

文章编号:0253-9950(2007)02-0065-06

# 热循环吸附法分离氘、氚的研究

钱晓静, 罗德礼, 黄国强, 熊义富, 雷强华

表面物理与化学国家重点实验室, 四川 绵阳 621907

**摘要:**对热循环吸附法(TCAP)全回流模式和生产模式下的氘-氚分离实验进行了研究。全回流模式下,主要考核了初始进料比、冷/热循环温度、进料位置对分离效果的影响。结果表明,原料气体从分离柱中部进料时,初始进料比相对越大,冷/热循环温差越大,分离效果越好;而从回流柱进料时,分离效果相对更好。在几组实验中,回流柱初始进料为 90%、冷/热循环温度分别为 56 °C/290 °C 的一组效果最好。生产模式下,由于分离柱中气阻较大,有可能影响氘、氚的分离效果,这部分实验还有待继续进行。

**关键词:** TCAP; 氘同位素; 分离; 全回流模式; 生产模式

中图分类号: TQ028 文献标识码: A

## Separation of Protium-Deuterium by Thermal Cycling Absorption Process

QIAN Xiao-jing, LUO De-li, HUANG Guo-qiang, XIONG Yi-fu, LEI Qiang-hua

National Key Laboratory of Surface Physics and Chemistry, P. O. Box 718(35), Mianyang 621907, China

**Abstract:** Thermal cycling absorption process (TCAP), a semi-continuous hydrogen isotope separation process, is of many unique advantages. TCAP system designed in this work mainly consists of a separation column, feeding and withdrawing subsystem, column cooling and heating subsystem, data collection and autocontrol subsystem. About 901 g Pd/K was packed in the column. The palladium mass content of the Pd/K whose particle sizes were 250-400  $\mu\text{m}$  was about 40.8%. The hydrogen absorption capacity of the column was 27.016 L(STP). The system was tested in total reflux mode at different operation parameters including initial feeding ratio, cooling or heating temperatures, feeding place of raw gases in order to confirm the best operation conditions of hydrogen isotope separation. The results show that the higher initial feeding ratio and temperature difference of the column are, the better the separation effects will be when feeding at the midpoint of the column. If the gases are fed from the plug-flow reverser (PFR), the separation results will be better. The best one among the experiments is the one that fed 90% into the column from the PFR with cooling at 56 °C and heating at 290 °C. The deuterium content in the product reaches 99.2% after 30 cycles. The protium contents in the raffinate and separation factor are 96.1% and 3 055.49 respectively after 60 cycles. Separation of protium-deuterium was also done in on-line mode with the parameters of initial feeding of 90%, feeding and withdrawing of 3% dur-

ing separation, cooling the column at 21 °C and heating at 290 °C in order to validate the separation capacity of TCAP. The results are not good because of the large gas resistance in the column, which may be induced from two aspects as Pd/K pulverization and jam of the column joint. So there are still some problems need to be solved in the construction of a TCAP facility and the hydrogen isotope separation in on-line mode.

**Key words:** TCAP; hydrogen isotope; separation; total reflux mode; on-line mode

热循环吸附法(thermal cycling absorption process, TCAP)是萨凡纳河试验场地(Savannah river site, SRS)于1980年发明的<sup>[1]</sup>, 1995年法国的Valduc实验室也进行了研发<sup>[2]</sup>。TCAP与其他工艺相比有很多优点: 分离能力强、分离速度快、效率高、不产生过渡气体、氡滞留量少、主系统体积小、操作简单、自动化程度高、容易规模化生产等<sup>[2-3]</sup>。TCAP的优越性使其有望取代低温蒸馏等技术, 成为氡工艺中氢同位素分离的最佳方法。美国新建的氡试验计划中, 新建了TCAP同位素分离系统, 而不再建低温蒸馏等系统; 法国在这方面也做了很多工作<sup>[2]</sup>; 上个世纪我国陆光达等<sup>[3]</sup>也进行了TCAP的原理性试验, 但工程研制方面尚未涉及, 这方面国外公开资料相对也少。

