

稀有气体的制取

蔡济道 章炎生 孙鸿昶 等 编著

科学出版社

5.4

稀有气体的制取

蔡济道 章炎生 孙鸿昶 等 编著

科学出版社

1982

内 容 简 介

全书共分十章，主要介绍氦、氖、氩、氪、氙五种稀有气体的制取原理、工艺流程、分析方法、机器设备和操作经验等。

本书注重理论联系实际，综合地介绍了稀有气体工业生产的概况，可供从事稀有气体生产的工程技术人员、工人及中专有关专业的师生阅读。

稀 有 气 体 的 制 取

蔡济道 章炎生 孙鸿昶 等 编著

责任编辑 赵世雄

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1982 年 8 月第 一 版 开本：787 × 1092 1/32

1982 年 8 月第一次印刷 印张：9 插页：2

印数：0001—3,800 字数：205,000

统一书号：13031 · 1969

本社书号：2675 · 13—4

定 价： 1.45 元

前 言

工业上通称的稀有气体是指氩、氦、氖、氪和氙。这五种气体都属于周期表中的零族元素，在常温和常压下均为气体状态。因其在大气层和地壳中的含量很少，故被称作稀有气体，又因其化学性质稳定，又称为惰性气体。

稀有气体在接近地球表面干燥空气中的含量如下：

气体名称	分子式	含量(克分子%)
氩	Ar	0.934
氦	He	0.000524
氖	Ne	0.001821
氪	Kr	0.000114
氙	Xe	0.0000086

稀有气体中的氦是最早被发现的，至今已有一百多年的历史。在 1868 年发生日全蚀时，Lockyer 在太阳的日冕光谱中发现了新的黄色谱线。三年后，Kelvin 证明了这条谱线是当时地球上所不知道的一种物质发出的，并把这种物质命名为氦(希腊语“太阳”之意)。其后三十年，人们从大气层及地壳中先后发现了氩、氦、氖、氪和氙。1960 年以后又发现了氪和氙的化合物。

由于稀有气体具有特殊的性质，目前已被广泛应用于冶金、焊接、电子、超导、电光源及激光等领域中，是发展国民经济和实现四个现代化所必需的工业气体。

我国的稀有气体工业是在建国以后才逐步发展起来的，目前正在向更广、更深的领域进军。

编者力图使本书理论联系实际，综合地反映稀有气体工

业的概况；同时也从国外的先进技术中汲取一些有益的东西，向读者作一般性的介绍。

本书由蔡济道、章炎生和孙鸿昶三位同志主编。参加本书编写的还有桂光燕、刘漪君、张祀良、许爱玉、瞿德明、李玉霞、李育炜、楼德辉、陈仙送及陈国秋等同志。在编写过程中承有关兄弟单位热情鼓励与支持，谨此表示衷心的感谢。

编 者

目 录

第一章 稀有气体制取的原理	1
第一节 概述	1
第二节 分凝和冻结	1
第三节 精馏	6
第四节 洗涤	8
第五节 吸附	9
第六节 扩散和渗透	14
第七节 化学法	16
第二章 氦的应用和制取	19
第一节 氦的性质和应用	19
第二节 从空分装置中提取氦	21
第三节 从合成氨尾气中提取氦	46
第三章 氖、氩的应用和制取	61
第一节 氖、氩的性质和应用	62
第二节 从天然气中提取氖	66
第三节 从空分装置中提取氖和氩	87
第四节 从合成氨尾气中提取氖	101
第五节 从其他气源中提取氖	111
第四章 氮、氙的应用和制取	114
第一节 氮、氙的性质和应用	114
第二节 从空分装置中提取氮和氙	115
第三节 从合成氨尾气中提取氮和氙	131
第四节 从核反应堆裂变气中提取氮和氙	133
第五章 高纯与超纯稀有气体的制取	141
第一节 杂质 $<1\text{ppm}$ 的高纯氮的制备	141
第二节 杂质 $<0.1\text{ppm}$ 的超纯氮或氩的制备	143
第三节 杂质 $<1\text{ppb}$ 超纯氮的制备	146

第四节	高温气冷式核反应堆 (HTGR) 所用氦的纯化装置	147
附:	高纯氧和高纯氮的制备	150
第六章	稀有气体稳定性同位素的分离	154
第一节	概况	154
第二节	稀有气体稳定性同位素的制取和应用	158
第七章	稀有气体的分析	165
第一节	氧、氮的分析	165
第二节	稀有气体的分析	172
第八章	稀有气体制取中的主要机器和设备	193
第一节	膜式压缩机	193
第二节	真空泵与扩散泵	199
第三节	吸附器	218
第四节	低温容器	229
第五节	稀有气体制取设备中的材料	241
第六节	低温材料的焊接	256
第九章	稀有气体的充灌	262
第一节	钢瓶充灌	262
第二节	玻璃瓶充灌	268
第十章	稀有气体生产中的技术经济核算	270
附录		
I	常用吸附剂	
II	有关气体的主要物理化学常数	
III	管道的选择	
主要参考书目		282

第一章 稀有气体制取的原理

第一节 概 述

稀有气体的生产涉及空气、天然气、合成氨尾气及核反应堆裂变气等多种气源。虽然涉及面较广，制取工艺又多种多样，但就其制取的基本原理来说，都是利用各种稀有气体及其伴随杂质的物理、化学特性。目前在工业上具体应用的方法大致可以分为两大类：(1)物理方法，例如分凝、冻结、精馏、洗涤(物理吸收)、吸附、薄膜渗透和扩散等单元操作；(2)化学方法，例如金属吸气法、催化反应法及化学吸收法等。

由于稀有气体的制取工艺经常是一些多组分气体混合物的分离过程，因此往往是用多种分离方法组合起来使用的。

本章将分节概述这些方法的基本原理和应用。由于稀有气体的制取过程多数离不开低温作业，因此也简单地引述一些致冷和液化的冷冻循环。

有关气体的基本物理化学特性，见附录 II。

第二节 分凝和冻结

这类分离方法主要是利用气体组分间沸点或熔点的差异，在一定的温度与压力下，使某些高沸点组分冷凝或冻结，形成气-液或气-固相之间新的相平衡，以达到分离的目的。采用这种方法，首先就要选取某种冷冻循环，以获得低温，使某些组分液化或固化析出。

一、低温的获得

使气体获得低温的方法主要有以下两种，即压缩气体的节流膨胀(等焓膨胀)和压缩气体作外功的等熵膨胀。

(1) 压缩气体的节流膨胀 压缩气体通过节流阀，使气体由高压膨胀到低压，此时气体必须为克服分子间的引力而作功。由于消耗了气体的内能，在外部就表现出气体在节流阀后温度的降低。节流阀如图 1-1 所示。这种节流效应又称 Joule-Thomson 效应。不同的气体有不同的 Joule-Thomson 效应值。如果节流前的温度在转折点以上，节流效应会出现负值，此时节流膨胀后的气体会出现温度升高的现象，如图 1-2 所示。正常的等焓节流过程如图 1-3 所示。

