

# 氘氚燃料气体气纯化系统设计与工艺初探

王伟伟 陈晓华 夏立东 李海容 龙兴贵

(中国工程物理研究院 核物理与化学研究所 绵阳 621900)

**摘要** 在惯性约束聚变氘氚冷冻靶制备中,对氘氚原料气中气含量有严格限制。为控制少量燃料中气含量,有必要开展相关氢同位素分离研究及工程研制。根据热循环吸附(Thermal Cycling Absorption Process, TCAP)原理及前期冷实验数据,研制了一套小型纯化热实验系统。系统内配置了一根长2 m、外径6.4 mm的钯/硅藻土填充柱用于对气的过滤。按照纯化工艺设计,占总吸附量10%的原料气从填充柱一端输入,经过一次加热冷却循环后从柱另一端输出,气在色谱柱内累积,进而实现原料气的纯化。经过纯化工艺初步探索,连续输入33次原料气后,柱内气含量由12%累积到了52%,产品气中气含量由12%降至3%,氘氚燃料回收率为82.5%,实现了柱内气的有效富集,以及氘氚气体中气的有效过滤。

**关键词** 氢同位素分离,循环吸附,气浓缩,钯/硅藻土

**中图分类号** TL62

**DOI:** 10.11889/j.0253-3219.2015.hjs.38.050603

因气不利于氘氚聚变反应的发生,因此在惯性约束聚变靶制备过程中,制靶用氘氚燃料气中的气含量需严格控制。随着惯性约束聚变相关研究的深入<sup>[1]</sup>,氘氚燃料纯化除气需求不断增加,有必要开展少量氘氚的纯化研究及相关工程。

日本国家惯性约束聚变装置在实验中产生的氘尾气含有低含量氘,通过低温分子筛柱的氘富集实现了氘中少量氘的过滤纯化<sup>[2]</sup>。与低温分子筛倾向于富集重氢同位素相反,金属储氢材料如铀、钛、钯,倾向于富集轻氢同位素,因此可以用于气的富集过滤。金属钯是目前常用的氢同位素分离材料,而热循环吸附法(Thermal Cycling Absorption Process, TCAP)是最为流行的氢同位素分离工艺<sup>[3]</sup>。

TCAP分离工艺一般要求通过全回流模式实现分离柱中氢同位素浓度的梯度分布,从分离柱的中点处进样,经过一次冷热循环后,从分离柱尾端获得轻氢同位素,从分离柱前端获得重同位素<sup>[4-6]</sup>。传统TCAP工艺的实现依靠大容量的分离柱及大型加热冷却附属设备。分离柱容量大意味着氘氚滞留量大,对于少量氘氚纯化来说,不利于提高氘氚的回收效率。大型加热冷却设备的使用,会增加前期投入及运行成本。为实现少量低气浓度氘氚气体的快速高效纯化,进行了TCAP分离系统的小型化设计及分离性能冷实验考核<sup>[7-8]</sup>,探索了少量氘氚的气纯化过滤工艺。由于气与钯的亲合力较强,气在钯柱内移动速度变慢引起柱内滞留;而氘氚与钯的亲合力较弱,部分氘氚会先于气流出色谱柱。只要气未

穿透色谱柱,便能起到对氘氚气体的纯化过滤作用。为验证这一纯化工艺设想,我们设计了小型纯化热实验装置。本文将主要介绍热实验装置的研制及纯化工艺的初步探索。

## 1 实验装置与工艺

### 1.1 色谱柱的尺寸规格及分离性能

色谱柱填充材料的主要成分为中国科学院金属研究所提供的钯硅藻土(Pd/kieselguhr, Pd/k)复合材料,材料制备及吸放氢性能具体见文献[9]。Pd/k材料填充于长度2 m、外径6.4 mm的316L不锈钢管内,填充量可满足吸附约100 mL的氢同位素吸附量。除填充Pd/k材料外,还混合了少量泡沫铜以提高热传导效率。填充后不锈钢管通过机械外力形成直径60 mm的螺旋管,等待装配于柱温箱内。色谱柱分离性能可见文献[8],输入气含量50%混合气,经过两个加热冷却循环(每个循环的时间为15 min)后,色谱柱前端可获得气含量0.5%的产品气。

