

综述与专论

DOI: 10.11949/0438-1157.

氦同位素低温分离技术研究进展

屈千喜^{1,2}, 贾朋¹, 陈欢^{1,2}, 储逸群^{1,2}, 徐冬^{1,2}, 潘长钊³

(¹ 中国科学院理化技术研究所低温科学与技术全国重点实验室, 北京 100190; ² 中国科学院大学, 北京 100049; ³ 深圳国际量子研究院, 广东 深圳 518048)

摘要: 氦-3 (³He) 作为氦的稀有同位素, 在国防安全、能源科学、量子科学、医学等领域都有着广泛的应用需求, 是非常重要的战略性同位素资源。目前, ³He 唯一的工业来源是核反应堆中氚的放射性衰变。近年来随着稀释制冷机、中子探测器等技术的发展, 全球对 ³He 的需求不断增长, 但 ³He 供应出现较大缺口, 供应短缺促使人们探索 ³He 多种潜在获取途径。本文总结了国内外各类氦同位素分离技术的研究进展, 包括低温超漏分离、热冲洗分离、低温精馏、低温吸附以及其他多种较少使用的分离方法, 并对这些方法进行了详细探讨与对比。最后, 本文展望分析了针对潜在的可用 ³He 资源进行富集提纯的全流程理论工艺和技术流程。

关键词: 氦同位素分离; 过滤; 蒸馏; 吸附; 膜

中图分类号: TB662; TQ 028.1

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-17

Research progress on cryogenic separation technology of helium isotopes

QU Qianxi^{1,2}, JIA Peng¹, XU Dong^{1,2}, PAN Changzhao^{1,2}, CHEN Huan^{1,2}, CHU Yiqun³

(¹ Key Laboratory of Cryogenic Science and Technology, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; ² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; ³ Shenzhen International Institute for Quantum Science and Technology, Shenzhen 518048, Guangdong, China)

Abstract: Helium-3 (³He), a rare isotope of helium, has broad application demands in fields such as national defense security, energy science, quantum science, and medicine, making it a crucial strategic isotope resource. Currently, the only industrial source of ³He is the radioactive decay of tritium in nuclear reactors. In recent years, with the development of technologies like dilution refrigerators and neutron detectors, the global demand for ³He has been continuously growing, yet there is a significant gap in its supply. This shortage has driven efforts to explore various potential approaches for ³He acquisition. This paper summarizes the progress of various helium isotope separation technologies at home and abroad, including cryogenic superleak separation, thermal flush separation, cryogenic distillation, cryogenic adsorption, and other less commonly used separation methods, with detailed discussion and comparison of these techniques. Finally, the paper looks forward to and analyzes the full-process theoretical processes and technical flows for the enrichment and purification of potential available ³He resources.

Keywords: helium isotope separation; filtration; distillation; adsorption; membranes

收稿日期: 2026-01-22 修回日期: 2026-06-04

通信作者: 贾朋(1996—), 男, 博士, 助理研究员, jiapeng@mail.ipc.ac.cn

第一作者: 屈千喜(2000—), 女, 博士, quqianxi22@mailsucas.ac.cn

基金项目: 中国科学院“中央级科学事业单位改善科研条件专项资金”科研装备项目

引用本文: 屈千喜, 贾朋, 陈欢, 储逸群, 徐冬, 潘长钊. 氦同位素低温分离技术研究进展[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1-17

Citation: QU Qianxi, JIA Peng, XU Dong, PAN Changzhao, CHEN Huan, CHU Yiqun. Research progress on cryogenic separation technology of helium isotopes[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1-17

引 言

氦(He)共有8种同位素, ^3He 至 ^{10}He ,但其中相对稳定、具有应用价值的只有 ^3He 和 ^4He 。 ^3He 是一种稀缺而重要的战略资源,一旦供应不足,国家安全、医疗、工业以及科学研究等多个领域都会受到影响。在国防安全方面, ^3He 因具有良好的中子吸收能力,被广泛用于中子探测器中。通常每台探测器约需填充50 NL(标准升) ^3He ,仅这一用途每年的需求量就达到50000–60000 NL^[1],也构成了当前 ^3He 最大的需求。科研领域对 ^3He 的需求同样不可忽视,尤其集中在低温工程和基础物理研究中。利用 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 浓溶液在稀释过程中产生的吸热效应,可以制成稀释制冷机,从而获得1 K以下的低温环境。稀释制冷机已成为超导量子计算芯片运行所需低温条件的重要保障,每年仅低温制冷方面的 ^3He 需求就高达2500–4500 NL^[2]。在医学领域, ^3He 还凭借其原子核极化特性用于核磁共振肺部成像,获得信息量较高的肺组织三维图像,实现对患者肺功能的实时监测,从而为肺部疾病的发现和诊断提供更可靠的依据。

随着科学技术的不断发展, ^3He 的需求持续飙升,然而供应却在减少,供不应求的状况凸显。美国能源部(DOE)自2009年就已经意识到了 ^3He 的短缺问题,同年的研究显示,美国的 ^3He 需求量预计超过每年6.5万升,而供应量将徘徊在每年1到2万升之间^[2]。据2020年数据统计,全球 ^3He 短缺量已达55000L^[2]。截至目前,国际上 ^3He 严重短缺的问题依旧未得到改善。在区域分布上, ^3He 的供应呈现美俄双寡头垄断态势,美国2010年 ^3He 的库存仅剩50000升^[3],其来源完全依托核武库氙的衰变^[4]。此

外,据估计,加拿大的重水堆具备每年10000升的 ^3He 产能^[3],但目前并未形成规模化提取。相较于美国和俄罗斯,中国的 ^3He 资源则完全依赖进口,是名副其实的“卡脖子”资源。在如今特殊的国际形势下,我国的 ^3He 进口已经受到了明显制约,一旦禁运,势必会影响到稀释制冷机、中子探测器等关键设备的生产。因此,如何寻找潜在的替代来源用于获取 ^3He 已成为了一项亟须解决的问题。

^3He 的商业化供应基本完全来源于核武库中氙(半衰期为12年)的放射性衰变。但是,作为氙衰变的副产物, ^3He 的产量并不取决于市场对其本身的需求,而是取决于核武器对氙的需求。现如今,随着全球范围内对核武器的抵制,这种 ^3He 来源已不再稳固可靠,且与和平发展的趋势背道而驰,亟需探索一种新的替代来源。表1总结了目前 ^3He 主要的替代来源。其中,氙主要来源于轻水反应堆和重水反应堆。每年从700兆瓦级压力的重水堆(PHWR)慢化剂覆盖气中可提取的 ^3He 数量在0.1~0.7m³(STP)之间, ^3He 的含量随着慢化剂中氙活度的增加而变化^[2]。我国绝大部分 ^3He 都是通过进口获得的。秦山核电站三期的堆顶覆盖气体,取样测试结果表明, ^3He 丰度约为0.5%。 ^3He 还广泛存在于月壤表面,但是受限于目前的技术和提取难度,并不作为可用来源进行讨论。 ^3He 的其他来源还包括直接从天然气或大气中分离出 ^3He ,天然气中轻同位素丰度较低,其占比约为 10^{-5} – 10^{-6} 。在众多潜在来源中,从天然气中提取 ^3He 是目前唯一可能会在经济上盈利的方法^[5]。因此,无论是从反应堆盖层气还是从天然气中的氦资源中提取 ^3He ,都需要氦同位素分离技术来获取 ^3He 。

表1 ^3He 的主要来源Table 1 Main resource of ^3He

来源	最终形式	^3He 含量	预估年产量	备注
月球	$^3\text{He}+^4\text{He}$	$\sim 175\text{ppm}(10^{-6})$	不定	开采难度大,成本高
大气		1.37ppm	0.2m ³ /年	要处理体积异常庞大的空气
天然气		0.1ppm	16.3m ³ /年	—
核反应堆氙系统覆盖气		130–600ppm	7m ³ /年	受到氙产量的限制

国外从天然气气田中提取 ^3He 的研究自20世纪中叶就开始了。当时进行了许多实验,证明了 ^3He 分离的可能性,并验证了实际分离丰度限度。截至目前,成功实现氦同位素分离的方法主要有7种,分别是低温超漏法(又称熵过滤器法)、低温热冲洗

法、低温精馏法、低温吸附法、相分离法、膜分离法、热扩散法。表2汇总了每种方法的分离机制并对比了优缺点。尽管每种分离技术都有各自的优势,但是也面临着不同的局限性和无法规避的缺点。然而迄今为止,并未有相关文章论述 ^3He 全丰度分离

体系及技术路线,本文将系统性总结氦同位素分离回收的全链条技术路线。技术发展历史,并针对潜在³He源提出富集、提纯、

表2 氦同位素不同分离方法优缺点对比
Comparison of Advantages and Disadvantages of Different Helium Isotope Separation Methods