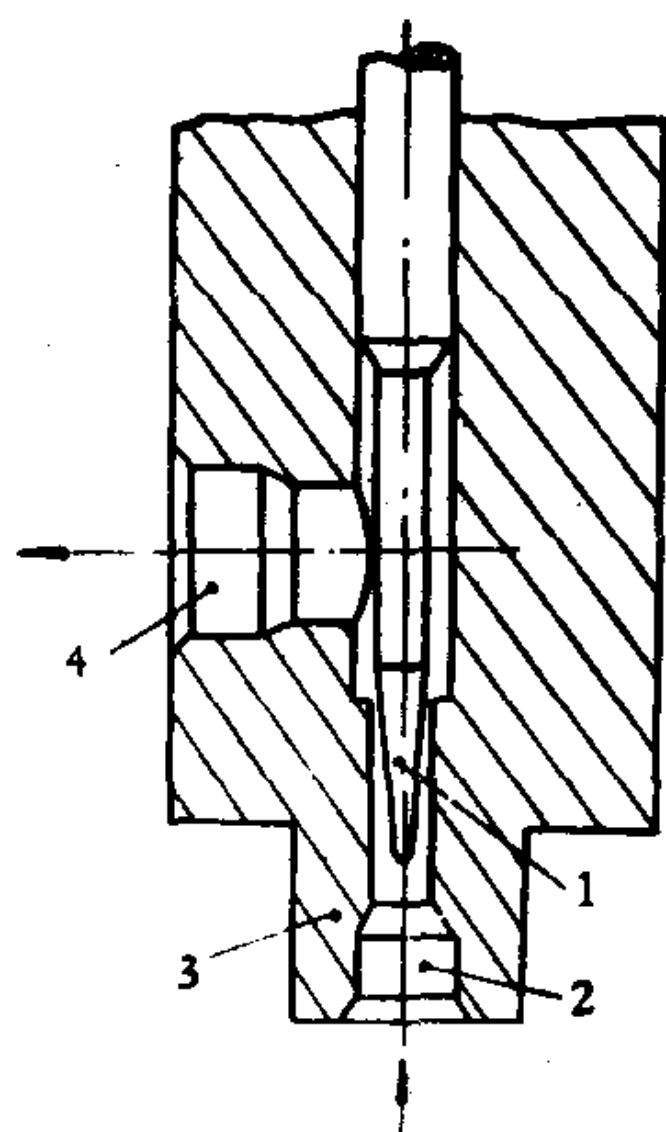


图 1-1 节流阀示意图
1. 阀芯 2. 高压腔
3. 阀体 4. 低压腔

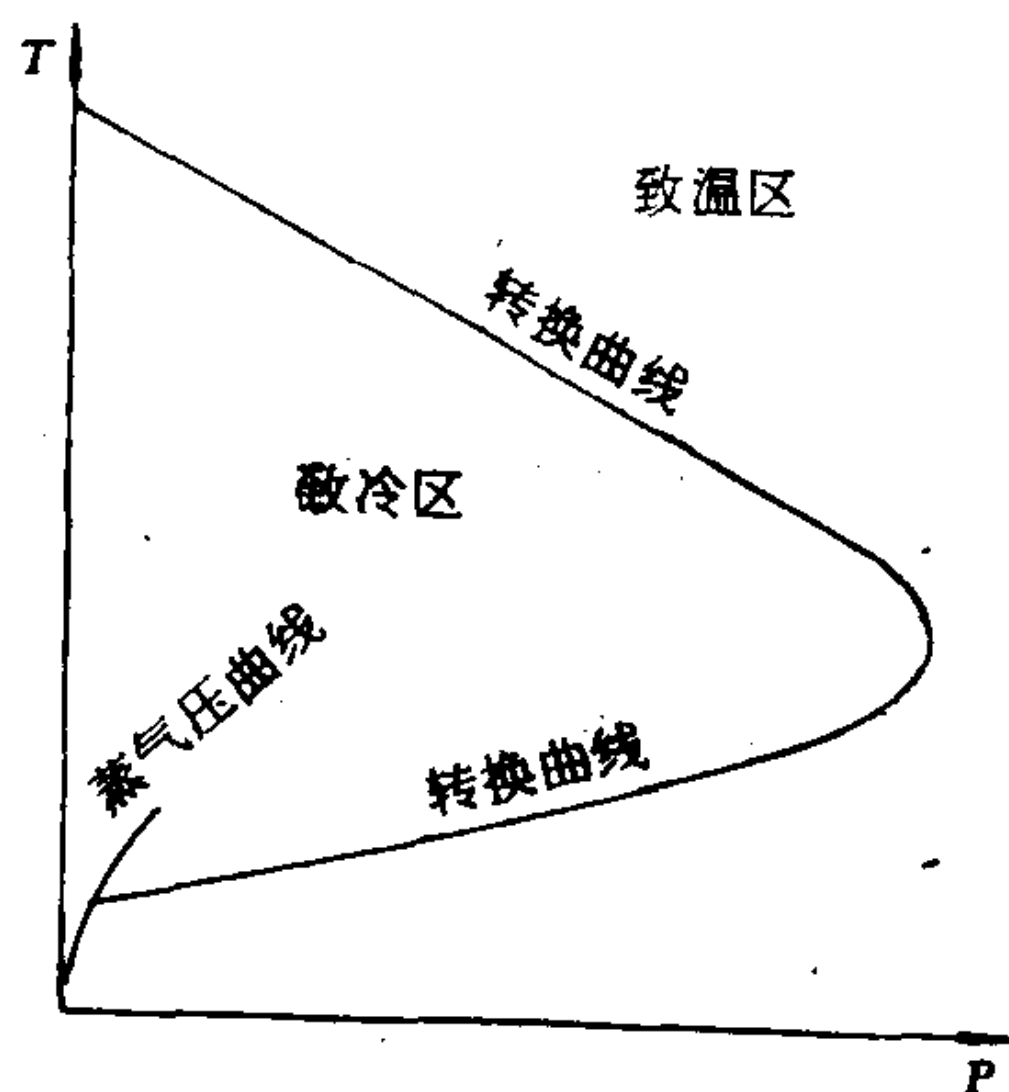


图 1-2 气体的转换温度曲线

以空气为例，从不同的 p_1 、 T_1 等焓地节流到同一个 p_2 (1 大气压) 时的温度变化列于表 1-1。

(2) 压缩气体作外功的等熵膨胀 压缩气体在膨胀机

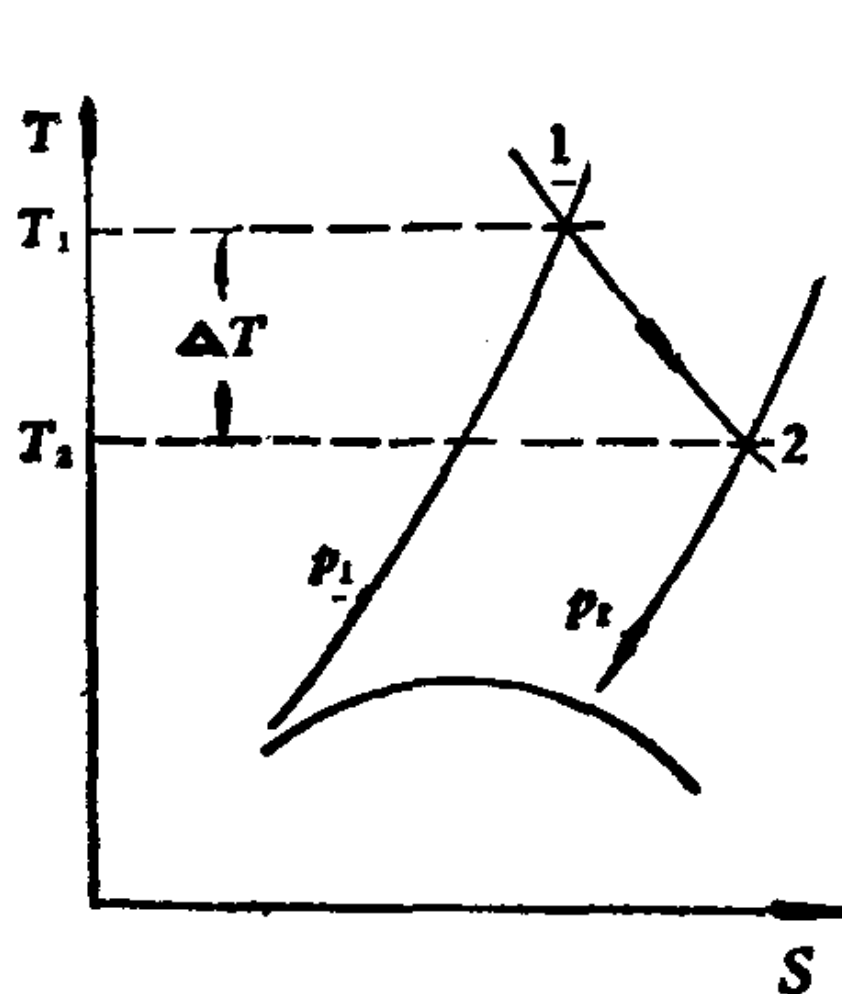


图 1-3 在 T - S 图上的等焓节流过程示意图

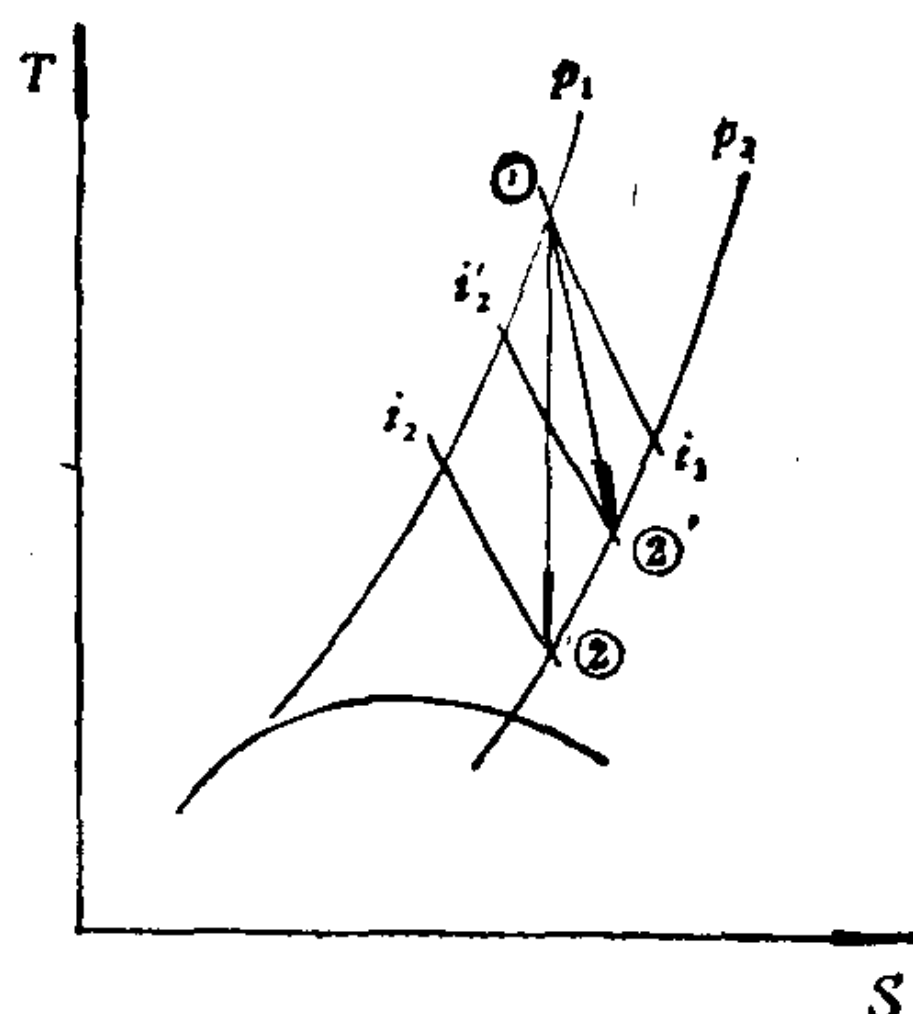


图 1-4 在 T - S 图上的等熵膨胀过程示意图

表 1-1 空气从 p_1 、 T_1 等焓节流到 p_2 (1 大气压) 时的温度变化 ΔT (K)

节流前压力 p_1 (大气压)	节流前温度 T_1 (K)			
	320	280	240	200
50	9.1	12.7	18	27.5
100	17.5	24.1	35.8	56.2
150	23	34.2	50.8	76.4
200	29.5	42.6	62.4	97.1

