

氦同位素的热扩散分离

上海化学工业研究院

利用热扩散法,以天然氦气为原料,成功地浓集了氦-20和氦-22,同位素浓度均在99.9%以上。实验数据表明,Lennard-Jones分子模型假设下的Jones-Furry理论,对热扩散过程的描述基本上是可靠的,文中归纳了热扩散级联设计步骤和计算式;并将试验研究成果推广于生产,建造了一座日产 ^{20}Ne 1000毫升、 ^{22}Ne 100毫升,同位素浓度大于99.9%,化学纯度大于99%的生产车间,数年来运转正常。

引 言

1912年汤姆逊(J. J. Thomson)在阳离子磁分析仪中发现了天然氦中的两个稳定同位素(^{20}Ne 和 ^{22}Ne),因此首次证实了非放射元素也存在有同位素。现已证实空气中含量仅为18 ppm氦,是 ^{20}Ne 、 ^{21}Ne 和 ^{22}Ne 三种稳定性同位素的混合物,天然丰度分别为90.47%,0.28%和9.25%^[1]。

氦同位素的分离工作于发现氦同位素后的第二年,即1913年就开始了。曾用过液空木炭低温吸附^[2],气体扩散^[3,4],质量扩散^[4]以及低温精馏^[5,6]等法,但研究得较多的还是热扩散法。

迪凯尔(G. Dickel)和克劳休斯(K. Glusius)首先用热扩散柱分离气体同位素^[7],以总长为29米的热扩散级联装置成功地获取了浓度高达99.99%的 ^{20}Ne 和 ^{22}Ne 。热扩散法设备简单,操作方便,但产率低。美国芒特(Mound)实验室在这方面作了大量的理论研究和实验工作^[8], ^{20}Ne 和 ^{22}Ne 均浓集至99.9%以上,每天产量分别为数升和数百毫升, ^{21}Ne 也有90%左右的产品。

我们利用热扩散法成功地获得了高浓 ^{20}Ne 和 ^{22}Ne ,浓度均在99.9%以上, ^{22}Ne 最高达99.994%。

氦同位素最早用于核物理研究,随着激光技术的发展,它们有了新的用途。由于具有双凸峰的光强-频率特性,是制造氦-氖稳频激光器的充气材料,可大大提高激光的频率稳定度,这种激光器是精密测长仪理想光源之一,用于精密车床丝杆螺距和微孔孔径等精确测量。它们也是环形激光器的理想材料,在制造激光陀螺仪方面效果显著。也是制造碘吸收激光器和氦吸收激光器必不可少的材料。此外在高线性能传递粒子辐射化学研究中,还发现 ^{20}Ne 作为加速粒子,可大幅度提高产品得率^[9]。

一、热丝热扩散柱主要参数的测定

为了有效地设计级联试验装置,首先对单柱的主要参数进行了实验测定。实验装置如

图 1 所示, 玻璃热丝热扩散柱主要几何尺寸、操作条件及平衡浓度列于表 1。

由于 ^{21}Ne 天然丰度甚低, 在只作 ^{20}Ne 和 ^{22}Ne 浓集的理论处理中, 可将纯氖视作二元气体混合物。

因温度梯度 $\text{grad } T$ 引起的热扩散效应, 在平衡状态下可由下式描述其传质过程,

$$\text{grad } C = -\frac{D_T}{D_{12}} \cdot \frac{1}{T} \text{grad } T, \quad (1)$$

其中 C 为待浓集组分的浓度; D_T 为热扩散系数; D_{12} 为扩散系数。对于平衡状态下连续操作的热扩散柱, 式(1)变成:

$$H[C(1-C) - n(C_{\text{Nf}} - C)] = K \frac{dC}{dZ}, \quad (2)$$

其中
$$K = K_c + K_d + K_p; \quad n = \frac{\sigma}{H}, \quad (3)$$

H 为热扩散传递系数(克/秒); K_c 、 K_d 和 K_p 。分别为对流再混合、扩散再混合和非对称再混合传递系数(克·厘米/秒); C_{Nf} 为产品浓度; σ 为产率(克/秒)。

琼斯(R. G. Jones) 和弗里(W. H. Furry) 给出了方程式(2)的普遍积分解(以下简称 JF 理论)^[10]:

$$C_f = \frac{2n C_{\text{Nf}} - C_i \left(1 + n + \frac{b'}{t}\right)}{1 + n - \frac{b'}{t} - 2C_i}, \quad (4)$$

$$b' = \{(1+n)^2 - 4n C_{\text{Nf}}\}^{1/2},$$

$$t = \text{th} b' AL, \quad A = \frac{H}{2K}.$$

式中, L 为柱长度(厘米); 脚标 i 和 f 分别表示进、出端。

不同型式的柱, 温度场分布也不同, 平板型是线性分布, 数学处理容易, 实际使用的圆型柱温度场是对数分布, 数学处理较繁, 为此 JF 理论中采用了“形状系数”进行修正, 以后又不断地完善这些修正量^[11~15]。圆型柱的传递系数为:

$$H = \frac{2\pi g}{6!} \left(\frac{\alpha_T \rho^2}{\eta_{12}}\right) r_1^4 h(T_2/T_1; r_1/r_2; T_1^*), \quad (5)$$

$$K_c = \frac{2\pi g^2}{9!} \left(\frac{\rho^3}{\eta_{12}^2 D_{12}}\right) r_1^8 k_c(T_2/T_1; r_1/r_2; T_1^*); \quad (6)$$

$$K_d = 2\pi(\rho D_{12})_1 r_1^2 k_d(T_2/T_1; r_1/r_2; T_1^*). \quad (7)$$

形状系数 h , k_c , k_d 可查资料[15]的表 I; $T_1^* = T_1 \cdot \frac{K}{e}$ 称简化温度(冷壁), $\frac{e}{K}$ 为势参数($^\circ\text{K}$), 可查资料[16]表 I-A; α_T 称为气体热扩散常数, 为无量纲物理量。

