

DOI: 10.11949/0438-1157.20251459

基于微通道低温精馏装置的氪同位素分离实验研究

徐艺凡¹, 王诗博¹, 巨永林¹, 王舟², 殷靛^{1,3}, 唐鑫⁴

(¹上海交通大学机械与动力工程学院, 上海 200240; ²上海交通大学物理与天文学院, 上海 200240; ³上海交通大学碳中和发展研究院, 上海 200030; ⁴万气精仪气体设备有限公司, 江苏 苏州 215500)

摘要: 氪同位素在核物理、材料科学等领域具有重要应用价值, 但各稳定同位素之间物理性质相近, 使用传统分离方法效率较低。为提升氪同位素分离性能, 设计并搭建了一套基于微通道结构的低温精馏实验装置, 开展天然氪在全回流工况下的同位素分离实验。实验装置主体为5.5米高的精馏塔, 塔内采用微通道结构以强化气液两相传热传质, 并在全回流运行工况下通过残余气体分析系统对塔顶和塔底样品进行同位素丰度测量。实验结果显示, 低温精馏塔进入全回流工况运行后, 塔顶和塔底处同位素丰度具有明显差异, 理论塔板高度随运行时间增加不断降低, 全回流运行约100小时后降低至2厘米并趋于稳定, 验证了微通道低温精馏技术在氪同位素分离中的可行性与高效性。

关键词: 蒸馏; 微通道; 分离; 低温精馏; 同位素分离; 氪同位素

中图分类号: TQ 028.8; TB 657.7

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-09

Experimental study on krypton isotope separation using microchannel cryogenic distillation system

XU Yifan¹, WANG Shibo¹, JU Yonglin¹, WANG Zhou², YIN Liang^{1,3}, TANG Xin⁴

(¹School of Mechanical and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China; ²School of Physics and Astronomy, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China; ³Research Institute of Carbon Neutrality, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030, China; ⁴Vangas Equipment Company Limited, Suzhou 215500, Jiangsu, China)

Abstract: Krypton isotopes have important applications in fields such as nuclear physics and materials science. However, the stable krypton isotopes exhibit extremely similar physical and thermodynamic properties, resulting in nearly identical volatilities. Consequently, conventional distillation methods suffer from limited separation efficiency and large equipment requirements. To improve the separation performance and reduce equipment size, a cryogenic distillation system based on microchannel structures was designed and constructed. Separation experiments were conducted using natural krypton under total reflux conditions in order to investigate the krypton isotopes separation performance. The core of the system is a 5.5-meter-high distillation column, in which microchannel structures were employed to enhance gas-liquid heat and mass transfer. During total reflux operation, isotope abundances at the top and bottom of the column were measured using a residual gas analyzer

收稿日期: 2025-12-25 修回日期: 2026-02-10

通信作者: 巨永林(1970—), 男, 博士, 教授, yju@sjtu.edu.cn; 王舟(1987—), 女, 博士, 副研究员, wangzhou0303@sjtu.edu.cn; 殷靛(1995—), 女, 博士, 助理研究员, yinliangyl@sjtu.edu.cn

第一作者: 徐艺凡(1999—), 女, 博士研究生, xuyifan21@sjtu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(52206015); 四川省科技计划项目(2025YFHZ0019)

引用本文: 徐艺凡, 王诗博, 巨永林, 王舟, 殷靛, 唐鑫. 基于微通道低温精馏装置的氪同位素分离实验研究[J]. 化工学报, DOI: 10.11949/0438-1157.20251459

Citation: XU Yifan, WANG Shibo, JU Yonglin, WANG Zhou, YIN Liang, TANG Xin. Experimental study on krypton isotope separation using microchannel cryogenic distillation system[J]. CIESC Journal, DOI: 10.11949/0438-1157.20251459

(RGA) system. Based on the measured isotope abundances, the height equivalent to a theoretical plate (HETP) was calculated to quantify the separation performance of the microchannel cryogenic distillation column. Experimental results showed a clear difference in isotopic composition between the top and bottom samples once total reflux conditions were reached. More volatile isotopes (^{78}Kr , ^{80}Kr , ^{82}Kr , and ^{83}Kr) were preferentially enriched at the top of the column, while the less volatile isotopes ^{84}Kr and ^{86}Kr were enriched at the bottom. The HETP decreased continuously with operation time and eventually stabilized at approximately 2 cm after 100 hours of operation, indicating an excellent separation performance. These findings demonstrate the feasibility and high efficiency of microchannel cryogenic distillation for krypton isotope separation.

Keywords: distillation; microchannels; separation; cryogenic distillation; isotope separation; krypton isotopes

引 言

稀有气体,包括氦、氖、氩、氪、氙和氡,因其独特的物理化学性质在众多科学研究和工业领域中扮演着重要角色。氪是稀有气体家族中的重要成员,原子序数 36,化学性质惰性,具有多种同位素,其中包括六种天然存在的稳定同位素(^{78}Kr 、 ^{80}Kr 、 ^{82}Kr 、 ^{83}Kr 、 ^{84}Kr 和 ^{86}Kr),以及 ^{81}Kr 、 ^{85}Kr 等痕量放射性同位素^[1-2]。氪的六种稳定同位素自然丰度及其用途如表 1 所示,氪的稳定同位素在基础物理和核科学等领域中具有重要研究意义,因此采用高效同位素分离技术获取高纯度氪同位素显得尤为重要^[3]。

表 1 氪同位素自然丰度

Table 1 Natural abundances of Kr isotopes

同位素	自然丰度/%	用途
^{78}Kr	0.36	双中微子及无中微子双 β 衰变研究 ^[4]
^{80}Kr	2.29	基础核物理研究 ^[5]
^{82}Kr	11.59	制备示踪核素,激光光谱学研究 ^[6]
^{83}Kr	11.50	超极化磁共振成像 ^[7]
^{84}Kr	56.99	激光光谱校准、高温等离子体诊断 ^[8]
^{86}Kr	17.28	高能重离子辐射源,材料物理研究 ^[9]