TCAP的操作模式有全回流和生产2种<sup>[2-3]</sup>。全回流模式时, 系统中的气体在分离柱和回流柱(plug-flow reverser, PFR)之间反复进出循环, 涉及到两个步骤: 冷却分离柱、气体从PFR转移至分离柱, 加热分离柱、气体从分离柱转移至PFR<sup>[4-5]</sup>。经过多次冷/热循环, 待分离柱内建立稳定明显的浓度分布, 便可以进入生产模式, 开始一种半连续的同位素分离模式<sup>[6]</sup>。生产模式在上述全回流模式的基础上, 还增加了2个操作: 产品气和尾气提取、原料气输送, 输送的原料气量与从分离柱中提取的气体量相等<sup>[3]</sup>。本工作拟对TCAP分离氡-氡的2种操作模式进行研究。

## 1 实验

### 1.1 实验原理

TCAP是一种依赖于金属氢化物来进行氢同位素分离的系统, 一般使用涂钯硅藻土(Pd/K)作为分离材料。Pd具有非常大的氢同位素效应, 且其同位素效应随温度变化而变化, 温度越高, 同位素效应越小, 温度越低, 同位素效应越大。TCAP利用了钯的氢同位素效应以及同位素效应与温度之间的关系, 其操作由半周期冷却循环和半周期加热循环构成。冷却时, 分离柱中的钯吸附从

PFR流入的氢同位素气体, 较轻的同位素被Pd优先吸收, 同时, 气相中的同位素与固相中的同位素发生置换, 较重的氡远比氡和氡移动的快, 于是便形成了氡浓度沿分离柱长度方向的浓度梯度分布<sup>[7]</sup>。加热时, 气体从钯氢化物中解吸出来, 柱内压力升高, 气体从分离柱流向PFR, 因同位素效应随温度升高而明显减弱, 加热时将部分抵消冷半周所获得的分离效果, 柱内的浓度梯度分布有所下降, 但在热半周结束时仍然存在一定的浓度梯度, 所以每次全循环后仍然保留有一定的纯分离效果, 多次循环后, 氡就集中于柱的一端, 较轻的同位素富集于另一端<sup>[2-3, 6-7]</sup>。

氢同位素的分离因数定义为:

$$\alpha_{T/H} = \frac{n(T)_{\text{产品}}/n(H)_{\text{产品}}}{n(T)_{\text{尾气}}/n(H)_{\text{尾气}}},$$

$$\alpha_{D/H} = \frac{n(D)_{\text{产品}}/n(H)_{\text{产品}}}{n(D)_{\text{尾气}}/n(H)_{\text{尾气}}},$$

$$\alpha_{T/D} = \frac{n(T)_{\text{产品}}/n(D)_{\text{产品}}}{n(T)_{\text{尾气}}/n(D)_{\text{尾气}}}。$$

### 1.2 实验装置

TCAP装置主要由原料气进料系统、分离柱系统、分离柱加热/冷却系统、产品气和尾气提取系统以及一些子系统组成<sup>[2, 7]</sup>。

分离柱系统由1个能加热/冷却的分离柱和1个PFR组成, 运行时氢同位素气体在两柱间来回移动。本实验所用分离柱借鉴了CEA/Valduc使用的1种圆形排列钻孔管式装置<sup>[3]</sup>, TCAP装置示意图示于图1。采用Pd/K作为分离材料, 装入分离柱中的Pd/K重约901 g, 钯含量约为 $w(\text{Pd}) = 40.8\%$ , 分离柱的饱和吸氢量约为27.016 L(STP); 回流柱为空柱。

分离柱加热/冷却系统主要完成对分离柱的交替加热和冷却功能。加热系统是通过在分离柱外围设有包套的电磁感应线圈, 采用中频电磁感应加热, 功率可随温度和时间的要求进行调节; 冷却系统采用强制风冷装置或风扇, 冷却方式可视温度和时间的要求进行调节。

产品气和尾气提取系统分别设在分离柱两

端,其中尾气端与回流柱在同一端。

装置中还配套了数据采集与自动控制系统。

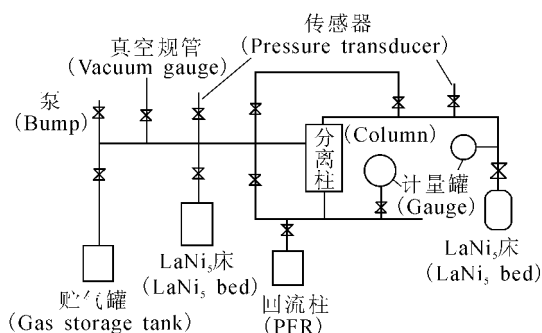


图 1 TCAP 装置示意图

Fig.1 Principle sketch map of TCAP equipment

## 2 结果和讨论

在 TCAP 系统上,分别进行了全回流模式和生产模式下的 H-D 分离实验。

### 2.1 TCAP 全回流模式下的 H-D 分离

为确定 TCAP 氢同位素分离的最佳工作条件,进行了全回流模式下的 H-D 分离实验,主要考核了初始进料比、冷/热循环温度、原料气进料位置对分离效果的影响,实验参数列于表 1。进料