分离方法	分离原理	优点	缺点	应用丰度范围
低温超漏	超流转变温度点差异	1. 装置结构简单,规模小;可以同时用于获取超高纯 ⁴ He和富集 ³ He; 2. 理论上分离流量有望实现可控,系统可以长时间连续稳定分离。	1. 会有一小部分 ³ He同位素会随着超流体 ⁴ He一起通过,具体比例取决于超漏本身的孔径大小; 2. 制作超漏件时,难以把控其最终的分离效果。	ppm级别~10%
低温热冲洗	超流转变温度点差异	1. 可进行连续处理; 2. 用于提纯 ⁴ He时,可达到丰度理论上不受限制; 3. 装置尺寸不大。	1. ³ He富集能够达到的丰度不高; 2. 连续取出过滤氮难度较大,流量不易调控;	ppm级别~10%
低温精馏	沸点差异	1. 分离效率高,氮蒸馏过程的分离因子近似与两组分的相对挥发率成正比,比热扩散过程的分离因子高得多; 2. 可进行连续处理,处理量大; 3. 理论上可达到极高的产品纯度。	1. 消耗的液体 ⁴ He较多; 2. 需要复杂的生产和操作设备,设备昂贵; 3. 对压力和温度变化敏感; 4. 耗时长。	2%~99.9%
低温吸附	吸附能差异	1. 效率高,生产力和效率与传统的精馏 ³ He- ⁴ He混合液体的方法不相上下; 2. 操作过程简单; 3. 设备简单;	1. 合适吸附剂少 2. 回收率低	有望实现全丰度覆盖
相分离	饱和蒸气压差异、稀释制冷	1. 原理简单 2. 初始阶段抽出 ³ He丰度高	1. 制冷成本高 2. 回收率低 3. 初始纯度要求高	20%~80%
膜分离	原子直径差异	1. 不涉及昂贵的分离装置,是一种更节能的同位素气体分离方法; 2. 工艺简单,污染小。	1. 分离效果不高	/
热扩散	质量差异	1. 结构简单,主要部件只有热扩散柱和级间回流装置; 2. 级联容易; 3. 单位高度具有很高的理论塔板数; 4. 适用于中、小规模轻元素、中等质量元素或惰性气体的同位素分离。	1. 耗电量大,不节能; 2. 生产能力低,效率低下 3. 处理的为300K以上的气态氮,密度远小于液氮,设备体积大,单个热扩散柱可能长达8米,为了产生所需的分离,还必须将几个柱级联。	技术已淘汰

1 低温超漏

超漏(Superleak)本质上是一种多孔过滤元件,与普通过滤器不同的是,它的孔径极小,一般都由孔隙小于或等于100Å的固体多孔材料所制成^[6]。已知⁴He的超流转变温度为2.17K,而³He仅为2.6mk,相差三个数量级。因此,当液氮被冷却到高于2.6mk且低于2.17K的温度区间时,其中一部分⁴He会转变为几乎没有黏性的超流态,在热机械作用下,可以轻易地通过超漏的孔隙,而此时³He依旧为

正常态,无法通过。如图1所示,根据这一原理,便可将两者在一定程度上分离开,从而达到富集³He或纯化⁴He的目的。

超漏法分离的装置结构简单,规模小,可用于从³He含量极少的商业氦气中富集³He。但由于³He的扩散作用,此法用于富集³He时,理论上可获得的³He丰度不高。因此,该法更适合作为从天然气中提取³He的第一步工艺,将ppm级别的³He富集至5%左右,从而为后续精馏、吸附等工艺提供原料。

1957年, Kuznetsov^[7]等通过实验测定了超漏法

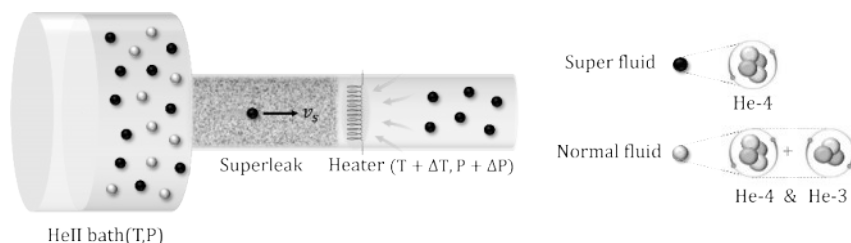


图1 低温超漏法分离原理

Fig.1 Separation principle of the cryogenic superleak method

用于分离 ^3He 和 ^4He 混合物的主要特性,富集系数约为 10^4 – 10^6 。装置如图2(a)所示:超漏2的上端焊接于冷凝器1的出口,下端通过针阀4与收集器5相连。冷凝器1和收集器5分别浸没于上、下超流氦浴内,通过对上、下浴液的抽气来控制超漏2两端的液体温度。实验结果表明,在超漏流量和冷凝器1

温度恒定的条件下,超漏两端的温差越大, ^3He 的富集度越高。1975年, Fatouros^[8]等报道了一种非常简单的 ^4He 纯化装置,结构如图2(b)所示。该装置使用室温漏率 $1.5 \times 10^{-8} \text{ Pa m}^3 \text{ s}^{-1}$ 的Vycor玻璃作为超漏件,获取的超纯 ^4He 中, ^3He 含量为 $0.4 \pm 0.2 \times 10^{-9}$,液体处理量可达 $2 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{h}$ 。

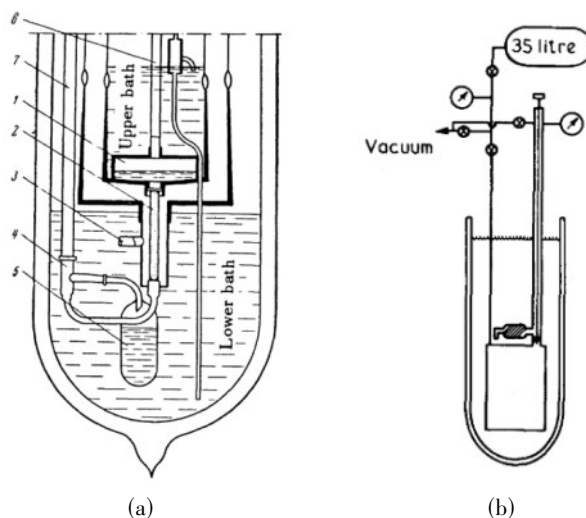
图2 Kuznetsov 超漏分离装置^[7](a), Fatouros 超漏分离装置^[8](b)

Fig.2 Kuznetsov superleak separation device (a), fatouros cryogenic superleak separation device (b)

在使用超流氦作为慢化剂的超冷中子(UCN)装置中,超流氦的 ^3He 与 ^4He 之比需小于 10^{-10} ,因此也必须对商业 ^4He 进行纯化后再使用。

2005年, Yoshiki^[9]等分别使用 Fe_2O_3 粉末和 Al_2O_3 粉末制作超漏,用于除去商业氦气中的 ^3He ,从而获得理想浓度的超冷中子(UCN)。制作超漏的装置如图3(a)所示,通过一个4kg铁锤的自由落体,将粉末一点一点地敲入黄铜管。实验装置如图3(b),经此装置处理后的商业氦气中 ^3He 与 ^4He 之比小于 3×10^{-9} 。

2013年, Leung^[10]将粒径为50nm的 Al_2O_3 粉末压入一根不锈钢管来制作超漏,并测得其室温下的 ^4He 泄漏率小于 $2 \times 10^{-7} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 。图4(a)为

此超漏的结构图。由于双层管壁的设计,超漏可以有效地淹没在超流氦浴中,从而沿着长度方向被冷却。作者同样测量了在不同热输入和浴温下,超漏的过滤速度,结果如图4(b),超漏的过滤速度随着热输入的增大和浴温的降低而提高。

2024年,贾朋等^[11]研制了一套用于冷却熵过滤器(超漏核心关键部件)的2 K实验平台,在此平台的基础上,研制了以 Al_2O_3 为介质熵过滤器,在以商用氦气(^3He 丰度为 1×10^{-8})为原料的实验中,成功实现了 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 的分离,并在出口获得了 ^3He 丰度为 2.4×10^{-10} 的超高纯 ^4He 。之后,2025年^[12],该团队继续探索了超漏分离氦同位素过程中温度、热输入对分离流量的影响,并通过实验得出超漏温度与分离

效果的影响规律。

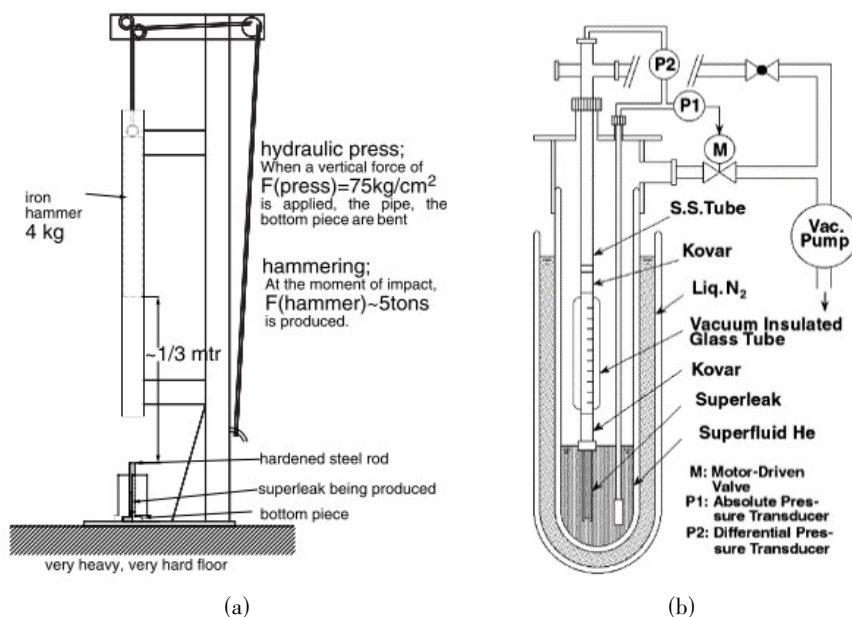


图3 Yoshiki 超漏制作装置(a)和超漏实验装置(b)^[9]

