

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510046053.8

[51] Int. Cl.

C01B 4/00 (2006.01)

C01B 5/02 (2006.01)

C25B 1/04 (2006.01)

[43] 公开日 2006年9月20日

[11] 公开号 CN 1834002A

[22] 申请日 2005.3.15

[21] 申请号 200510046053.8

[71] 申请人 大连世纪欣科高新技术开发有限公司

地址 116013 辽宁省大连市西岗区八一路212号

[72] 发明人 徐经宇 李尚武

权利要求书2页 说明书6页 附图1页

[54] 发明名称

以重水为原料制取超高纯氙气的生产方法

[57] 摘要

本发明涉及一种以重水为原料制取超高纯氙气的生产方法，包括五个步骤：低温浓缩重水、蒸馏除碱、氙气制取、回收、蒸馏。本发明的特点是：电解浓缩重水在低温条件下进行，减小电解槽内电阻，有利于电解液循环混合，显著提高分离系数，可获得超高浓度的重水；对设备及管线进行真空处理，避免残存在设备内的空气和附着的水汽薄膜对原料及产品的稀释，保证原料及产品的纯度；原料的配制在干燥手套箱内进行，防止被湿气稀释；对排除的废料进行回收处理再利用，降低了成本；通过该方法生产的氙气，其纯度为99.99%以上。

1、以重水为原料制取超高纯氙气的生产方法,其特征在于该方法包括下列步骤:

A、低温浓缩重水阶段 先对该阶段所用设备及管线抽真空,去除设备中的水汽薄膜,然后在干燥手套箱内将重水和电解质送入混合器内混合,混合后的电解液通过真空抽吸方法吸入减容电解槽内,对电解液进行低温处理,电解液温度在 -19°C — 1°C 的条件下进行电解,使重水浓度达到99.999%,电解终止,电解产生的爆鸣气送入回收阶段的合成反应器内;

B、蒸馏除碱阶段 先对该阶段所用设备及管线抽真空,去除设备内的水汽薄膜,然后将电解槽内的残液放进蒸馏器,加热至沸腾,蒸馏获得重水,蒸馏结束后去除残存在蒸馏器内的电解质;

C、氙气制取阶段 先对该阶段所用设备及管线抽真空,去除设备内的水汽薄膜,然后将蒸馏获得的重水送入氙气发生器的电解槽,电解产生氙气,并对氙气进行冷冻、干燥处理,然后压缩、灌充至钢瓶内;

D、回收阶段 先对该阶段所用设备及管线抽真空,与第一阶段同步进行,然后将第一阶段电解重水产生的爆鸣气经冷凝、冷冻后,进行催化合成反应,生成重水蒸汽,冷凝为重水后回收,尾气放空;

E、蒸馏阶段 开车前先对该阶段所用设备及管线抽真空,然

后将第四阶段回收的稀重水进行蒸馏，蒸馏开始为全回流运行，然后再进行部分回流运行，当塔底存留液重水浓度达到 99.6%时，蒸馏终止，蒸馏获得的重水送入第一阶段再浓缩。

以重水为原料制取超高纯氘气的生产方法

技术领域 本发明涉及一种利用重水生产超高纯氘气的生产方法。

背景技术 以重水为原料制取氘气，主要是通过浓缩重水、蒸馏除碱、氘气制取等工艺方法获得。由于氘气的纯度取决于重水的纯度，只有提高重水的浓度才能获得高纯氘气。目前，对于重水的提浓是先将低于 90%浓度的重水通过蒸馏法浓缩，浓度高于 90%的用减压电解法浓缩，最终制得的重水浓度在 99.6%左右，因此利用现有方法获得的重水很难满足生产高纯氘气的要求。同时，在上述生产过程还存在着影响氘气纯度的因素，如在常温下进行电解，其分离氢同位素的分离系数较低，蒸发和挟带损失过大，影响富集质量和速度；在开放的环境下配料，重水会受环境湿度的影响而吸湿气，降低重水浓度；电解浓缩重水和蒸馏除碱的生产为间歇式操作，每次启动，设备内的湿空气以及附着在壁上的水汽薄膜都对生产过程产生影响。