表 1-2 空气从 p_1 、 T_1 等熵膨胀到 p_2 (1 大气压) 时的温度变化 ΔT (K)

等熵膨胀前 压力 p_1 (大气压)	等熵膨胀前温度 T_1 (K)			
	300	260	220	180
6	120	104	88	72
25	181	157	133	99

中进行膨胀的过程称为等熵膨胀。其特点是由于输出外功，气体内能降低幅度较大，气体温度的下降幅度也较大，因此产

冷量也较大。气体作外功的等熵膨胀过程如图 1-4 所示。

仍以空气为例，从 p_1 、 T_1 等熵膨胀到 p_2 (1 大气压) 时的温度变化 ΔT 见表 1-2。

由表 1-1 和表 1-2 的比较可知等熵膨胀的致冷量要比等焓膨胀时大，但由于膨胀机在实际使用时存在有摩擦、泄漏及冷损等原因，因此等熵膨胀过程还存在膨胀机的效率问题(即膨胀机的绝热效率)，从而使过程不是由 ①→②，而是由 ①→②' (见图 1-4)。

二、气体的液化与制冷循环

各种气体的液化必须满足一个先决条件，即它的温度必须低于它的临界温度 (对气体混合物来说就是在一定压力下的露点)。纯组分气体的临界温度以及在一定温度和压力下它所处的相的状态可在与图 1-5 相似的相图上方便地求出。图 1-5 表明：单独依靠气体的致冷效应有时还不能立即达到使气体液化或固化的温度。为此，必须组织合理的致冷循环，