Fig.3 Yoshiki cryogenic superleak fabrication device (a) and cryogenic superleak experimental device (b)

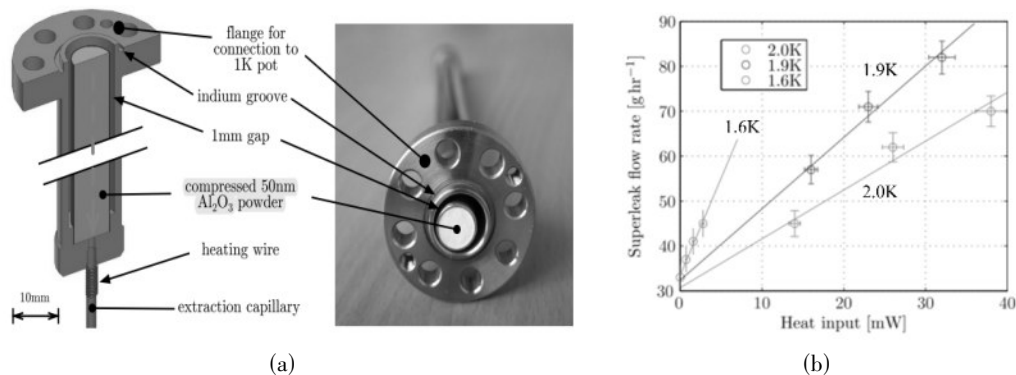


图4 Leung 超漏结构示意图(a)和超漏实验分离速率(b)^[10]

Fig.4 Schematic Diagram of Leung's Cryogenic Superleak Structure (a) and Experimental Separation Rate of Cryogenic Superleak (b)

2 低温热冲洗

与超漏类似,热冲洗法(Heat/Thermal flush)也利用了³He和⁴He超流转变温度不同的特性,但它并不需要借助多孔材料,而是通过热冲洗管中超流体与常流体之间的热逆流来实现分离。其原理如图6所示:为了维持化学势平衡,超流氦浴中的超流体原子会持续流向加热端,能量上升至常流体原子的能量后,又返回超流氦浴,从而在热冲洗管中产生逆流。在此过程中,⁴He原子会不断发生超流体-常流体之间的转换,而³He始终是常流体,只能背向热

源运动。于是,在⁴He的冲刷作用下,最终³He会在冷端聚集。

热冲洗法的结构简单,在用于纯化⁴He时,理论上可达到的丰度不受限制。但是,随着³He含量的升高,混合液的超流转变温度会降低^[13]。因此,受到温度的限制,热冲洗法在用于富集³He时所能获得的³He丰度不高,可用于³He提取工艺的预处理阶段。

1947年,LANE^[14]研制了一套在液氮中使用热冲洗法分离³He的装置。LANE使用³He含量1.3ppm的商业氦气作为原料,经热冲洗后的氦气中³He含

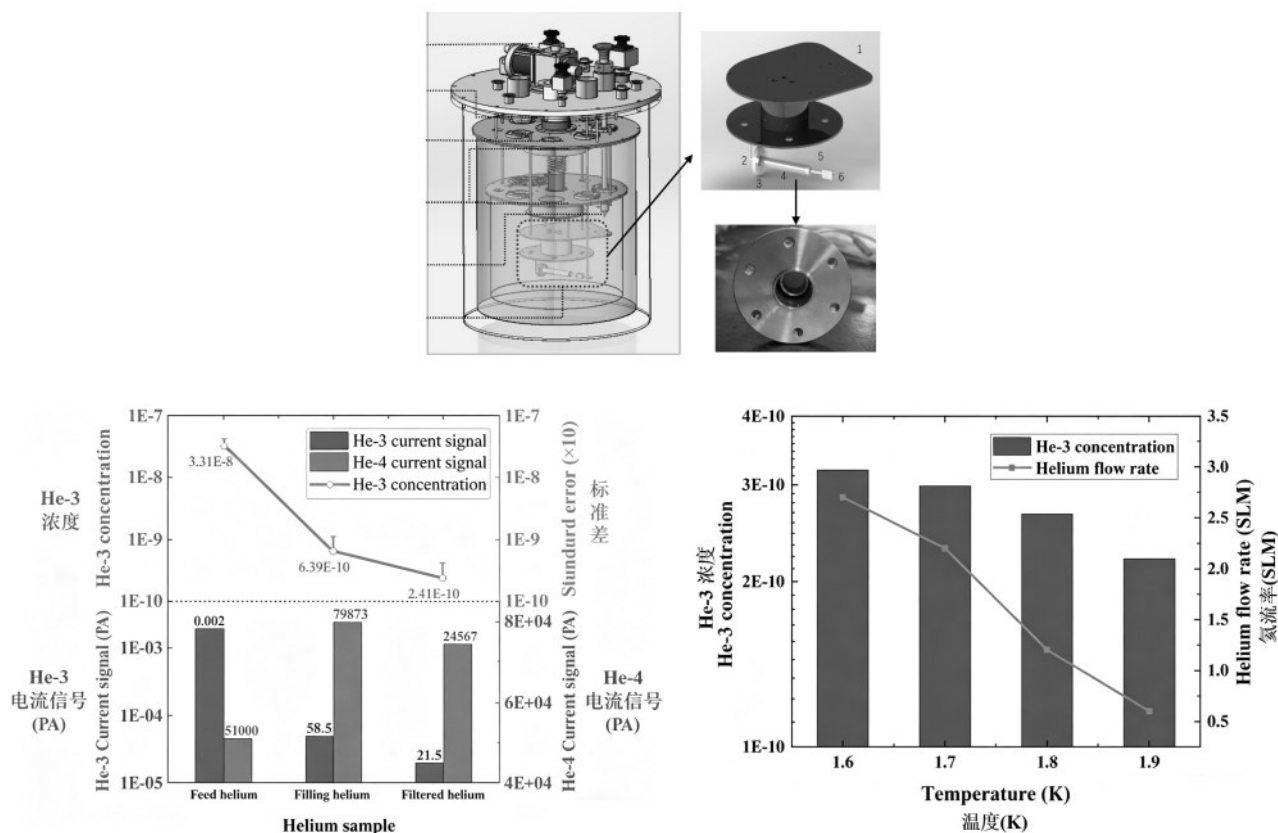
图5 中国科学院理化技术研究所超漏装置及实验结果^[11,12]

Fig.5 Cryogenic superleak device and experimental results of the Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences

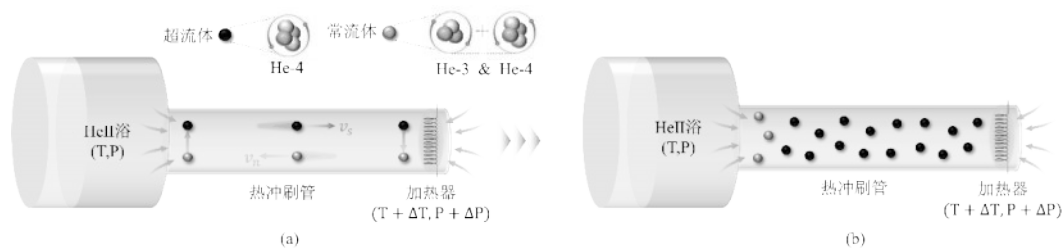


图6 低温热冲洗法分离原理

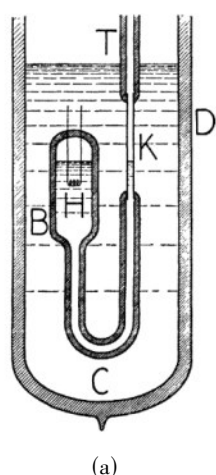
Fig.6 Separation Principle of the Cryogenic Thermal Flush Method

量170ppm,富集系数达130。其装置结构如图7(a)所示,在液氮杜瓦瓶D中浸有玻璃容器B,该容器依次通过一根1.5mm的玻璃毛细管C、一根1.5mm的Kovar合金管K以及另一根1.5mm的毛细管T与杜瓦瓶外部相连。将2L商业氦气通入B中液化,得到的液体体积约2.5ml,此时将氮浴温度降至 λ 点以下进行热冲洗实验,结果如图7(b)。样品0-4的 ^3He 丰度数据表明,温度为2.01K时,混合液中的 ^3He 会背向热源方向运动,验证了热冲洗用于氮同位素分离的可行性。但样品5-8的结果并不具备参考价值,因为在2.01K的实验过程中,已经取出了溶液中

相当一部分的 ^3He ,导致原料中 ^3He 初始丰度发生变化,富集结果也受到影响。

1949年,Reynolds^[15]对上述装置进行了改进,其结构如图8所示。相较于之前的装置,Reynolds在玻璃容器B和玻璃管S的外部添加了一个真空罩,这样便可使加热器施加的热流产生明确的路径,有助于在热冲洗管S上建立温差。此实验使用的原料气为2L(S.T.P.) ^3He 和 ^4He 的混合气,其中 ^3He 含量约100ppm,冲刷完成后可达到的最高丰度为4%,富集系数为400。

1953年,Soller^[16]设计了一种处理量更大的热冲



(a)

TABLE I. Summary of experimental data.

