

文章编号:0253-9950(2010)03-0172-05

# 液态锂锡合金中微量氢的提取

谢 波, 胡 睿, 谢姝娴, 翁葵平

中国工程物理研究院 核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621900

**摘要:**为了完成混合堆包层氚提取系统的工程设计,依据气体与液态金属接触的动力学数学模型,推导了锂锡合金中氚被载带的近似数学表达式,并以氢模拟氚,利用载带法对液态锂锡合金中的微量氢进行了提取。结果表明,载带法对液态锂锡合金中氢的提取有效,锂锡合金 1 kg 时 He 的最佳流速在 4 L/min 左右;在 He 流速相同的情况下,温度和载带次数对氢的提取效率影响显著,温度越高,载带次数越多,氢的提取效率越高,823 K 下经过 6 次载带后氢的提取效率达到 85%。

**关键词:**锂锡合金;聚变-裂变混合堆;氢提取;载带

**中图分类号:**TL642 **文献标志码:**A

## Trace Hydrogen Extraction From Liquid Lithium Tin Alloy

XIE Bo, HU Rui, XIE Shu-xian, WENG Kui-ping

Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering and Physics, Mianyang 621900, China

**Abstract:** In order to finish the design of tritium extraction system (TES) of fusion fission hybrid reactor (FFHR) tritium blanket, involving the dynamic mathematical model of liquid metal in contact with a gaseous atmosphere, approximate mathematical equation of tritium in lithium tin alloy was deduced. Moreover, carrying process used for trace hydrogen extraction from liquid lithium tin alloy was investigated with hydrogen being used to simulate tritium in the study. The study results indicate that carrying process is effective way for hydrogen extraction from liquid lithium tin alloy, and the best flow velocity of carrier gas is about 4 L/min under 1 kg alloy and temperatures and carrying numbers are the main influencing factors of hydrogen extraction efficiency. Extraction efficiency increases with increasing temperature and carrying number. Hydrogen extraction efficiency can reach 85% while the alloy sample is treated 6 times at 823 K.

**Key words:** lithium tin alloy; FFHR; hydrogen extraction; carrying

聚变堆或聚变-裂变混合堆(FFHR)发电是人类获得清洁能源的重要途径。在 FFHR 的概念设计中,包层是实现低发电成本和高环境适应性的能源应用的关键能量转换部件,其主要功能

包括氚增殖、辐射屏蔽和能量转换等。包层按氚增殖剂分为液态增殖剂包层和固态增殖剂包层。液态包层氚增殖材料有液态 Li, 液态合金  $\text{Li}_x\text{Pb}_y$ 、 $\text{Li}_x\text{Sn}_y$ 、 $\text{Li}_x\text{Pb}_y\text{Bi}_z$ , 熔盐 Flibe、Flinabe、

收稿日期:2008-11-17;修订日期:2009-03-20

基金项目:国家 ITER 计划专项资助项目(2009GB109006)

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

$\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 等。目前技术相对成熟、备受推崇的是  $\text{Li}_x\text{Pb}_y$  和  $\text{Li}_x\text{Sn}_y$ , 两者共同的特点是化学活性和电导性较低, 磁流体动力效应较弱, 在包层中既充当氙增殖剂, 又可作为冷却剂将热量载带出来。 $\text{Li}_x\text{Pb}_y$  的优势在于 Pb 的  $(n, 2n)$  反应截面较大, 还具有中子倍增的功能, 成为国际热核实验堆 (ITER) 和示范型聚变装置 (DEMO) 液态包层首选材料<sup>[1]</sup>。与  $\text{Li}_x\text{Pb}_y$  相比,  $\text{Li}_x\text{Sn}_y$  具有更低的密度、蒸汽压、表面张力和黏度, 并且氙在  $\text{Li}_x\text{Sn}_y$  中的 Sievert's 常数是  $\text{Li}_x\text{Pb}_y$  的 5 倍以上, 更有利于氙的在线快速提取<sup>[2]</sup>。为了完成 FFHR 产氙包层氙提取系统 (TES) 的工程设计与建造以及包层氙增殖材料的选型, 在完成液态锂锡合金氙增殖行为理论分析<sup>[3]</sup> 和液态锂铅合金提氙技术研究工作的基础上<sup>[4-6]</sup>, 本工作拟进行液态锂锡合金中微量氢的提取实验研究, 为今后开展液态锂锡合金中氙的提取提供技术支持。