发明内容 本发明的目的在于提供一种以重水为原料制取超高纯氘气的生产方法，用该方法可获得浓度为 99.99%以上的氘气。

本发明以重水为原料制取超高纯氘气主要包括下列步骤：

1、低温浓缩重水阶段 先对该阶段所用设备及管线抽真空，去除设备中的水汽薄膜，然后在干燥手套箱内将重水和电解质送入混合器内混合，混合后的电解液通过真空抽吸方法吸入减压电解槽内，

对电解液进行低温处理，电解液温度在 -19°C — 1°C 的条件下进行电解，使重水浓度达到99.999%，电解终止，电解产生的爆鸣气送入回收阶段的合成反应器内；

2、蒸馏除碱阶段 先对该阶段所用设备及管线抽真空，去除设备内的水汽薄膜，然后将电解槽内的残液放进蒸馏器，加热至沸腾，蒸馏获得重水，蒸馏结束后去除残存在蒸馏器内的电解质；

3、氙气制取阶段 先对该阶段所用设备及管线抽真空，去除设备内的水汽薄膜，然后将蒸馏获得的重水送入氙气发生器的电解槽，电解产生氙气，并对氙气进行冷冻、干燥处理，然后压缩、灌充至钢瓶内；

4、回收阶段 先对该阶段所用设备及管线抽真空，与第一阶段同步进行，然后将第一阶段电解重水产生的爆鸣气经冷凝、冷冻后，进行催化合成反应，生成重水蒸汽，冷凝为重水后回收，尾气放空；

5、蒸馏阶段 开车前先对该阶段所用设备及管线抽真空，然后将第四阶段回收的稀重水进行蒸馏，蒸馏开始为全回流运行，然后再进行部分回流运行，当塔底存留液重水浓度达到99.6%时，蒸馏终止，蒸馏获得的重水送入第一阶段再浓缩。

本发明与现有技术相比具有如下特点：

1、电解浓缩重水在低温条件下进行，可以减小电解槽内电阻，有利于电解液循环混合，显著提高分离系数，降低蒸发和挟带损失，因此可获得超高浓度的重水，即99.999%浓度的重水；

2、对设备及管线进行真空处理，避免了因间歇式操作及首次启

动设备时，残存的空气和附着的水汽薄膜对原料及产品的稀释，保证原料及产品的纯度，从而获得超高纯氘气；

3、重水与电解质的配制在干燥手套箱内进行，干燥手套箱内的相对湿度（20℃）为 $1 \times 10^{-5}\%$ ，防止了重水在配料过程中被湿气稀释；

4、对排除的废料进行回收处理再利用，降低了成本，原料的利用率接近 100%；

5、以重水为原料，通过该方法生产的氘气，其纯度为 99.99% 以上。

附图说明 图 1 是本发明的生产工艺流程图。

具体实施方式 下面结合附图对本发明作进一步说明：

本发明的生产过程为五个阶段，第一阶段是用低温减压电解方法浓缩重水。先对该阶段的设备抽真空，包括干燥手套箱（39）和管线。合格后，再往干燥手套箱里通干燥氮气，保持干燥手套箱里正压。配料，将所需的碳酸钾放进恒温干燥箱（2）里干燥，合格后送入干燥手套箱里。再将重水罐（1）送入箱内，打开混合器（3）的粉料进口，用漏斗将碳酸钾倒入后关闭进口。然后打开重水罐的盖，换上带吸管的盖，吸管的另一端与混合器（3）的液体进口连接，利用真空吸入法将重水罐的重水吸入混合器，每个重水罐均按此方法的操作，达到额定数量后卸下连接管并把液体进口关闭。待碳酸钾完全溶于重水后用真空吸入法将混合器的电解液吸入附带冷冻设备的低温无隔膜减压电解槽（4）内，

吸尽后关闭进口阀。开冷冻机（33），将无隔膜减容电解槽内液体温度降到 -10°C 左右，通电电解，电压为3-6伏，电解时放出的爆鸣气流入混合气冷凝器（17），冷凝器温度为 1°C 左右，形成的液体返回电解槽，冷凝后的气体进入混合气冷冻器（18），温度为 -20°C 左右，形成的液体流入重水回收槽（37），爆鸣气进入第四阶段的回收设备中。电解液的重水浓度达到99.999%时，电解终止，通常电解时间在86-106小时。

