

深冷法分离重氢

[苏联] M. П. 馬尔科夫 主編



中国科学院原子核科学委员会編輯委员会編輯
中 国 工 业 出 版 社 出 版

81.25
447

深冷法分离重氢

〔苏联〕M·Π·馬尔科夫 主編

郑 宏 譯

匡 复 唐 霞 校

3231 /

中国工业出版社

М.П. Малков, А.Г. Зельдович, А.Б. Фрадков, И.Б. Данилов

**ВЫДЕЛЕНИЕ ДЕЙТЕРИЯ ИЗ ВОДОРОДА
МЕТОДОМ ГЛУБОКОГО СХЛАЖДЕНИЯ**

Под общей редакцией

М.П. Малкова

ГОСАТОМИЗДАТ МОСКВА—1961

* * *

深 冷 法 分 离 重 氢

郑 宏 译

匡 复 唐 霞 校

*

中国科学院原子核科学委员会编委会编辑

中国工业出版社出版 (北京沙滩后街55号)

北京市书刊出版业营业登记证出字第110号

中国工业出版社第一印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ ·印张 $5\frac{1}{2}$ ·字数109,000

1964年10月北京第一版·1964年10月北京第一次印刷

印数0001—2,130·定价(科七)0.85元

*

统一书号: 15165·3151(核-35)

书中叙述了用深度冷冻法从氢中分离氘的工程物理原理。作者們以亲身的經驗作为本书的基础；并且广泛地参考了苏联和其他国家的有关文献。

书中援引了有关液态氢精餾过程特点的資料和在液态氢溫度下制冷的方法。为了使用上的方便，还列出了氢同位素的物理化学常数。

本书不仅适用于直接与制取重水的有关人員，而且也适用于研究深度冷冻和同位素分离問題的广大科学工作者、工程技術人員以及有关专业的教师和高年級学生。

本书第一章由馬尔科夫 (М.П. Малков) 执笔；第二章由捷尔多維奇 (А.Г. Зельдович) 所写；第三章由馬尔科夫和捷尔多維奇合写；第四章由符拉德科夫 (А.Б. Фрадков)、馬尔科夫和捷尔多維奇合写；第五章由馬尔科夫、符拉德科夫和捷尔多維奇合写；第六章由馬尔科夫所写；第七章由达尼洛夫 (И.Б. Данилов) 所写；第八章由达尼洛夫和符拉德科夫合写；第九章由符拉德科夫和达尼洛夫合写。

目 录

第一章 同位素分离的工业方法	1
1. 氢同位素的分离过程	1
2. 制取重水的工业方法	9
第二章 氘及其同位素的物理性质概述	24
1. 氢和氘的物理性质	24
2. 氢-氘的相平衡	31
3. 氘的物理性质	31
第三章 H_2 -HD混合物的精馏	34
1. 基本原理	34
2. 精馏 H_2 -HD混合物所需的传质单元数或塔板数	42
3. 精馏 H_2 -HD混合物的最佳回流比及提取率	52
第四章 精馏液化 H_2 -HD混合物的实验研究	57
1. 精馏液化 H_2 -HD混合物时设备的水力工况	57
2. 塔板的有效分离能力	72
第五章 在液态氘温度下的冷损失与制冷循环	81
1. 冷损失	81
2. 在20°K温度级时制取液态氢的冷冻循环和冷冻量	91
第六章 精馏氘法分离氘的工业装置之流程	97
1. 工业装置的流程	97
2. 用深冷法从氢中分离HD过程的热力学分析	112
第七章 氘沸腾和冷凝时的传热	122
1. 沸腾传热过程的一般条件	122
2. 传热系数的实验确定	123
第八章 氘的净化	129
1. 杂质冻结法净化氢	129

2. 吸附法淨化氢	143
第九章 氫低温分离过程的专门检查问题	149
1. 热传导法分析气体混合物中氖的含量	149
2. 氢中微量 N_2 和 O_2 杂质的测定	151
3. 温度测量	152
附录	157
参考文献	165