稳定同位素分离方法主要包括化学交换法^[10-11]、扩散法^[12-13]、激光分离法^[14]、气体离心法^[15]及低温精馏法^[16-17]等。气体离心法是目前分离氪稳定同位素的重要手段之一,其通过高速旋转产生的离心力场实现不同质量同位素的径向分离^[15]。然而,该技术涉及高精度高速旋转设备,在设备制造及工程应用方面受到一定技术和管理条件的约束。对于氪等惰性气体同位素,化学交换法难以构建有效分离体系,而扩散法受限于同位素质量差异极小,分离效率较低且能耗大^[15];激光分离法具有较高选择性,且系统复杂、处理通量有限,难以实现工程化应用^[18]。因此,上述方法在氪同位素分离中的工程

适用性相对有限。

相比之下,低温精馏法利用同位素之间饱和蒸汽压的微小差异,在低温条件下通过连续蒸发和冷凝实现分离,是稳定同位素生产中应用较为成熟的方法之一^[19-20]。低温精馏技术具有工艺成熟、运行稳定、处理能力强、分离因子较高且易于实现连续化操作等优点,是工业分离、生产轻质稳定同位素广泛采用的方法,被用于 ^2H ^[21-23]、 ^{13}C ^[24]、 ^{18}O ^[22,25]及 ^{15}N ^[126]等稳定同位素的工业化生产中。基于其良好的工程放大能力和工业应用基础,低温精馏法是当前商业和工程尺度上更具可行性的氪同位素分离方法。因此,本文选取低温精馏作为氪同位素分离的技术路线,并进一步引入微通道结构强化传质过程,以提升分离效率和装置性能。

低温精馏法已成功用于氖、氩等轻质惰性气体同位素的分离。上海化工研究院提出了使用低温精馏法生产 ^{20}Ne 和 ^{22}Ne 同位素的低温精馏级联设备及工艺,将 ^{22}Ne 同位素以工业化规模从天然丰度 9.25% 提高至 99.99%^[27]。克服了氖同位素使用热扩散生产装置不易放大,产率低,且电能消耗也较大的缺点。意大利格兰萨索国家实验室^[28-29]使用高 26 米的低温填料塔进行了氩同位素分离实验,在全回流运行工况下 ^{36}Ar 、 ^{38}Ar 和 ^{40}Ar 同位素的分离的理论塔板高度(HETP)可达到 13~14 cm,验证了低温精馏装置用于氩同位素分离的可行性。Emara 等^[30]使用氩气对位于加拿大地下实验室 SNOLAB 的 14.6 米高的低温蒸馏塔进行标定,在全回流运行工况下测得氩同位素分离的 HETP 为 4.29±0.13 cm。

对于分子量更高的惰性气体氪、氙同位素,同位素之间质量的相对差异极小,饱和蒸汽压曲线几乎重叠,同位素之间相对挥发度十分接近 1,分离需要的理论塔板数极高^[16,31]。采用传统精馏方法进行分离时面临设备规模庞大、能耗高以及分离效率难

以满足高纯度要求等问题^[20,32]。微通道精馏技术将传统塔式精馏原理与微尺度结构相结合,通过减少精馏设备特征尺寸与结构,利用微尺度流体动力学效应,在极小尺度内实现高效传热与传质^[33-36]。其过程强化机理可从传质特征时间尺度的角度进行理解:在气液界面传质过程中,物质扩散的特征时间近似与特征扩散距离的平方成正比,与扩散系数成反比^[37],如式(1)所示:

$$\tau = \frac{\delta^2}{D_{\text{eff}}} \quad (1)$$

式中, τ 为扩散特征时间, δ 为传质的特征尺寸, D_{eff} 为扩散系数。微通道结构中通道尺度减小,从而能够显著缩短传质时间尺度,由此能够显著提高分离效率,降低 HETP,实现化工过程强化^[38-39]。

为探索低温精馏法分离氮同位素的可行性,本文搭建了一套用于氮同位素分离的微通道低温精馏实验装置。以天然氮为原料,研究该装置在全回流运行条件下对六种稳定氮同位素的分离性能。通过使用残余气体分析仪(RGA)系统在不同时间对塔顶及塔底样品中氮同位素丰度进行测量,获取各同位素丰度随运行时间的变化规律,以此对系统分离效果进行分析。本研究对于拓展微通道技术在低温精馏过程中的应用、提升氮同位素分离效率具有重要意义,同时也为后续氮同位素的工业化分离提供实验基础和技术支撑。

1 实验装置

1.1 低温精馏塔

氮同位素精馏分离系统包括低温精馏塔以及测量系统两个部分。低温精馏塔总高约5.5m,其结构如图1所示,包括内塔、冷屏、真空罩和G-M制冷机。

内塔塔身为等效内径约35mm的不锈钢管壳结构,原料从塔中部进料口进入塔内,塔顶设置的冷凝器将塔顶蒸汽冷凝为液体,塔底设置的再沸器对塔底液体进行加热使其蒸发产生气体,液体进入微通道结构中的液相流道并在重力作用下向下流动,气体则流过液相流道间的气相通道内向上流动,上升蒸汽和下降液体在塔内微通道结构中实现气液逆向流动,并通过气液界面进行气液两相的传热传质,实现易挥发组分在气相中的富集和难挥发组分在液相中的富集。

微通道精馏装置中,常采用网、微柱、灯芯或被

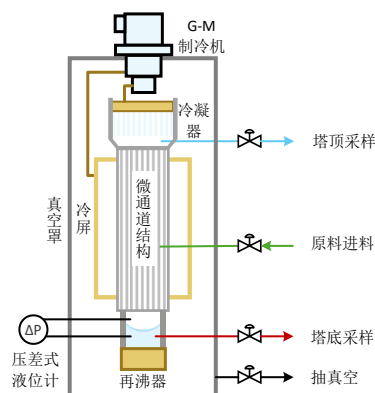


图1 低温精馏塔结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of the cryogenic distillation column