## 1 锂锡合金中氙被载带的近似数学表达式

根据金属与氢的作用理论<sup>[7]</sup>, 氙与液态金属的气-液两相接触过程可以描述为五个步骤<sup>[8]</sup>: 氙在熔融金属气泡中的扩散与对流、氙通过与气-液界面相连金属层的扩散、在界面发生氙原子重组的多相反应、氙通过气相边界层的扩散、在载带气中气相中氙的扩散与对流。假设与气-液界面相连的熔融合金中存在静态边界层, 氙在此处的传质阻抗不变, 则:

$$N(T) = K_1(c(T) - c_i(T)) \quad (1)$$

式中,  $N(T)$  为氙从液相气泡到气-液界面的通量,  $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ;  $K_1$  为氙在液态合金层中的传质系数,  $\text{m}/\text{s}$ ;  $c(T)$  为氙在液态锂锡中的浓度,  $\text{mol}/\text{m}^3$ ;  $c_i(T)$  为氙在气-液界面处液态锂锡中的浓度,  $\text{mol}/\text{m}^3$ 。在平衡和无限稀释的情况下, 气体在气相中的压力和和在液相中的浓度遵循 Sievert's 定律:

$$p_i^{0.5}(T_2) = S_1 c^*(T) \quad (2)$$

式中,  $p_i(T_2)$  为氙在气-液界面处气相中的分压, Pa;  $S_1$  为氙在液态锂锡中的 Sievert's 常数;  $c^*(T)$  为氙在气-液平衡时的浓度,  $\text{mol}/\text{m}^3$ 。一般地, 熔融金属脱气动力学过程的关键步骤是其通过与界面处相连的滞流层的扩散, 液相在被充分搅拌的情况下,  $N(T)$  依据下式计算:

$$N(T) = K_1(c(T) - p^{0.5}(T_2)/S_1) \quad (3)$$

式中,  $p(T_2)$  为氙在气相中的分压, Pa。由式(3)

可知, 从液相向气相转移的整个氙量取决于氙在锂锡中的浓度和氙在气相中的分压, 在本实验中对锂锡的充氢行为是相同的, 假设对其充氙的行为也相同, 则从液相向气相转移的氙总量仅取决于氙在气相中的分压。在不考虑氙渗透和衰变的情况下, 锂锡中的氙残留量与从液相向气相转移的氙量之和即为锂锡中的氙总量。假定第  $n$  次载带出来的氙量为:

$$C_n = Ae^{-n/B} \quad (4)$$

则  $\text{Li}_{25}\text{Sn}_{75}$  合金载带出的总氙量 ( $N'$ ) 为:

$$\begin{aligned} N' &= N'_0(C_1 + C_2 + C_3 + \dots + C_n) \\ &= N'_0 \sum_{i=1}^n C_i \end{aligned} \quad (5)$$

由式(4)可知:  $C_1 = Ae^{-1/B}$ ,  $C_i = Ae^{-i/B}$ , 即  $C_i = C_1 e^{-(i-1)/B}$ , 代入(5)式有:

$$N' = N'_0 C_1 \sum_{i=1}^n e^{-(i-1)/B} \quad (6)$$

载带前,  $\text{Li}_{25}\text{Sn}_{75}$  合金总氙量 ( $N'_\infty$ ) 为:

$$\begin{aligned} N'_\infty &= \lim_{n \rightarrow \infty} N' = \lim_{n \rightarrow \infty} \left[ N'_0 C_1 \cdot \right. \\ &\left. \sum_{i=1}^n e^{-(i-1)/B} \right] = N'_0 C_1 \frac{1}{1 - e^{-1/B}} \end{aligned} \quad (7)$$