K_p 对分离所起的不良影响, 类似于 K_c , 多以 K_p/K_c 进行估计, 这就是实验测定的主要参数之一。

1. 非对称再混合传递系数 K_p 的测定 用反幂势和 Lennard-Jones (6-12) 两种分子模型理论, 计算有关物理常数和热扩散参量, 列于表 2~4 进行比较。表 2 中的数值与文献[17]中的实测值比较, 除了 D_{12} 大约相差 6% 外, 其余的很相近。

将上述有关数值代入(4)式, 求得 $A = 4.025 \times 10^{-3}$ 厘米 $^{-1}$, 从(3)式求得 K_p , 列于表 5。对于氖而言不少人认为 L-J (6-12) 分子模型更适合于热扩散的计算^[15, 17~19], 并且从

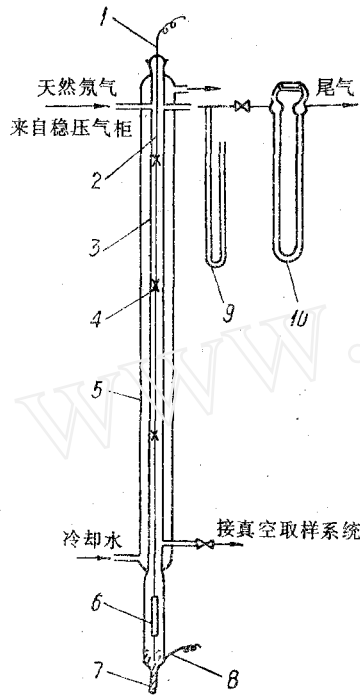


图 1 热丝热扩散单柱实验装置示意图
 1——上电接头；2——热丝(φ 8 mm 镍铬丝)；3——冷壁(GG-17玻璃)；4——热丝对中防抖撑架(石英)；5——冷却水夹套；6——重锤；7——导电水银；8——下电接头；9——压力计；10——毛细管流量计。

表 1 图 1 中热扩散柱的主要几何尺寸
 操作条件和平衡浓度

有效长度	L	400cm
冷壁内半径	r_1	0.95cm
热丝半径	r_2	0.04cm
操作压力	P	70 ± 2托
冷壁温度	T_1	328°K ¹⁾
原料气流量		150~300 ml/min
尾气流量		150~300ml/min
热丝温度	T_2	(873 ± 5)°K ²⁾
原料气 ²² Ne浓度	C_i	9.25% ³⁾
平衡时柱底 ²² Ne浓度 C_f		72.00%

注 1) 一般热扩散工艺计算中,是将冷却水平均温度当作冷壁温度,这是不合理的,实际上由于热丝的辐射和气体传热作用,以及冷壁材料和水垢的热阻存在,冷壁温度要比冷却水温度高。实验中冷却水平均温度为 20°C,经上述热工计算,冷壁温度可达 $T_1=55^\circ\text{C}$ 。^[1]

2) 热丝温度是根据伸长率计算的而热丝线膨胀系数 β 是由上海钢铁研究所测定的 $\beta=1.5 \times 10^{-5}(\text{C}^{-1})$

3) 同位素浓度用 ATLAS-CH₄ 型质谱仪测定,相对误差小于 ±1%。

表 2 物理常数 $\eta_{12}, D_{12}, \alpha_T$ 计算结果^[1]

分子模型	粘度 η_{12} , 克/厘米·秒	扩散系数 D_{12} , 厘米 ² /秒	热扩散常数 α_T
反幂势	3.36×10^{-4}	0.623	0.0261
L-J (6~12)	3.39×10^{-4}	0.575	0.0257

注: $\rho_0=8.71 \times 10^{-4}$ 克/厘米³。

表 3 形状系数 h, k_c, k_d

分子模型	h	k_c	k_d	说 明
反幂势	0.0971	0.02259	0.5881	$T_2/T_1=2.66, r_1/r_2=23.7$ $n=0.658$ 查[10]表
L-J(6~12)	0.1032	0.02416	0.6008	$T_2/T_1=2.66, r_1/r_2=23.7$ $T_1^*=9.18$ 查[15]表

表 4 热扩散传递系数 H, K_e, K_d 计算结果

分子模型	H , 克/秒	K_e , 克·厘米/秒	K_d 克·厘米/秒	说 明
反幂势	2.86×10^{-5}	1.71×10^{-3}	1.28×10^{-3}	利用文献[11]公式
L-J(6~12)	2.96×10^{-5}	1.62×10^{-3}	1.44×10^{-3}	利用本文中(5)~(7)式

表 5 K_p 的测定结果

分 子 模 型	K_p , 克·厘米/秒	K_p/K_e
反幂势	3.56×10^{-3}	0.328
L-J(6~12)	0.62×10^{-3}	0.383

表 5 也可以看到, 两种计算结果相差不大, 所以后面只用后一种分子模型处理数据。尼尔 (A. O. Nier) 对 730 厘米长的热丝柱作了克服非对称处理后, 测出的 K_p/K_e 仍有 0.283^[20]。

2. 单级分离系数 α 二元气体混合物的 D_T 与组分的浓度积 $C(1-C)$ 成正比, 比例系数即称热扩散常数 α_T :

$$D_T = \alpha_T C(1-C) D_{12}. \quad (8)$$

代入微分方程式(1), 在一个理论级的冷热壁处进行积分得到 α 的理论表达式:

$$\alpha = \frac{\left(\frac{C}{1-C}\right)_1}{\left(\frac{C}{1-C}\right)_2} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\alpha_T}$$