比为气体进料量占分离柱饱和吸氢量的体积百分比。全回流模式下,H,D 混合气体输送到分离柱后,系统进行了 60 次冷/热循环;从第 10 次循环开始,每循环 5 次取产品端和尾气端的气体进行质谱分析。

**2.1.1 分离柱中部进料时不同初始进料比的分离结果** 分离柱中部进料、初始进料比分别为 7%,15%,50%,90% 时的分离因数示于图 2。初始进料 7%,15% 时,分离因数在 1~2 变化;进料 50% 时,分离因数稍高,在 2~4 波动;进料 90% 时的分离效果最好,20 次循环后分离因数最高达到 16.94。另外,这几组实验中产品端和尾气端 D 丰度都较高,这主要是因为初始进料比较小,分离柱中的 Pd/K 不能吸饱和,同时加热温度又相对较低,加热时 Pd/K 解吸出的 H 含量相对较少。随着进料比的提高,分离因数增大,进料比 90% 时,10 次循环后产品气的氘丰度可达 99.2%。结果表明,适当提高进料比可使柱内同位素浓度分布较快达到稳定。另外,进料 7% 的分离效果比 15% 的好,主要是因为循环时间的差别,冷却时间缩短,回流时间也缩短,造成了回流比减小。一定条件下,回流比越大,分离效果越好。

表 1 TCAP 全回流模式下的实验参数

Table 1 Experiment parameters in total reflux mode of TCAP

组数 (Group)	初始进料比 (Initial feeding ratio)/%		进料位置 (Feeding place)	$\theta_H/^\circ\text{C}$	$\theta_C/^\circ\text{C}$	$t_H/\text{min}$	$t_C/\text{min}$	回流比 (Reflux ratio)/%
	(Initial feeding ratio)/%	$N(\text{H}) : N(\text{D})$						
1	7	0.85	A	160	33	3.5	21.0	2.0~5.5
2	15	0.85	A	190	44	4.5	16.0	2.0~3.5
3	50	0.85	A	130	39	4.5	10.0	2.0~8.5
4	90	0.86	A	190	44	4.5	16.0	5.0~7.0
5	90	0.88	A	250	50	5.5	15.5	10.0~12.5
6	90	0.91	A	290	56	5.5	16.0	13.5~17.0
7	90	0.83	PFR	215	35	5.0	13.0	2.0~6.0
8	90	1.03	PFR	250	50	5.5	16.0	9.5~12.5
9	90	1.04	PFR	260	32	5.0	14.0	5.5~8.5
10	90	0.94	PFR	290	56	5.5	16.0	14.0~18.0

注(Note): A 表示分离柱中部进料(A is feeding at the midpoint of column)

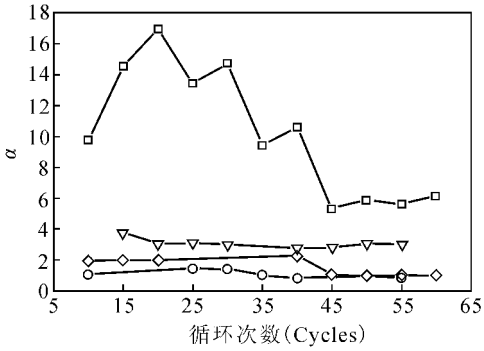


图 2 分离柱中部进料时 4 种  
进料比下的分离结果

Fig. 2 Separation results obtained by feeding at the midpoint of the separation column with 4 kinds of feeding ratios  
◇——7%, ○——15%, ▽——50%, □——90%

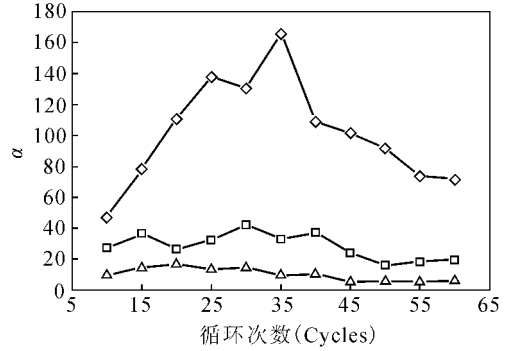


图 3 分离柱中部进料 90% 时不同  
加热/冷却温度下的分离结果

Fig. 3 Separation results of feeding 90% at the midpoint of the separation column with different heating/cooling temperatures  
△——190 °C/44 °C, □——250 °C/50 °C,  
◇——290 °C/56 °C