令  $\alpha = 1/(1 - e^{-1/B})$ , 则有:

$$\alpha = N'_\infty / (N'_0 C_1) \quad (8)$$

以上各式中,  $C_i$  为第  $i$  次载带气中的氙量, %;  $i$  为载带次数,  $i=1, 2, 3, \dots, n$ ;  $A, B$  为与贮氙时间有关的常数;  $N'_\infty$  为载带前的总氙量,  $\text{mmol}$ ;  $N'_0$  为每次载带出的气体总量,  $\text{mmol}$ 。式(8)即为  $\text{Li}_{25}\text{Sn}_{75}$  合金氙被载带的近似数学表达式。  $N'_0$  与  $C_1$  在第一次载带中可以确定, 此表达式只需确定  $\alpha$  取值范围, 便可近似用于估测  $\text{Li}_{25}\text{Sn}_{75}$  合金中残留氙量。这需要进一步的验证工作, 即通过多次改变合金样品的质量和充氙量, 根据载带出的累计氙量和实测的氙残留量, 最终求得  $\alpha$  的平均值、标准差和相对标准差。

## 2 实验

### 2.1 试样与仪器

试样选择纯度为 99.9% 的  $\text{Li}_{25}\text{Sn}_{75}$  合金, 在 673 K、0.5 MPa 条件下饱和充氢后, 其含氢量 ( $Q$ ) 的理论计算值为 5.20 mL/kg (以  $\text{Li}_{25}\text{Sn}_{75}$  计, 下同); 氦气、氢气的纯度为 99.995%, 氙气纯度为 99.95%, 由成都六菱化工厂提供。

HP6890 N 气相色谱仪, 美国安捷伦科技有限公司; 自行研发的液态金属快速测氢仪。

## 2.2 实验方法

图 1 为实验装置示意图,主要由不锈钢熔炉、抽真空系统、低温分子筛床、手套箱等组成。在充氢手套箱内将固态锂锡合金封装于不锈钢熔炉中,加热合金的同时抽真空至 1.0 Pa 左右,加热含氢分子筛床对液态锂锡合金进行充氢。关闭真空阀门,由配气罐向熔炉中通入一定量的载带气,通过旋转喷头鼓泡的方式提取合金中的氢,将氢与载带气的混合气体送至气相色谱仪,分析计量后由低温分子筛床将氢吸收,氢排空。同时采用液态金属快速测氢仪监测合金中氢含量的变化。重复上述过程,直到载带气体所测氢丰度低于色谱仪的测量下限。

## 3 结果与讨论

### 3.1 温度和载带次数对氢提取效率的影响

不锈钢熔炉的设计温度为 1 000 K,  $\text{Li}_{25}\text{Sn}_{75}$  合金的熔点为 470 K 左右,包层提氚系统的工作温度在 600~900 K,因此分别选择 623、723、823 K 的温度进行实验。假设式(7)、(8)可作为  $\text{Li}_{25}\text{Sn}_{75}$  合金氢被载带的近似数学表达式,则可得到  $\alpha$  的取值范围、平均值和标准差。温度和载带次数对氢提取效率的影响结果列于表 1,其中  $Q_{\text{tot}}(\text{H})$  是充氢总量,  $Q(\text{H})$  是累计提取氢量,  $Q'(\text{H})$  是残留氢量。将载带次数( $i$ )与氢提取效率( $Y$ )的关系作图,可得到不

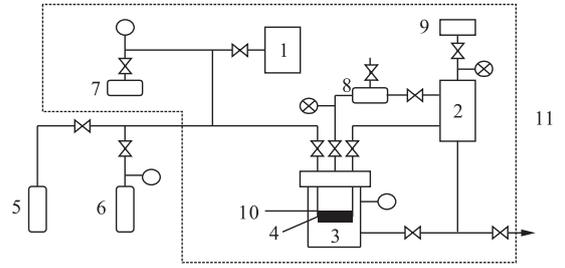


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

- 1——含氢分子筛床(Hydrogen molecular sieve bed),  
 2——抽真空系统(Vacuum system), 3——不锈钢熔炉  
 (Stainless steel furnace), 4——锂锡合金(Lithium tin alloy),  
 5——氩气罐(Ar tank), 6——氦气罐(He tank), 7——缓冲罐  
 (Buffer tank), 8——气相色谱仪(Gas phase chromatograph),  
 9——吸氢分子筛床(Molecular sieve bed for adsorption hydrogen),  
 10——快速测氢仪(Fast measurement hydrogen device),  
 11——手套箱(Glove box); ⊗——真空计(Vacuum gauge),  
 ○——压力计(Manometer)