同为热扩散柱中 $T_2 \gg T_1$, 作近似处理后可得到如文献[21]所给出的近似表达式:

$$\alpha \approx 1 + \alpha_T \frac{T_2 - T_1}{T_2 + T_1}. \quad (9)$$

代入具体数值求得 $\alpha = 1.0115$ 。

3. 柱的当量理论板高度 HETP 当产率 $\sigma = 0$ 时, (4)式可简化成:

$$\frac{\frac{C_f}{1-C_f}}{\frac{C_i}{1-C_i}} = e^{2AL},$$

而式的左边就是平衡浓集倍数 q_e 。对于一块理论板而言, 上式中 $L = \text{HELP}$, q_e 就相当于 α , 即 $\alpha = e^{2A(\text{HETP})}$, 所以

$$\text{HETP} = \frac{\ln \alpha}{2A}. \quad (10)$$

代入具体数值可得 $\text{HETP} = 1.42$ 厘米。

4. 浓集的动态过程 同位素分离柱浓集动态过程的普遍解很困难, 但对于本实验一端封闭另一端与无限大容器连接的柱 (即图 1 的情况) JF 理论得出了如下关系式:

$$(q-1) = (q_e-1)(1-e^{-t/t_r}), \quad (11)$$

q 为瞬时浓缩倍数:

$$q = \frac{C_f(t)}{1 - C_f(t)} \bigg/ \frac{C_i}{1 - C_i}$$

$C_f(t)$ 为柱底瞬时浓度, $q_e = e^{2AL}$. 将这两个关系式代入(11)式, 得:

$$C_f(t) = \frac{\frac{C_i}{1 - C_i} [1 + (e^{2AL} - 1)(1 - e^{-t/t_r})]}{1 + \frac{C_i}{1 + C_i} [1 + (e^{2AL} - 1)(1 - e^{-t/t_r})]} \quad (12)$$

松弛时间 t_r 表示如下:

$$t_r = \frac{\mu L}{H} \left(\frac{e^{2AL} - 1}{2AL} - 1 \right) \cdot (\text{秒}) \quad (13)$$

上式中 μ 为热扩散柱中单位长度上的气体质量数(克/厘米)。在实验条件下 $q_e = 25.23$, $\mu = 1.32 \times 10^{-3}$ 克/厘米, $t_r = 32.3$ 小时。代入(12)式可得柱底浓度 $C_f(t)$ 随时间变化的关系:

$$C_f(t) = \frac{1.0417 - e^{-t/32.3}}{1.4460 - e^{-t/32.3}}$$

并绘成图 2 的理论曲线。图 2 表明, 理论值与实验值基本一致, 因此式(12)可以用于计算平衡时间。也说明 $L-J$ (6-12) 分子模型假设下的 JF 理论对于单柱过程的计算是可靠的。

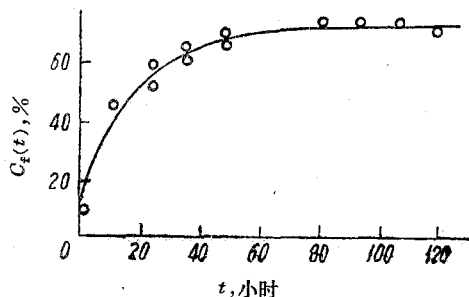


图 2 单柱浓集动态曲线(理论与实验值比较)
○实验值; —理论曲线。

二、级联装置的研究

1. 级联中每柱最佳半径 R_{opt} 和最佳操作压力 P_{opt} 的选定

R_{opt} 和 P_{opt} 值是对应于 q_e 最大而言, JF 理论中只给出平板柱的数学表达式, 我们利用(4)~(7)、(11)式以及 D_{12} 、 ρ 与 P 的关系推导出适用于圆型柱的 R_{opt} 和 P_{opt} 数学表达式:

$$R_{opt} = \left(\frac{r_1}{r_2} \right)_{opt} = (91)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{\eta_{12} D_{12}}{\rho g} \right)_1^{\frac{1}{3}} \frac{1}{r_2} \left[\frac{\left(h \frac{\partial k_d}{\partial R} - k_d \frac{\partial h}{\partial R} \right) R_{opt} - 2 h k_d}{\left(k_c \frac{\partial h}{\partial R} - h \frac{\partial k_c}{\partial R} \right) R_{opt} - 4 h k_c} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (14)$$

当 $R_{opt} \leq 20$ 时, 上式可简化为:

$$R_{opt} = \left(\frac{91 k_d}{2 k_c} \right)_1^{\frac{1}{3}} \left(\frac{\eta_{12} D_{12}}{\rho g} \right)_1^{\frac{1}{3}} \frac{1}{r_2} \quad (15)$$

$$\left. \begin{aligned}
 P_{\text{opt}} &= \left[\frac{c}{b(1+d)} \right]^{\frac{1}{3}}, \quad (\text{大气压}) \\
 b &= \frac{2\sigma g^2}{q_1} \left(\frac{\rho_0 T_0}{P_0 T_1} \right)^3 \frac{r_1^8}{(\eta_{12} E)_1} k_c, \\
 E_1 &= 2.628 \times 10^{-3} \sqrt{\frac{T_1^3 (M_1 + M_2) / 2 M_1 M_2}{\sigma_{12}^2 \Omega^{(1,1)*}(T_{12}^*)}}, \\
 C &= 2\pi \left(\frac{\rho_0 T_0}{P_0 T_1} \right) r_1^2 E_1 k_a, \\
 d &= K_p / K_c.
 \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

其中 $\Omega^{(1,1)*}(T_{12}^*)$ 为传递系数项的积分, 查[16]表 I-M; $T_{12}^* = T \frac{K}{e_{12}}$ 为简化温度; $\frac{e_{12}}{K}$ 为 1-2 组分相互作用的势参数($^{\circ}\text{K}$), 查[16]表 I-A; σ_{12} 为 1-2 组分相互作用的分子势能特性参数(\AA), 查[15]表 I-A; $P_0 = 1$ 大气压, $T_0 = 273^{\circ}\text{K}$ 。