**2.1.2 分离柱中部初始进料 90% 时不同加热/冷却温度下的分离结果** 分离柱中部进料 90%、加热/冷却温度分别为 190 °C/44 °C, 250 °C/50 °C, 290 °C/56 °C 时的分离因数示于图 3。加热/冷却温度为 190 °C/44 °C 时, 55 次循环结束, 其尾气端 D 丰度才低于 H 丰度; 温度为 250 °C/50 °C 时, 尾气端 D 丰度在 20 次循环后低于 H 丰度, 30 次循环后分离因数最高达 42.30, 这时产品端 D 丰度 96%, 尾气端 H 丰度 63.8%; 温度为 290 °C/56 °C 时, 分离效果最好, 尾气端 D 丰度在 10 次循环后就低于 H 丰度, 在 35 次循环后分离因数最高达 165.95, 此时产品端 D 丰度 97.2%, 尾气端 H 丰度 82.7%。可见, 温度对 TCAP 分离效果的影响很大, 温差越大, 分离因数越大。在现有的冷却装置无法将冷半周温度有效降低到 0 °C 以下的情况下, 适当提高热半周温度, 对提高分离效果有利。因为加热温度越高, Pd/K 解吸出的 H, D 量就越多, 冷却时分离柱中 H, D 之间的置换就越充分, 从而分离效果就越好。另外, 随着温差的增大, 回流比也在增大, 回流比越大, 则分离效果越好。

**2.1.3 回流柱初始进料 90% 时不同加热/冷却温度下的分离结果** 回流柱进料 90%、分离柱加热/冷却温度分别为 215 °C/35 °C, 250 °C/50 °C, 260 °C/32 °C, 290 °C/56 °C 时的分离因数示于图 4。由图 4 可见, 加热/冷却温度为 290 °C/56 °C 的分离效果最好, 在 40 次循环后分离因数达到了 2 183.87, 60 次循环后分离因数为 3 055.49, 30

次循环后产品端 D 丰度达到了 99.2%, 尾气端 H 丰度为 91%; 温度为 250 °C/50 °C 时, 30 次循环后产品端 D 丰度 97.8%, 尾气端 H 丰度 87.6%。温度为 260 °C/32 °C 时的实验结果比 250 °C/50 °C 时的稍差, 这主要是因为 260 °C/32 °C 时实验的加热/冷却时间相对较短, 气体流动时间也相对缩短, 分离柱中用于 H, D 气体置换的时间也就缩短, 回流比相应减小, 分离结果自然变差。这几组实验也进一步证实了温度对 TCAP 分离效果的影响, 高、低温温差越大, 分离因数越高, 适当提高热半周温度, 加热时 Pd/K 解吸出的 H, D 丰度越高, 分离柱中 H, D 的置换越充分, 从而分离效果越好。

**2.1.4 分离柱中部和回流柱进料 90% 时不同加热/冷却温度下的分离结果**

1) 分离柱加热/冷却温度为 250 °C/50 °C 分别从分离柱中部和回流柱初始进料 90%、分离柱加热/冷却温度 250 °C/50 °C 时的分离结果示于图 5。图 5 表明, 从回流柱进料的分离效果较好, 40 次循环后分离因数达到了 600.87, 60 次循环后分离因数最高达到了 742.7, 35 次循环时产品端 D 丰度 97.7%, 尾气端 H 丰度 90.2%。而从分离柱中部进料时, 分离因数在 30 次循环后最高达到 42.3, 此时产品端 D 丰度 96%, 尾气端 H 丰度 63.8%。

2) 分离柱加热/冷却温度为 290 °C/56 °C 分别从分离柱中部和回流柱初始进料 90%、加热/冷却温度 290 °C/56 °C 时的分离结果示于图

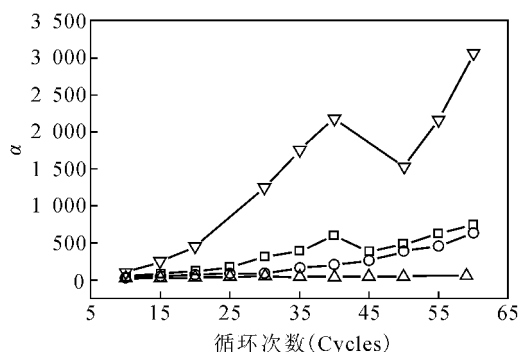


图 4 回流柱进料 90% 时不同加热/冷却温度下的分离结果

Fig. 4 Separation results of feeding 90% from plug-flow reverser with different heating/cooling temperatures