Sample	V_0 Volume of gas used to produce liquid $\text{cm}^3(\text{STP})$	He^3/He^4 in V_0 $\times 10^6$	Heat sup- plied watts	Time during which sample was held at temp. T min.	T $^\circ\text{K}$	He^3/He^4 measured $\times 10^6$
0	2040	1.3	—	—	300	1.3
1	2040	1.3	0	35	2.01	4.4
2	2032	1.29	0	—	2.01	10.4
3	2025	1.26	0.017	10.5	2.01	170
4	2016	0.63	0.017	—	2.01	52
5	2006	0.34	0	40	1.82	0.8
6	2000	0.34	0.017	15	1.82	<0.04
7	1963	0.34	0.023	14	1.82	<0.04
8	1932	0.34	0	2	1.82	<0.04

(b)

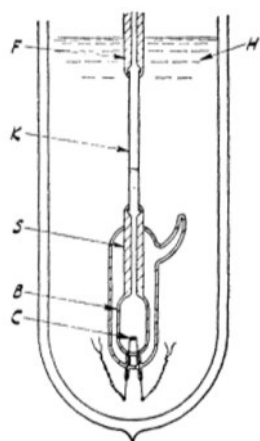
图7 LANE热冲洗装置及实验结果^[14]Fig.7 LANE thermal flushing device and experimental results^[14]图8 Reynolds热冲洗装置及实验结果^[15]

Fig.8 Reynolds thermal flushing device

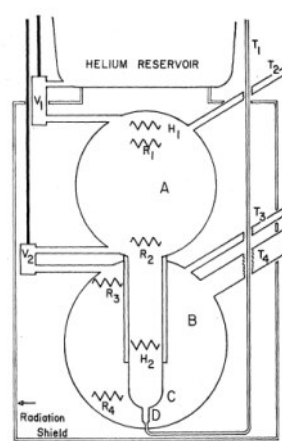
图9 T. Soller热冲洗装置^[16]

Fig.9 T. Soller thermal flushing device

洗实验装置,结构如图9所示。薄铜壁C的上端与铜球A相连,下端浸入铜球B中。通过泵管 T_4 将两球中的液体温度降至 λ 点之后,打开A上端的加热器 H_1 ,使超流氦在C中进行热冲洗。实验中使用的原料气中 ^3He 含量为0.16ppm,单次冲洗获得的 ^3He 丰度约0.5%,富集系数高达 3×10^4 。但Soller获得的丰度数据并不是由质谱仪实测得到的,而是通过蒸汽压换算获得的,因此结果可能存在一定误差。

1976年,Atkins和McClintock^[17]采用超漏辅助热冲的方法进行分离实验。由于质谱仪可检测到的最低丰度有限,故预计最终产品中的 ^3He 含量约为 10^{-12} 。装置结构如图10(a)所示:铜容器a置于铜屏蔽b内,而b整体被浸泡在He II浴中。在热冲洗的驱动下,溶液中的超流体成分通过铜镍合金管j、h及超漏d进入a内,最终经i管取出。1977年,

Scott和McClintock^[18]报道了一种热冲洗装置,理论上可使 ^4He 和 ^3He 之比大于 2×10^{15} 。如图10(b)所示,此装置中的热冲洗管b为锥形结构,上端浸在He II浴溶液c中,下端与铜容器a连通。在a上施加热流 Q ,锥内外产生温差,从而使锥内的常流体和超流体之间发生热逆流。a中原料的 ^4He 与 ^3He 之比 $R_{43} > 2 \times 10^9$,从d中收集到的样品 $R_{43} = 3.2 \times 10^3$,富集系数高达 7.8×10^5 。1978年,McClintock^[19]在热冲洗中融合超漏,制作出了一种纯化 ^4He 的低温恒温器,理论上可使 ^4He 和 ^3He 之比大于 2×10^{15} 。装置结构如图10(c)所示,低温恒温器j浸在He II浴溶液a内,铜罐d通过黄铜支撑管i与j相连。冲刷管b后装有 Fe_2O_3 粉末压制的超漏件c。当浴液被抽至低于 λ 点温度之后,打开加热器 H_1 ,使浴液在b中产生一次热冲洗。He II中的超流体流向H1,经过超漏c进

入罐d。当d被充满后,打开H₂加热其外表面,使f 中的液体产生二次热冲洗。

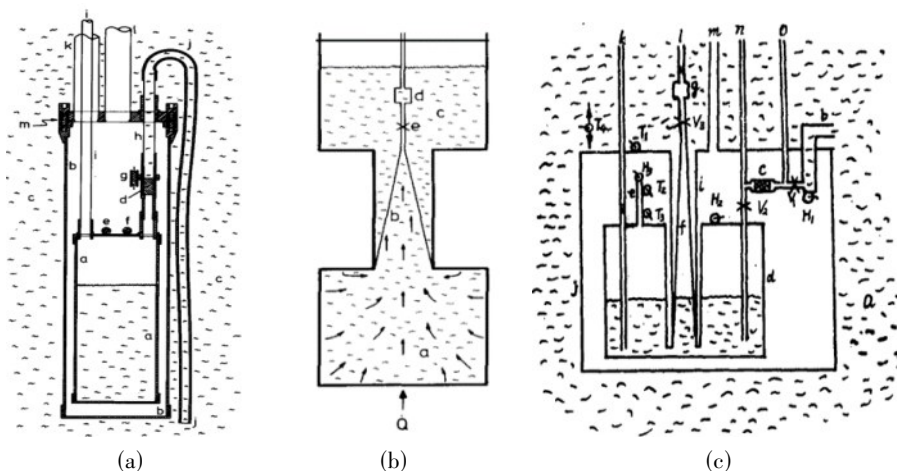


图10 T. Atkins热冲洗装置^[17](a) Scott热冲洗装置^[18](b) McClintock热冲洗装置^[19](c)

Fig.10 T. Atkins thermal flushing device (a), Scott thermal flushing device (b), McClintock thermal flushing device (c)

与上述装置原理类似,1981年, Moss^[20]也设计了一种用超漏辅助的热冲洗的装置,用于获取纯净⁴He。经该装置处理的氦气,³He含量可从 10^{-7} 降至 10^{-11} ,净化速率约 $1 \times 10^{-5} m^3/h$ 。如图11所示,圆罐U中的商业氦气经过液氮冷却的沸石阱Z后进入

冷凝器C,在C中变为液体之后进入冲洗管F。待浴液温度降至 λ 点以下,打开H_F,使超流体成分流向H_F并经过超漏S进入收集罐P中。运行结束后P中液体蒸发,最终在罐R中获得超纯⁴He。

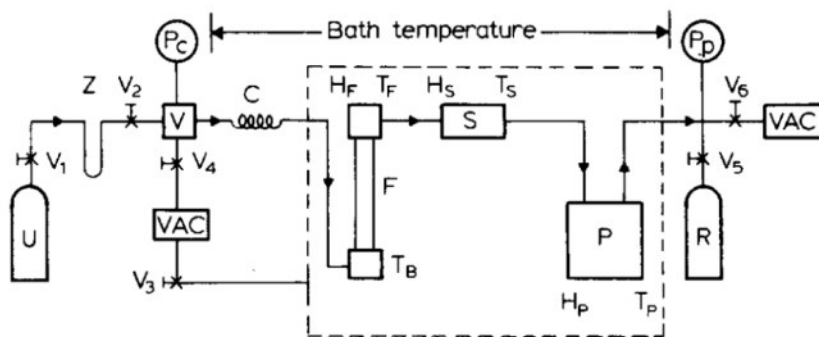


图11 Moss热冲洗分离装置^[20]

Fig.11 Moss Thermal Flushing Device

3 低温精馏

低温精馏(cryogenic distillation)是利用混合物中各组分沸点(挥发度)的差异来将混合物分离的气液传热传质的过程。在二元精馏中,混合物中沸点低的组分容易挥发,称为易挥发组分,而沸点高的组分难挥发,称为难挥发组分。在气液接触过程中,易挥发组分不断从液体中汽化为气体,难挥发组分不断从气体冷凝成液体,经过多次汽化、多次冷凝,理论上能实现混合物的完全分离。