### 1.2 纯化装置的柱温箱设计

分离柱加热冷却速率是TCAP分离工艺中影响分离效果的关键因素之一<sup>[10]</sup>。因此分离柱柱温箱设计是影响分离柱发挥其分离水平的重要因素。为提高热传导速率,导热介质用液态乙二醇水溶液替代了导热效率较差的氮气<sup>[11]</sup>。为降低工程设计复杂性,将加热单元与冷却单元合二为一,选择高精度

中国工程物理研究院冷冻靶充气冷冻课题基金资助

第一作者:王伟伟,男,1982年出生,2007年于中国工程物理研究院获硕士学位,从事氢同位素分离研究, E-mail: wangweiwei0426@aliyun.com

收稿日期: 2015-01-10, 修回日期: 2015-03-04

加热冷却一体装置（德国 Huber Unistat 912w）。该装置为成熟商用设备，安全性及可靠性有保证，导热油介质传导过程中不需要在机器外进行阀的切换。加热功率 6.0 kW，冷却功率 7.0 kW，导热油的适用范围 -90–250 °C。螺旋状分离柱安装于柱温箱内，柱温箱设置有导热油的进出口，如图 1 所示。

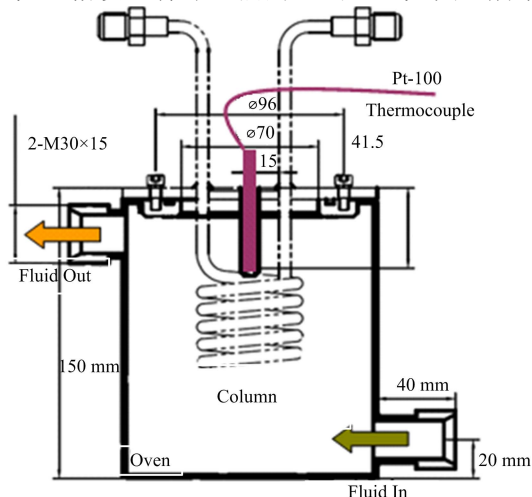


图 1 气富集实验装置柱温箱设计  
Fig.1 Design of the column oven in the protium enrichment system.

柱温箱内充满了导热油，通过插入一根 Pt100 热电偶测量导热油温度。导热油温度变化通过 Unistat 一体机的加热冷却来实现，温度范围设定为 -80–140 °C。机器的设定温度可在两者间自动切换，从而实现导热油的自动加热冷却循环。

### 1.3 纯化装置的集成

除了分离柱、柱温箱及加热冷却装置，还需要一些辅助单元来保障热实验的顺利进行。纯化装置集成后的示意图见图 2。

纯化装置使用了手套箱以保障氙操作安全需要。系统管路内残留的含氙尾气均包容于一个负压罐内，氙残留量达到可排放要求时才启动抽真空单元。装置管路均采用 6.4 mm 的 316L 不锈钢管路及美国 Swagelok 公司的波纹管密封阀。纯化装置配置一个钼床作为原料气源，可以实现温和条件下氙原料气的补给。原料气、产品气、尾气的物质的量，均通过 P-V-T 法实现定量，分别存储于不同的化学钽床内。原料气、产品气、尾气的同位素丰度比例通过高分辨质谱测定。