在实验条件下, $(\rho)_1 = 7.85 \times 10^{-4}$ 克/厘米³; $(D_{12})_1 = 0.551$ 厘米²/秒; $(\eta_{12})_1 = 3.44 \times 10^{-4}$ 克/厘米·秒, $(\alpha_T)_1 = 0.0258$ 。根据资料[14]表 I 求得 R_{opt} 可能范围内, 如下三个平均值: $\frac{\partial h}{\partial R} = 0.0004$, $\frac{\partial k_c}{\partial R} = 0.0006$, $\frac{\partial k_a}{\partial R} = -0.0017$, 从式 (14) 求得 $R_{\text{opt}} \approx 20$, 或 $(r_1)_{\text{opt}} \approx 0.80$ 厘米。对应于这个 R_{opt} 的柱, $k_c = 0.02303$, $k_a = 0.5971$ 而 $\rho_0 = 8.71 \times 10^{-4}$ 克/厘米³, 故从 (16) 式求得 $P_{\text{opt}} \approx 1.12$ [大气压] (绝对), 此值与有关文献[22, 23]报道的实验结果相近。实验用的梯形级联各柱直径和操作压力即以上述两值为依据。

2. 热扩散级联装置的设计

有关热扩散级联理论的文章发表得不多^[10, 24, 25], 特别是梯形级联和级间迴流管设计理论。

(1) 浓集段设计 级联装置的基建费用和操作费用大致正比于级联中柱的总长度 $A = \sum_k N_k L_k$ 或正比于 $2AA$; 产量正比于 $n_I = \frac{\sigma}{H_I}$ 。级联的效率 E 定义为:

$$E = \frac{n_I}{2AA} \quad (17)$$

对于任意梯级比的多级梯形级联, 最佳设计指标是 E 最大。而

$$\begin{aligned}
 \frac{2AA}{n_I} &= \frac{\sum_k N_k L_k}{n_I} \\
 &= \sum_k \frac{N_k}{n_I} \int_{c_{ki}}^{c_{kf}} \frac{dC}{C(1-C) - n_I(C - C_{Nf})/K_k}
 \end{aligned} \quad (18)$$

这里脚标 I 表示单柱的值; k 表示第 k 级的值。 N_k 为第 k 级中并列的柱数,

$$A = \sum_k N_k L_k \quad \text{级联的总柱长 (厘米),} \quad (19)$$

$$n_I = \frac{\sigma}{H_I} = n_k N_k, \quad (20)$$

$$n_k = \frac{n_1}{N_k} = \frac{\sigma}{N_k H_1}, \quad (21)$$

$$H_k = N_k H_1 \quad \text{第 } k \text{ 级的 } H \text{ 值}, \quad (22)$$

$$K_k = N_k K_1 \quad \text{第 } k \text{ 级的 } K \text{ 值}, \quad (23)$$

$$y_k = 2 A L_k \quad \text{第 } k \text{ 级的 } y \text{ 值}. \quad (24)$$

为简单起见, 假设级联中所用的单柱 H_1 和 K_1 均为一样。在效率 E 最大的条件下,

$$C_{kf} = \frac{1}{2} \{1 + (\gamma + 1)n_k - [1 + 2(1 - 2C_{Nf})(\gamma + 1)n_k + (\gamma + 1)^2 n_k^2]^{\frac{1}{2}}\}, \quad (25)$$

$\gamma = N_k / N_{k+1}$ 为第 k 级和第 $k+1$ 级之间的梯级比。

n_1 最佳值的可靠选择方法是对若干个 n_1 作级联设计的试算, 录用 E 最大下的 n_1 值。

而由关系式

$$\left. \begin{aligned} \frac{n_1}{n_{1\text{ideal}}} &= \frac{N_{1\text{ideal}}}{N_1} = \frac{2\gamma}{\gamma+1} \\ n_1 &= n_{1\text{ideal}} N_1 \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

所提供的 n_1 , 可作为上述试算的基准。其中, $n_{1\text{ideal}}$ 和 $N_{1\text{ideal}}$ 分别为理想级联的第 1 级之 n 和 N 值,

$$n_{1\text{ideal}} = \frac{C_{1f}(1 - C_{1f})}{2(C_{Nf} - C_{1f})}, \quad (27)$$

N_1 则应视实际级联可能的安排进行适当的选择, 可参考下式

$$N_{1\text{ideal}} = 2 \frac{\sigma}{H} \cdot \frac{C_{Nf} - C_{1f}}{C_{1f}(1 - C_{1f})}. \quad (28)$$

试算的步骤可按: (1) 选择 n_1 ; (2) 对梯形作适当安排以确定 N_k ; (3) 根据 (1) 和 (2) 定出 n_k ; (4) 根据 (25) 式求出 C_{kf} 和 C_{ki} , ($C_{ki} = C_{k-1,f}$); (5) 根据 (24) 式求 Y_k ; (6) 比较各次试算的 E 值, 最后确定最佳的 n_1 值。

(2) 提取段 (或剥淡段) 设计 定义如下符号的意义,

F : 向级联加料的原料气体质量流量 (克/秒);

C_{1f} : 向级联加料的原料气体中所需浓缩组分的浓度 (克原子%);

σ_s : 在连续操作条件下, 通过提取段的气体质量流量 (克/秒), 即废料连续排出量;

C_s : 连续排出的废料所需浓缩组分的浓度 (克原子%)。

级联的提取率 G 可定义为

$$G \equiv \frac{\sigma C_{Nf}}{F C_{1f}}. \quad (29)$$

容易想象, 提取率 G 的实际选择是具体经济核算的结果。因为提高 G 势必增加提取段所需的柱长, 因而产品成本就要增高, 所以在原料气价格较廉情况下, 选用 $G \leq 30\%$ 。