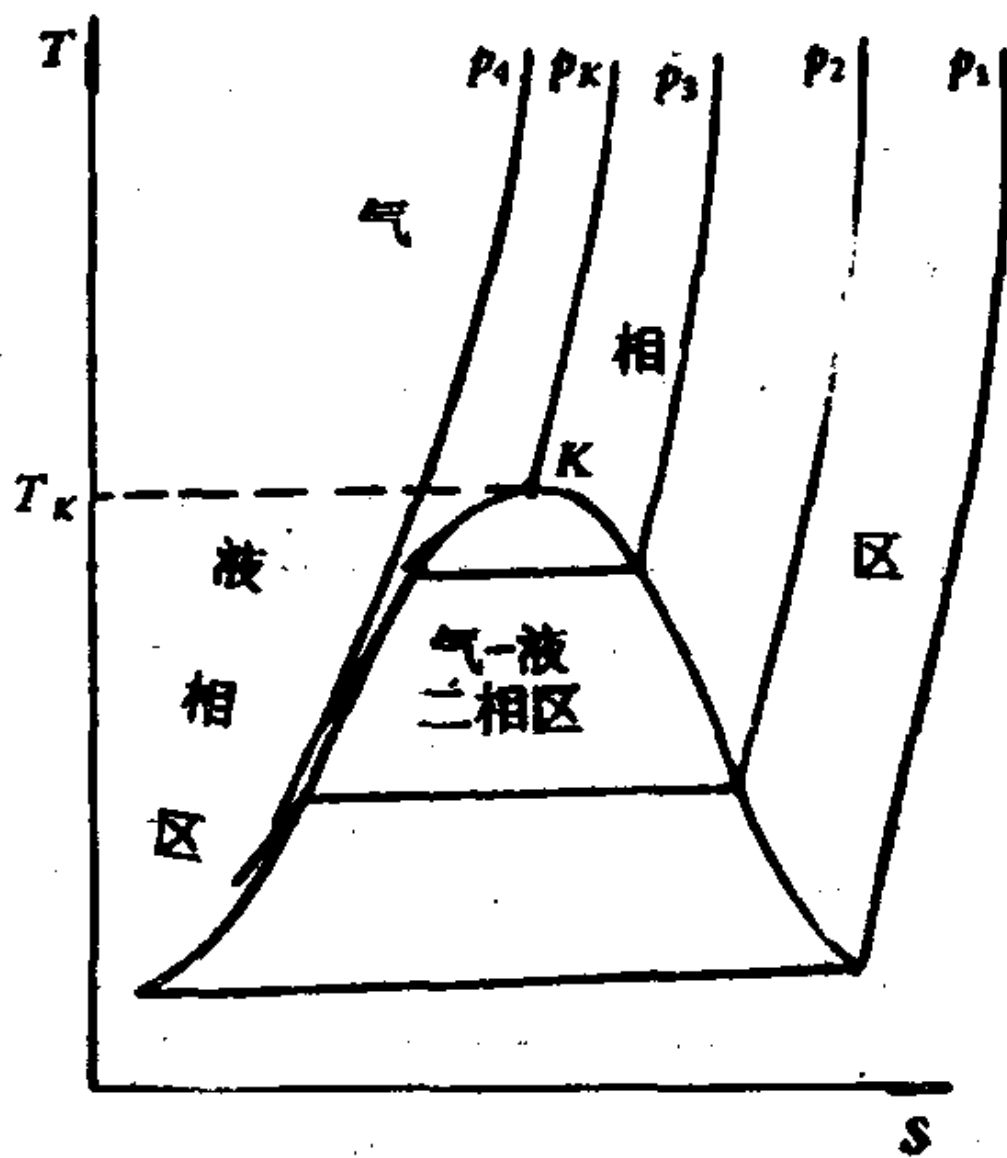


图 1-5 气体的温度-熵图

全面考虑系统总的热平衡，以便使系统在补偿各项冷损之后还能获得最大的冷量。工业上，常用的致冷循环举例如下：

(1) 高压节流致冷循环 图 1-6 所示为高压节流致冷循环的流程。气体从初始状态 1 经压缩后，其压力由 p_1 增加到 p_2 ，再经水冷却器，使气体的温度降到原始的温度 T_1 ，此时的状态为 2。状态 2 的气体进入主换热器后，被节流后返流的低温气体所冷却，然后经过节流阀减压到 p_1 ，此时由于温度的降低，可使部分气体液化。