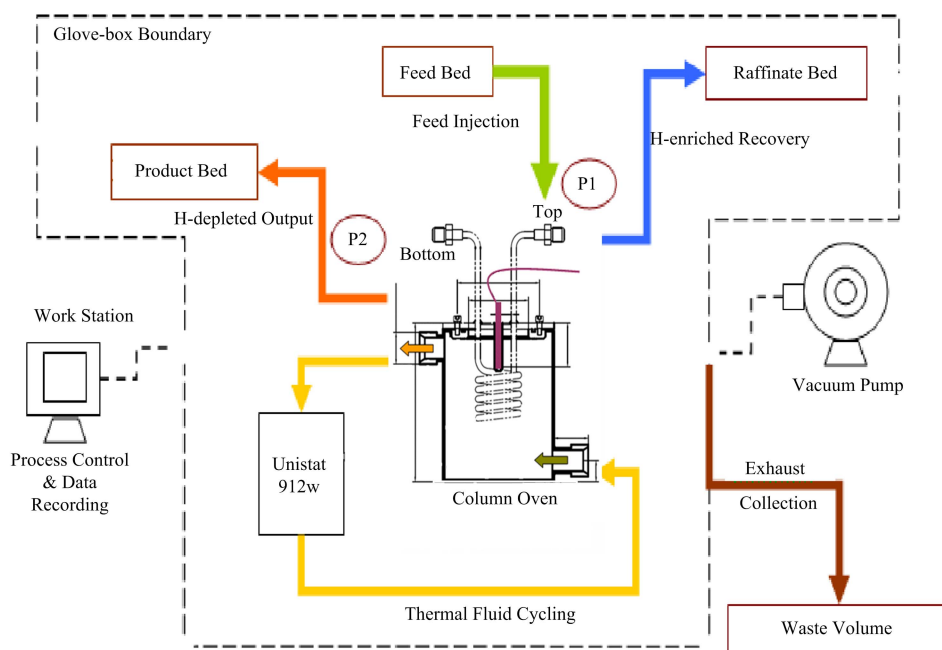


图 2 气富集实验装置组成图  
Fig.2 Assembly of the protium enrichment system.

### 1.4 纯化工艺的设计

图 2 中，从补气钼床(Feed Bed)释放的原料气（总量 90%）从柱前端手动输入，再通过电脑程序自动补入剩余原料气（总量 10%）。自动加热一次

分离柱，从前端释放总量 30%的回流气，目的是让柱内的气回流，降低气从柱尾端的穿透量，提高过滤效果。待分离柱自动冷却后，释放的回流气返回到分离柱内，返回过程中发生气-氙、氙置换以及氙

-氙置换，进一步提高过滤效果。自动加热分离柱，从柱尾端获得纯化后的氙氡气体（总量 10%）。通过设定原料气自动补入次数，上述过程可自动运行若干设定次数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Unistat 912w 的加热冷却曲线

考虑加热冷却速率对分离效果的影响，对加热冷却一体机 Unistat 的升降温速率进行了测试，掌握温度变化随时间的规律。在未加负载（分离柱）前，一体机的加热冷却变化最快，变化情况如图 3 所示。

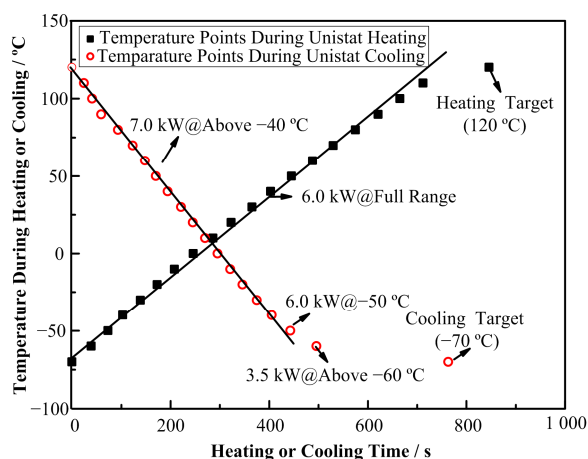


图 3 未加负载时一体机 Unistat 912w 导热油变化曲线  
Fig.3 Internal temperature change of Unistat 912w without external load.