液体润湿的多孔材料结构替代蒸馏塔板,通过毛细力将液体限制在网、微柱、灯芯或被液体润湿的多孔材料之间^[33,40-42],由冷凝器端流向再沸器端。本实验中,使用苏州万气精仪气体设备有限公司设计生产的新型微通道结构,采用3D打印、微孔激光、精密冲压等制造工艺,通过堆叠焊接方式填充进内塔,为气液两相逆流提供传热传质空间。微通道结构的简化示意图如图2所示,该结构由毛细液芯和气相流道支撑材料堆叠而成,单层毛细液芯及单层气相流道总厚度约1~2 mm,多层交错堆叠的微通道结构填充在内径35 mm的不锈钢内塔中,总填充高度4 m。

冷凝器为铜块和不锈钢焊接而成的锥形腔体,铜块顶部和G-M制冷机的二级冷头连接以获得G-M制冷机提供的冷量,铜块内部嵌有4个加热棒以控制冷凝器温度。铜块底部连接扩展翅片以增大以传热面积。再沸器为不锈钢材质的圆柱腔结构,底部铜块嵌有2个加热棒以加热再沸器内部液体。

氮的正常沸点为119.73 K,远低于室温,因此设置冷屏和真空罩,并在内塔外壁包裹多层绝热纸,以降低通过热传导、热对流和热辐射产生的漏热量。冷屏为圆柱铜管结构,内径88 mm,厚度1 mm,高4 m,冷屏顶部连接至G-M制冷机一级冷头上以带走热量,维持冷屏温度,降低辐射传热。真空罩底部侧壁处开有抽真空口,实验过程中内塔和真空罩之间的夹层空间压力保持在 1×10^{-3} Pa以内。

两级G-M制冷机通过螺栓连接在外部真空罩顶部,制冷机额定功率分别为第一级90W@77K和第二级15W@20K,G-M制冷机产生的冷量分别从第一级和第二级冷头传递至冷屏和冷凝器处。

使用高压氮气瓶作为原料氮为实验系统供气。

由于精馏塔在全回流模式下运行,仅进行一次进料,总进料约 12.8 mol 天然氮。塔底再沸器及塔顶

冷凝器侧壁开孔并连接毛细管,对再沸器底部液体及冷凝器中气体进行取样,用于同位素丰度测量。

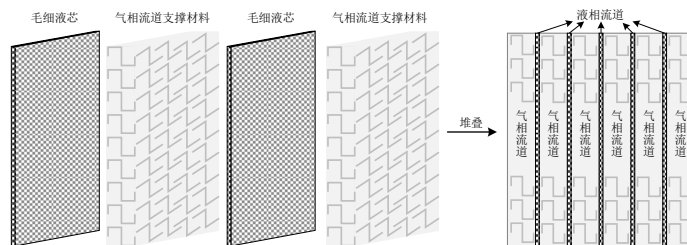


图2 微通道结构简化示意图

Fig.2 Schematic diagram of the microchannel structure

1.2 测量及采集系统

实验过程中,需要对塔内温度、压力、再沸器液位进行监控,同时需要对塔顶部及底部的同位素丰度进行检测。

低温精馏塔内布置了六个贴片式 PT100 温度传感器,分别测量冷凝器温度、再沸器温度、精馏塔内塔塔身不同高度温度。在再沸器腔内液位上方和下方侧壁处分别开小孔,使用压差式液位计测量液面上方气体和下方液体之间的压差,以获得再沸器内部液位高度。同时,在再沸器侧壁引出测压管并设置压力传感器以测量塔内压力。

采用 RGA 系统对原料、塔顶和塔底样品中氮同位素丰度进行检测。RGA 系统实物图如图 3 所示,包括 SRS RGA200 残余气体分析仪、安捷伦集成真空泵、电离真空规以及进气口。

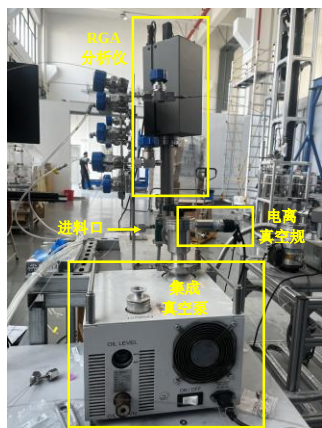


图3 RGA 系统实物图

Fig.3 Photograph of the RGA system

残余气体分析仪是一种基于四极质谱原理的高真空气体分析仪器,能够对气体混合物中的微量组分进行定性和定量分析。为了保护残余气体分析仪,通常要求容器内部的压强降低到 10^{-3} Pa 之后才能打开残余气体分析仪,因此 RGA 系统配备电离

真空规以及真空泵以监控并维持分析腔真空度。

2 实验步骤

2.1 预处理

在正式开展同位素分离实验前,需要对实验系统进行预处理,包括气密性测试和气体置换。为确保低温精馏系统在高真空与高压工况下具备良好的密封性,对精馏塔分别进行了压力检漏和真空检漏。精馏塔由内塔与外部真空罩组成,装配前后均进行气密性测试。压力检漏采用高纯氮气加压至工作条件,保压 24 小时,确认无压降;真空检漏使用氦质谱仪,将系统抽至 1.3×10^{-1} Pa 以下,在外部喷洒高纯氦气,若无氦信号响应,视为密封良好。

气密性测试合格后,对内塔内部残余气体进行清除处理。将高纯氮气充注及抽真空操作循环三次,再将系统压力降至 10^{-3} Pa 以下,以有效置换残余气体,提高内部气体纯度,为后续同位素分离实验提供洁净初始条件。

2.2 启动阶段

为实现实验所需的低温操作条件,需对内塔与真空罩之间的夹层空间持续抽真空,以降低热传导和对流引起的热负荷,确保系统能够维持在低温状态。实验过程中,真空泵持续运行,夹层压力稳定维持在 10^{-3} Pa 以下。