G 选定后, 废料的排出浓度 C_s 和排出量 σ_s 即可按下面公式求得:

$$C_s = \frac{C_{1f}(1 - G)}{1 - \frac{C_{1f}G}{C_{Nf}}}, \quad (30)$$

$$\sigma_s = \sigma \frac{C_{Nf} - C_{1f}}{C_{1f} - C_s}. \quad (31)$$

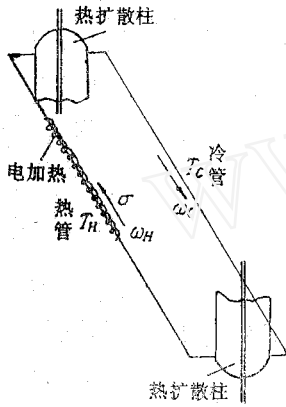
因为提取段的第 1 级和浓缩段的第 1 级 N 和 H 都是相同的, 所以 (31) 式也可以写成:

$$n_s = n_1 \frac{C_{Nf} - C_{H1}}{C_{H1} - C_s}, \quad (31')$$

只要用 $(1 - C_{H1})$, $(1 - C_s)$ 和 n_s 分别代替浓缩段有关公式中的 C_{H1} , C_{Nf} 和 n_1 , 则可求得提取段所需要的柱长度。

(3) 级间迴流管 前后级间的迴流装置计有三种型式:

- ① 采用机械做功, 如气体泵等, 可按柏努利方程式设计;
- ② 克劳修斯等人发明的气体振荡器^[26];
- ③ 较广泛采用的是冷热管偶的热虹吸型式 (图 3), 级间气体迴流量 σ_R 和管径 d 可按如下两式计算^[1]:



$$\sigma_R = \frac{\pi(\gamma_c^2 - \gamma_H^2)d^4}{256\bar{\eta}\left(1 + 120 \cdot \frac{d}{l}\right)}, \quad (\text{公斤/秒}) \quad (32)$$

$$d = \left[\frac{128\bar{\eta}\left(1 + 120 \cdot \frac{d}{l}\right)\sigma_R}{\pi\bar{\gamma}(\gamma_c - \gamma_H)} \right]^{\frac{1}{4}}. \quad (\text{米}) \quad (33)$$

图 3 级间热虹吸迴流 其中 γ_c, γ_H 和 $\bar{\gamma}$ 分别为冷、热管中和平均的气体密度 (公斤/米³); $\bar{\eta}$ 为气体平均粘度 (公斤·秒/米²); l 为冷热管偶一臂的长度 (米)。

按上述理论设计并建立了浓集 ^{20}Ne 和 ^{22}Ne 级联试验装置 (图 4), 以天然氖气 (纯度 > 99%) 为原料, 向 ^{22}Ne 级联第一级顶部加料, 排出的废气作为 ^{20}Ne 级联原料, 加入第一级底部, ^{20}Ne 级联的废气放空。每个级联末级连接一根 2 米长中间进料的净化柱, 分别去除轻, 重组分的杂质。

3. 级联试验结果

(1) 最大浓集倍数 从天然丰度开始, 两个级联产品端浓度均浓集至 99.9% 以上。在不出产品情况下, ^{20}Ne 浓度最高达到 99.98%, 最大浓集倍数 $q_{20, \max} = \frac{99.98/(100-99.98)}{90.47/(100-90.47)} = 527$; ^{22}Ne 浓度最高达 99.994%, 最大浓集倍数 $q_{22, \max} = \frac{99.994/(100-99.994)}{9.25/(100-9.25)} = 163500$ 。

(2) 平衡时间 多级级联平衡时间计算十分复杂, 很难给出准确的理论表达式。图 5 是级联装置效率较低的夏季运转的两组浓集动态曲线, 从图 5 可以看到, ^{20}Ne 和 ^{22}Ne 产品端浓度达到 99.9% 的实际所需时间分别为 6 天和 11 天, 可以认为这就是级联的平衡时间。

(3) 产率与产品浓度关系 图 6 是两个级联产品浓度 C_{Nf} 随产率 σ 变化的实验结果, 当 $C_{Nf} = 99.9\%$ 时, 最大产率分别为 ^{20}Ne 25 毫升/小时, ^{22}Ne 10 毫升/小时。

(4) 不同产率下各级浓集效果 表 6 为级联主要几何参数和操作条件, 表 7 为级联各级工艺计算的主要结果。表 8 列出了不同 σ 下两个级联各级浓集的效果 (平衡浓度), 并与上述理论计算作了比较。比较结果表明, 上述整理的级联设计理论基本上是可以采用的。同时也看到, 各级平衡浓度的实验值总是比理论值低, 这可能是由于“柱端效应”引起的不良影响造成的。