(2) 带膨胀机的致冷循环 带膨胀机的致冷循环流程如图 1-7 所示。气体由压缩机加压后通过水冷却器进入第一换热器，被返流气体所冷却。出第一换热器后，气流分成二

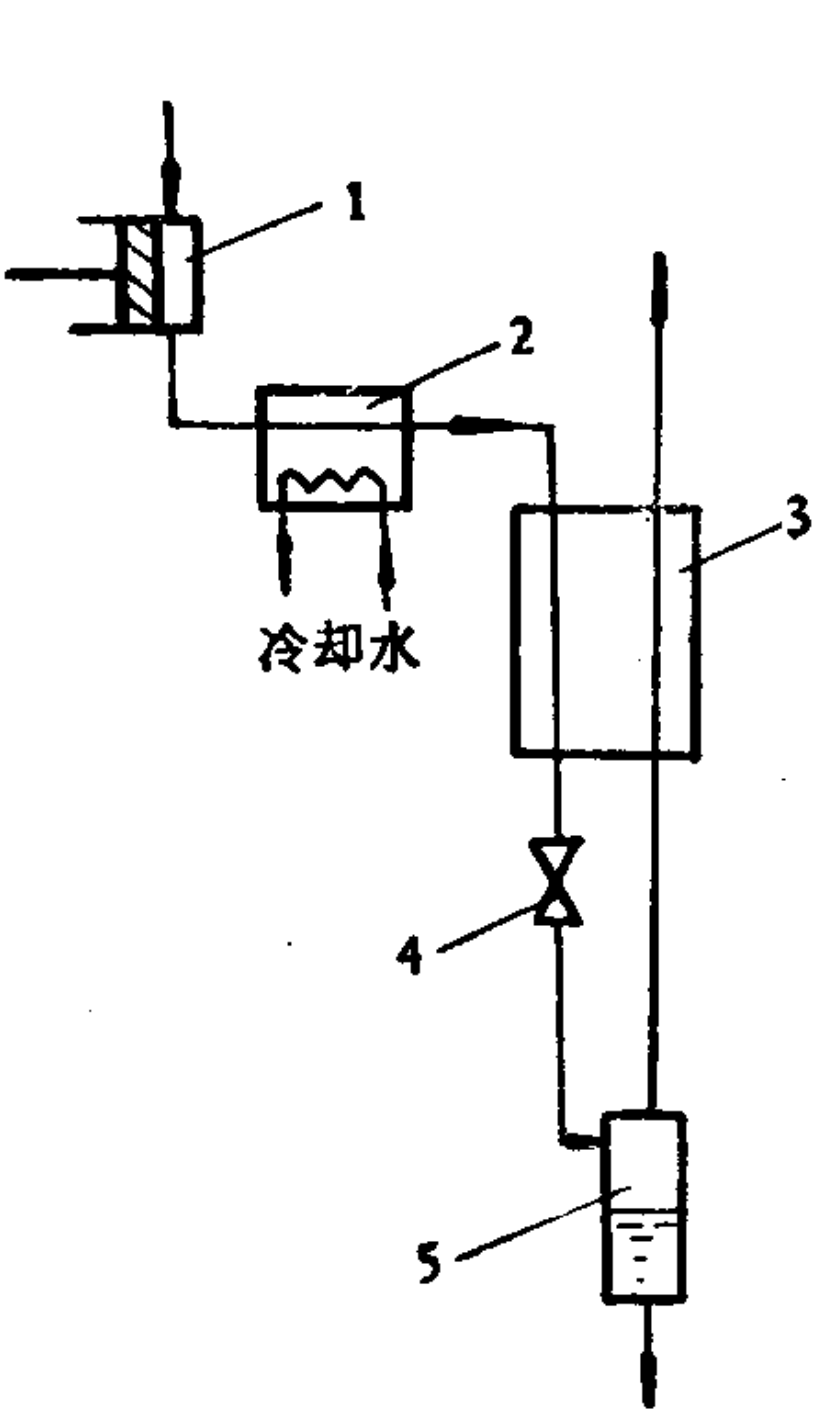


图 1-6 高压节流致冷循环
1. 压缩机 2. 水冷却器 3. 主换热器
4. 节流阀 5. 气液分离器

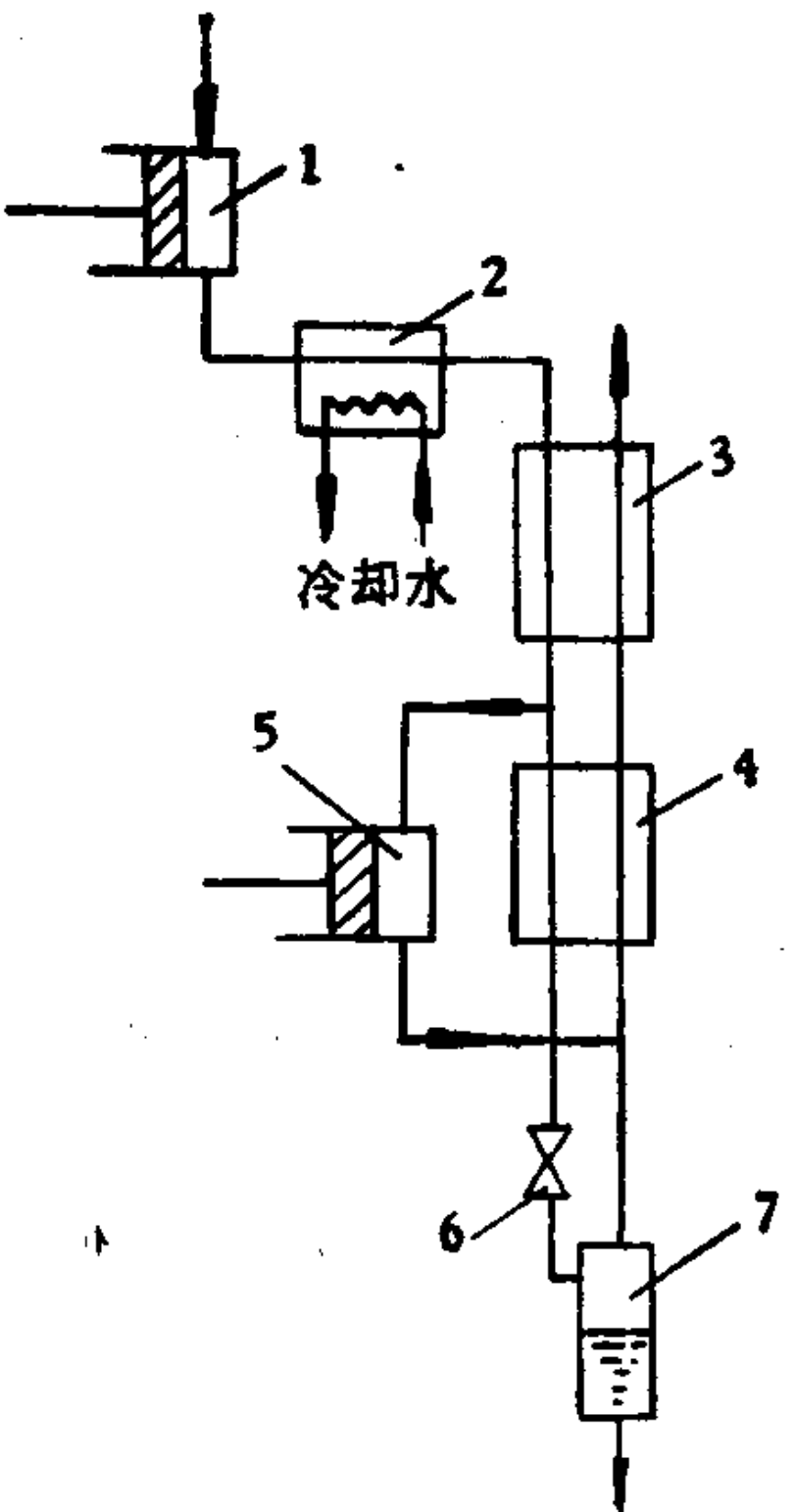


图 1-7 带膨胀机的致冷循环
1. 压缩机 2. 水冷却器 3. 第一换热器
4. 第二换热器 5. 膨胀机 6. 节流阀
7. 气液分离器

路,部分气体去膨胀机作等熵膨胀,部分气体经第二换热器后在节流阀中减压膨胀,并由气液分离器分离出液体。

工业上的致冷循环还有多种变型,在稀有气体提取装置中,若选用低温作业,就必须重视合理组织经济的致冷循环,以降低生产费用。各种变型的致冷循环的论述,可参阅有关专业书刊。

三、应用

气体或气体混合物在何种压力、温度条件下才能冷凝或冻结,是需按特定的相图或相平衡数据来决定的。以往这些相图和数据是通过实验来测定的。近年来由于电子计算机应用技术的进展,也可以用专用的状态方程式(如BWR或R-K方程式等)求出气体混合物在各种状态下的露点、熵值、焓值和液化率等数据。

在稀有气体提取装置中,自空分塔中提取粗氖氩混合气及用液氢冷凝法使氖氩混合气形成气-固相之间的分离等,都是分凝和冻结过程的实例。

第三节 精 馏

气体或气体混合物在液化后,在一定的压力和温度下,就存在一定的气液相平衡状态,一般可用平衡曲线来描述它。如图1-8所示,在气相中低沸点组分的含量要比液相中的高些。利用这种差别就可使液化气体在精馏塔内进行多次的传质和传热,从而达到组分分离的目的。

图1-9是用空气精馏为例说明氧和氮之间的分离过程。在精馏塔内,液体沿塔板逐渐向下流,蒸气则自下而上流动,在塔板上进行传热和传质的过程,并在每块塔板上达到一个新的平衡。这样,在精馏塔底的塔板上,高沸点的组分逐渐增