实验开始时,先将高纯氮气缓慢通入内塔。随着进料进行,内塔压力逐步升高,接近目标值后启动比例积分微分(PID)控制器,将目标压力设定为 0.6 MPa,通过流量控制器调节进料速率以实现稳定控压。

内塔压力稳定后,启动 G-M 制冷机对系统进行冷却,实验启动阶段低温精馏塔各处温度变化情况如图 4 所示。G-M 制冷机启动后,内塔温度自上而

下逐步下降,当塔顶冷凝器温度降至对应于0.6 MPa 氮的饱和温度 -125°C 时,启动冷凝器内置加热棒,并通过PID控制器将其维持在目标温度,以实现塔顶温度的精确控制。

通过压差式液位计实时监测液位变化,实验启动阶段再沸器液位随时间变化情况如图5所示。开启G-M制冷机后,随着温度持续下降,塔内氮逐渐液化并汇集于再沸器腔内,再沸器内液位逐渐升高。当液位累计并接近总量程的一半时,停止进料并开启再沸器底部加热棒,并将加热棒功率缓升至设定值3.6 W,加热棒开启后约1.6小时后液位趋于稳定,并维持在144 mm附近。

至此,系统压力、温度及液位达到设定值并维持稳定,实验初始工况建立完成,进入全回流稳定运行阶段。在塔内达到稳定的全回流状态后,开始对微通道精馏塔的同位素分离效果进行测量和评估。在全回流条件下,在不同时间分别在塔顶和塔底进行取样,并使用RGA系统对样品中各同位素的丰度进行测定。

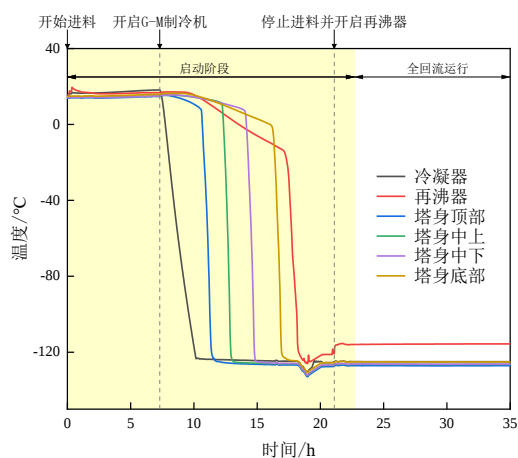


图4 实验启动阶段低温精馏塔各处温度变化图

Fig.4 Temperature variations during the start-up phase of the experiment

3 实验结果与分析

图6展示了六种氮稳定同位素在塔顶与塔底处丰度随运行时间的变化趋势。 ^{78}Kr 、 ^{80}Kr 、 ^{82}Kr 和 ^{83}Kr 表现出明显的塔顶富集特征,其塔顶丰度均高于塔底。以 ^{78}Kr 为例,在系统趋于稳定后,其塔顶丰度基本维持在0.42%以上,而塔底丰度约为0.36%。而挥发性较低的 ^{84}Kr 与 ^{86}Kr 则在底部富集,其塔底丰度始终高于塔顶。其中, ^{86}Kr 的塔底丰度基本维持

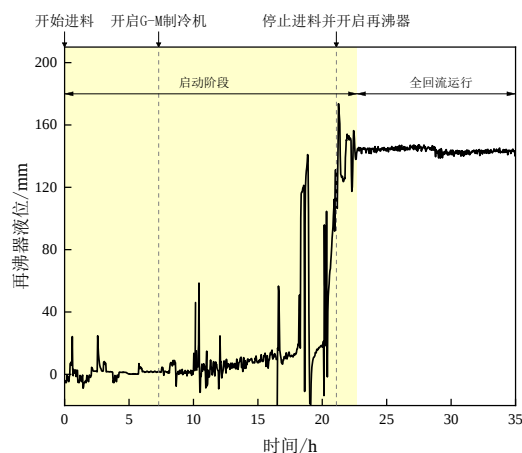
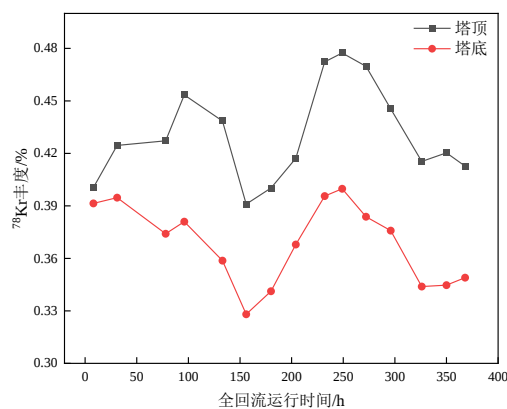


图5 实验启动阶段再沸器液位变化图

Fig.5 Reboiler liquid level variation during the start-up phase of the experiment

16.7%以上,而塔顶丰度稳定在16.6%以下并不断降低,呈现出明显的塔底富集趋势。

图6中各同位素丰度随运行时间变化呈现出不同程度的局部波动。由于在实验过程中精馏塔运行参数稳定,未观察到操作参数的突变或装置运行异常,且测试过程中操作流程一致,因此基本排除操作原因。根据图6中六种同位素塔顶及塔底丰度的测量结果,尽管测量丰度数据存在波动,但不同运行时间下的塔顶、塔底两次测量结果整体体现出一一致的富集方向, ^{78}Kr 、 ^{80}Kr 、 ^{82}Kr 和 ^{83}Kr 等高挥发性的同位素塔顶丰度高于塔底, ^{84}Kr 与 ^{86}Kr 等低挥发性的同位素塔顶丰度低于塔底。同时,各同位素塔顶和塔底的丰度数据波动趋势具有一致性,塔顶和塔底丰度之差整体体现出先变大后稳定的趋势,体现出实验过程中各氮同位素在精馏塔逐渐分离富集的过程。因此,丰度测量结果的波动主要归因于RGA系统在长时间连续测量过程中的测量不确定性。