由于³He和⁴He的沸点不同,饱和蒸汽压相差很大,其平均相对挥发度可达3以上,理论上可利用低温精馏分离得到较纯的³He。在一定操作条件下,利用低温精馏可将³He含量在1%-9%的氦同位素提纯至99.9%以上^[21]。氦同位素低温精馏作为精密精馏具有它的特殊性和复杂性,因此需要对精馏过程进行理论分析模拟,获得精馏过程的最佳操作工况。在国内外关于氦同位素精馏的研究中,作为量子流体的氦溶液,其气液相均不能按照理想流体处理。由于氦同位素体系的特殊性,其混合物中涉及

的热力学数据依旧较为缺乏,造成这种问题的原因是还没有一个可以准确描述氦溶液(^3He - ^4He)热力学性质的热力学模型。因此,至今还没有一个完善的热力学模型用于液氦的精馏计算。

1957年,Kuznetsov^[7]推导计算了填料塔的传质单元高度、塔板数、临界蒸汽速度和填料层的持液量等流体力学性能与传质特性。特别地,对各种蒸汽质量速度 U_m 的持液量进行了评价,得到了 $U_m = 0.005\text{--}0.02\text{g/cm}^2\cdot\text{s}$ 时的 ^3He 滞留量为 $(0.7\text{--}1) \times 10^{-2}\text{cm}^3$ 。除此之外,该研究人员进行了实验研究,结果与理论分析相吻合。1991年,Bronshtein^[22]等建立了精馏逐板计算的算法程序,模拟分析了精馏过程中的关键参数:理论塔板数、压力、冷凝器热负荷、产物丰度等相互间的关系。2019年罗马尼亚研究人员^[23]针对从核反应堆中提取 ^3He 的可行性以及利

用CHEMCAD模拟氦同位素精馏进行了研究,模拟结果得出操作压力为17kPa时,5%的 $^3\text{He}/(^3\text{He}+^4\text{He})$ 混合物通过精馏塔后, ^3He 纯度可提纯至99.11%。2024年,徐冬等^[24]基于McCabe-Thiele方法对低温精馏塔建立数学模型,如图12(a)所示,研究了2 K精馏塔回流比与进料丰度对出口 ^3He 丰度的影响,采用泡点法进行数学模型求解,计算了塔内温度、气液相成分分布等结果,模型输出结果与现有文献所报道的试验数据拟合度良好。之后该团队还针对2 K精馏塔用Heli-Pack散堆填料进行了稳态过程的流体动力学行为数值模拟^[25],图12(b),得到了精馏塔各阶段压降和持液量分布,研究结果表明填料的压降会影响精馏塔的持液量,进而影响塔顶和塔底的 ^3He 丰度。

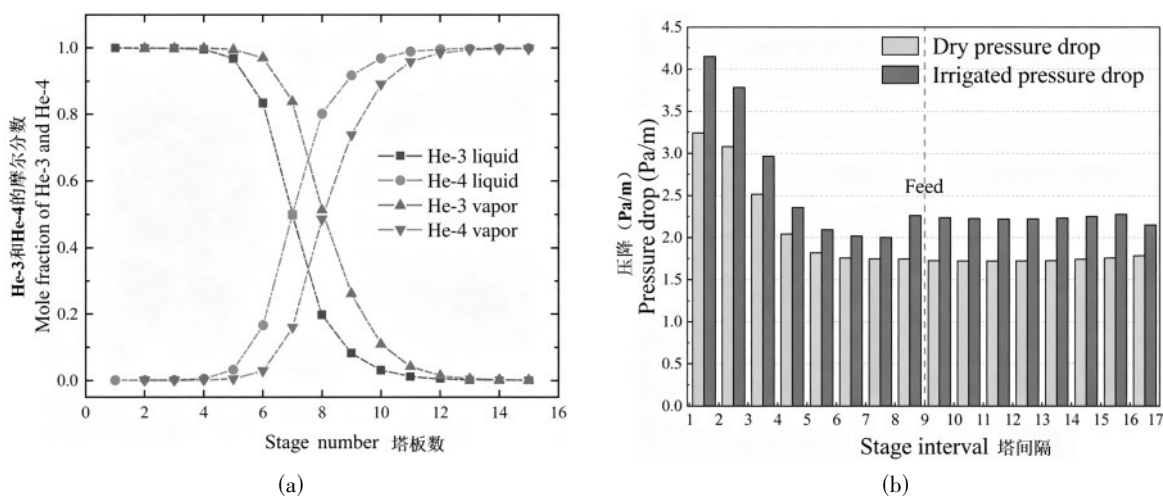


图12 中国科学院理化技术研究所精馏模拟结果^[24,25]

Fig.12 Distillation simulation results of Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences

在氦同位素低温精馏实验方面,1956年,莫斯科物理研究所^[26-27]利用液氦为冷源,分别对精馏和热机械效应两种分离氦同位素的方法进行了实验分析。设计的单一精馏装置如图13所示,精馏塔为直径3mm、长100mm的玻璃管,填充有直径1×0.15mm的康铜丝螺旋环填料。实验表明,在1.8K-2.3K的温度梯度下,丰度为 10^{-8} 的 ^3He 进料被富集至0.2%,丰度增加了 10^5 倍。作者通过对热机械效应方法的有效性评价,发现高丰度时,扩散过程无法进行,理想状态下,温度在2.0K左右时,热机械效应有最高的分离系数。因此,作者得出另一个结论:对 ^3He 丰度大于5%的混合物进行富集、提纯宜采用精馏法进行。为此研制了一系列从 ^3He 丰度0.1%

以上的混合气中浓缩 ^3He 的装置,其中最有效的装置如图14所示。其中过滤器由一根长45mm的2×4mm铜管构成,内部密集地压入 Fe_2O_3 ;精馏塔为内径9.6mm,壁厚0.2mm,长200mm的不锈钢管,填充有1.5×0.2mm的康铜丝螺旋环填料。初始的 ^3He 丰度为1.6%,第一次富集同时利用热机械效应和低温精馏,在塔顶温度为1.5K、操作压力为2.67kPa下,获得的产物 ^3He 丰度为40%,对应的气体混合物的进料流量为100L/h(1.67SLM),塔顶馏出流量为6L/h(0.1SLM),热机械效应后的 ^4He 气体中的 ^3He 丰度仅剩 4×10^{-6} ,分离系数达到 10^4 ;第二次提纯利用第一次富集产物,仅利用1.46K-2.0K温度梯度的精馏塔,在6.0kPa操作压力下可使 ^3He 丰度最终提纯至

99.95%–99.97%。该装置的总分离效果很好,但存在操作冗杂、不可连续运行等缺点。

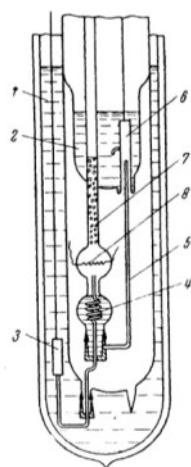


图13 单一精馏装置^[26]

Fig.13 Single distillation device

注:1、2-杜瓦瓶;3-调节阀;4-收集腔;5-铜管;6-调节阀;7-精馏塔;8-温度计

1, 2 - Dewar flasks; 3 - control valve; 4 - collection chamber; 5 - copper pipes; 6 - control valve; 7 - distillation column; 8 - thermometer

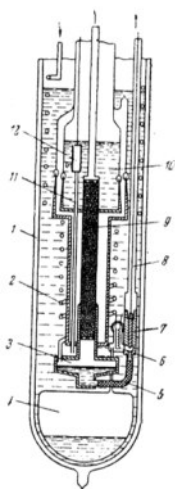


图14 热机械效应+精馏综合装置^[26]

Fig.14 Thermomechanical effect + distillation integrated device

注:1-外部杜瓦瓶;2-盘管;3-蒸发器;4-收集腔;5-过滤器;6-加热器;7-阀门;8-管道;9-精馏塔;10-内部杜瓦瓶;11-管道;12-调节阀

1957年,Kuznetsov^[7]通过实验测定了填料精馏塔中³He-⁴He混合物的流动特性、传质特性,实验结果与推导的用于计算塔内蒸汽流动的表达式结果基本相吻合。其精馏实验装置如图15所示。塔1

是一个7.5×8mm的不锈钢管,它由长30mm和40mm的两部分组成,填充有2.5×0.25mm的康铜丝螺旋环填料。结果表示处理氦同位素³He含量仅为1%–2%的混合物,使用长80–100mm、直径7–8mm的填料塔,结合超漏的总富集系数可达10⁵–10⁶,在此条件下,6产率可达8–10L/h,但持液量约为200–300cm³。

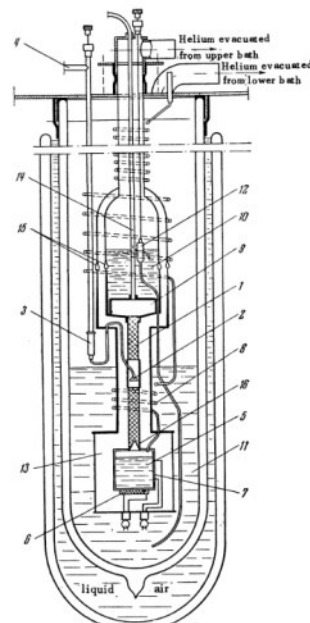


图15 Kuznetsov 填料精馏塔装置示意图^[7]