第一章

同位素分离的工业方法

1. 氘同位素的分离过程

重水是在核动力工程中使用的一种重要材料，它广泛地被用作快中子的减速剂和载热剂。重水与其他减速剂相比具有很多优点（表 1）⁽¹⁾。

表 1 某些减速剂的性质⁽¹⁾

指 标	H ₂ O	D ₂ O	Be	C	BeO
原子量或分子量	17	20	9	12	25
俘获截面(在0.025电子伏/靶时)	0.66	0.92×10^{-3}	9×10^{-3}	4.5×10^{-3}	9.2×10^{-3}
散射截面(在0.025电子伏/靶时)	110	15	5.9	4.8	11.1
减速系数	67	5820	160	169	180

在未来的动力中，氘可能具有决定性的意义。当控制热核反应的问题得到成功的解决以后，用纯氘运转的热核反应堆将具有极其重要的意义。

虽然氘在普通水中的含量相当小（每 6000 个普通氢核中仅有一个氘核），但是地球上氘的总含量却很大。根据库尔恰托夫（И. В. Курчатов）院士的计算⁽²⁾，1 升普通水

的能量約等于 400 升石油。因此，以地球上的氘作为燃料足够使用几亿年。

在美国⁽³⁾对作为成品的重水规定了下列标准：在对 O^{18} 进行修正后， D_2O 的含量按重量計不低于 99.7%，而每个試样按重量計平均不低于 99.75% ($pH=6-6.6$)。

化学純度用測量导电率的方法来檢驗；允許使用电阻为 15 微欧/厘米的重水。

对于一个中等功率的原子电站來說，需要用 100 至 250 吨重水。1957 年美国一年所需要的重水量估計有几百吨到一千吨；英国和西德各为 100 吨⁽⁴⁾。以重水反应堆为基础的动力工程，其重水需要量将为数千吨。因此，重水的价格必須尽可能地降低。在美国认为，如果一公斤重水的成本不超过 90 美元，那么原子电站就可以与燃煤的火力发电站相竞争。长期以来，美国一公斤重水的市場价格为 150 至 200 美元，現在下降为 62 美元^(3,4,8)。

制取重水工艺上的困难，正如提取其他許多同位素的困难一样，在于氘在天然氢和氢化合物中的含量相当微小（約为氢的 $\frac{1}{7000}$ 至 $\frac{1}{6000}$ ）。因此，在分离氘时必須力求用能量消耗低和投資又少的方法来处理大量的原料。各国曾进行了很多关于探寻氘的分离方法的工作，但是仅有几种方法在經濟上适用于工业生产。

分离气体的热力学在文献中已有詳細的闡述。現在我們来研究一下在叙述同位素分离过程时經常用到的几个基本概念和术语。造成某种分离程度的最基本的和最小的独立元件（элемент）称为分离元件。例如精餾塔的塔板、电解槽、气体扩散分离膜等都是分离元件。許多分离元件的并联組合

称为級。

元件或級的分离效应用分离系数 α 来表示：

$$\alpha = \frac{x' \cdot (1 - x'')}{x'' \cdot (1 - x')} = \frac{\xi'}{\xi''}, \quad (1-1)$$

式中 x' ——被提取的同位素在浓集餾份中的原子分率；

x'' ——被提取的同位素在貧餾份（废料）中的原子分率；

$\xi = \frac{x}{1-x}$ ——以相对分率所表示的浓度。

通常，一个元件的分离度 α 很小，因此把各元件串联起来，組成所謂的級联。例如，串联排列的气体扩散分离膜的分离室和带有很多塔板的精餾塔都是級联。供料点和产品取料点之間的級联部份称为浓缩段，而进料点和废料点之間的級联部份称为提餾段。

根据被提取产品的浓度逐級发生的变化，被分离混合物的流量也必须相应地改变。

級間总流量值最小的收縮平稳的級联称为理想級联。

对于精餾塔來說，塔板間的流量一般不发生变化，因为給热和排热（其数量决定塔內的流量），仅在蒸餾釜和分凝器內进行才比較簡單。因此，可以串联配置若干个精餾塔，而其直径随着分离組份浓度的增加成反比例地逐級减少，即梯式級联。