(a) 塔顶和塔底处 ^{78}Kr 丰度

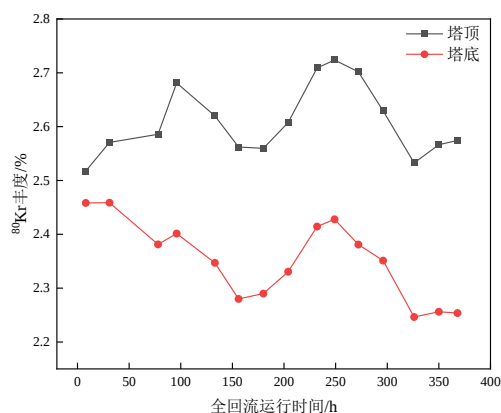
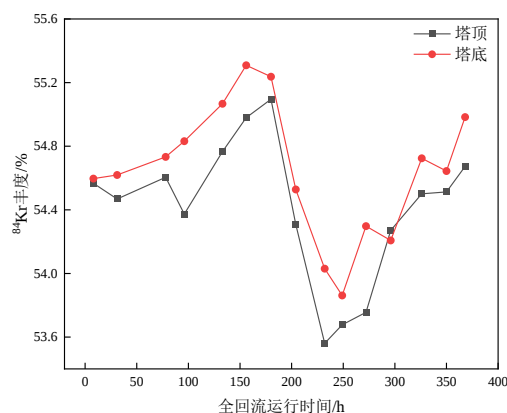
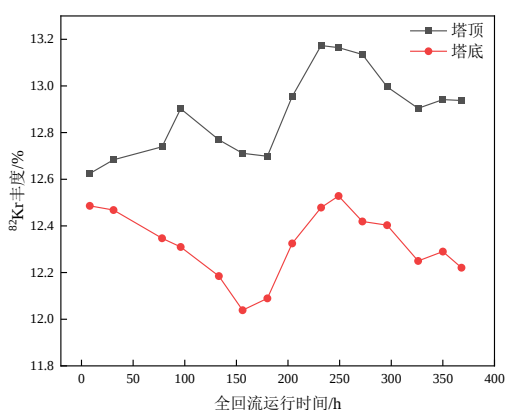
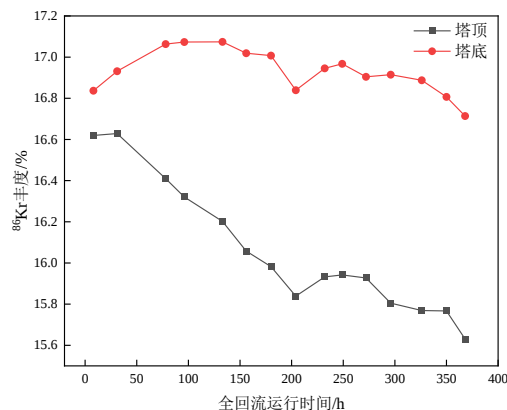
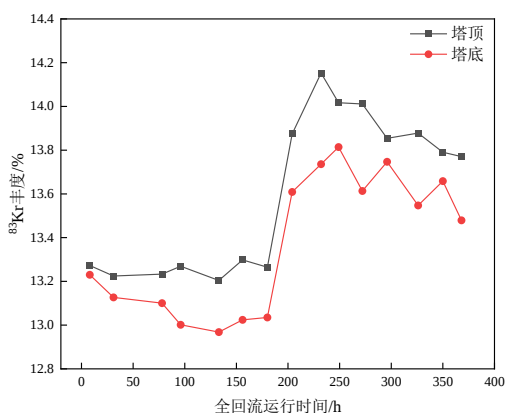
(b) 塔顶和塔底处 ^{80}Kr 丰度(e) 塔顶和塔底处 ^{84}Kr 丰度(c) 塔顶和塔底处 ^{82}Kr 丰度(f) 塔顶和塔底处 ^{86}Kr 丰度(d) 塔顶和塔底处 ^{83}Kr 丰度

图6 塔顶和塔底处六种同位素丰度随运行时间变化图
Fig.6 Isotope abundances at the column top and bottom during the total reflux condition

由于不同同位素对测量条件变化的敏感性存在差异,其局部波动在时间轴上的出现位置并不完全一致。 ^{78}Kr 、 ^{80}Kr 和 ^{82}Kr 三种同位素丰度较低,在长时间运行条件下更易受到信号漂移、基线波动及环境温度变化的影响,表现为小幅且一致的波动趋势; ^{84}Kr 为六种同位素中丰度最高的同位素,且 ^{83}Kr 与 ^{84}Kr 质量数最为接近,在RGA测量中两者的质谱峰不可避免地存在一定程度的重叠,当仪器长时间运行过程中运行状态或扫描条件发生微小变化时,邻近质量通道之间的信号分配比例可能发生调整,从而导致 ^{83}Kr 与 ^{84}Kr 表观丰度在相同时间点出现方向相反的跃迁,同时由于信号再分配及丰度归一化处理可能导致其他同位素在相应时间段发生变化。然而,由于整个实验过程中采用了相同的采集参数和数据处理方法,由质量分辨率限制造成的系统性误差在同一运行阶段内具有一致性,对塔顶与塔底同位素分布的相对变化分析影响有限。

尽管同位素丰度存在一定波动,根据图7中各

同位素塔顶和塔底丰度之比的变化情况,各同位素塔顶与塔底丰度比随运行时间整体保持稳定,表明精馏过程分离状态稳定,RGA 测量结果可靠反映同位素的相对富集行为。

进一步分析图7发现,轻同位素(^{78}Kr 、 ^{80}Kr 、 ^{82}Kr 、 ^{83}Kr)的塔顶丰度和塔底丰度之比随全回流时间增加而增加并趋于稳定,且同位素质量越小,丰度比越高,分离效果越显著。重同位素 ^{84}Kr 和 ^{86}Kr 则反之,随运行时间增加而降低,质量越大,丰度比越低,分离效果越显著。 ^{78}Kr 由于天然丰度极低,其绝对信号较弱,测量不确定性相对较大;同时在丰度差值较小的情况下,比值计算对微小测量误差更为敏感,从而导致其塔顶与塔底丰度比表现出相对较大的波动。

