面扩散,分子在表面作用力下运动。由于

理论研究上的不足,即使可以忽略分子筛对氦的吸附,双塔式分子筛床的参数设计亦存在一定困难。此外,根据目前工艺技术水平,有关混合含氙的多组分氢同位素的等温线获取非常困难,因为在实验条件下难以测量,许多特征参数难以确定,因此只有对氢同位素多组分吸附体系定为理想吸附溶液,即采用基于 Raoult 定律扩展的理想吸附溶液理论(IAS)进行描述^[5]。固定床中氢同位素的动态分布虽然可以求解简化的质量平衡方程进行估算,但氙的动态分布难以估算,因为在温度、柱阻力和气体流速动态变化的条件下,固定床剖面中的质量平衡非常复杂。

为了进一步减少氙生产过程中的渗透污染,提高操作流程的安全系数和降低成本,课题组根据过去对氢氦/氙氢吸附平衡方程的推导结果,选择 Void-filling adsorption 模型分析 He/H_2 或 He/HT 的吸附行为^[6]。在此基础上,考虑到氢氦/氙氢分离实验装置要实现氙的有效回收,也要实现氢气流的稳定循环(一是当分子筛床饱和、失去对混合气体的收集作用时,启动另一套分子筛床继续工作,即在设计上必须采用双塔式结构,对饱和分子筛床可进行加热再生处理;二是当氙氢混合气中存在极性 CQ_i (Q 为 H 或 T) 的量较大时,不能被环境温度下的分子筛床吸附,只能吸附到液氮温度下的分子筛床)。课题组期望这种分离方式能形成 Pd-Ag 膜扩散器的次级装置或补充单元。

1 实验部分

1.1 材料与设备

纯氢(纯度 99.999%)、纯氦(99.999%)、氙甲烷,成都金克星气体公司;5A 分子筛,中国科学院大连化学物理研究所;液氮,成都富侨气体公司;固体聚合物电解池,山东赛克赛斯集团;6890N 气相色谱仪,美国安捷伦公司;流气式正比计数管,北京核仪器厂。

图 1 为氢氦/氙氢分离实验装置的原理图,该装置由两套塔式吸附柱、气体流路、液体流路、控制系统、缓冲罐、增压泵、纯化干燥器、氙在线监测系统、空压机等部件构成。

1.2 实验方法

1.2.1 氢氦混合气的分离 以不同体积分数(下同)的 4 种标准气体($\text{He}+0.1\%\text{H}_2$ 、 $\text{He}+1\%\text{H}_2$ 、

H₂+8.5% He、H₂+10% He)和氢同位素色谱分离装置运行的尾气为原料气,液氮为冷却剂,安捷伦 6890N 气相色谱仪作为测量设备,其工作参数列于表 1。在整个运行期间,色谱仪的分析参数保持恒定,进行流程监测时,为满足在线实时监测的需要,采用流气式进样法采样,通过控制取样压力和取样体积保证测量样品量的一致性。通过柱 I、柱 II 对氢的连续吸附-脱附过程,绘制流穿曲线,监测回收氦的纯度。

1.2.2 氡氦混合气的分离 以固体聚合物电解池(SPE)电解低浓氡水的含氡气(原始活度浓度约 3.7×10⁷ Bq/m³)和纯氦为原料气,5A 分子筛为吸附剂,液氮为冷却剂,吸附柱的柱阻力控制在 200~500 kPa。使用正压式取样的氡在线监测系统作为氡测量设备,其工作参数列于表 2。采用流气式进样法采样,当需要离线监测时,采用负压进样法,保证取样量较小时的准确定量分析。