第二阶段为蒸馏除碱，该阶段是间歇操作，每次装料和开车前先对蒸馏器、管道等设备抽真空，真空度为 1×10^{-6} — 1×10^{-8} 托，去除设备内的水汽薄膜，然后，将提浓后的电解液送入纯化蒸馏器（5）。打开纯化蒸馏器加热器的电源开关，进行加热至沸腾，产生的蒸汽连续移出至冷凝器（6）并在超高纯重水收集槽（7）贮存备用。蒸馏除碱为负压操作，蒸馏器内液体蒸干后立即停车。蒸馏器冷却后其残存碳酸钾垢用脱盐水洗净除去。

第三阶段为制取氙气，它是连续操作的，其关键设备是氙气发生器（8），氙气发生器电解槽包括金属阳极和金属阴极，两极是由多氟聚合物的膜分开的。阳极是铂族金属，阴极使用Ir、铂黑、Pt-Pb合金、WC或其他材料，多氟聚合物的膜是全氟化碳氯化磺酰共聚物。在装料和开车前应对设备和管线抽真空，真空度达到 1×10^{-6} — 1×10^{-8} 托后，打开氙气发生器重水入口阀，往氙气发生器的电解槽里灌入通过蒸馏获得的重水，接通电源，氙气发生器生产高纯氙气，高纯氙气进入氙气冷凝冷冻器（9），除去夹带液滴和水汽后的氙气进入脱氧器（10）和氙气干燥器（11），除去微量氧和水汽，其含量均小于1ppm，然后进

入氙气贮槽(12) 贮存,贮存一定量后开启氙气压缩机(13),将氙气压缩至 15Mpa,进入氙气缓冲罐 (14), 再进入氙气灌充器 (15), 充入钢瓶 (16)。氙气冷凝冷冻器冷凝的重水流入超高纯重水收集槽 (38), 再返回氙气发生器。

第四阶段是排放物的回收,应用催化和稀释相结合的合成法回收第一阶段在电解过程中产生的爆鸣气,由于爆鸣气含有大量氙,回收利用可降低成本。回收阶段是间歇操作,本阶段对所用设备进行真空处理是与第一阶段同步进行的,设备真空度为 $1 \times 10^{-2} - 1 \times 10^{-4}$ 托,这样,第一阶段电解产生的爆鸣气可直接经过混合气冷凝器、混合气冷冻器进入止逆器 (19),防止爆炸气体倒流,经过阻火器 (20) 防止回火,在进入合成反应器前,在爆鸣气中混入氮气,氮气来自高纯氮气钢瓶 (34),并经氮气干燥器 (35) 干燥,同时补充少量空气,空气来自空气钢瓶 (36),混合气进入合成反应器 (21),经催化合成反应生成重水蒸汽,蒸汽进入冷凝冷冻器 (22),蒸汽冷凝为重水流入合成液贮槽(23)。尾气放空,尾气为氮气、氧气,氙气含量只有 100PPm 以下。稀重水贮存到一定量后送入第五阶段进行处理。

合成反应器是由喷咀和炉体两部分组成。而炉体由混合室、阻火层和合成室三部分组成,喷咀设在混合室的下方,由喷嘴喷出的气体在混合室充分混合,混合室上方的阻火层里装有细粒的石英砂以防止回火,阻火层由花板支撑,阻火层上方为合成室,里面装有催化剂,进入的气体在一定的温度条件和催化剂的作用下,合成重水蒸汽。

第五阶段为蒸馏浓缩重水,为间歇操作,它将第四阶段回收的稀重

水进行蒸馏，进料液浓度为 60-80%，开车前对设备及管线抽真空，蒸馏开始为全回流运行，当从蒸馏塔顶残液中测不出重水浓度时，改为部分回流运行，当塔底存留液重水浓度达到 99.6%时，同时塔顶残液浓度为 0.04%（包含天然氘丰度 0.015%）时，蒸馏终止，蒸馏获得的重水送入第一阶段再浓缩。整个蒸馏系统为负压操作。所用设备为蒸馏塔（24）、冷凝器（26）、用于回流或排放的高位槽（27）、冷冻干燥器（28）、贮存浓重水的收集槽（25）、贮存稀重水的收集器（29）、稳压罐（30）、缓冲罐（31），和高真空泵（32）。