很多作者对級联的計算方法进行过詳細的研究，并在文献（5、6、7、8、11）中有所闡述。

气体混合物的分离是以气体分子物理性质的差異：大小、质量、磁性或分子間相互作用为依据的。如果能够制造一种适用于工业生产的半渗透隔膜，那么气体分离的問題便

很容易解决。可惜，在自然界中至今还没有找到这种隔膜。例如，大家知道，氢气很容易通过鈹箔制成的隔膜，氦可以渗透过石英玻璃，然而这些现象都没有工艺价值。

由动力学理论可知，较轻的分子运动速度较快。如果分子的大小彼此区别不大时，那么较轻分子的扩散系数较大。例如在通过多孔材料时，较轻的气体要比较重的气体扩散得快些。然而尽管这种方法很简单，但在工业应用上却存在着严重的缺点。问题在于，只有在克鲁德逊气体流动(кнудсеновское течение)区内，即当分子自由行程长度可以与隔膜孔的大小相比拟时，才能用这种方法进行分离。其结果是，在实际过程中，如果孔的尺寸应为数微米时，那么系统中的气体压力也只不过是数毫米汞柱。这时，为了克服隔膜上的流动阻力，每级后面不得不设置一台压缩机，以便能够补偿压力损失，并能在高真空下工作。因为扩散速度与质量的平方根成反比，所以对于分子质量相近的物质来说，这种速度太小。由于这一原因，分离过程需要重复多次，即必须设置级联系统。

对于一个分离元件(隔膜)来说，理想分离系数值 $\alpha_0 = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$ ，式中 M_1 和 M_2 为混合物各组份的分子量。实际分离系数 α 低于理想分离系数 α_0 ，因为在隔膜孔中并非完全遵守克鲁德逊流动的运动规律，有时也发生部份反扩散。

赫芝(Hertz)⁽¹⁰⁾用多次扩散过程的组合法(48级)，在实验室规模内，成功地获得了几乎是纯的氖。

然而，由于上述原因，在实际应用这种分离轻同位素的方法时，结果是流程繁琐，效率很低。

赫芝提出的所謂質擴散 (масс-диффузия) 或在蒸汽流中的擴散^[12], 是一種特有的氣體擴散分離方法。該方法的實質在於, 某種蒸汽流 (分離氣體) 與被分離混合物逆向流過隔膜時, 由於在隔膜處的擴散速度不同, 被分離混合物中的某一組份便被濃縮。輕組份以較大的擴散速度通過蒸汽, 並積聚在隔膜後面。與氣體擴散法不同的是, 這裡的隔膜孔的尺寸可能相當大。

實際上利用分子量接近於被分離氣體重量的物質作為分離氣體是最為合理的。應該用簡單的冷凝法就能很容易地把分離氣體從被分離氣體中分離出來。在分離中等質量的同位素時, 可以採用水蒸汽、汞、己烷、二甲苯作為分離氣體。

質擴散分離係數可以由

$$\alpha - 1 = \frac{M_2 - M_1}{M_2 + M_1} \cdot \frac{M_0}{M_0 + (M_1 + M_2)/2} \quad (1-2)$$

求得, 式中 M_1 、 M_2 和 M_0 ——輕組份、重組份和分離氣體的分子量。

因為在質擴散時單級的分離度 α 很小, 故必須利用級聯系統或相當於若干級的質擴散塔。正如研究^[13] 和實踐表明, 質擴散法在實驗室規模內已成功地用來分離中等質量的同位素 (Ne、Ar 和 $C^{18}H_4$ 等)。關於這一方法更詳細的描述, 可參看文獻^[8,13]。

擴散分離法的另一種特殊形式, 是以利用噴嘴為主的方法^[19]。已經發現, 氣體在噴嘴中高速流動時, 氣流的中心部份稍含有重同位素。所產生的分離是由於一般擴散和因壓力而引起的擴散同時產生的結果。