Fig.15 Schematic diagram of Kuznetsov packed distillation column device

注:1-精馏塔;2-蒸汽入口;3-调节阀;4-管道;5-液氦腔;6-加热器;7-温度计;8-线圈盘管;9-冷凝器;10-上部浴槽;11-下部浴槽;12-调节阀;13-真空夹层;14-管道;15-铜型玻璃键;16-金属丝网锥支撑

1971年,Wilkes^[21]等研究人员针对可连续精馏分离氦同位素的实验装置进行了研究,利用液氦为冷源,设计的精馏装置如图16所示。作者用McCabe-Thiele法估计了理论塔板数N为15,等板高度HETP约为3.2cm,精馏塔为总高48cm,内径1.2cm不锈钢薄壁管,填充有1.8×1.8×0.9mm的heli-pak填料。进料位置为正中部,进料速率约为1L/min(STP),再沸器功率为80mW,质量流量为6.0×10⁻³g/s(120–172L/h),产率为5.2L/h(STP),冷凝器温度为1.93K,对应再沸器温度为2.80K,操作压力为17.332kPa,全液进料,回流比32。该连续精馏填料

塔成功将 ^3He 丰度从8.7%富集至99.95%。

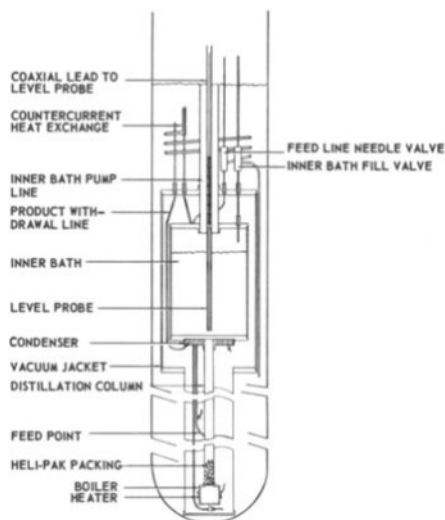


图16 Wilkes 连续精馏装置^[21]

Fig.16 Wilkes continuous distillation device

1995年,莫斯科研究人员^[28]针对氦同位素精馏有关填料效率的研究空白,设计了类似的低温精馏装置,精馏塔直径20mm,高300mm,填充氧化铜螺旋柱填料(3.4×4.8×0.4mm),实验过程中的测量值包括:塔压、冷凝器、再沸器与塔间的压力、再沸器的热负荷、冷凝器、再沸器与塔间的沸点,以及沿塔高的四个截面上的冷凝温度。并从塔截面上提取液样,用质谱仪测定其组分,以最终获得填料分离效率等板高度(HETP)的值,结果表明在气速为0.012–0.038m/s时,HETP为25mm,具有较高的分离效率。2018年,Petar^[29]等研究人员研制了一套利用制冷机为冷源的氦同位素分离系统,如图17所示,图中右边为精馏氦同位素单元,该单元以左边的超漏单元的出口为进口,在冷凝器温度为1.3K下,可将0.62%的 ^3He 混合物富集至82.4%。

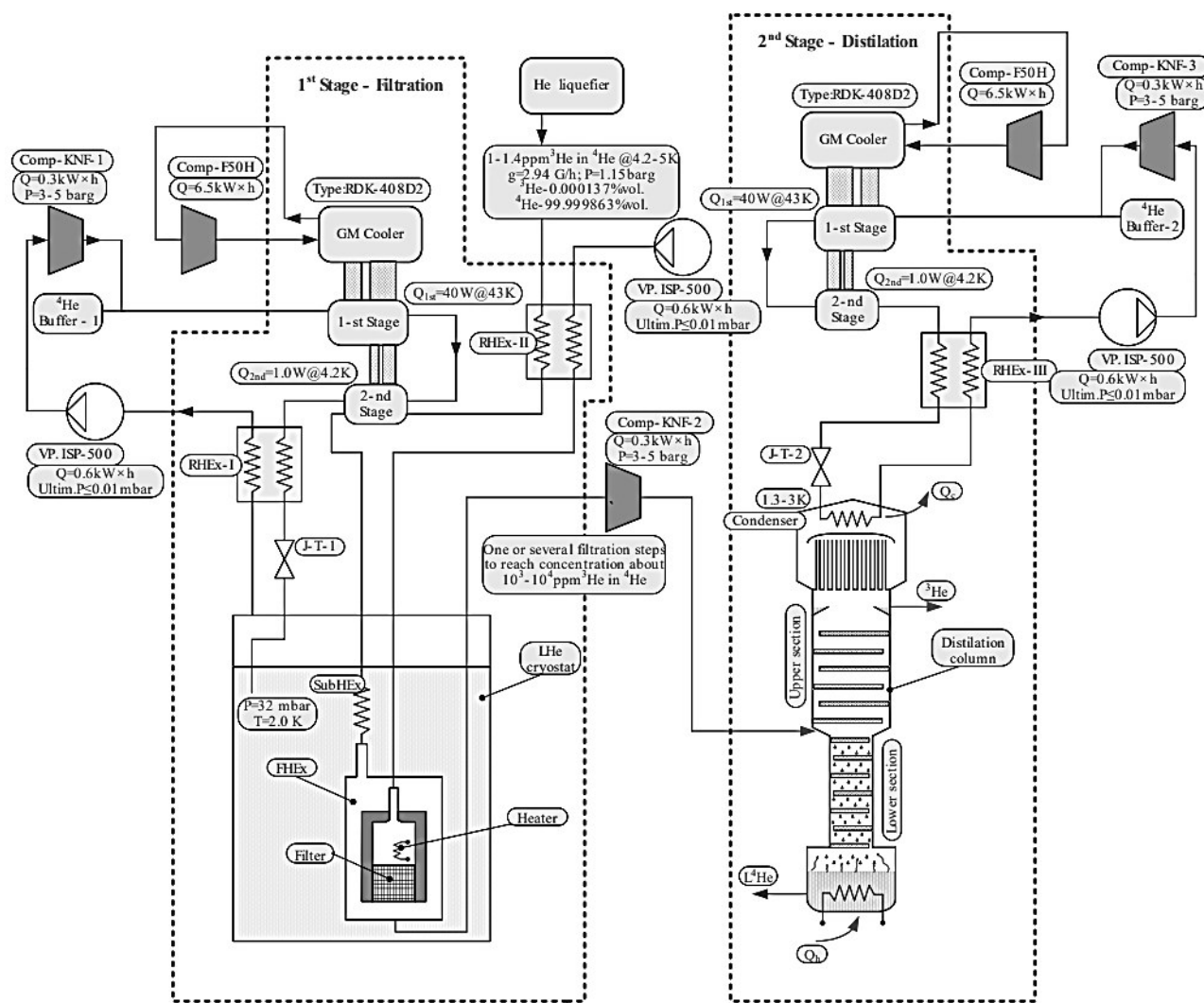


图17 Petar 超漏+精馏实验方案^[29]

Fig.17 Petar superleak + distillation experimental scheme

4 低温吸附

吸附法是依靠吸附剂对不同组分气体的吸附能力差异来进行分离操作的。以 SiO_2 玻璃为例,实验发现,当温度低于4.2K时, ^4He 可被玻璃吸附,即使长时间抽气也无法去除,但 ^3He 却不会被吸附^[30]。因此,利用 SiO_2 玻璃的选择性吸附便可使 ^3He 和 ^4He 分离。1969年,Hornung^[30]通过实心以及空心圆柱体玻璃样品在0.5–4.2K吸附 ^3He 和 ^4He ,通过硅玻璃样品的热容变化来表示最终吸附结果。实验结果表明,在低于4.2K的温度下, ^4He 可以被硅玻璃吸附,然而 ^3He 则因为较低的吸附能无法被吸附在硅玻璃上。由此看来,硅玻璃在分离 ^3He 和 ^4He 方面有一定作用。1977年,Thompson^[31]在1K–3K的温度下对Vycor玻璃吸附 ^3He 、 ^4He 混合物展开吸附实验,实验结果显示,在1–3K的温度范围内, ^4He 在Vycor玻璃

上的吸附量显著高于 ^3He ,在1K以下, ^4He 的吸附层厚度迅速增加。此外,研究还通过Langmuir和BET方程拟合数据计算得到 ^4He 的优先吸附能,这表明vycor玻璃可用于 ^3He 和 ^4He 的分离研究。然而,至今并未有相关研究利用上述两种材料实现 ^3He 的提纯。目前,仅有相关研究利用活性炭成功实现了 ^3He 的提纯。2004年,Dmitriev^[32]等利用CKT型活性炭吸附技术从 ^3He 和 ^4He 混合物中成功提纯 ^3He 。分离装置如图18所示。结果表明, ^3He 净化效率与吸附柱内压力有关,当压力小于10torr时,净化效率要高于100torr的压力。此外,气体分离效率还取决于流速,研究指出0.03l–0.2l/min的流速最佳,最后,研究指出当初始进料 ^3He 丰度为72%时,净化后的混气中 ^3He 丰度可达99%以上,经过多次循环净化,最终可获得99.9%以上丰度的 ^3He 。