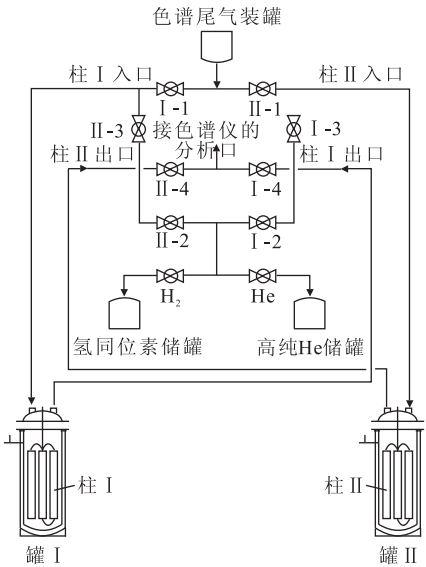


图 1 双塔式氢氦/氡氦分离实验装置
Fig. 1 Double towers separation apparatus for H/He/T mixtures

表 1 气相色谱仪分析参数
Table 1 Analytical parameter of GC

参数名称	参数值	备注	参数名称	参数值	备注
分析流速	10 mL/min	质量流量计控制	进样温度	290 K	
分析柱	601 柱	碳分子小球,柱径 3.175 mm	校正方式	单点校正	
检测器	TCD	温度 473 K	H ₂ 峰面积	53.5A(A 为单位积分面积)	相对峰高 $h=16.7$, 对应体积分数 10^{-3}
载气	高纯氮	纯度 99.999%	H ₂ 检测下限(φ)	1.2×10^{-5}	$\Delta h=0.10$
参考气流速	15 mL/min		He 峰面积	31.392A	对应体积分数 9.995×10^{-4}
炉温	323 K		He 检测下限(φ)	$<1\times10^{-5}$	

表 2 氡在线监测系统的工作参数
Table 2 Work parameter of tritium online monitor

参数名称	参数值	备注	参数名称	参数值	备注
测量电压	1 980 V	坪曲线多次测定	工作气体流量	200 mL/min	
坪长	>100 V	¹³⁷ Cs 外源测试	取样气体流量	5 mL/min	
坪斜	<3%/100 V	¹³⁷ Cs 外源测试	环境温度	295 K	
探测器种类	低能 β 射线	流气式正比计数管	测量间隔时间	30 s	
工作气体种类	氩甲烷	P10			

2 结果与讨论

2.1 氦中氢的吸附-解吸行为

当柱 I 处于液氮温度下时,将两种不同体积分数的氦中氢(He+0.1% H₂、He+1% H₂)分别以不同的流量(50、40、30 L/min)进入,进样过程中色谱连续监测(图 2)。262 min 后停止进样,累计进气量 21.2 m³,其中纯氢总量 98.42 L。

加热柱 I,将罐 I 所在的液氮转移至罐 II。实验发现,在不通载气氦的情况下,色谱仪一直未监测到浓氢的出现,甚至连空气峰都没有,如图 2 所示,即使在加热至室温的情况下,柱 I 的氢始终没有出来,并且在不同时间最底部一级的温度显示出现反复。这些现象说明:柱 I 的死体积较大,与该色谱柱装填分子筛所能吸附的氢量相比,进氢量太小,在没有载气提供动力的

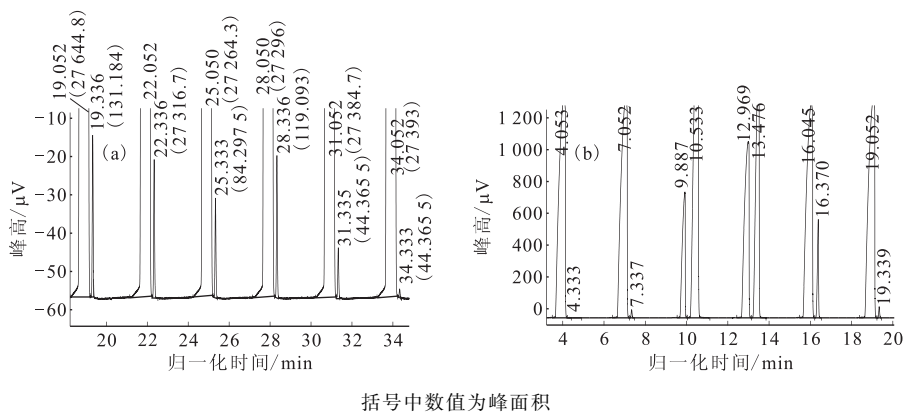


图 2 无载气(a)与有载气(b)的氢中氢的解吸谱图

Fig. 2 Desorption chart of hydrogen in helium with no carrier(a) and with carrier(b)

情况下,氢很难流出;氢在分子筛柱中有很强的滞留行为,因此在产氦系统的设计中,必须要考虑分子筛装填量、色谱柱死体积与进样量的匹配关系,否则易造成氢同位素的大量滞留;在持续加热过程中出现的温度反复,说明氢在冷热交替的柱子范围内难以逃逸,在分子筛表面间上下串流。

加热通氢流洗柱 I,氢气流速 5~15 L/min,如图 2 所示,色谱仪很快监测到高浓氢。将无载气、有载气不同条件下对 He 峰、 H_2 峰的监测数据进行归纳、校正,得到如图 3 所示的氢中氢吸附-解吸实验结果。