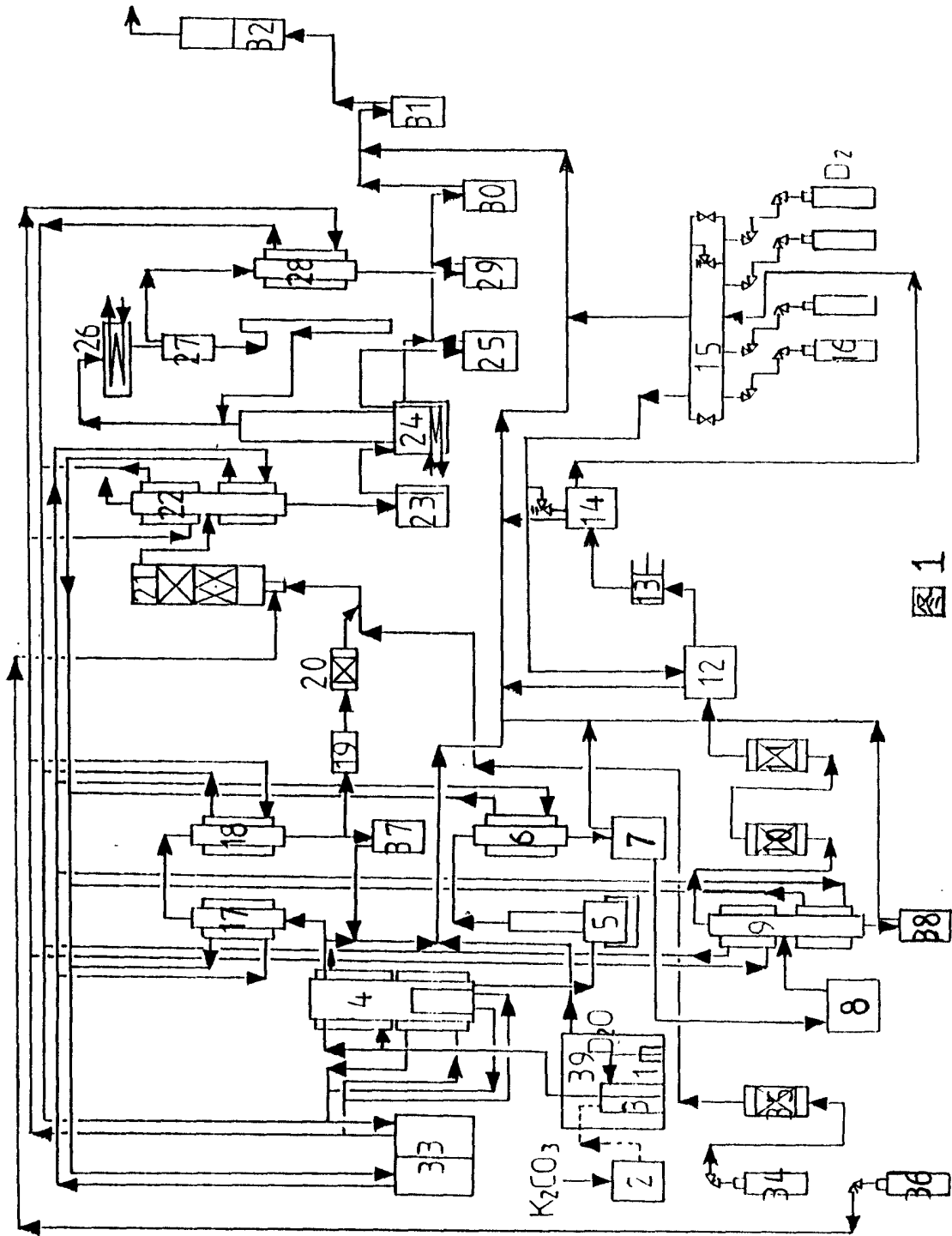


图 1