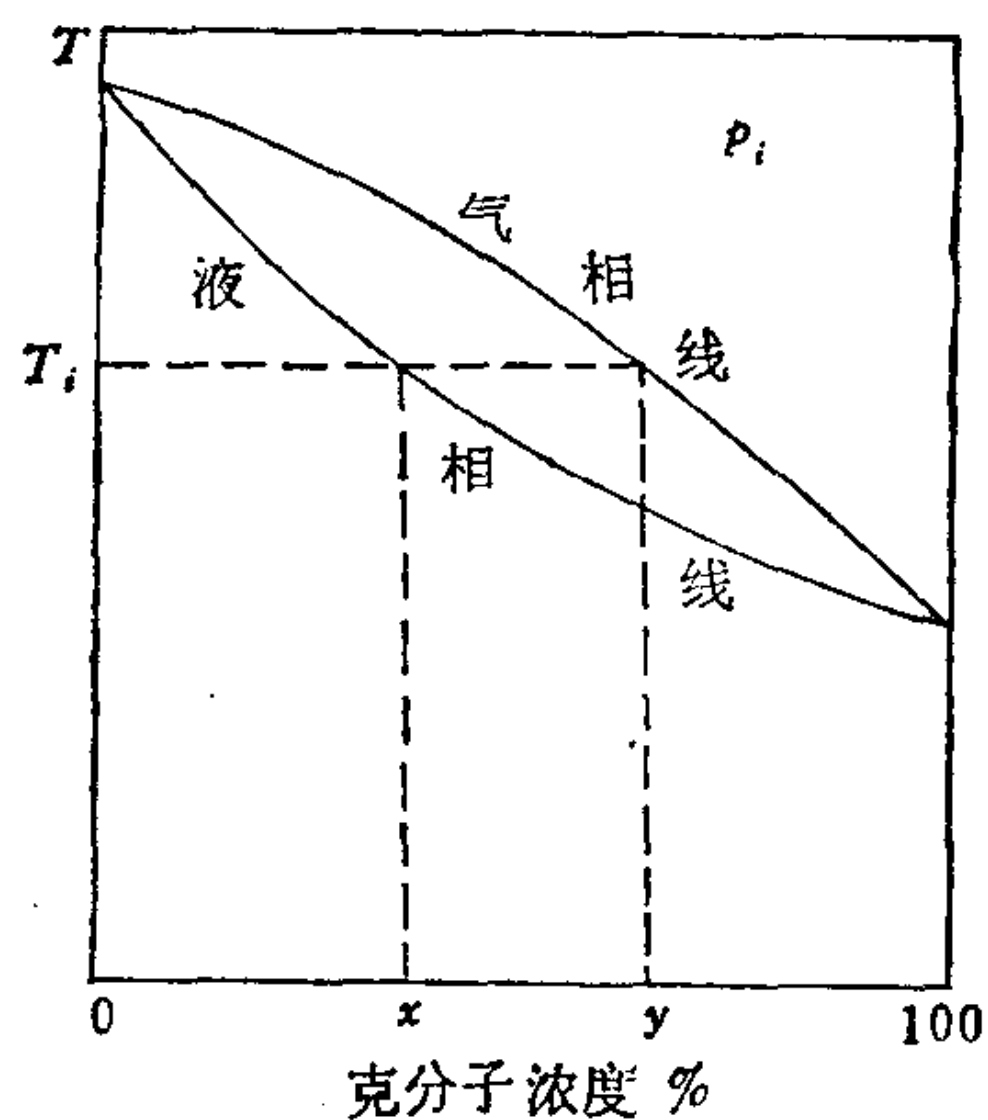


图 1-8 二元系在 $T-x$ 图上的平衡曲线
(x 为在 T_i 、 p_i 时该二元系的液相组分, y 为与液体相平衡的气相组分)

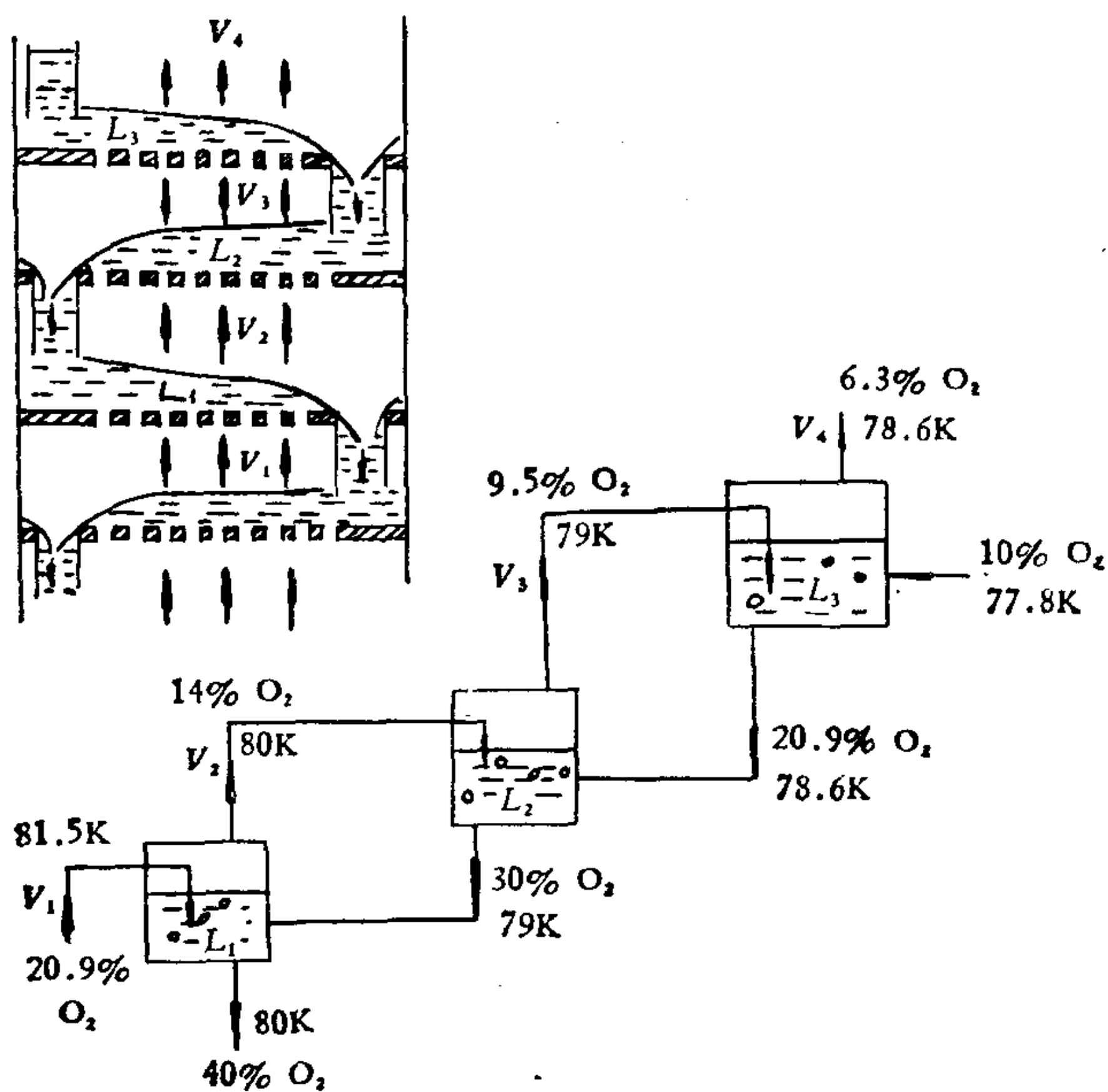


图 1-9 气体混合物多次蒸发冷凝过程示意图

浓,而塔顶塔板上则低沸点的组分逐渐增浓。

在设计精馏塔时,对每一种物料,都要按物料的相平衡数据求出理论塔板数,即求出实现这些组分的分离需要进行多

少次气液平衡.在实际应用中,所需的实际塔板数还必须考虑因各种操作条件和制造条件的影响不可能达到理想的平衡状态,因此还应考虑塔板效率,所以实际塔板数要比理论塔板数多。