同温度下氢提取效率的变化曲线示于图 2。由图 2 可见,在相同温度下,氢提取效率随载带次数的增加而增加,但经过 6 次交换后,曲线趋于平坦,氢提取效率约在 85% 形成最大值。随着温度的升高,氢的提取效率明显增加,并且温度越高,第一次提取的氢量越大。623 K 时,氢提取效率较低;723 K 时经过 6 次载带后氢的提取效率为

表 1 温度和载带次数对氢提取效率的影响

Table 1 Influence of temperature and carrying numbers for hydrogen extraction efficiency

| $T/\text{K}$ | $m/\text{g}$ | $i$ | $Q_{\text{tot}}(\text{H})/(\text{mL} \cdot \text{kg}^{-1})$ | $Q(\text{H})/(\text{mL} \cdot \text{kg}^{-1})$ | $Q'(\text{H})/(\text{mL} \cdot \text{kg}^{-1})$ | $Y/\%$ | $\alpha$ | $\bar{\alpha}$ | $s$  |
|--------------|--------------|-----|---|--|---|--------|----------|----------------|------|
| 623          | 1 001.64     | 1   | 3.13  | 0.67   | 2.44  | 21.4   | 6.97     | 4.14           | 1.40 |
|              |              | 2   |   | 1.03   | 2.08  | 32.9   |          |                |      |
|              |              | 3   |   | 1.39   | 1.71  | 44.5   |          |                |      |
|              |              | 4   |   | 1.57   | 1.53  | 50.1   |          |                |      |
|              |              | 5   |   | 1.62   | 1.48  | 51.9   |          |                |      |
|              |              | 6   |   | 1.62   | 1.48  | 51.9   |          |                |      |
| 723          | 1 000.66     | 1   | 3.24  | 0.97   | 2.25  | 29.9   | 3.44     | 1.88           | 0.56 |
|              |              | 2   |   | 1.61   | 1.61  | 49.8   |          |                |      |
|              |              | 3   |   | 2.01   | 1.21  | 62.1   |          |                |      |
|              |              | 4   |   | 2.33   | 0.88  | 71.9   |          |                |      |
|              |              | 5   |   | 2.45   | 0.77  | 75.8   |          |                |      |
|              |              | 6   |   | 2.49   | 0.73  | 77.0   |          |                |      |
| 823          | 999.62       | 1   | 3.31  | 2.05   | 1.24  | 62.1   | 0.78     | 0.62           | 0.05 |
|              |              | 2   |   | 2.50   | 0.79  | 75.4   |          |                |      |
|              |              | 3   |   | 2.61   | 0.67  | 79.0   |          |                |      |
|              |              | 4   |   | 2.74   | 0.54  | 82.7   |          |                |      |
|              |              | 5   |   | 2.79   | 0.49  | 84.4   |          |                |      |
|              |              | 6   |   | 2.81   | 0.47  | 85.0   |          |                |      |

注(Notes):  $p=1.0 \text{ Pa}$ ,  $v(\text{He})=4 \text{ L/min}$

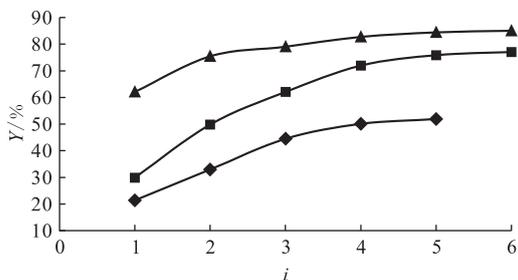


图 2 不同温度下氢提取效率的变化曲线

Fig. 2 Curves of hydrogen extraction efficiency under different temperatures

T, K: ◆——623, ■——723, ▲——823

77.0%; 823 K 时载带一次氢的提取效率就可达到 62.1%。这可以从宏观和微观两个角度进行解释。从宏观动力学上讲,也就是前文所提到的五个步骤,氢被提取离开熔融金属表面的过程是由通过合金晶体的氢扩散、离开晶体表面的解吸这两种作用综合控制的结果,而扩散系数和解吸速率常数均与温度有关,并遵循 Arrhenius 型关系(在高温范围呈曲线,在低温时为折线),温度越

高,气相中的氢分压越大,由(2)式可知,氢的平衡浓度越大,被提取的效率越高。从微观上讲,可以解释为活化能随温度变化的多种微观机制,即氢的提取离开是从几种类型的解吸格点进行,每种格点有其对应的活化能。解吸活化能等于吸附热与吸附活化能之和,通常吸附活化能很小,以致解吸活化能近似等于吸附热,而吸附热不仅是表面覆盖范围的函数,也是氢原子跨越两个相邻间隙之间的鞍点组态必须克服的势垒<sup>[9]</sup>。

