

# 高纯<sup>3</sup>He提取方法研究与比较

罗德礼<sup>1,2</sup>, 蒙大桥<sup>1,2</sup>

(1. 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900)

(2. 四川大学原子分子物理所, 四川 成都 610065)

摘要: 报道了采用 700 °C 铀床、77 K 低温活性炭柱提取高纯<sup>3</sup>He, 之后采用氢同位素稀释法除去<sup>3</sup>He 中微量氙的研究结果。700 °C 流通式铀床和 77 K 低温活性炭柱吸附方法, 能快速除去<sup>3</sup>He 中杂质组分, 得到纯度大于 99.99% 的高纯<sup>3</sup>He; 氢同位素稀释法能够将<sup>3</sup>He 中<sup>3</sup>H 摩尔分数降低到低于 3.5 × 10<sup>-10</sup>%。与其他方法比较, 氢同位素稀释法工艺过程更加简单,<sup>3</sup>He 收率更高。

关键词: <sup>3</sup>He; 提纯; 活性炭吸附; 铀床; 氢同位素稀释法

中图分类号: TL922, O552.33 文献标识码: A 文章编号: 1000-7512(2000)02-0078-05

<sup>3</sup>He 是 <sup>3</sup>H 的衰变产物, 其性质独特, 在核泵浦激光器、高效率中子正比计数管的制造及 <sup>3</sup>He-D 聚变研究中有广泛的应用, 因此高纯及超微量氙含量的 <sup>3</sup>He 气体的提取引起了有关研究者的兴趣, 相继发展了包括低温活性炭选择吸附 <sup>3</sup>He 中微量氙和催化氧化 <sup>3</sup>He 中微量氙为氟化水, 再以分子筛床及 77 K 活性炭选择吸附 <sup>3</sup>He 中微量氙的工艺<sup>[1~3]</sup>。本工作采用 700 °C 流通式铀化学床和 77 K 活性炭柱选择吸附 <sup>3</sup>He 中的 O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, Ar 等杂质气体, 以及氢同位素稀释法除去 <sup>3</sup>He 中微量氙, 以提取高纯 <sup>3</sup>He; 并观察提取效果, 对有关方法加以比较和优选。

## 1 实验材料

### 1.1 主要仪器

HP-5880A 气相色谱仪: 杂质气体检测灵敏度 < 10 × 10<sup>-6</sup>; 气体电离室: 氙检测灵敏度 < 3 × 10<sup>2</sup> Bq/L

### 1.2 系统主要组件及结构参数

铀床: 由外包壳、粉尘过滤器、加热器及测温度热电偶组成。床体 (h60 mm × 400 mm) 采用全焊封结构, <sup>238</sup>U 块 (500 g/只) 封装于床体内; 活性炭柱: 15 m (h12 mm × 2 mm) 紫铜蛇形管, 内装 380 g (20~80 目) 活性炭。

收稿日期: 2000-03-27; 修回日期: 2000-04-20

基金项目: 中国工程物理研究院基金资助项目 (980568)

作者简介: 罗德礼 (1962~), 男, 四川蓬溪人, 副研究员, 博士研究生, 原子分子物理专业

\* 现通讯地址: 四川大学 (西区) 原子分子物理所, 四川成都 610065

## 2 实验方法与结果

### 2.1 流通式铀床去除<sup>3</sup>He中 O<sub>2</sub> N<sub>2</sub> CH<sub>4</sub> H<sub>2</sub>

#### 2.1.1 基本原理

在高温下,除惰性气体 Ar外,<sup>3</sup>He中的其它化学活性杂质气体,如 O<sub>2</sub> N<sub>2</sub> CH<sub>4</sub> NH<sub>3</sub> CO CO<sub>2</sub> 等都与金属铀有很强的化学反应活性,反应产物是金属铀的氧化物(UO<sub>2</sub>, U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)、氮化物(UN, UN<sub>2</sub>)和碳化物(UC),因而流通式铀床可去除上述杂质气体。用于杂质气体分解的流通铀床还应具备快速的除杂质气体能力。如相对小的结构尺寸,以提高铀利用效率;大的铀-气体接触面积和长的气体滞留时间,以改善气体单次通过床体时的除杂气效率。