2.2 氢中氢的吸附-解吸行为

柱 II 补充液氮后,为了获取柱 II 的高浓氢的流穿曲线,将两种不同体积分数氢中氢($\text{H}_2 + 8.5\% \text{He}$ 、 $\text{H}_2 + 10\% \text{He}$)进样,总进气量为 7.52 m^3 ,其中纯氢 6.84 m^3 。吸附过程的色谱监测谱图示于图 4(a)。由图 4(a)可以看出,进样开始 19 min 后氢流穿(氢峰面积很大),104 min 后氢峰面积和高

度明显上涨,氢峰下降,氢流穿,此时可得到柱 II 对 H_2 的饱和吸附量为 0.136 L/g 。将进样时间归一化,根据色谱监测得到的氢峰面积、氢峰高、氢峰面积、氢峰高的原始数据,转化为体积分数后得到如图 5 所示的流穿曲线。

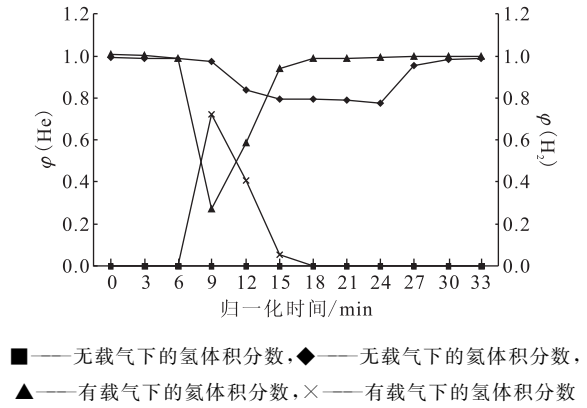


图 3 氢中氢的吸附-解吸实验结果
Fig. 3 Results of adsorption-desorption for hydrogen in helium

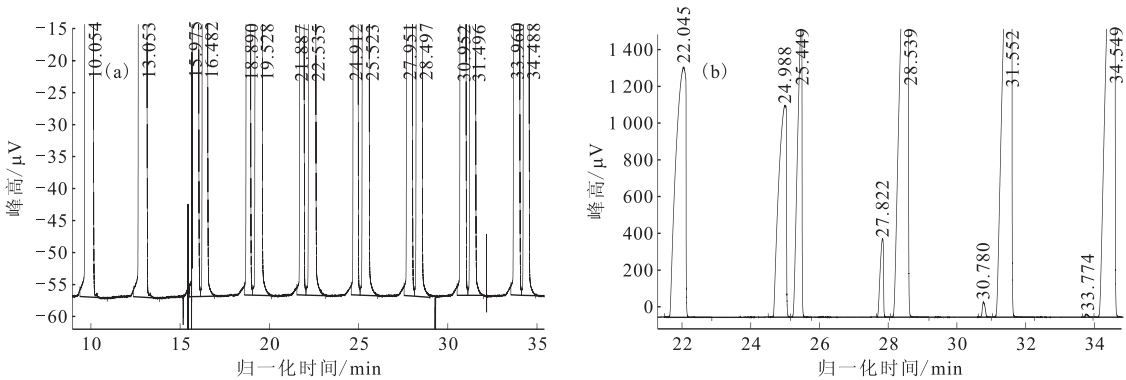


图 4 氢中氢进柱 II (a)与柱 I (b)的色谱监测谱图

Fig. 4 GC chart of helium in hydrogen entering the column II (a) and column I (b)