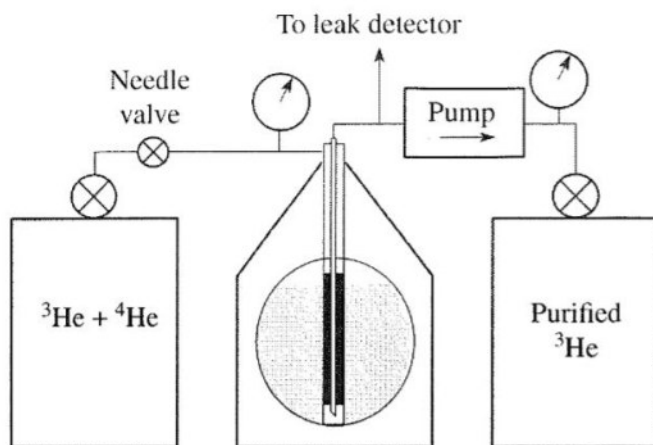


图18 Dmitriev低温吸附简化装置图^[32]

Fig.18 Dmitriev low-temperature adsorption simplified device diagram

2020年,Carlos Perrez^[33]等学者搭建了一套完备的低温吸附分离系统,如下图19(a)所示。该系统主要由两部分组成,第一部分主要通过液氮冷阱来消除非氦气体部分,第二部分则通过含有活性炭的液氮冷阱来消除 ^4He 。此外,研究还设计了一个声学共振腔,可通过测量样品中的声速检测净化后 ^3He 的丰度。然而,该研究并未给出该系统纯化 ^3He 后的具体丰度,也未展开压力、温度、流速对分离效率影响的相关研究。2024年,贾朋等^[34]人研制了一台低温静态吸附测试装置,如图19(b)所示,可对不同吸附剂在不同温度、不同压力下的氦气吸附量进行测量,这对遴选合适吸附剂有指导意义。

5 相分离法

相分离法实际是利用了 ^3He – ^4He 混合物在1K以下温度的特性。当 ^3He – ^4He 混合气体被降温至0.87K以下温度时,会出现相分离现象,氦溶液分为浓相(含 ^3He 量多)和稀相(含 ^3He 量少),这也是稀释制冷的基本原理之一。本文主要针对氦同位素的分离,对稀释制冷部分不进行过多展开。如图20所示, ^3He 在极低温下蒸气压远高于 ^4He 。0.5K温度时, ^3He 的蒸气压是 ^4He 的10000倍,可以通过蒸气压的不同在稀相中去除大部分的 ^4He 从而获得 ^3He 。此外,如图21所示,在氦同位素溶液趋近于绝对零度时,浓相的中 ^3He 丰度接近于100%,利用该方法

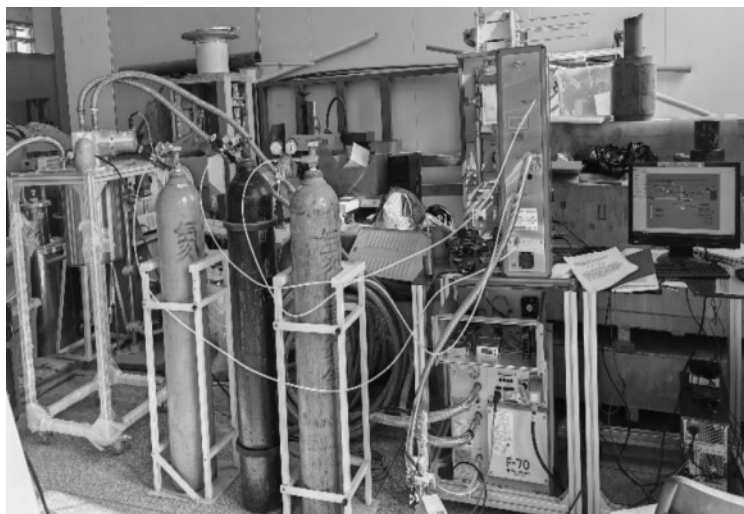
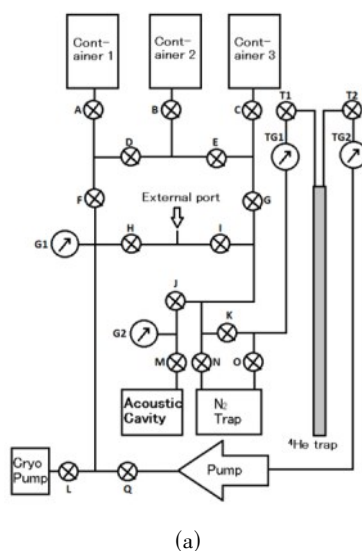


图19 Carlos Perez 吸附装置^[33](a)中国科学院理化技术研究所低温吸附测试装置^[34](b)

Fig.19 Carlos Perez adsorption device (a), low-temperature adsorption test device of Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences (b)

理论上可获得丰度非常高的³He,但是制冷成本过高,不适合大规模使用,此外,该方法对³He初始丰度较低的原料气不适用。

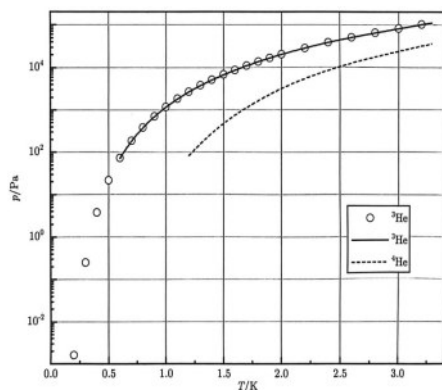


图20 低温下³He-⁴He压力随温度的变化^[35]

Fig.20 Pressure variation of ³He-⁴He with temperature at low temperatures

6 膜分离法

膜分离技术主要利用³He和⁴He分子质量或扩散速率的差异,通过一层类似半透膜的屏障部分实现氦同位素的分离。膜是一种具有选择性分离的材料。当由两种或两种以上组分的混合物组成的原料通过半透膜时,其中一些组分比其他组分移动得更快,由此可将两组分部分分离。目前已有大量关于石墨烯衍生物用于氦同位素分离的理论研究

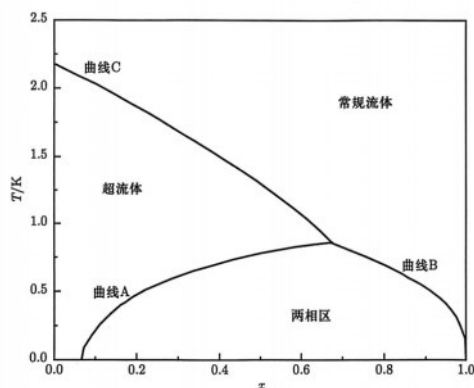


图21 ³He-⁴He混合液相分离示意图。曲线A是超流相与两相区的交界,曲线B是常规流体与两相区的交界,曲线C是超流相与常规流体相的交界。150mK以下,曲线A可以用经验公式 $x(T) = x_0 k(1 + \beta T^2)$ 描述,270mK以上,曲线B可以用经验公式 $1 - x(T) = 0.85 T^{3/2} e^{-0.56/T}$ 描述^[36]

Fig.21 Schematic diagram of ³He-⁴He mixed liquid phase separation. Curve A is the boundary between the superfluid phase and the two-phase region, Curve B is the boundary between the normal fluid phase and the two-phase region, and Curve C is the boundary between the superfluid phase and the normal fluid phase. Below 150 mK, Curve A can be described by the empirical formula $x(T) = x_0 k(1 + \beta T^2)$; above 270 mK, Curve B can be described by the empirical $1 - x(T) = 0.85 T^{3/2} e^{-0.56/T}$

报道,但这些研究均停留在理论阶段,尚未开展相关实验验证。研究中涉及的膜主要包括聚苯乙烯(2D-PP)、功能化石墨烯孔、纳米多孔多层膜、Gr2、

Gr3、多孔石墨烯和石墨烯膜等。

2012年, Hauser 和 Schwerdtfeger^[37]通过计算证明了利用一种新型的纳米多孔功能化石烯膜, 可以有效地分离 ^3He 和 ^4He 。石墨烯片中的功能化孔如图22所示。对于最合适的类型, 作者保守预测: 在10K的温度下, $^3\text{He}/^4\text{He}$ 的比值为19, 通量为 $10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

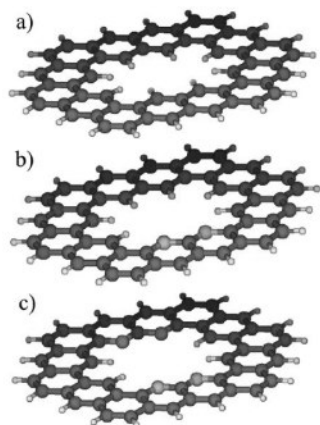


图22 氦通过功能化石烯孔隙传输的模型:

Fig. 22 Model systems for the analysis of the helium transmission through a functionalized graphene pore: (a) hydrogen-passivated pore, (b) single-sided nitrogen-doped pore, and (c) two-sided nitrogen-doped pore. Carbon is printed in orange, hydrogen is printed in white, and nitrogen is printed in blue.