综上,低温精馏过程中,氪同位素丰度变化与其质量密切相关:质量越小的同位素越倾向于富集于塔顶,质量越大的同位素则更多富集于塔底,质量越偏离平均质量,分离效果越明显。

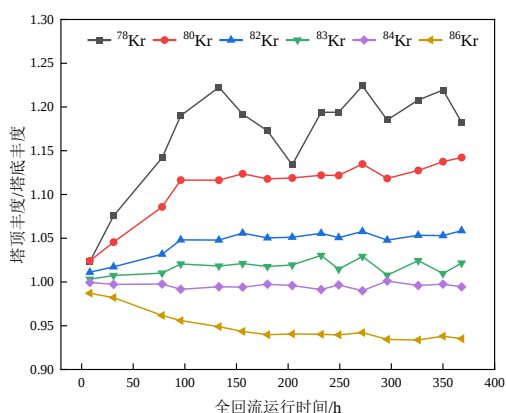


图7 六种同位素塔顶与塔底丰度之比随时间变化图

Fig.7 Variation of the abundance ratios of the top and bottom of the column for six isotopes

HETP 是衡量精馏效率的关键参数,其数值越小,代表在单位高度内可以实现越多的理论分离级,有助于分离装置的小型化与高效化设计,其计算式如式(2)

$$\text{HETP} = \frac{H}{N_{\min}} \quad \#(2)$$

任意轻组分和重组分间的最小理论级数可通过测量获得的塔顶和塔底丰度值以及 Lopes^[43]等人建立的普适方程确定的相对挥发度(α_{i-h})使用 Fenske 方程计算获得,Fenske 方程如式(3)

$$N_{\min} = \frac{\ln \left(\frac{x_{i,D}}{x_{h,D}} \frac{x_{h,B}}{x_{i,B}} \right)}{\ln \alpha_{i-h}} \quad \#(3)$$

图8展示了HETP随运行时间的变化情况。在系统进入全回流操作初期(0~100 h),HETP均表现出显著下降趋势,初始阶段最大HETP值可达9.96 cm。随着系统逐步稳定,HETP迅速下降并趋于平稳,在运行约100小时后,各组分的HETP值变化趋于平缓,普遍降至2 cm以下。根据全回流操作稳定运行期间(100~375 h)的11次测量结果, ^{78}Kr 、 ^{80}Kr 、 ^{82}Kr 、 ^{83}Kr 、 ^{84}Kr 相对于 ^{86}Kr 的HETP平均值在1.5 cm附近,分别为 1.51 ± 0.16 cm、 1.46 ± 0.08 cm、 1.50 ± 0.09 cm、 1.56 ± 0.14 cm和 1.46 ± 0.17 cm。

意大利格兰萨索国家实验室^[28-29]及 Emara 等^[30]均在传统填料塔中进行了全回流运行条件下的氪同位素实验研究,两项研究中的HETP分别为13~14 cm和 4.29 ± 0.13 cm。相较而言,氪同位素之间的挥发性差异小于氙同位素,分离难度更高。在此背景下,本研究获得的HETP低于2 cm,充分表明微通道精馏系统通过缩短特征传质路径和降低传质特征时间尺度,在单位高度内显著强化了传质过程,相较于传统精馏设备具有更好的同位素分离能力。

实验结果表明,本实验使用的微通道低温精馏装置能够对氪同位素实现有效分离,全回流运行条件下HETP可达到2 cm以下。在全回流条件下,系统运行约100小时后HETP值变化趋于平缓,HETP的变化能够充分反映系统从进入全回流运行到具有良好及稳定的分离能力的转变过程。

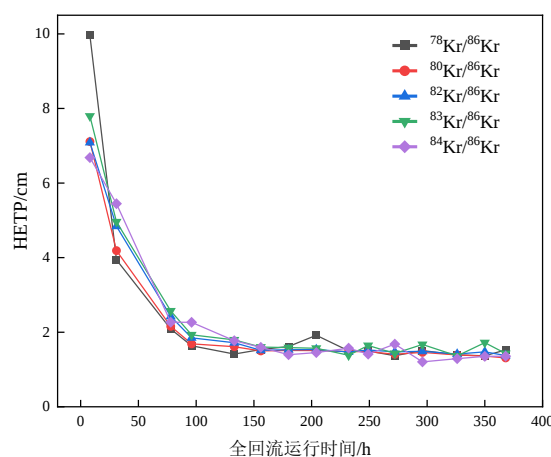


图8 HETP随时间变化图

Fig.8 Variation of the HETP

3 结论

本文设计并搭建了一套基于微通道结构的低

温精馏实验装置,系统研究了其在全回流运行条件下对氦六种稳定同位素的分离性能,研究结果表明:

(1)本文搭建的微通道结构的低温精馏实验装置能够实现对氦同位素的有效分离,在塔顶与塔底形成明显的丰度差异,其中 ^{78}Kr 、 ^{80}Kr 、 ^{82}Kr 和 ^{83}Kr 等强挥发性同位素富集于塔顶,而挥发性较弱的 ^{84}Kr 与 ^{86}Kr 富集于塔底;

(2)通过引入HETP评估系统分离性能,结果显示系统在进入全回流运行后HETP显著下降,约100小时后建立稳定分离环境,HETP稳定在2 cm以下,HETP的变化充分反映了从进入全回流运行到具有良好及稳定的分离能力的转变;

(3)全回流操作稳定运行期间, ^{78}Kr 、 ^{80}Kr 、 ^{82}Kr 、 ^{83}Kr 、 ^{84}Kr 相对于 ^{86}Kr 的HETP平均值分别为 1.51 ± 0.16 cm、 1.46 ± 0.08 cm、 1.50 ± 0.09 cm、 1.56 ± 0.14 cm和 1.46 ± 0.17 cm,反映了系统具备良好的分离能力和运行稳定性;