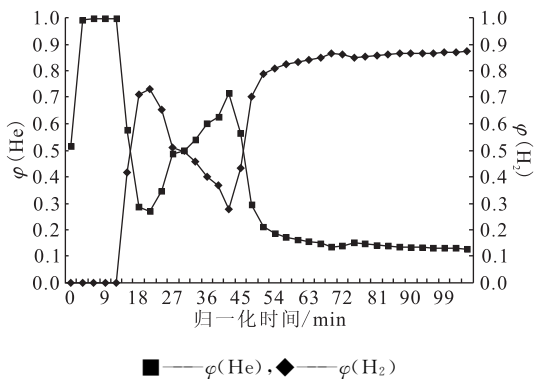


图 5 氢中氮在柱 II 吸附过程中的流穿曲线
Fig. 5 Flow curves of helium in hydrogen in column II

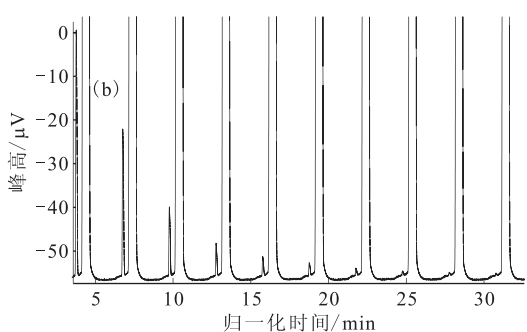
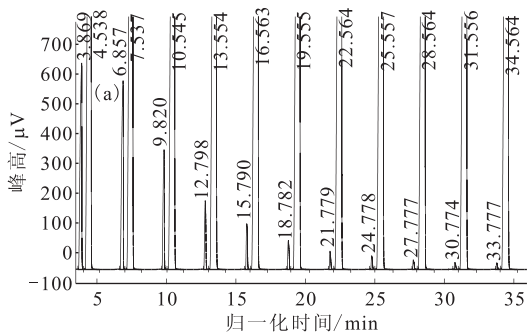


图 6 无载气(a)与有载气(b)的氢中氮的解吸谱图
Fig. 6 Desorption chart of helium in hydrogen with no carrier(a) and with carrier(b)

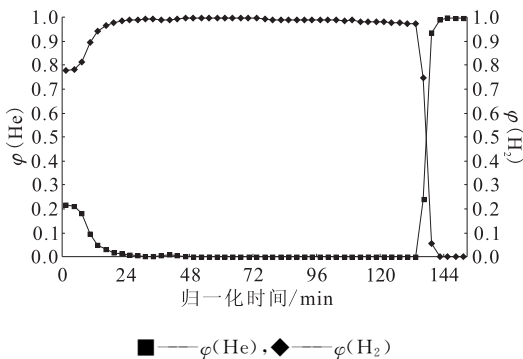


图 7 氢中氮在柱 II 中的解吸曲线
Fig. 7 Desorption curves of helium in hydrogen in column II

为了将柱 I 与柱 II 进行对比,得到氢中氮在柱 I 中的流穿曲线,采用相同的进样方式和实验方法,研究了氢中氮在柱 I 中的吸附-解吸行为,色谱监测谱图示于图 4(b),在柱 I 吸附过程中的流穿曲线示于图 8。总进气量为 7.08 m³,其中纯氢 5.68 m³,按照流量计算,此处的氮可能有活化时残留的氮。进样开始 24 min 后氮流穿,

对柱 II 进行加热,并由罐 II 向罐 I 转移液氮,与氮中氢的解吸过程一样,先不通载气,但得到了与氮中氢完全不一样的结果:加热 13 min 后出现较大的氢峰,最底部一级的温度显示也未出现异常(图 6)。如图 6 所示,随着加热时间的延长,氢峰面积逐渐减小,氢浓度逐渐减小,2 h 后趋于稳定,这说明在液氮温度下,饱和吸附的柱 II 在加热的情况下,可以释放出大量的氢。以 10 L/min 的氮气流速流洗柱 II,将柱 II 的整个解吸过程时间归一化,根据色谱监测得到的氮峰面积、氮峰高、氢峰面积、氢峰高的原始数据,转化为体积分数后得到如图 7 所示的解吸曲线。

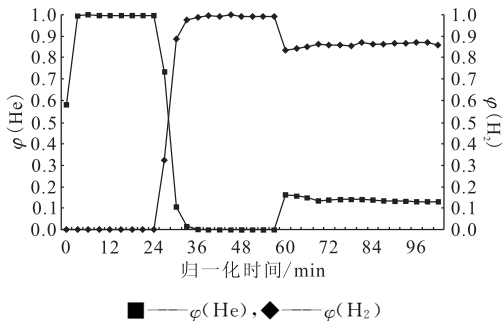


图 8 氢中氮在柱 I 吸附过程中的流穿曲线
Fig. 8 Flow curves of helium in hydrogen in column I

102 min 后氢峰面积和高度明显上涨,氮峰下降,氢流穿,此时可以得到柱 I 对 H₂ 的饱和吸附量为 0.137 L/g,与柱 II 的数据十分接近。与氢中氮在柱 II 中的解吸方式一样,先是加热不通载气,2 h 后再通氮进行流洗,氮流量为 1 L/min。解吸曲线示于图 9。从图 7 与图 9 可以看出,无论是氢中氮,还是氮中氢,在加热解吸初期时,解吸成分主要是氢,在后期通氮流洗后氢浓度出现陡降,氮浓度出现陡升,从色谱监测数据判断,氮中氮的含