一体机处于加热状态且目标温度为 120 °C 时，由于等功率输出，从 -70 °C 升至 110 °C 一直保持良好线性，升温温度  $T_H$  与升温时间  $t$  之间满足：

$$T_H = -66.6 + 0.254t \quad (1)$$

该曲线拟和后  $R^2 = 0.998$ 。从 110 °C 升至 120 °C 时斜率变小，升温速率降低。主要原因是自动温控调节发生了作用，降低了加热功率以防止升温过冲。因此在设定升温目标温度时，至少需要比实际温度高 10 °C 以上。当一体机处于冷却状态且目标温度为 -70 °C 时，由于等功率输出，从 120 °C 降至 -40 °C 一直保持良好线性，降温温度  $T_C$  与降温时间  $t$  之间满足：

$$T_C = 117.3 - 0.395t \quad (2)$$

该曲线拟和后  $R^2 = 0.999$ 。温度降至 -60 °C 时，由于冷却功率从 7.0 kW 降至 3.5 kW，降温速率明显降低。

### 2.2 柱温箱程序控温与纯化工艺实现

基于 §2.1 中一体机的加热冷却变化情况，确定冷却时的设定温度为 -80 °C，加热时的设定温度为 140 °C，确保在较宽温度变化范围内，加热/冷却过程均能在满功率状态下进行。满功率状态下，加载柱温箱后一体机内温度变化（对应于 Internal oil）如图 4 所示。升温、降温速率分别满足：

$$T_H = -20.0 + 0.20t \quad (3)$$

$$T_C = 137.7 - 0.189t \quad (4)$$

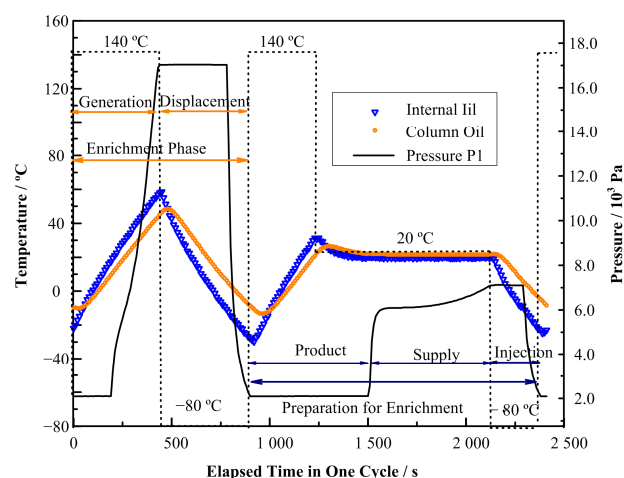


图 4 纯化工艺压力温度变化曲线  
Fig.4 Temperature and pressure changes during an enrichment process.

与未加负载相比（式(1)和式(2)），加热速率 ( $dT_H/dt$ ) 降低约 20%，冷却速率降低 ( $dT_C/dt$ ) 约 50%。加热、冷却速率降低的主要原因是导热油使用量的增加，增加部分来自连接管路以及柱温箱的填充。如何减少导热油的使用是今后需要关注的问题。

据 §1.4 工艺设计要求，提高纯化过滤效果的关键步骤是一次回流（对应图 4 中 generation）和一次返吸（对应图 4 中 displacement），对应于分离柱需要一次加热/冷却循环。具体的工艺实现情况如图 4 所示，加热状态下分离柱释放回流气，气体压力由 2 kPa 升至 17 kPa，达到了所需的回流量（吸附总量 30%）。分离柱随即降温，当导热油温度低于 0 °C 时，回流气开始返吸回分离柱，压力降至 2 kPa 时返吸完毕。一次加热/冷却总耗时约 15 min，与冷实验一次加热冷却时间相当<sup>[8]</sup>，但高于 0 °C 冷却曲线端的斜率明显降低，返吸前分离柱的冷却时间有所增加。最低压力由之前 0.8 kPa 提高到了 2 kPa，最高压力由 32 kPa 降为 17 kPa，这与标定容器容量增加有关，同时也反映出吸附动力学性能有所减弱。