△——215 °C/35 °C, □——250 °C/50 °C,  
○——260 °C/32 °C, ▽——290 °C/56 °C

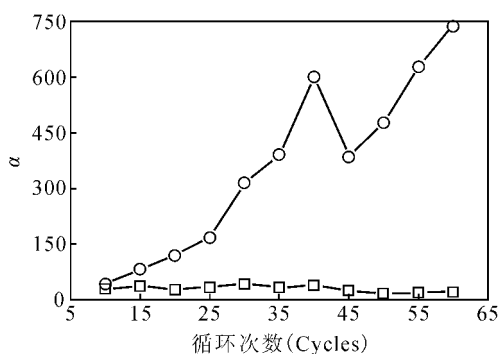


图 5 分离柱中部和回流柱进料 90%、加热/冷却温度 250 °C/50 °C 时的分离结果

Fig. 5 Separation results of feeding 90% at the midpoint of the separation column and from plug-flow reverser with heating/cooling temperatures 250 °C/50 °C

□——分离柱中部进料(Feeding at the midpoint of the separation column),  
○——回流柱进料(Feeding from plug-flow reverser)

6. 图 6 结果表明,从回流柱进料的分离效果较好,60 次循环后分离因数最高达到 3 055.49,30 次循环时产品端 D 丰度 99.2%,尾气端 H 丰度 91%。而分离柱中部进料 90% 时,分离因数在 35 次循环后最高达到 165.95;30 次循环后产品端 D 丰度 97.4%,尾气端 H 丰度 77.7%。条件基本不变的情况下,从回流柱进料可在很短时间内在分离柱中形成 H、D 的浓度梯度。因为当混合气体从分离柱尾气端进入分离柱时,由于 Pd 的选择吸附性,混合气体中的 H 首先被分离柱中的

Pd 吸附,D 相对移动的较快,因而进料结束后混合气体中的 H 主要集中在尾气端,D 则分布在分离柱中部和产品端,这样便在分离柱中形成了 H、D 沿分离柱长度方向分布的浓度梯度,在接下来的冷热循环中,经过很少次数的循环分离就可以在分离柱中形成稳定的状态,故可以得到很好的分离效果。

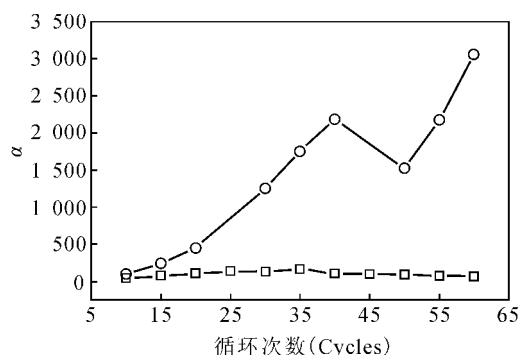


图 6 分离柱中部/回流柱进料 90%、加热/冷却温度 290 °C/56 °C 时的分离结果

Fig. 6 Separation results of feeding 90% at the midpoint of the separation column and from plug-flow reverser with heating/cooling temperatures 290 °C/56 °C

□——分离柱中部进料(Feeding at the midpoint of the separation column),  
○——回流柱进料(Feeding from plug-flow reverser)

TCAP 全回流模式下的分离结果表明,从分离柱中部进料时,初始进料比相对越大、冷/热循环温差越大,分离效果越好;从回流柱进料,分离效果更好。

## 2.2 TCAP 生产模式下的 H-D 分离

为验证 TCAP 的分离能力,进行了生产模式下的 H-D 分离实验。生产模式实验是在全回流模式下(不进料、不取样分析)循环 40 次,分离柱内氢同位素分布基本稳定的前提下开始。其工艺参数如下:进料位置为回流柱,初始进料为 90%,进料时间为 30 min,实验过程中进料比为 3%,产品气和尾气的提取比分别为 1.57% 和 1.43%,加热温度为 290 °C、加热时间为 6 min,冷却温度为 21 °C、冷却时间为 15 min。加热时,按 1.43%,1.57% 的比率分别提取分离柱两端的尾气和产品气;冷却时,从分离柱中部向分离柱中补入进料比 3% 的原料气,尽量不破坏分离柱内已经建立的稳态平衡。