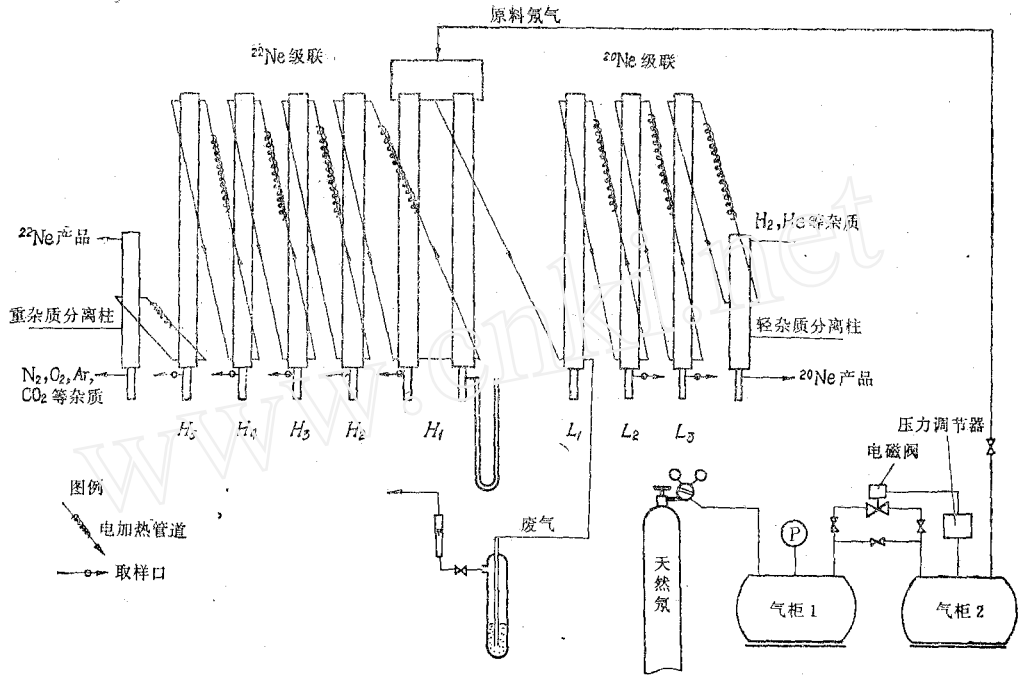


图 4 级联扩大试验工艺流程示意

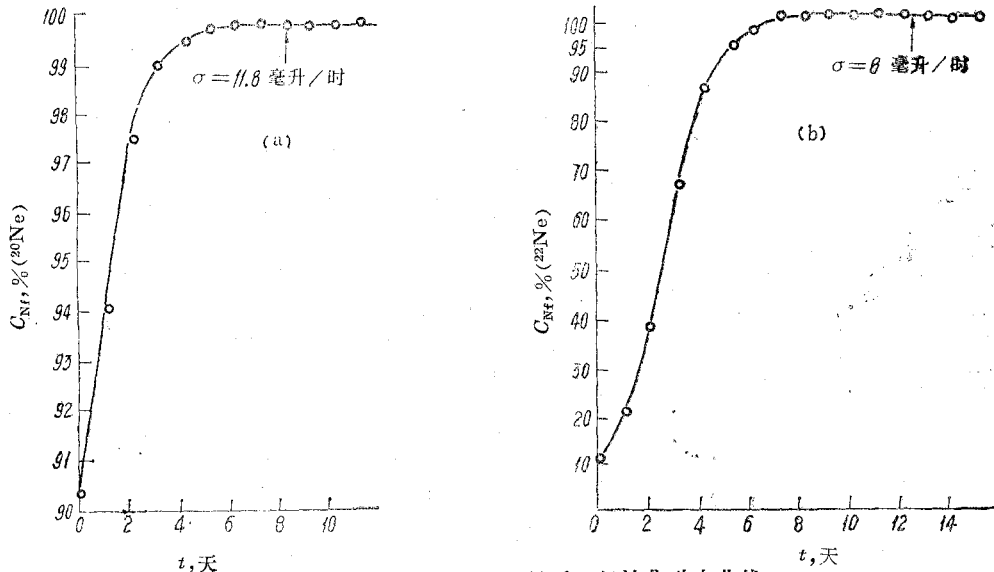


图 5 ^{20}Ne (a)和 ^{22}Ne (b) 最后一级浓集动态曲线

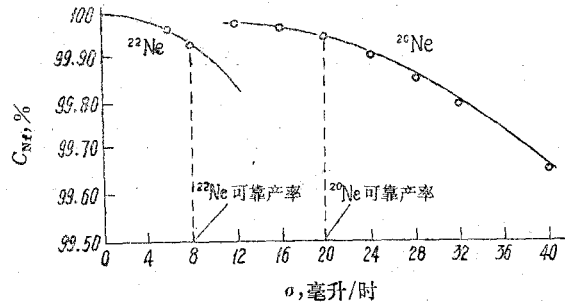


图 6 产率 σ 与产品浓度 C_{Nf} 关系实验结果

表 6 级联主要几何参数和操作条件

级联名称	²² Ne					²⁰ Ne		
	H_1	H_2	H_3	H_4	H_5	L_1	L_2	L_3
柱号 k								
并列柱数 N_k	2	1	1	1	1	1	1	1
冷壁半径 r_1 , 厘米	0.95	0.77	0.73	0.69	0.60	0.95	0.94	0.63
热丝半径 r_2 , 厘米	0.04					0.04		
半径比 $R = \frac{r_1}{r_2}$	23.7	19.3	18.1	17.1	15.0	23.7	23.4	15.8
有效柱长 L_k , 厘米	386	409	396	396	397	395	385	307
总柱长 $A = \sum_k N_k L_k$	2361厘米					1087厘米		
操作压力, 毫米汞柱	834 ± 1(绝对)					834 ± 1(绝对)		
冷壁温度 T_1 , °K	333*					333		
热丝温度 T_2 , °K	848 ± 5					848 ± 5		

* 冷却水平均温度为24.4°C。

表 7 级联各级工艺计算的主要结果

项 目	级 别	²² Ne					²⁰ Ne		
		H_1	H_2	H_3	H_4	H_5	L_1	L_2	L_3
形状系数	h	0.09775	0.09799	0.09784	0.09773	0.09751	0.09775	0.09778	0.09760
	h_c	0.02453	0.02270	0.02200	0.02143	0.02024	0.02453	0.02442	0.02069
	h_d	0.5908	0.5950	0.5966	0.5928	0.6007	0.5908	0.5910	0.5997
传递系数	$H_k \times 10^4$	0.631	0.137	0.107	0.085	0.049	0.315	0.295	0.0608
	$(K_c)_k \times 10^4$	40.2	3.48	2.02	1.28	0.42	20.1	17.6	0.63
	$(K_d)_k \times 10^4$	29.0	9.61	8.54	7.58	6.01	14.5	14.1	6.47
	$(K_p)_k \times 10^4$	15.4	1.32	0.77	0.49	0.16	7.73	6.75	0.241
	$K_k \times 10^4$	84.6	14.46	11.33	9.35	6.59	42.33	38.5	7.34
$A_k = H_k / 2K_k$	3.73×10^{-3}	4.77×10^{-3}	4.72×10^{-3}	4.55×10^{-3}	3.72×10^{-3}	3.73×10^{-3}	3.83×10^{-3}	4.13×10^{-3}	
$Y_k = 2A_k L_k$	2.88	3.82	3.74	3.60	2.96	2.95	2.95	2.54	