工业上使用的精馏塔有单级塔及双级塔等各种类型,并有泡罩、筛板及填料等多种塔板结构.图 1-10 所示为双级空分精馏塔.空气中常见的五种稀有气体则按沸点的不同而在不同部位浓聚,只要从这些不同的部位抽取相应的馏分,

再加以浓缩和精制,就可提取各种稀有气体。

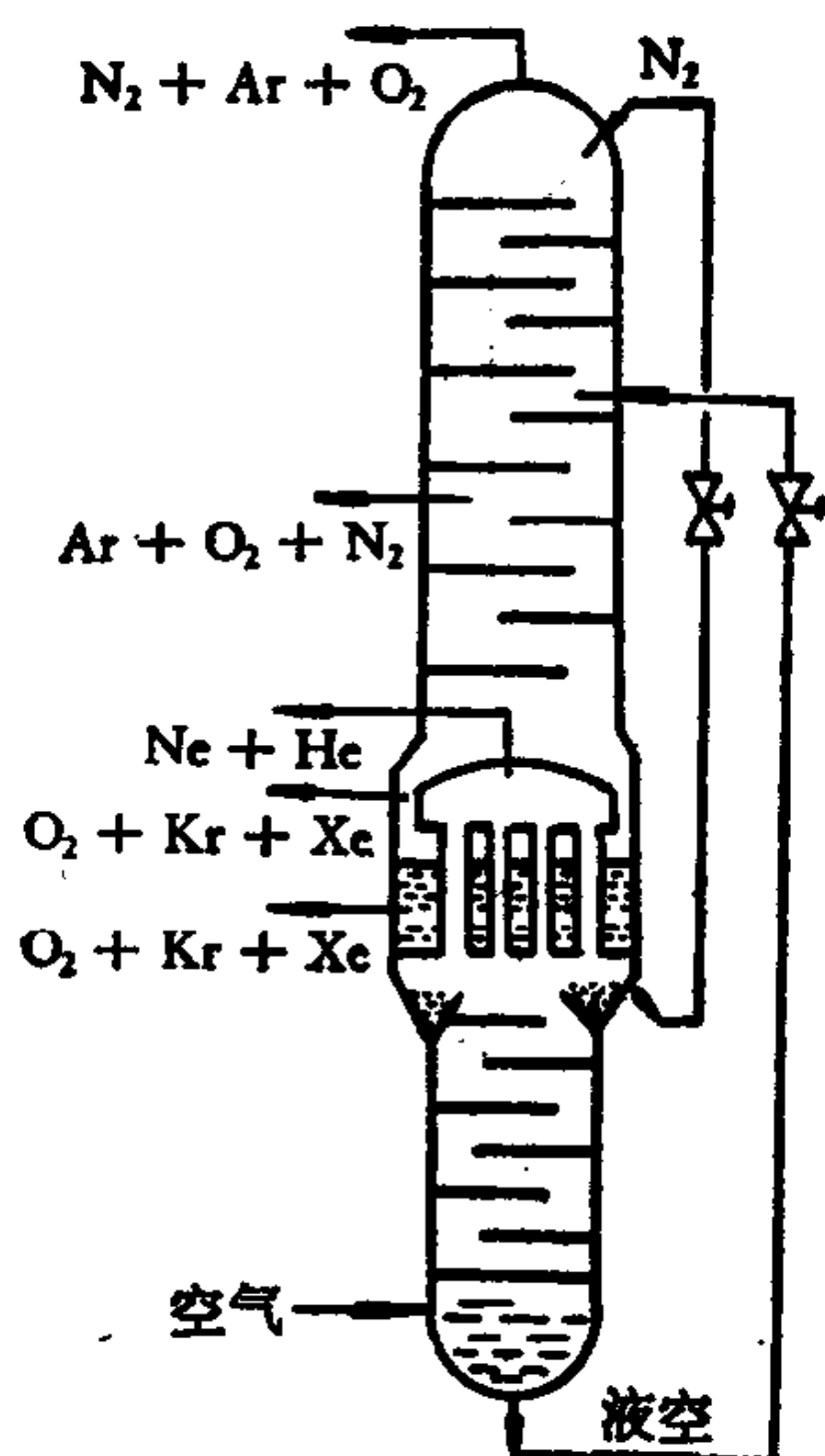


图 1-10 双级空分精馏塔内稀有气体的分布

第四节 洗 涤

低温洗涤的原理实际上与精馏的原理相似,也是基于气-液间的相平衡.洗涤的涵义是在洗涤塔顶加入洗涤液而将由塔底引入的蒸气中的某些组分洗下来.图 1-11 的氮塔就是从塔顶引入了纯液氧,逐板将由塔底向上升的蒸气中的 Kr + Xe 组分洗涤下来(详见第四章第二节“从空分装置中提取氦和氙”),这样可提高氦和氙的提取率.洗涤塔的结构也类似

于精馏塔，因此可以认为：精馏和洗涤操作仅存在工艺要求上的不同。

第五节 吸 附

利用吸附剂选择性吸附的原理，使稀有气体及其伴随杂质之间进行分离，是稀有气体工业常用的工艺，例如用分子筛脱水及脱二氧化碳等。

吸附剂为多孔性物质，它具有很大的比表面积，表 1-3 所示为常用吸附剂的比表面积值。

由分子运动学说可知，当吸附介质与吸附剂相接触时，在一定的操作条件下，单位时间内到达吸附剂表面的分子数与离开表面的分子数有一个动态的平衡关系，并且有一些分子会浓聚或停留在表面上，此种现象称为吸附。

吸附过程是一个比较复杂的过程，一般可分成三个阶段：(1)外扩散：气体分子从气流到吸附剂颗粒外表面；(2)内扩散：气体分子沿着吸附剂的微孔深入其吸附表面；(3)在内吸附表面的吸着。