### 3.2 载带气流速对氢提取效率的影响

在包层 TES 中有这样的设计理念:既要求较高的氦提取效率(>90%),又要求降低载带气的量和合适的工作温度。这是因为两点:一是载带气量太大将直接影响管道和储罐的尺寸设计,系统空间总容量有限;二是温度太高,对系统材质、密封的要求变得更加苛刻,不利于工程建设。因此,在锂锡合金总量确定的情况下,寻求合适的载带气流速很有意义。载带气流速对氢提取效率的影响列入表 2。将载带次数(*i*)与氢提取效率(*Y*)的关系作图,可得到载带气流速(*v*(He))对氢提

表 2 载带气流速对氢提取效率的影响

Table 2 Influence of carrier gas flow velocity on hydrogen extraction efficiency

| <i>m/g</i> | $Q_{tot}(H)/$<br>(mL · kg <sup>-1</sup> ) | $v(He)/$<br>(L · min <sup>-1</sup> ) | <i>i</i> | $Q(H)/$<br>(mL · kg <sup>-1</sup> ) | $Q'(H)/$<br>(mL · kg <sup>-1</sup> ) | <i>Y</i> /% | $\alpha$ | $\bar{\alpha}$ | <i>s</i> |
|------------|---|--------------------------------------|----------|-------------------------------------|--------------------------------------|-------------|----------|----------------|----------|
| 1 000.54   | 3.25                                      | 2                                    | 1        | 1.98                                | 1.25                                 | 60.9        | 0.82     | 0.67           | 0.06     |
|            |   |                                      | 2        | 2.38                                | 0.85                                 | 73.4        | 0.69     |                |          |
|            |   |                                      | 3        | 2.53                                | 0.69                                 | 78.0        | 0.64     |                |          |
|            |   |                                      | 4        | 2.58                                | 0.64                                 | 79.4        | 0.63     |                |          |
|            |   |                                      | 5        | 2.60                                | 0.62                                 | 80.0        | 0.63     |                |          |
|            |   |                                      | 6        | 2.63                                | 0.59                                 | 80.1        | 0.62     |                |          |
| 1 001.58   | 3.22                                      | 0.5                                  | 1        | 1.06                                | 2.14                                 | 33.0        | 2.86     | 2.42           | 0.22     |
|            |   |                                      | 2        | 1.21                                | 1.98                                 | 37.5        | 2.51     |                |          |
|            |   |                                      | 3        | 1.27                                | 1.92                                 | 39.6        | 2.39     |                |          |
|            |   |                                      | 4        | 1.32                                | 1.87                                 | 40.9        | 2.30     |                |          |
|            |   |                                      | 5        | 1.35                                | 1.82                                 | 42.1        | 2.25     |                |          |
|            |   |                                      | 6        | 1.36                                | 1.80                                 | 42.3        | 2.23     |                |          |
| 999.71     | 3.27                                      | 6                                    | 1        | 1.84                                | 1.41                                 | 56.4        | 0.96     | 0.79           | 0.11     |
|            |   |                                      | 2        | 2.13                                | 1.12                                 | 65.3        | 0.83     |                |          |
|            |   |                                      | 3        | 2.25                                | 0.99                                 | 68.9        | 0.79     |                |          |
|            |   |                                      | 4        | 2.39                                | 0.85                                 | 73.0        | 0.74     |                |          |
|            |   |                                      | 5        | 2.45                                | 0.79                                 | 75.1        | 0.72     |                |          |
|            |   |                                      | 6        | 2.50                                | 0.73                                 | 76.5        | 0.70     |                |          |
| 1 000.69   | 3.33                                      | 10                                   | 1        | 1.45                                | 1.86                                 | 43.5        | 1.58     | 1.15           | 0.12     |
|            |   |                                      | 2        | 1.97                                | 1.33                                 | 59.2        | 1.16     |                |          |
|            |   |                                      | 3        | 2.07                                | 1.21                                 | 63.4        | 1.11     |                |          |
|            |   |                                      | 4        | 2.19                                | 1.09                                 | 65.9        | 1.05     |                |          |
|            |   |                                      | 5        | 2.23                                | 1.04                                 | 67.0        | 1.03     |                |          |
|            |   |                                      | 6        | 2.24                                | 1.02                                 | 67.3        | 1.02     |                |          |