动力学性能变差的可能原因是氘氚气体中混有少量衰变产生的  $^3\text{He}$ 。

完成一次回流-返吸后,再一次加热分离柱释放纯化气(对应图4的 product),达到所需的释放量后迅速冷却,等待下一轮待纯化气的输入(对应于图4的 supply 和 injection)。整个纯化工艺过程中气体操作压力均小于  $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ ,这有利于氘的安全防护,与氘正压操作相比,大大的降低了氘泄漏的可能性。

### 2.3 分离柱纯化工艺的富集效果

为考察分离柱对一定量氘氚原料气的纯化过滤效果,以及分离柱内气的富集能力,进行 400 mL (标准态)氘氚原料气的纯化。分离柱预吸附 70 mL (标准态),剩余 330 mL (标准态)分 33 次流过分离柱进行过滤纯化。为考察纯化效果重复性,进行了 4 个不同批次纯化实验。纯化前后气浓度变化情况列于表 1。

表 1 不同批次纯化前后氢同位素含量  
Table 1 Hydrogen isotope composition before and after enrichment in different batches.

| 实验批号<br>Batch No.                  | 1    | 2    | 3    | 4    |
|------------------------------------|------|------|------|------|
| 原料气中氘百分含量<br>H% in feed            | 11.9 | 11.6 | 14.2 | 14.4 |
| 原料气中氘/氚比例<br>D/T rate in feed      | 1.4  | 1.3  | 1.4  | 1.3  |
| 贫化气中氘百分含量<br>H% in raffinate       | 52.1 | 51.5 | 56.4 | 55.6 |
| 贫化气中氘/氚比例<br>D/T rate in raffinate | 3.2  | 2.8  | 3.7  | 3.9  |
| 产品气中氘百分含量<br>H% in product         | 3.4  | 3.1  | 5.2  | 5.7  |

如表 1 所示,原料气中气浓度较高,为 11%–15%,经过纯化过滤后,气浓度降至 3%–6%。经过富集后分离柱内气浓度达到 50%–57%。冷实验中,含气量为 50%的 H-D 混合气首次输入分离柱内时,获得纯化气中气含量小于 1%<sup>[8]</sup>。热实验中纯化后的气浓度较冷实验偏高,说明氘氚原料气在过滤过程中出现了较多的气穿透量。主要原因可能是回流量(总量 30%)不足导致柱内气回流不够充分,引起了过早的穿透。因此在进行工艺优化时,回流比将是一个重要的工艺指标。

另外,表 1 中还列出了分离柱内纯化前后 D/T 比,纯化前原料气 D/T 比为 1.3–1.4,纯化后 D/T 比变为 2.8–3.9。说明分离柱在富集气的过程中,对氘也有一定的富集作用。该工艺方法经过优化后,

将来有望用于对氘的过滤富集,进而实现氘的纯化。

### 3 结语

为实现少量氘氚燃料的纯化除气,设计了一套小型纯化热实验装置,利用单一液态介质实现了分离柱的快速加热冷却,柱温箱的安全性、可靠性高。经过多次自动运行,热实验装置的氘安全防护有效,未出现氘泄漏现象。

设计的氘氚纯化工艺实现了气的有效富集,氘氚原料气得到了有效的纯化,但工艺有待优化。同时,分离柱内的氘出现了一定的富集作用,该纯化工艺经过优化后有望应用于氘的纯化。由于对于单一介质的整体加热冷却,介质使用量增加显著降低了加热冷却速率,进而影响纯化效果。另外,回流比会影响气的回流效果,将是今后工艺优化的重要指标。