必须指出, JF 理论是以线性温度场的平板柱为基础的, 在传质计算方面采用了“形状系数”修正方法而应用于圆型柱, 可是在流体力学方面没有给出修正办法, 因而按平板柱的“柱中上下对流速度”公式设计级间迴流量 σ_R , 就出现了较大的偏差, 故有必要改以圆型柱的对数温度场关系为基础, 推导出更接近实际情况的有关表达式。又由于气体热扩散柱的进口与出口十分靠近, 以及柱中上下对流均为气体, 故容易发生进出气体短路现象, 按普通气液逆流接触传质设备级联设计级间迴流量, 也会出现偏差。我们在实验中发现级间存在有最佳迴流量现象, 出现柱端效应, 这对级联各级间流量的设计提出了新的问题, 这方面工作将在另外文章中进行讨论。

表 8 不同产率下各级平衡浓度实验值与理论计算结果比较

项 目		^{22}Ne					^{20}Ne		
		H_1	H_2	H_3	H_4	H_5	L_1	L_2	L_3
产率 σ , 毫升/小时		$\sigma=0$					$\sigma=0$		
柱正端 浓度 $C_{kf},\%$	实 验	43.93	91.03	99.00	99.93	99.934	99.50	99.92	99.98
	理 论	64.47	97.26	99.76	99.97	99.993	99.45	99.96	99.994
产率 σ , 毫升/小时		6.0毫升/小时					12毫升/小时		
柱正端 浓度 $C_{kf},\%$	实 验	30.31	81.07	97.21	99.81	99.97	99.21	99.90	99.97
	理 论	56.92	91.79	99.15	99.87	99.991	99.38	99.95	99.988
产率 σ , 毫升/小时		8.0毫升/小时					20毫升/小时		
柱正端 浓度 $C_{kf},\%$	实 验	30.86	77.47	96.47	99.62	99.93	99.12	99.87	99.95
	理 论	56.41	90.02	98.72	99.82	99.966	99.28	99.936	99.978
产率 σ , 毫升/小时		12.0毫升/小时					40毫升/小时		
柱正端 浓度 $C_{kf},\%$	实 验	23.69	58.51	90.15	99.06	99.84	97.96	99.41	99.66
	理 论	51.22	70.29	95.70	99.25	99.89	98.99	99.83	99.898

三、推 广 生 产

利用上述试验研究结果,建造了一座生产车间,产品同位素浓度均为99.9%以上,化学纯度为99%以上,产率分别为 ^{20}Ne 1000毫升/天, ^{22}Ne 100毫升/天。由于受车间高度限制,每柱长度仅为3米,考虑到柱端效应,相应地增加了级联的总长度,工艺流程如图7所示。仍以纯度 $>99\%$ 的天然氖为原料,系统压力稳定在 70 ± 1 毫米汞柱范围,自动进料和排放尾气。每天三次定期从两根净化柱的相应端排出数毫升杂质,用高频火花发生器监控,操作十分简便,当出现突然停水事故,系统能自动切断电源并报警,保证玻璃级联装置安全。待浓集平衡后用微量泵排水集气法,均匀连续地抽出产品,对稳定产品浓度和产率效果较好。产品收集瓶充满后进行包装,将产品包装系统抽空至 $10^{-5}\sim 10^{-6}$ 托,同时加热产品瓶,2小时后冷至室温。用水将产品气体从收集瓶中压出,经过液氮温度的 5 \AA 分子筛流至产品瓶,待瓶内压力升至 -10 托时进行熔封,每次包装四瓶,每瓶400毫升,取两个样品由ATLAS-GH₄型质谱仪分析同位素浓度和化学纯度(见表9)。

表 9 产品分析情况(百分含量)

品名	Ne	H ₂	He	N ₂	O ₂	Ar	CO ₂	^{20}Ne	^{21}Ne	^{22}Ne
氖-20	99.71~99.86	0.02~0.05	—	0.09~0.19	0.01~0.03	—	0.02~0.04	99.94~99.96	0.01~0.02	0.02~0.04
氖-22	99.68~99.82	—	—	0.12~0.23	0.06~0.09	—	0.01~0.03	0.01~0.02	0.03~0.04	99.94~99.96