(4)本研究验证了微通道低温精馏技术在氦同位素分离中的可行性与高效性,为氦及其他惰性气体同位素的分离提供了实验依据与技术参考,具有良好的应用前景与工程推广价值。

符 号 说 明

D_{eff} ——扩散系数, m^2/s

H ——填料总高度, m

N_{min} ——最小理论级数

$x_{\text{h,B}}, x_{\text{h,D}}, x_{\text{l,B}}, x_{\text{l,D}}$ ——分别为重组分在塔底、重组分在塔顶、轻组分在塔底、轻组分在塔顶的摩尔分数

$\alpha_{\text{l-h}}$ ——轻组分相对于重组分的相对挥发度

δ ——传质特征尺寸, m

τ ——扩散特征时间, s

下角标

B——塔底样品

D——塔顶样品

h——混合物中的重组分

l——混合物中的轻组分

参考文献

- [1] de Laeter J R, Böhlke J K, De Bièvre P, et al. Atomic weights of the elements. review 2000 (IUPAC technical report)[J]. Pure and Applied Chemistry, 2003, **75**(6): 683–800.
- [2] 董希泽. 环境样品放射性氦同位素定年新方法[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2022.

Dong X Z. New methods for radiokrypton dating of environmental samples[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2022.

- [3] 李萌, 关业栋, 李志明, 等. 痕量氦同位素的分离方法与高精度质谱测量[J]. 现代应用物理, 2024, **15**(6): 122–129.
Li M, Guan Y D, Li Z M, et al. Separation method and high accuracy mass spectrometry measurement of trace krypton isotope [J]. Modern Applie Physics, 2024, **15**(6): 122–129.
- [4] Suhonen J. Analysis of double- β transitions in ^{78}Kr [J]. Physical Review C, 2013, **87**(3): 034318.
- [5] Wu X Y, Ghorui S K, Wang L J, et al. Systematical study of high-spin rotational bands in neutron-deficient Kr isotopes by the extended projected shell model[J]. Nuclear Physics A, 2017, **957**: 208–229.
- [6] Nino M N, McCutchan E A, Smith S V, et al. High-precision γ -ray spectroscopy of the cardiac PET imaging isotope $\text{Rb}82$ and its impact on dosimetry[J]. Physical Review C, 2016, **93**(2): 024301.
- [7] Six J S, Hughes-Riley T, Stupic K F, et al. Pathway to cryogen free production of hyperpolarized Krypton-83 and Xenon-129[J]. PLoS One, 2012, **7**(11): e49927.
- [8] Kaufman V. Wavelengths and energy levels of neutral Kr(84) and level shifts in all Kr even isotopes[J]. Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, 1993, **98**(6): 717–724.
- [9] Liu T Q, Yang Z L, Guo J L, et al. Application of SEU imaging for analysis of device architecture using a 25MeV/u ^{86}Kr ion microbeam at HIRFL[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2017, **404**: 254–258.
- [10] 李建平. 硼同位素分离工艺与生产技术[J]. 同位素, 2014, **27**(2): 87–92.
Li J P. Studies on separation process and production technology of boron isotope[J]. Journal of Isotopes, 2014, **27**(2): 87–92.
- [11] 崔莉, 樊宇亨, 李莎莎, 等. 化学交换法分离锂同位素的理论及新技术研究进展[J]. 化工学报, 2021, **72**(6): 3215–3227.
Cui L, Fan Y H, Li S S, et al. Research progress on the theory and new technology for separation of lithium isotopes by chemical exchange[J]. CIESC Journal, 2021, **72**(6): 3215–3227.
- [12] Roos W J, Rutherford W M. Separation of xenon isotopes in the thermal diffusion column[J]. The Journal of Chemical Physics, 1970, **52**(4): 1684–1687.
- [13] 冯军辉, 李小杰, 杨光. 氦同位素热扩散分离中的加热功率研究[J]. 工业加热, 2026, **55**(1): 58–62.
Feng J H, Li X J, Yang G. Heating power in thermal diffusion separation of helium isotopes[J]. Industrial Heating, 2026, **55**(1): 58–62.
- [14] 杨佳琦, 郭凯. 镱-176同位素分离技术研究进展及应用[J]. 同位素, 2025, **38**(6): 582–588.
Yang J Q, Guo K. Ytterbium-176 isotope separation technology status and application[J]. Journal of Isotopes, 2025, **38**(6): 582–588.
- [15] 谢全新, 王黎明. 离心法制备稳定同位素综述[J]. 同位素, 2019, **32**(3): 186–194.
Xie Q X, Wang L M. Review on production of stable isotope by centrifugal method[J]. Journal of Isotopes, 2019, **32**(3): 186–194.
- [16] Back H O, Bottenus D R, Clayton C, et al. ^{136}Xe enrichment