注(Note):  $p=1.0$  Pa,  $T=823$  K

取效率的影响曲线,结果示于图 3。由图 3 可知,载带气流速为 0.5 L/min 时,载气不足,难以将合金中的氢尽可能地载带出来;随着载带气流速的增加,氢提取效率也随之增加,对于 1 kg 左右的  $\text{Li}_{25}\text{Sn}_{75}$  合金,当氦气流速约为 4 L/min 时,氢被提取的效率最高,再加大氦气流速反而降低了氢的提取效率。这是因为当氦流速太大时,氢分压亦大大降低,依据步骤过程的叙述和(3)式的分析,说明液相中的扩散溶解是相对不溶的,即在液相表面和气相间的传质阻力,与扩散进入壁面移动液相层的阻力相比很小,理论上的解释可能是合金层壁面的 Ripples 效应和氦气的 Impinging 效应的综合作用导致气-液接触面积的增加<sup>[9]</sup>。

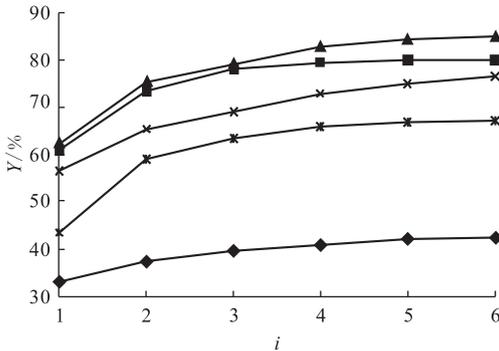


图 3 He 气不同流速对氢提取效率的影响  
Fig. 3 Influence of hydrogen extraction efficiency under different He flow velocity  
 $v(\text{He})$ , L/min: ◆—0.5, ■—2, ▲—4, ×—6, \*—10

## 4 结 论

为了完成混合堆包层氦提取系统的工程设计和产氦材料的选型,采取惰性气体载带法、以氢模

拟氦的方式,对液态  $\text{Li}_{25}\text{Sn}_{75}$  合金中的微量氢开展了提取实验。结果表明,载带法对液态锂锡合金中氢的提取是有效的,对于 1 kg 的  $\text{Li}_{25}\text{Sn}_{75}$  合金而言,He 的最佳流速在 4 L/min 左右;在 He 流速相同的情况下,温度和载带次数对氢的提取效率影响显著,温度越高,载带次数越多,氢的提取效率越高。此外,依据气-液数学模型,推导了锂锡合金中氦被载带的近似数学表达式,此式有待于后续实验的进一步验证。

## 参考文献:

- [1] 郝嘉琨. 聚变堆材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 1-10.
- [2] Youssef M Z. Isotopic Tailoring to Improve the Breeding Capability of the Sn-Li Eutectic in Liquid First Wall Fusion Blanket Concepts[J]. Fusion Sci Technol, 2003, 44: 327-332.
- [3] 谢波, 杨通在, 胡睿. 液态锂锡合金氦增殖行为的理论分析[J]. 核技术, 2008, 31(8): 608-612.
- [4] XIE Bo, WANG Heyi, LIU Yunnu. Tritium Extraction System Design of the Dual Functional Lithium Lead Test Blanket Module for ITER[J]. Chin J Nucl Sci Eng, 2006, 26(3): 271-275.
- [5] 谢波, 刘云怒, 翁葵平. 液态锂铅合金残渣中微量氦的回收[J]. 安全与环境学报, 2008, 8(1): 69-72.
- [6] 谢波, 刘云怒. 聚变堆液态锂铅回路氦提取系统的软件设计[J]. 计算机与应用化学, 2008, 25(5): 513-517.
- [7] WANG Peixuan, SONG Jiashu. Helium in Materials and the Permeation of Tritium[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2002: 58.
- [8] 蒋国强, 罗德礼, 陆光达. 氦和氦的工程技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2007: 232.
- [9] 谢波, 胡睿. 液态锂铅合金的氦释放行为[J]. 核动力工程, 2009, 30(1): 124-127.