#### 2.1.2 结果

流通式铀床去除<sup>3</sup>He中 O<sub>2</sub> N<sub>2</sub> CH<sub>4</sub> H<sub>2</sub>的实验装置示于图 1 使待净化原料气体循环通过高温铀床循环。在 700℃高温下,<sup>3</sup>He中 O<sub>2</sub> N<sub>2</sub> CH<sub>4</sub> 等杂质与铀反应被固定在铀中;循环一定时间后,用取样瓶取循环气体样,采用 HP-5880A气相色谱仪分析其中杂质含量。当主要杂质含量低于色谱仪检测灵敏度后,冷却铀床到室温,然后再使气体循环通过室温铀床,除去 CH<sub>4</sub> 等含氢杂质分解反应产生的氢。结果列于表 1

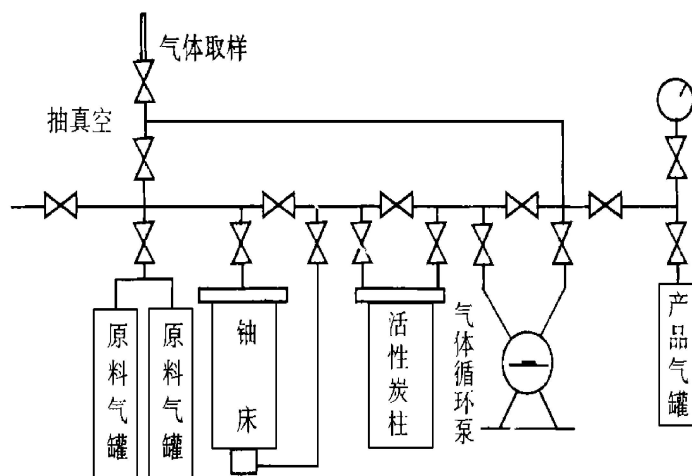


图 1 流通式铀床去除<sup>3</sup>He中 O<sub>2</sub> N<sub>2</sub> CH<sub>4</sub> H<sub>2</sub>实验装置图

表 1 700℃和室温铀床去除<sup>3</sup>He中杂质气体的实验结果

样品	铀床温度 /℃	循环时间 /min	气体体积分数 %					<sup>3</sup> He	H <sub>2</sub>
			O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	Ar			
原料气			1.200	2.500	0.800	0.280	92.700	2.500	
循环气	700	30	0.013	0.037	—	0.280	95.080	4.600	
循环气	700	60	—	—	—	0.280	95.100	4.620	
原料气			—	—	—	0.280	95.100	0.200	
循环气	25	30	—	—	—	0.290	99.500	—	
循环气	25	60	—	—	—	0.300	99.970	—	

注:气相色谱仪检测灵敏度 < 10<sup>-6</sup>

## 2.2 77 K活性炭柱吸附除去<sup>3</sup>He中杂质

### 2.2.1 原理

活性炭是孔隙度很高的多孔物质,单位质量物质有很大的吸附表面积。在 77 K低温下,它的吸附表面对<sup>3</sup>He中 O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, Ar, H<sub>2</sub> 等气体分子有很大的选择吸附能力,从而使<sup>3</sup>He与杂质分离。

### 2.2.2 实验方法与结果

活性炭经水洗,在 150℃下烘干,筛选 20~ 80目活性炭 380 g装入用 15 m长、 $\phi 12\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 紫铜管绕制的蛇形管中;活性炭柱经真空热除气后用液氮冷却约 20 min;使原料气体通过活性炭柱循环,<sup>3</sup>He中杂质气体吸附于活性炭上。一定时间后用取样瓶取循环气样,用气相色谱仪分析其中杂质含量,确定分离效果。实验结果列于表 2。表 2结果表明,77 K低温活性炭柱低温吸附方法,能快速除去<sup>3</sup>He中杂质组分,得到纯度大于 99.99%的高纯<sup>3</sup>He。由于存在<sup>3</sup>He共吸附,采用低温吸附方法时,<sup>3</sup>He的收率相对较低;与流通式铀化学床方法比较,<sup>3</sup>He的收率低约 30%。