量已低于 6890N 气相色谱仪的检测下限(1.2×10^{-5}),在没有杂质气体存在的情况下,据此推算氮的纯度达到 99.998 8%,已经满足作为氢同位素色谱分离装置载气的纯度要求。

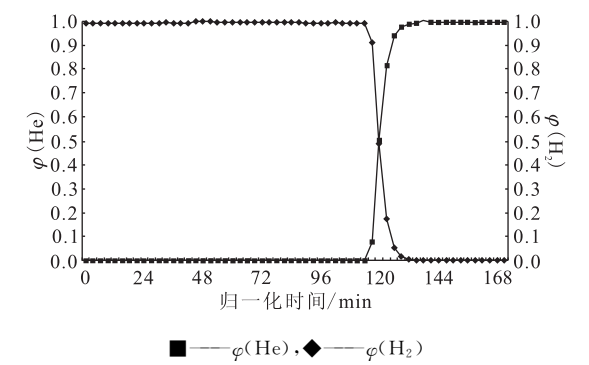


图 9 氮中氮在柱 I 中的解吸曲线
Fig. 9 Desorption curves of helium in hydrogen in column I

2.3 色谱分离装置尾气的分离

将尾气收集罐中的氢同位素色谱分离装置一级系统运行后的尾气(色谱仪分析初始成分为 He+44.4% H_2)通入注满液氮的柱 I,进气总量5.2 m³,按照上述相同的流程,在不通载气加热 8 min 后氮流穿,浓氮出峰呈脉冲式,加热 95 min 后浓氮气流减小,通氮载气,氮流量 25 L/min,得到与氮中氮原料气极为相似的结果,示于图 10。

将上述氮中氮、氮中氮、色谱分离装置的尾气

等不同原料气的吸附-解吸结果进行整理计算,结果列于表 3。由表 3 数据可以看出,原料气中氮含量越高,5A 分子筛单位质量的吸氮量越大,与实际进样流量大小无关,这是因为吸附量是随着氮分压的增加而增加的。采用双塔式固定床低温吸附-解吸法可以实现中试规模、甚至更大规模的氮氮混合气的高效分离,回收的氮纯度可以达到 99.998 8%,满足作为氢同位素色谱分离装置载气的要求,这将有效降低色谱分离装置的运行成本,避免含氮尾气对环境造成的危害。

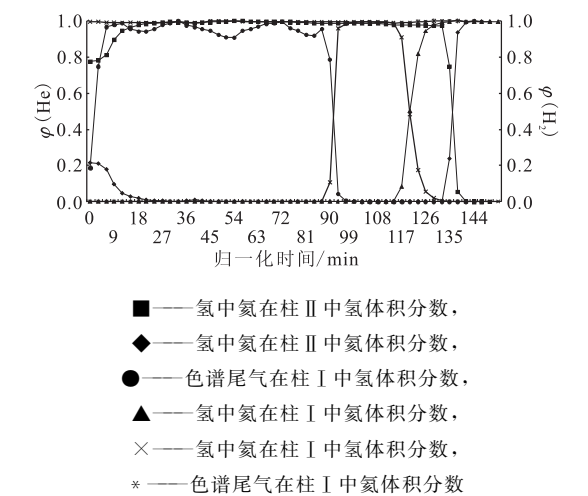


图 10 色谱尾气与原料气解吸曲线的比较
Fig. 10 Comparison of desorption curves for GC exhaust and raw gas

表 3 不同原料气吸附-解吸实验结果的对比

原料气组成	进样流量/(L·min ⁻¹)	5A 分子筛吸氮量/(mL·g ⁻¹)	回收氮的纯度/%
氮中氮 He+0.1%~1% H_2	30~50	103	99.997 9
氮中氮 H_2 +8.5%~10%He	61	136~137	99.998 8
色谱分离装置尾气 He+44.4% H_2	20	128	99.998 8

2.4 氚氮混合气的分离

第一次进入缓冲罐的含氚气体体积为 0.69 m³,氮气体积为 0.6 m³。混合一段时间后,进入氚氮快速分离系统,开启氚在线监测系统,测量并记录气体活度的变化。第二次进入缓冲罐的氚气体体积为 0.57 m³,氮气为 0.7 m³。分离后的含氚气体收集于贮罐,氮气收集于氮缓冲罐。单次流程时间约 1 h,比相同情况下的膜分离流程缩短 1 h^[7]。图 11 为原料气的原始活度监测数据,图 12为两次流程中氚氮混合气分离过程中 HT 浓度的在线监测值。