1911年柴普曼 (Chapman) 和恩茲科格 (Enskog) 所發明的熱擴散法, 對分離同位素來說是非常有意義的。這種方法

的实质在于，在具有溫差的气体混合物中，建立了与溫差一致或相反的輕組份的浓度梯度。

1938年克魯齐烏斯 (Clusius) 和迪克尔 (Dickel) 在一根长垂直管 (沿管子軸綫設置有赤热的金屬絲) 中用热扩散法研究了气体的分离。理論表明，在这种情况下，管内产生了对流。这种对流造成一种类似級联式热扩散的分离过程。結果，在上部，即在热区域内，譬如将收集輕組份，而在下部，即在冷区域内，将聚集重組份。应当指出，热扩散过程的通过能力很小；因此，实际分离气体时需要有大量的設備。

单級热扩散的极限分离系数 α ，可以按下式計算：

$$\alpha - 1 = \bar{\gamma} \ln \frac{T'}{T''}, \quad (1-3)$$

式中 T' 和 T'' 分别为热壁和冷壁的溫度；

$$\bar{\gamma} = \frac{105}{118} \cdot \frac{M_2 - M_1}{M_1 + M_2} R_T,$$

式中 M_1 和 M_2 ——被分离同位素的分子量；

R_T ——实验常数，在若干情况下其数值列于文献⁽⁸⁾內。

虽然热扩散法效率低，但是由于其設備特別簡單，因此当需要获得极少量的同位素时，也可以应用这种方法。

在具备所需要的物质流量或热量的情况下，用扩散法可以实现上述分离过程，因为这些方法需要消耗大量电能和热能，因此热效率极低。例如从氢气中分离氘时，效率为 $10^{-6}\%$ 。在其他情况下，效率还要低 (10^{-6} — $10^{-7}\%$)。这些数字表明，在工业上用热扩散法分离同位素是不經濟的。

用离心法分离气体，也是以混合物中各組份分子重量的

不同为基础的。气体离心机的工作原理在于，当垂直圆筒快速旋转和被分离混合物沿圆筒轴线流通时，分子量较大的组份聚集在圆筒的四周，而较轻的组份则聚集在圆筒轴线附近。当设备中心附近的轻组份流沿着一个方向快速运动、而设备四周的较重的组份流沿着另一方向也在快速运动时，在两股组份流中便产生一个纵向浓度差，即级联。当设备有足够的长度时，可得到较高的分离度。哈利頓(Ю.Б.Харитон)⁽¹⁵⁾和皮姆斯(J. W. Beams)⁽¹⁶⁾研究了此方法的理論。关于理論問題的詳細叙述参看文献⁽⁵⁾。

设备的分离系数 α ，可以按下式求得

$$\alpha = e^{(M_2 - M_1)\omega^2(r_2^2 - r_1^2)/2RT}, \quad (1-4)$$

式中 M_1 和 M_2 —— 被分离组份的分子量；

r_2 和 r_1 —— 分离组份的选择半径；

R —— 气体常数；

T —— 绝对温度。

应当指出⁽⁸⁾，这里 α 取决于分子量的差值，而与扩散法相反，与分子量的比值无关。这就是离心法分离重元素同位素的主要优点。如果分离轻同位素，离心法未必有效。

正如Ю.Б.哈利頓⁽¹⁵⁾所指出的，甚至当被分离组份的分子量的差别很大时，也难以利用这种方法。困难在于进行分离时，有一部份分子趋向四周，另一部份分子则趋向中心，因此，这两部分分子都必须克服内摩擦力，因而大大地降低了离心力梯度的有效值。换句话说，因为决定离心力场中的被分离分子的相对运动速度的扩散系数不大，而且离心加速度也很小，所以得到的分离速度也不大。基于这一理由，用这种方法分离气体时，必须装置很多设备。然而对分离重同位素⁽¹⁷⁾来说，这种方法仍然很有意义；根据伯聶迪