### 参考文献

- He X T, Deng X M, Fan D Y, *et al.* Status and progress in the Chinese ICF program[J]. Fusion Engineering and Design, 1999, **44**: 57–60
- Kotoh K, Tanaka M, Takashima S, *et al.* Verification of hydrogen isotope separation/enrichment by pressure swing adsorption process: successive enrichment of deuterium using SZ-5A column[J]. Fusion Engineering and Design, 2010, **85**: 1992–1998
- 王伟伟, 周晓松, 龙兴贵. 金属氢化物法分离氢同位素研究进展[J]. 同位素, 2011, **42**(增刊): 15–20  
WANG Weiwei, ZHOU Xiaosong, LONG Xinggui. Research advancement on hydrogen isotope separation based on metal hydrides[J]. Journal of Isotopes, 2011, **42**(Suppl): 15–20
- Ducet D, Laquerbe C, Ballanger A, *et al.* Separation of hydrogen isotopes by thermal cycling absorption process: an experimental device[J]. Fusion Science and Technology, 2002, **41**: 1092–1096
- Scogin J H, Poore A S. Startup and operation of a metal hydride based isotope separation process[J]. Fusion Technology, 1995, **28**: 736–741
- Horen A S, Lee M W. Metal hydride based isotope separation—large-scale operations[J]. Fusion Technology, 1992, **21**: 282–287
- 王伟伟, 张玲, 余铭铭, 等. TCAP 氢同位素分离装置的小型化及分离性能[J]. 同位素, 2012, **25**(1): 37–41  
WANG Weiwei, ZHANG Ling, YU Mingming, *et al.* A new glove-box-size TCAP hydrogen isotope separation

- device and its separation efficiency[J]. *Journal of Isotopes*, 2012, **25**(1): 37–41
- 8 王伟伟, 张玲, 周晓松, 等. 吸附温度低于 273 K 的 Pd/k 柱 TCAP 全回流实验研究[J]. *原子能科学技术*, 2012, **46**(增刊): 17–21  
WANG Weiwei, ZHANG Ling, ZHOU Xiaosong, *et al.* TCAP total reflux of hydrogen isotopes in Pd/k column with absorption temperature below 273 K[J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2012, **46**(Suppl): 102–106
  - 9 陈伟, 李慎兰, 罗刚, 等. 载钯硅藻土的制备及其吸放氢性能研究[J]. *原子能科学技术*, 2010, **44**(8): 920–925  
CHEN Wei, LI Shenlan, LUO Gang, *et al.* Preparation and hydrogen absorption/desorption properties of palladium/kieselguhr composite[J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2010, **44**(8): 920–925
  - 10 Fleming W H, Khan J A, Rhodes C A. Effective heat transfer in a metal-hydride-based hydrogen separation process[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2001, **26**: 711–724
  - 11 Arias A A, Schmierer E N, Gettemy D, *et al.* Thermal cycling absorption process (TCAP): instrument and simulation development status at Los Alamos National Laboratory[J]. *Fusion Science and Technology*, 2005, **48**: 159–162

## Protium enrichment system fabrication and process exploration for D-T fuel quality control

WANG Weiwei CHEN Xiaohua XIA Lidong LI Hairong LONG Xinggui

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

**Abstract Background:** Due to an inverse factor to D-T fusion reaction, protium (H) content in D-T fuels is restricted for fuel quality control during Inertial Confinement Fusion (ICF) D-T cryogenic target fabrication. **Purpose:** This study aims to separate protium from a deuterium-tritium mixture in order to control protium content in DT fuels which is an important issue to support ICF related research work. **Methods:** A 2-m Palladium/kieselguhr (Pd/k) packed column with outer diameter of 6.4 mm is applied to filter protium, and a micro Thermal Cycling Absorption Process (TCAP) separation system is designed for protium enrichment in the column. When the feed gas (10% of total absorption amount) was input from the top end, the protium was accumulated and enriched in the column, resulting in the product gas from the bottom end purified after one heating-cooling cycle which is powered by a temperature control system-huber Unistat 912w. **Results:** After 33 automatic enrichment cycles in one testing batch, protium concentration in the column risen from 12% to 52% whilst the protium content in the product gas reduced to 3% compared with 12% protium content in the feed gas. The recycle rate of D-T by this batch was 82.5%. **Conclusion:** Protium gets effective enriched in Pd/k filled column, and D-T mixture purification is effective by this enrichment system.

**Key words** Hydrogen isotope separation, TCAP, Protium enrichment, Pd/k

CLC TL62