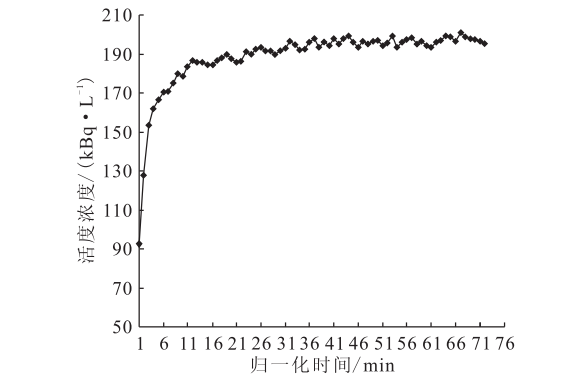
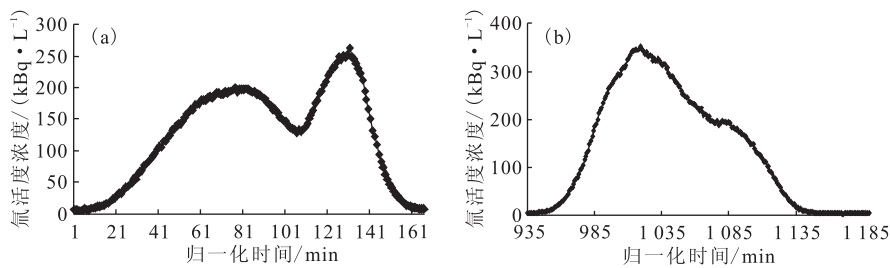


图 11 原料气中氚的起始活度
Fig. 11 Tritium initial activity in raw gas



(a)——第一次流程,(b)——第二次流程

图 12 HT 浓度的变化曲线

Fig. 12 Change curves of HT concentration

从图 12 可以看出,在第一次流程中,在分离过程的前期,HT 的浓度逐渐增加,虽出现波动,但其监测数据的平均值与原始浓度相当,在分离流程后期,氦活度迅速降低,说明分子筛柱的脱氦率较高,计算值达到 97% 以上。第一次流程结束后,未进行柱与管路的清洗及活化,继续进行第二次流程,进样后 HT 浓度的在线监测值先增加后减小,因累积效应 HT 活度浓度的峰值瞬间达到 350 kBq/L,但平均值仍与原始活度相当,在分离后期,氦活度降低速率小于第一次流程的。

3 结 论

(1) 采用双塔式固定床低温吸附-解吸方式搭建了分离实验装置,实现了同组分氢氦混合气的连续分离与高效回收,分离后氦中氢的含量已低于气相色谱仪的检测下限 1.2×10^{-5} ,氦的纯度达到 99.998 8%。

(2) 通过程序升温解吸技术与取样在线监测技术的匹配运用,实现了 He/HT 体系的快速分离,获取了 HT 浓度的变化曲线,吸附柱的脱氦率大于 97%。

(3) 采用固定床低温吸附-解吸方式分离回收氦氦混合气,在实验室规模阶段的应用上获得了重要进展。

参考文献:

[1] 蒋国强,罗德礼,陆光达,等. 氦和氦的工程技术[M]. 北京:国防工业出版社,2007:230-237.

[2] 潘雨霖,邓汉儒. 氦的安全操作:数据与经验综述[M]. 北京:原子能出版社,1996:30-40.

[3] Bellanger G. Embrittlement of palladium and Pd-Ag alloy cathode membranes by tritium[J]. Fusion Technol, 1995, 11(27): 996-1004.

[4] Tanaka M. Verification of hydrogen isotopes separation/enrichment by pressure swing adsorption process: successive production of purified hydrogen using SZ-5A column[C]//9th International Symposium Fusion Nuclear Technology, Dalian, China, 2009.

[5] Kotoh K. Multi-component behaviors of hydrogen isotopes adsorbed on synthetic zeolites 4A and 5A at 77.4 K and 87.3 K[C]//9th International Symposium Fusion Nuclear Technology, Dalian, China, 2009.

[6] Nakamura Y. Experimental verification of hydrogen isotope separation by pressure swing adsorption[J]. Fusion Sci Technol, 2008, 54: 411-414.

[7] Suzuki Y. Separation and concentration of hydrogen isotopes by a palladium alloy membrane[J]. Nucl Technol, 1993, 103: 93.