克特 (M. Benedict) 的意見⁽⁸⁾，在這種情況下利用這種方法是合理的。

基於磁效應的氣體分離法，甚至在氣體磁性差別很大時，也是完全不合理的。例如，它甚至都不宜於分離氧和氮，特別是不適於分離我們所感興趣的混合物 H_2 -HD。

曾經查明，在某些生物過程中發生有同位素再分配的現象。例如，在大麥發芽過程中，發現水份中富集氘⁽²⁰⁾。顯然，這與生物化學反應過程的動力學有關。

基於分子間互相作用力的不同，分離輕同位素，特別是分離 H_2 和 D_2 的方法是為有效的。選擇吸收法的原理很簡單，其主要問題是選擇適當的溶劑。對於 H_2 和HD混合物，在理論上和實驗上已經研究過大量的溶劑⁽¹⁸⁾： NH_3 、 SO_2 、 CH_4 、 H_2S 、 NO 、 CO_2 、Ar、 N_2 和Ne。研究是在較大的壓力（1—200大氣壓）和溫度（27—240°K）範圍內進行的。已經證明，幾乎在所有情況下，HD比 H_2 容易溶解。可以取HD和 H_2 亨利系數的比值作為分離可能性的指標。對於多數吸收劑來說，此比值皆在1.03至1.2的範圍內，只有液態氖的比值很大（約3.23）。利用HD在液體中良好的溶解性，可以建立從任何一種含氫氣體中連續提取氘的方法。然而，計算表明，在能量消耗方面這種方法不如其他方法（參看下面）。

實質上，吸附法與上述方法相似，僅有一點不同，即吸收劑是採用具有最大表面積的固體物質。應用最廣的吸附劑，是活性炭和矽膠。用這些吸附劑吸收HD分子比吸收 H_2 分子更為有效，所以對此情況採用選擇吸附法原則上是可以的。類似過程在工業上已實現，例如從氬氣中吸收氮雜質，從空氣中吸收有機溶劑的蒸汽等等。通常，吸附過程需要在

低温下进行。这便是该方法的一个缺点，因为在工业规模上必须使大量的吸收剂冷却，从而降低过程的经济效果。此外，用吸附法连续进行分离的过程只能与解吸作用的过程配合进行。所列举的以及其他一些次要的困难，致使分离气体的吸附法在工业上得不到广泛的推广。

制取重水的有效方法应当认为是蒸馏氢和含氢化合物的方法，即基于利用各个组份分子间互相作用力不同的方法。这种差别表现在，当达到相的平衡时，在液体和蒸汽中形成了组份间不同的浓度，而且蒸汽总是浓集着更多的轻组份。

化学平衡反应时的同位素交换法，即基于同位素原子间互相作用动力学差别的方法，也是一种很有效的方法。

电解水时，电解液中浓集有氘的现象，是工业上最初制取重水方法的基础。

由于分离同位素，尤其是分离氘具有很大意义，因此对各种方法曾进行了大量的实验研究。对这些可能采用的方法的详细叙述可参看文献⁽²¹⁾。

2. 制取重水的工业方法

工业规模制取重水时只能采用下列方法：1) 电解水；2) 同位素的化学交换法的各种演变方法；3) 含氢化合物的精馏；4) 液态氢的精馏。

重水的生产过程，按原料可分为两类：1) 利用某种生产的中間产品作原料的过程，例如利用合成氨厂或氢化厂所得到的氢，或是电解生产的氢作原料等；2) 利用与其他生产无关的一般原料的过程，例如蒸馏普通水或是利用普通水进行同位素交换。第二类制取重水过程的优点是，生产重水时不受原料的限制。

为了便于比較，必須指出，当合成氨厂每制取1吨氨时，可以得到0.21至0.23公斤的重水，也就是說，年产10万吨氨的工厂，每年可以得到約20吨重水⁽⁸⁾。

下面我們簡要地探討一下，在工业上已普遍采用的一些方法。

电 解 水

早在1932年瓦什拜恩 (E.W.Washburn) 和尤里 (H.C. Urey) ⁽²²⁾ 就已經发现了用电解法分离氢的同位素。这一方法的实质在于，电解普通水时，在未分解的残余液中含有数量增高到3—8倍 (即单級的 $\alpha = 3—8$) 的同位素。因此，在电解时含有少量氘的氢便与气体一起逸出，而在电解液中則积累了氢的重同位素。

在第二次世界大战以前，电解法被认为是在技术上适于制取重水的唯一方法 [挪威諾爾斯克-希特罗公司 (Norsk Hydro) 的方法]。

图1表示了連續工作的电解槽的原理图。在头一个电解槽 (第一級) 內，恒定的液面是靠补充新鮮水来維持的。冷却器 α_1 及 β_1 中的氢和氧干燥后所凝結下来的水供給第二級。从冷却器 α_2 及 β_2 中出来的水又供給第三級，以此类推。各級槽的尺寸随水中氘浓度的增加而减小。