由于分离柱中气阻较大,进料时只有少量的气体从回流柱输送到分离柱中,进料 30 min 后

回流柱中的气体压力达到 137.88 kPa, 回流柱中的气体体积约占总进料量的 46.2%; 而循环时气体在分离柱和回流柱间无法正常流动, 循环过程的回流比较小, 全回流阶段回流比为 8.5%~11%, 从而影响 H、D 的分离效果。分离结果列于表 2。全回流结束及生产模式开始的 2 次循环, 分离效果不是很好, 尾气端 H 丰度  $F(H)_r$  相对较低; 随着循环次数增加, 分离效果逐渐变好,  $F(H)_r$ 、产品端 D 丰度  $F(D)_p$  都逐渐增加。这证明 TCAP 氢同位素分离方法在分离氢同位素方面完全可行。

表 2 TCAP 生产模式下的分离结果

Table 2 Separation results in on-line mode of TCAP

循环次数 (Cycles)	$F(H)_r/\%$	$F(D)_p/\%$	$\alpha$
0	57.9		
2	62.7		
7	71.5	97.6	102.02
12	76.9	98.1	171.88

造成分离柱中气阻增大的原因可能有 2 个: Pd/K 粉化、分离柱中管子连接端堵塞。Pd/K 经过近千次吸/放氢的冷/热循环, Pd 的氢化物在反复的膨胀/收缩过程中极易粉化, 粉化后的 Pd/K 极易结块、压实, 造成分离柱内气阻增大; 另外, 分离柱两端不锈钢连接处很狭窄, 在重复的冷/热循环条件下, Pd/K、铜屑易堵塞该通道, 造成分离柱中气阻增大。因而, 在分离材料选取、Pd/K 制备及活化等方面还需作进一步研究。

另外, 分离柱冷却方面还需要加以改进, 冷却时温度越低, 分离效果越好, 目前 TCAP 装置的冷却系统未完全达到设计要求, 影响分离效果, 有待今后继续深入研究。

### 3 结 论

本工作分别在 TCAP 全回流和生产模式下

对 H-D 分离实验进行了研究。全回流模式下, 主要考核了初始进料比、冷/热循环温度、进料位置对分离效果的影响。结果表明, 从分离柱中部进料时, 初始进料比相对越大、冷/热循环温差越大, 分离效果越好; 而从回流柱进料时, 分离效果更好。几组实验中, 回流柱初始进料为 90%、冷/热循环温度分别为 56 °C/290 °C 时的分离效果最好, 60 次循环后分离因数达到 3 055.49。生产模式下, 由于分离柱中气阻较大, 可能影响 H-D 的分离效果; 但随着循环次数增加, 分离结果逐渐变好。为验证 TCAP 系统的实际分离能力, 这部分实验还有待继续进行。

### 参考文献:

- [1] Horen A S, Lee M W. Metal Hydride Based Isotope Separation Large-Scale Operations[J]. Fusion Technology, 1992, 21: 282-286.
- [2] Ducret D, Laquerbe C, Ballanger A, et al. Separation of Hydrogen Isotopes by Thermal Cycling Absorption Process: an Experimental Device[J]. Fusion Sci Technol, 2002, 41: 1 092-1 096.
- [3] Lu Guangda, Jiang Guoqiang, Shen Cansheng. An Experiment Investigation for Hydrogen and Deuterium Separation by Thermal Cycling Absorption Process [J]. Fusion Sci Technol, 1995, 28: 672-675.
- [4] Ortman M S, Heung L K, Nobile A, et al. Tritium Processing at the Savannah River Site (SRS)-Present and Future, WSRC-RP-89-65[R]. Boston: WSRC, 1989.
- [5] 杨 柯, 宋 莉, 吕曼祺. 贮氢材料在氚技术中的应用[J]. 原子能科学技术, 2004, 38(4): 328-333.
- [6] Lee M W. Tritium Separation Using Metal Hydrides, DP-MS-86-11[R]. Oxnard, California: SRL, 1986.
- [7] Klein J E, Heung L K, Howard D W, et al. Conceptual Design for Consolidation TCAP, WSRC-TR-97-00340 [R]. Westinghouse Savannah River Company; Savannah River Technology Center, 1997.