表 2 77 K活性炭柱吸附去除<sup>3</sup>He中杂质气体的实验结果

样品	循环时间 /h	柱长 /m	气体体积分数 /%					
			O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	Ar	<sup>3</sup> He	H <sub>2</sub>
原料气			1.100	4.500	0.100	5.200	79.100	10.000
循环气	35	15	0.040	0.009	—	0.950	99.950	
循环气	70	15	0.005	0.005	—	—	99.990	—

注:气相色谱仪检测灵敏度  $< 10 \times 10^{-6}$

## 2.3 高纯<sup>3</sup>He中微量<sup>3</sup>H的去除

### 2.3.1 77 K活性炭柱吸附去除<sup>3</sup>He中微量<sup>3</sup>H

实验装置、活性炭柱结构以及气体循环方式同 2.2中实验。实验结果列于表 3。由表 3结果可知,这种方法可以得到较高的氦净化比。但是,为了减少<sup>3</sup>H对净化<sup>3</sup>He气体的污染,实验用活性炭柱必须是未经<sup>3</sup>H污染的新柱,否则净化比会大大降低。通过对活性炭柱的去氦污染处理,可以部分减少对<sup>3</sup>He的污染,但工艺过程比较复杂。

表 3 77 K活性炭柱吸附去除<sup>3</sup>He中微量<sup>3</sup>H的实验结果

样品编号	柱长 /m	<sup>3</sup> He中 <sup>3</sup> H的摩尔分数 /%		净化比
		原料气	产品气	
1	15	$9.5 \times 10^{-5}$	$4.5 \times 10^{-6}$	21.1
2	30	$4.5 \times 10^{-7}$	$7.3 \times 10^{-9}$	61.6
3	30	$4.5 \times 10^{-8}$	$3.5 \times 10^{-10}$	128.6

### 2.3.2 氢同位素稀释法去除高纯<sup>3</sup>He中微量<sup>3</sup>H

氢与氦物理化学性质相似。向含微量氦的高纯<sup>3</sup>He中加入一定量的氢,采用催化氧化方法

将加入的氢氧化为水;用 77 K 活性炭柱和 AgX 分子筛吸附除去生成的水的同时,氙也按相应比例被除去。

实验前,分别将催化氧化床、活性炭柱和 AgX 分子筛在  $150^\circ\text{C}$  下真空除气,再加热催化氧化床到  $450^\circ\text{C}$ ,活性炭柱用液氮冷冻到 77 K;然后使含有约 5% 氢的原料气体以约 0.5 L/min 流速通过催化氧化床、AgX 分子筛和活性炭柱循环。由于氧化床的氧化作用,每次将氢加入  $^3\text{He}$  中后,氢摩尔分数会很快降到  $10^{-5}$  以下,同时  $^3\text{He}$  中的氙也按相应比例被除去。循环一定时间后用取样瓶取样,以气体电离室分析气体中氙含量,实验结果列于表 4。

结果表明,这种方法有较高的氙净化比,并且可以反复向  $^3\text{He}$  中加入氢,通过多次同位素稀释,将  $^3\text{He}$  中氙浓度降到预期值。与低温活性炭柱吸附方法比较,此方法工艺过程更简单, $^3\text{He}$  收率更高。

表 4 氢同位素稀释法去除高纯  $^3\text{He}$  中微量  $^3\text{H}$  的实验结果

样品编号	循环时间 /min	原料气中加氢 体积分数 %	$^3\text{He}$ 中 $^3\text{H}$ 的摩尔分数 %		氙净化比
			原料气	产品气	
1	60	5.12	$1.0 \times 10^{-3}$	$9.8 \times 10^{-6}$	102.0
2	45	5.12	$9.8 \times 10^{-6}$	$2.1 \times 10^{-7}$	46.7
3	60	5.01	$5.9 \times 10^{-4}$	$3.9 \times 10^{-6}$	151.3
4	60	5.01	$3.9 \times 10^{-6}$	$3.3 \times 10^{-7}$	11.8
5	60	6.20	$3.3 \times 10^{-7}$	$6.5 \times 10^{-9}$	50.8
6	60	5.20	$6.5 \times 10^{-8}$	$8.8 \times 10^{-10}$	73.9