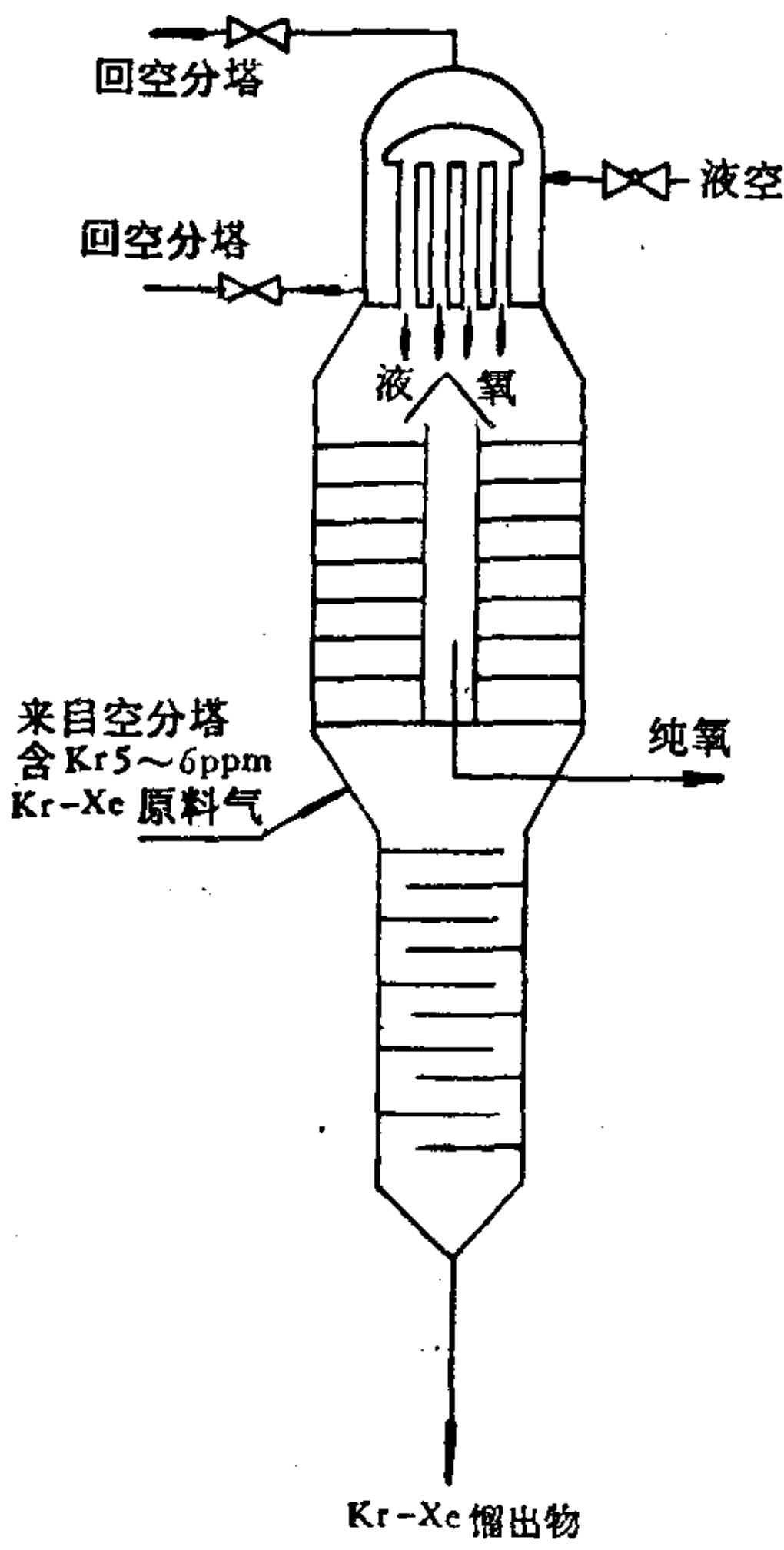


图 1-11 用液氧作洗涤液的贫氦塔

表 1-3 常用吸附剂的比表面积

吸附剂	细孔硅胶	活性氧化铝	活性炭	A 型分子筛	X、Y 型分子筛	合成丝光沸石
比表面积 (米 ² /克)	500—600	230—380	800—1050	750—800	800—1000	300—500

在脱附(再生)时,则反向经历上述步骤。

一、静吸附

评价一种吸附剂的性能往往是从吸附剂对某一纯组分的静吸附量 (a_0) 来考核的。而 a_0 又是温度 (T) 与气体分压 (p_i) 的函数:

$$a_0 = f(T, p_i)$$

或者

$$a_0 = p_i^{(sT+m)} \cdot e^{2.303(qT+r)}$$

其中 q 、 r 、 s 及 m 均为特定的常数,由实验测定。图 1-12 为

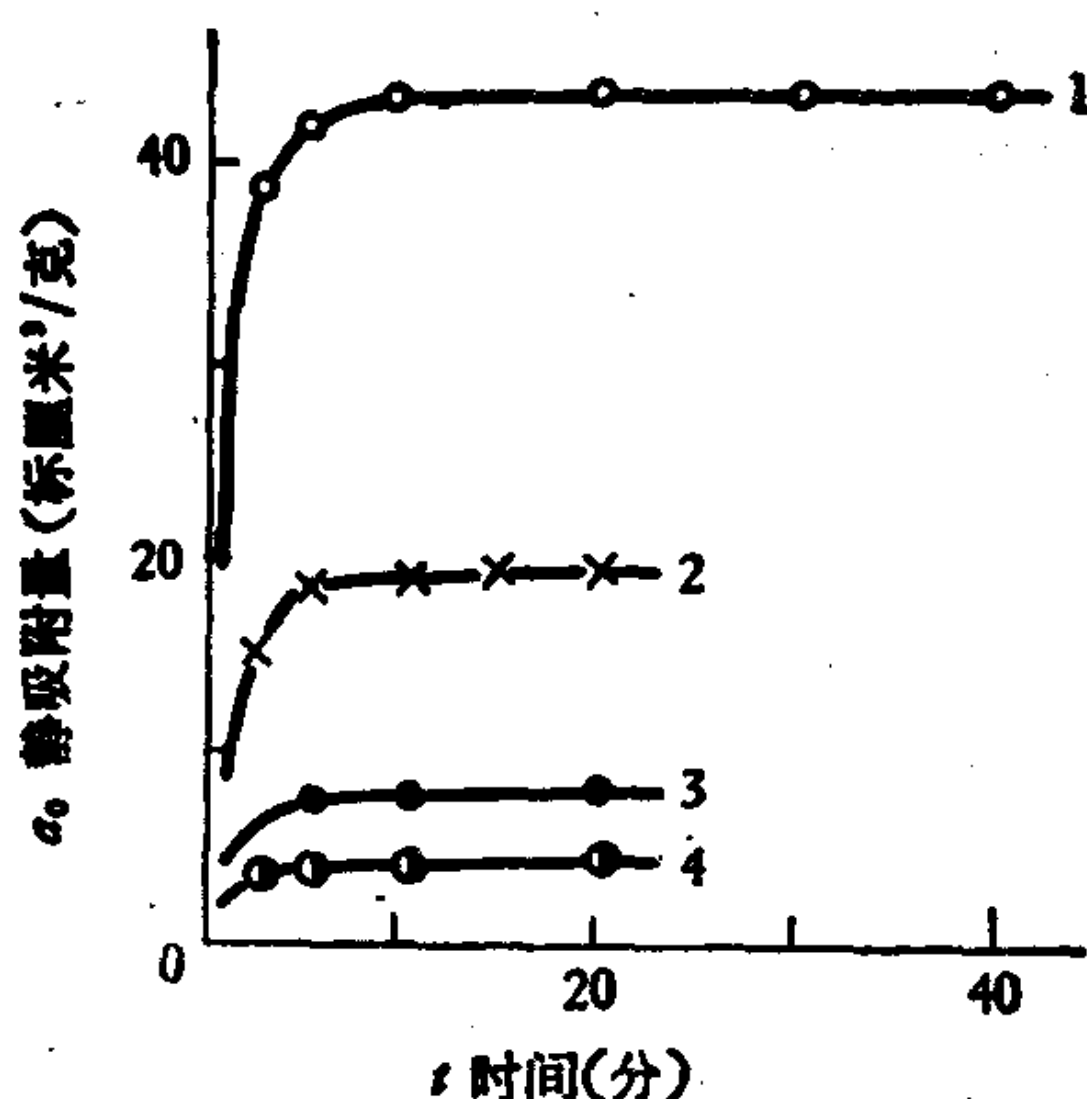


图 1-12 氮在 5A 分子筛上的吸附等温线试验条件

1. 78K、746 毫米汞柱 2. 90K、746 毫米汞柱
3. 78K、107 毫米汞柱 4. 90K、126 毫米汞柱