对于生产高浓度的重水，这样的級联槽是不适用的。因为最后几級把富含氘的氢供給用戶的管綫，結果裝置中氘的提取率下降，总共只有8—10%。为了提高氘的提取率，應該把电解槽給出的氘含量比天然含量高的氢烧尽，并且使得到的水返回电解液中含有相应浓度氘的电解槽內。在該情况下，为化学目的而生产的氢和氧的数量减少了，而重水的生

产费用却增加了。在最有利的情况下,提取率大约为30%⁽⁸⁾。假如把所有电能的消耗都归于重水的生产方面,那末每公斤重水将耗电12—15万瓩·小时。在电解过程中,不用燃烧氢

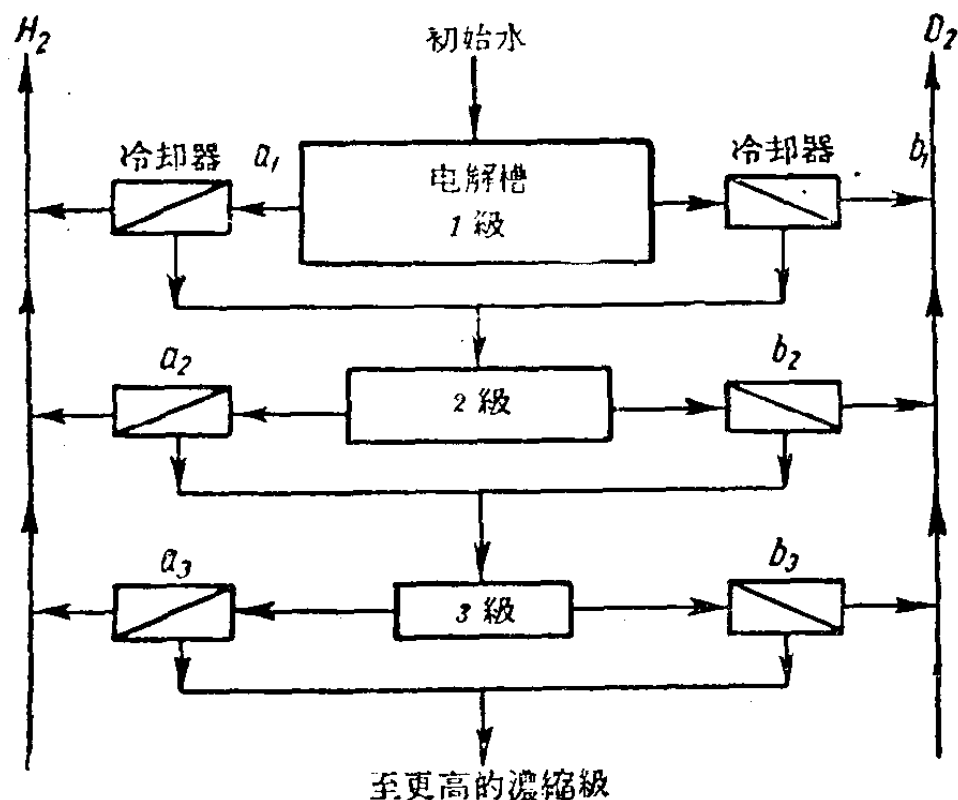


图 1 电解法制取重水流程图

也可以增加氘的提取率。因此,可以用与前几级的凝結水进行催化同位素交换的方法从电解装置高级部分富含氘的氢中收集氘。氢的重同位素在水中有积聚的倾向,这就有助于氘返回液相。

图 2 表示了单级电解槽与同位素交换反应塔联合工作的流程图。来自电解槽前一级的水被送到反应塔的上部。为气相氘所浓集的水,依次地从一个塔板流入另一个塔板,然后进入电解槽。从这些电解槽中析出的氢进入反应塔的下部,并在这里与水蒸汽相混合。在塔板之间的催化剂中进行氢和