### 3 讨论

(1) 在流量适当时,  $700^\circ\text{C}$  铀床能够去除  $^3\text{He}$  中  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  等化学活性杂质。但是,由于铀在高温下遇空气强烈燃烧,因此应避免含大量空气的原料气体直接通入高温铀床。

(2) 77 K 低温活性炭柱低温吸附方法能快速去除  $^3\text{He}$  中所有杂质组分。但是低温吸附中存在比较严重的  $^3\text{He}$  共吸附,会大大影响高纯  $^3\text{He}$  的收率。

(3) 实验发现,由于高纯  $^3\text{He}$  中微量  $^3\text{H}$  在净化系统管壁的吸附以及吸附  $^3\text{H}$  的后续放气,将会大大影响高纯  $^3\text{He}$  中微量  $^3\text{H}$  的去除效率。净化系统经过去  $^3\text{H}$  污染处理,例如采用氢同位素交换法交换出吸附于管壁的微量  $^3\text{H}$ ,能大大减低吸附  $^3\text{H}$  对产品  $^3\text{He}$  的污染。同时为了得到超微  $^3\text{H}$  含量的高纯  $^3\text{He}$  气体,必须在无  $^3\text{H}$  污染的净化系统上进行  $^3\text{He}$  气体的除  $^3\text{H}$ 。

### 4 结论

$700^\circ\text{C}$  流通式铀床、77 K 低温活性炭柱低温吸附方法能快速去除  $^3\text{He}$  中杂质组分,得到纯度大于 99.99% 的高纯  $^3\text{He}$ 。 $700^\circ\text{C}$  流通式铀床方法的  $^3\text{He}$  收率比 77 K 低温活性炭柱低温吸附方法高约 30%。

氢同位素稀释法、77 K 低温活性炭柱低温吸附法能有效去除高纯  $^3\text{He}$  中的微量氙。采用氢同位素稀释法能得到  $^3\text{H}$  摩尔分数低于  $3.5 \times 10^{-10}$  的高纯  $^3\text{He}$  气体,与低温活性炭柱低温吸附法比较,工艺过程更简单, $^3\text{He}$  收率更高。

## 参考文献:

- [1] Poitras JP. Tritium Remove From Gasses[R]. MLM-1389. 1967.
- [2] Wong KY, Hirircq B, Jalbert RA. Tritium Decontamination of Machine Components and Walls[J]. Fusion Engineering and Design, 1991, 21: 159~ 172.
- [3] 张伟,陶精言. 氚的生产[M].北京:原子能工业出版社,1980.

## Investigation and Comparison of <sup>3</sup>He Cleanup Methods

LUO De-li<sup>1,2</sup>, MENG Da-qiao<sup>1,2</sup>

(1. China Academy of Engineering and Physics, Mianyang 621907, China)

(2. Institute of Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**Abstract** <sup>3</sup>He cleanup methods using uranium bed and active carbon absorption and then using hydrogen isotope dilution to elimination trace tritium are introduced. The results show that both U-bed and active carbon absorption column are effective in <sup>3</sup>He extraction. <sup>3</sup>He gas with purity 99.99% is obtained using these methods and <sup>3</sup>H mole fraction in <sup>3</sup>He is reduced down to  $3.5 \times 10^{-10}\%$  using hydrogen isotope dilution. Comparing with the other methods, the U-bed and hydrogen isotope dilution methods are more effective and simple in <sup>3</sup>He cleanup and trace tritium elimination.

**Key words** <sup>3</sup>He; cleanup; active carbon absorption; uranium bed; hydrogen isotope dilution method

### 《同位素》(季刊)影响因子排名第二

由国家科技部主持、中国科技信息研究所承担的“中国科技期刊引证报告”研究工作已完成。据此报告统计结果,《同位素》(季刊)的影响因子在近 20 种核科技期刊中排名第二。影响因子是国际上通用的期刊评价指标。由于它是一个相对统计量,所以可公平地评价和处理大期刊和小期刊由于发文量不同所带来的偏差。一般来说,期刊影响因子越大,则它的影响力和学术作用也越大。

《同位素》编辑部摘自 1999 年《中国科技期刊引证报告》