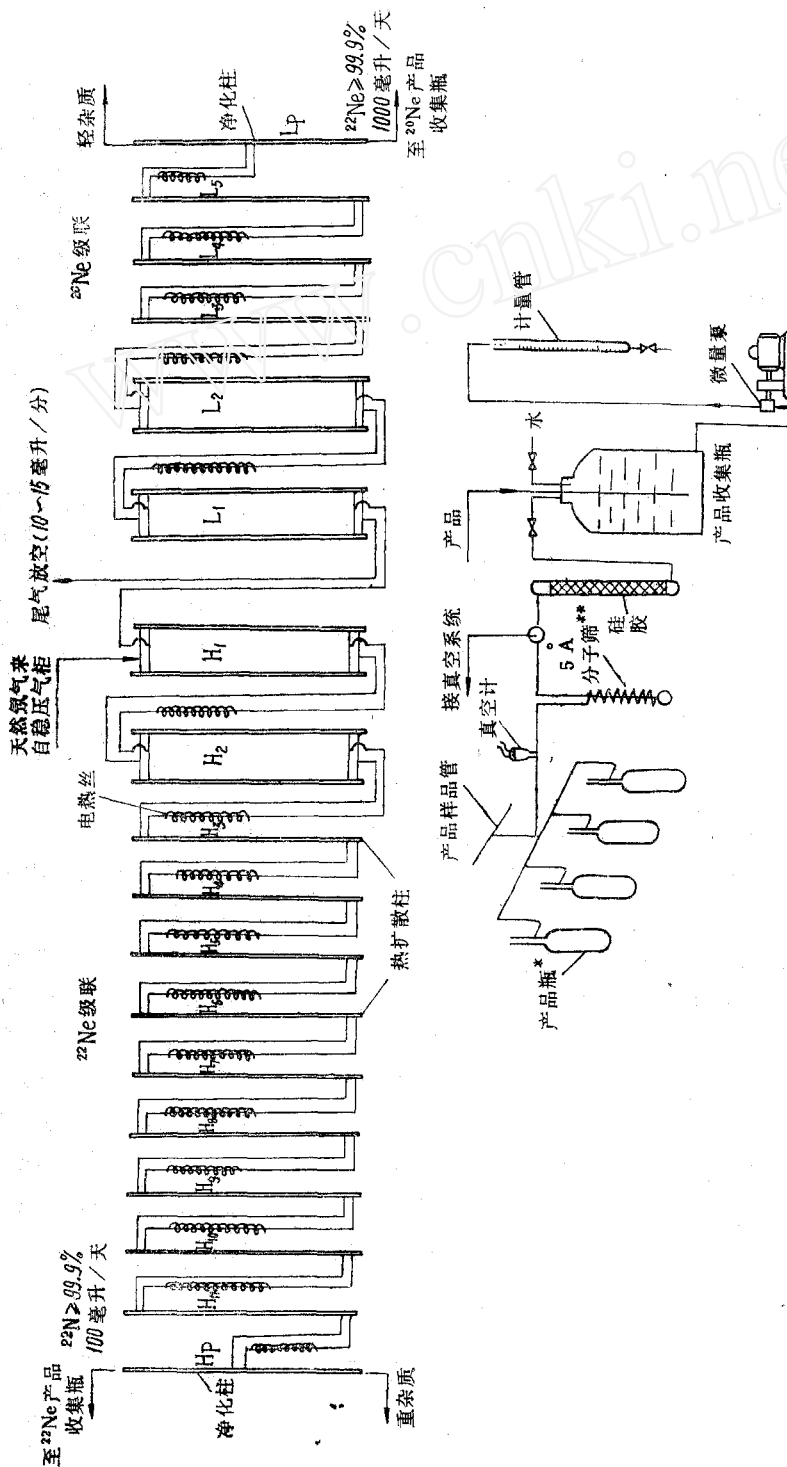


图 7 生产装置流程示意图及产品计量、净化、包装图
 * 在电炉中加热至 200°C, 抽空 2 小时, 冷至室温后灌装; ** 先套上电炉加热至 200°C, 抽空 2 小时, 冷后套上液 N₂ 杜瓦瓶。
 生产装置流程示意图右下方为 ²⁰Ne ≥ 99.9% 校后注。

该生产装置自 1974 年一次投产成功至今运转正常, 产品质量和数量均达到设计要求, 每年承担国家订货, 后来还利用这个装置进行其他品种同位素分离的研究工作。

参 考 文 献

- [1] 上海化工研究院同位素室 303 组、上海吴淞化工厂七车间同位素组, 热扩散法分离稳定性同位素氦-20 和氦-22 试验研究总结报告, 1972 年。
- [2] F. W. Aston, *Isotope*, Hirzel Leipzig, 1923.
- [3] O. Hertz, *Z. Physik*, **79**, 108(1932).
- [4] L. G. Gredstisiteti et al., Proceedings of the second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Vol.4, p. 608, 1959.
- [5] Ф. Н. Григорьев и др., *Атомная Энергия*, **20**, 494(1966).
- [6] L. Bewilogua et al., *Isotopraxis*, **9**, 3, 97(1973).
- [7] G. Dickel et al., *Naturwiss*, **28**, 461 (1940).
- [8] MLM-1170 (1968); MLM-1238 (1965); MLM-1530 (1968); MLM-1605 (1968); MLM-1608 (1969); MLM-1614 (1970); MLM-1728 (1970).
- [9] W. G. Burrows et al., *Nature*, **218**, 867 (1968).
- [10] R. C. Jones et al., *Rev. Mod. Phys.*, **18**, 2 (1964).
- [11] M. L. Curtis et al., MLM-1104 (1960).
- [12] J. M. Saviron et al., Lab-Rep-SIE-017 (1965), Faculty of Sci. Univ. of Zaragoza.
- [13] B. B. McInteer et al., LAMS-2517 (1961).
- [14] E. Greene et al., AEC Res. and Dev. Report K-1469 (1966).
- [15] E. V. Halle et al., *ibid.* K-1679 (1966).
- [16] J. O. Hirschfelder et al., *Molecular Theory of Gases and Liquides*, 1954.
- [17] W. M. Rutherford, *J. Chem. Phys.*, **47**, 5427 (1967).
- [18] D. Gonzal, *J. Chem. Phys.*, **50**, 3936 (1967).
- [19] A. O. Nier, *Phys. Rev.*, **57**, 30 (1940).
- [20] A. O. Nier, *Phys. Rev.*, **57**, 30 (1940).
- [21] А. М. Розен, Теория Разделения Изотопов в Колоннах, 1960, Москва, p. 125.
- [22] G. Vasaru et al., *The Thermal Diffusion Column*, Berlin, 1969.
- [23] T. I. Moran, *Phys. Rev.*, **111**, 380 (1958).
- [24] W. M. Rutherford et al., *J. Chem. Phys.*, **44**, 2, 723 (1966).
- [25] Gheorghe Vasaru, Separation of Isotopes by Thermal Diffusion, Publishing House of the Romanian Academy Bucharest, 1972.
- [26] K. Clusius et al., *Z. Naturforschung*, **9a**, 775 (1954).

(上接第 712 页)

按上式求得的探测效率随半径 R 变化的理论值与曲线示于表 3 和图 7。

参 考 文 献

- [1] R. Vandenboch & K. L. Wolf, 2nd IAEA Symposium on Physics and Chemistry of Fission, IAEA, Vienna, 1969, p. 439.
- [2] N. L. Lark & G. Sletten, *Nucl. Phys.*, **A139**, 481 (1969).
- [3] D. Galeriu et al., Physics and Chemistry of Fission, Vol. I, IAEA, Vienna, 1973, p. 297.
- [4] V. Metag et al., *Nucl. Instrum. Methods*, **114**, 445 (1974).
- [5] J. Pedersen et al., *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 990 (1977).