- through cryogenic distillation[J]. *Journal of Instrumentation*, 2017, **12**(09): P09033.
- [17] 谢钟音, 裴鉴禄, 俞杰, 等. 14C 同位素分离技术研究进展[J]. *环境科学与管理*, 2025, **50**(12): 34–38.
Xie Z Y, Pei J L, Yu J, et al. Research progress of 14C isotope separation technology[J]. *Environmental Science and Management*, 2025, **50**(12): 34–38.
- [18] Majumder A, Pulhani A K. Ion-collection characteristics of photoplasma for atomic vapor laser isotope separator module in electrostatic fields[J]. *Physics of Plasmas*, 2024, **31**(1): 013505.
- [19] 刘振兴, 张福星, 陈鸿峰, 等. 低温精馏在稳定同位素分离中的应用进展[J]. *现代化工*, 2021, **41**(S1): 110–113.
Liu Z X, Zhang F X, Chen H F, et al. Progress on application of cryogenic distillation in stable isotope separation[J]. *Modern Chemical Industry*, 2021, **41**(S1): 110–113.
- [20] 李添翼, 武玉泰, 王永胜, 等. 轻同位素分离纯化与催化标记研究进展[J]. *化工学报*, 2024, **75**(4): 1284–1301.
Li T Y, Wu Y T, Wang Y S, et al. Advances in light isotopes separation and catalytic labeling[J]. *CIESC Journal*, 2024, **75**(4): 1284–1301.
- [21] 罗伟青, 袁希钢, 刘春江, 等. 低温精馏过程模拟及其分离特性分析(I)氢溶液状态方程及热力学性质计算[J]. *化工学报*, 2003, **54**(6): 754–759.
Luo Y Q, Yuan X G, Liu C J, et al. Simulation and characteristic analysis of cryogenic distillation process(I) equation of state for saturated hydrogen and thermodynamic properties calculation[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, 2003, **54**(6): 754–759.
- [22] 高云虎, 徐志红, 余兆钧, 等. 重氧水分离级联中氧和氧 18 浓度分布及其影响[J]. *化工学报*, 2014, **65**(1): 213–219.
Gao Y H, Xu Z H, Yu Z J, et al. Concentration distribution of deuterium and oxygen-18 and its influence in heavy-oxygen water separation cascade[J]. *CIESC Journal*, 2014, **65**(1): 213–219.
- [23] Chen M, Li P L, Hu C, et al. Dynamic simulation of a cryogenic batch distillation process for hydrogen isotopes separation[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, **47**(23): 11955–11961.
- [24] Dumitrache D C, De Schutter B, Huesman A, et al. Modeling, analysis, and simulation of a cryogenic distillation process for 13C isotope separation[J]. *Journal of Process Control*, 2012, **22**(4): 798–808.
- [25] Akbarian Shourkaei M, Rashidi A, Karimi-Sabet J. Life cycle assessment of oxygen-18 production using cryogenic oxygen distillation[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2018, **26**(9): 1960–1966.
- [26] 张召, 张梅梅, 朱伟平, 等. 低温精馏模拟实验平台的研制[J]. *西安交通大学学报*, 2021, **55**(8): 150–156.
Zhang Z, Zhang M M, Zhu W P, et al. Development of a simulation experiment platform for cryogenic distillation[J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2021, **55**(8): 150–156.
- [27] 田叶盛, 李虎林, 姜永悦, 等. 一种氖气生产稳定同位素的精馏工艺和装置: CN106731837B[P]. 2018–04–17.
Tian Y S, Li H L, Jiang Y Y, et al. Rectifying process and device of stable isotopes produced by neon gas: CN106731837B[P].
- [28] Agnes P, Albergo S, Albuquerque I, et al. Separating 39Ar from 40Ar by cryogenic distillation with Aria for dark-matter searches [J]. *The European Physical Journal C*, 2021, **81**(4): 359.
- [29] Aaron E, Agnes P, Ahmad I, et al. Measurement of isotopic separation of argon with the prototype of the cryogenic distillation plant Aria for dark matter searches[J]. *The European Physical Journal C*, 2023, **83**(5): 453.
- [30] Emara A. Argon calibration of a cryogenic distillation column for xenon isotopic enrichment[D]. Ottawa: Carleton University, 2023.
- [31] Wang S B, Yin L, Ju Y L. Multi-objective optimization of a cascade system for 136Xe enrichment via microchannel distillation[J]. *Energy*, 2025, **337**: 138702.
- [32] Kenig E Y, Su Y H, Lautenschleger A, et al. Micro-separation of fluid systems: a state-of-the-art review[J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, **120**: 245–264.
- [33] Yang R J, Liu C C, Wang Y N, et al. A comprehensive review of micro-distillation methods[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **313**: 1509–1520.
- [34] Preußner N. Coupled transport processes in zero-gravity distillation columns[D]. Darmstadt: Technische Universität Darmstadt, 2020.
- [35] 王佳硕. 微尺度气液相逆流传质分离装置开发及其性能研究 [D]. 天津: 天津大学, 2021.
Wang J S. Development and performance study of microscale device for gas-liquid counter-current mass transfer separation[D]. Tianjin: Tianjin University, 2021.
- [36] 郑雨婷, 方冠东, 张梦波, 等. 微化工精馏分离技术研究进展 [J]. *化工学报*, 2024, **75**(1): 47–59.
Zheng Y T, Fang G D, Zhang M B, et al. Research progress on micro-chemical rectification and separation technology[J]. *CIESC Journal*, 2024, **75**(1): 47–59.
- [37] Bottenus D, Caldwell D, Fischer C, et al. Process intensification of distillation using a microwick technology to demonstrate separation of propane and propylene[J]. *AIChE Journal*, 2018, **64**(10): 3690–3699.
- [38] Abiev R S. Miniaturization as one of the paths to process intensification in chemical engineering[J]. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2020, **54**(1): 1–2.
- [39] Zhang M K, Zhang X D, Guo L N, et al. Flow and thermal modeling of liquid metal in expanded microchannel heat sink[J]. *Frontiers in Energy*, 2023, **17**(6): 796–810.
- [40] Sundberg A, Uusi-Kyyny P, Alopaeus V. Novel micro-distillation column for process development[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2009, **87**(5): 705–710.
- [41] Lam K F, Cao E, Sorensen E, et al. Development of multistage distillation in a microfluidic chip[J]. *Lab on a Chip*, 2011, **11**(7): 1311–1317.
- [42] Lam K F, Sorensen E, Gavrilidis A. Towards an understanding of the effects of operating conditions on separation by microfluidic distillation[J]. *Chemical Engineering Science*, 2011, **66**(10): 2098–2106.
- [43] Canongia Lopes J N, Pádua A A H, Rebelo L P N, et al. Calculation of vapor pressure isotope effects in the rare gases and their mixtures using an integral equation theory[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2003, **118**(11): 5028–5037.