注:(a)氢钝化孔隙;(b)单面氮掺杂孔隙;(c)双面氮掺杂孔隙(碳为黑色;氢为白色,氮为灰色)^[38]

2021年, 王露^[38]通过分子动力学模拟研究发现, P_2C_3 膜在低温条件下具有分离 ^3He 和 ^4He 的潜力。与石墨烯相比, P_2C_3 表现出更高的选择性和透过性(在49K时, 透过率为 $10^{-34} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$, 选择性为18)。作者在假设输入压强 $P=2\text{bar}$ 、压强差 $\Delta P=1\text{bar}$ 的条件下, 分析了 P_2C_3 膜在10–40K温度范围内的透过性和 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 的选择性, 结果如图23和图24所示。计算结果表明, 随着温度的升高, 两种同位素的透过率都逐渐增大。由于量子隧穿效应与零点能效应相互竞争, 两种同位素的透过率曲线在约27 K处出现交叉。在27K以下, ^3He 的透过率高于 ^4He , 表明此时量子隧穿效应占主导地位, 随着温度的进一步升高, ^4He 的透过率超过了 ^3He 的透过率, 说明此时零点能效应的影响更加突出。 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 的动力学选择性在图24中显示, 随着温度从10K升高到27K, $^3\text{He}/^4\text{He}$ 的动力学选择性从754迅速下降到1, 这表明在较低的温度下, P_2C_3 膜对于 ^3He 的选

择性很高。因此, P_2C_3 膜具有分离氦和氦同位素的潜力, 值得进一步实验研究。

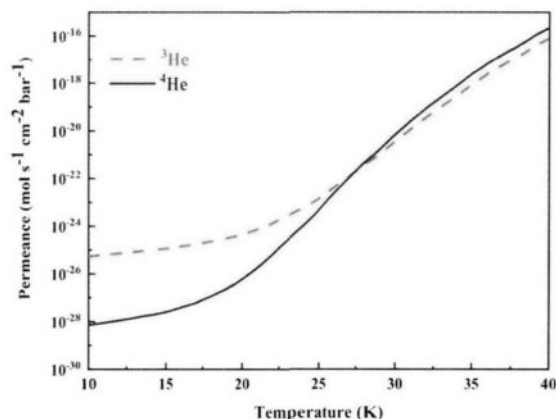


图23 ^3He 和 ^4He 同位素的透过率^[39]

Fig. 23 Permeability of ^3He and ^4He isotopes

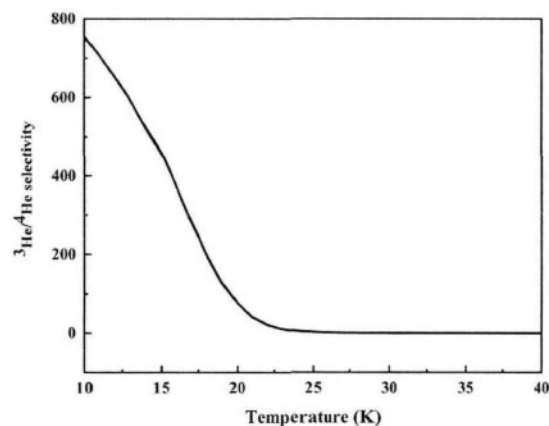


图24 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 的动力学选择性^[39]

Fig. 24 Kinetic selectivity of $^3\text{He}/^4\text{He}$

2021年, Bhowmick^[39]等借助环形聚合物分子动力学(RPMD, ring polymer molecular dynamics)方法, 研究了利用具有可变孔径的石墨二炔(Gr2)和石墨三炔(Gr3)二维膜分离氦同位素的可行性。图25展示了 $^4\text{He}/^3\text{He}$ 选择性随温度的变化。图中表明, 对于Gr2膜, 随着温度从20 K上升到30 K, $^4\text{He}/^3\text{He}$ 选择性增加。在30 K时, 获得了最大的选择性(≈ 2), 有利于较重的同位素传输。对于Gr3膜, $^4\text{He}/^3\text{He}$ 选择性在20 K时达到最大值(1.17), 在50 K时逐渐降低, 然后几乎保持不变(0.87–0.83), 在较高的温度条件下略微偏向于 ^3He 。

7 热扩散法

“热扩散”是指气体混合物中, 温度梯度的存在所导致的两种成分的相对丰度不同的现象。热扩

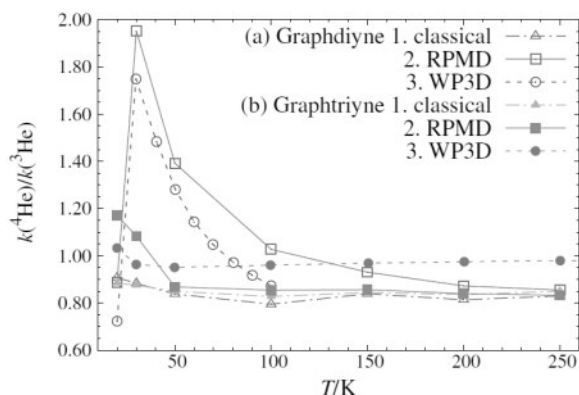


图25 $^4\text{He}/^3\text{He}$ 速率系数比值 $k(^4\text{He})/k(^3\text{He})$ 的变化

Fig. 25 Variation of the $^4\text{He}/^3\text{He}$ rate coefficient ratio, $k(^4\text{He})/k(^3\text{He})$, calculated using 1.classical(triangle), 2.ring polymer molecular dynamics, RPMD(square) and 3. three-dimensional wave packet propagation method, WP3D(circle) for the He transmission through: (a)graphdiyne and (b)graphtriyne membranes with temperature T(in K).

注:1.经典(三角形)2.环聚合物分子动力学,RPMD(正方形)和3.3D波包传播法,WP3D(圆)^[40]

散分离法的具体操作是将二元混合物(气体或液体)置于一个具有不同壁温的容器中,此时,质量轻的组分会向热壁移动,而重组分倾向于冷壁,使得混合物中的轻、重两组分在两壁附近获得了轻微的分。即在温度场中,由于温度梯度的存在,建立起了一定的丰度梯度。

热扩散从50年代起就已经用于氦同位素分离了^[40,41],但由于其分离效率低下、耗电量大、设备体积庞大等缺点^[27],已经逐渐被其他分离方法所淘汰。

8 结论

本文系统梳理氦同位素分离的各类技术路径、分离机理与实际应用,回顾总结20世纪以来该领域相关研究成果,结合不同分离方法的发展现状与现存短板,得出如下主要结论:

1. 低温超漏和热冲洗这两种方法均利用了 ^3He 与 ^4He 在超流转变温度上的差异,以及氦的超流性质来实现分离。低温超漏法的优点是装置结构简单、系统紧凑,但由于 ^3He 在He II中存在反向扩散,其理论富集浓度受到限制,难以获得高丰度 ^3He 产品。因此,这项技术更适合作为天然气中 ^3He 提取的预富集手段,先将原料中ppm量级的 ^3He 提高到约5%,再进入后续精馏、吸附等高纯化流程。另一方面,低温超漏过程对系统漏热比较敏感,初始流

量不易稳定控制,因此需要更精细地调节超流氦的流动状态,减弱 ^3He 反向扩散带来的影响,保证分离效果。

相较于低温超漏法,热冲洗技术的装置更简单,核心部分通常只包含一根热冲洗管,同时还能获得更高的富集倍数。然而,这种方法也存在局限,主要表现为处理量较小,实现连续运行较为困难,因此在规模化应用上受到一定制约。综合两种技术的优势与局限,将低温超漏与热冲洗技术结合起来应用,有望弥补单一技术的不足,成为低丰度 ^3He 富集的可行技术路径。

2. 低温精馏技术基于 ^3He 和 ^4He 沸点的差异,通过精馏装置可在塔顶收集到不低于99%以上的 ^3He 产品,但低温精馏存在着操作复杂、精馏柱内氦同位素气液传热传质过程模糊等问题。需要在精馏实验前建立相对完善的低温精馏模型,对精馏过程有较为精准的把控。虽然低温精馏分离氦同位素理论计算和实验都存在一定难度,但其仍是目前实现 ^3He 由低丰度到高丰度提纯最可行的方法。

国外的研究主要集中于低温精馏氦同位素的实验,多利用液氦为冷源,连续运行困难。研究内容缺乏精馏塔内的流动传热传质模拟,以及精馏塔多参数的模拟,无法对实验进行有效的指导分析,导致实验成本较高。国内对于氦同位素低温精馏的研究仅作者进行过不同参数对精馏塔影响的数值模拟,尚未见其余研究报道。可见,关于氦同位素低温精馏分离特性的研究仍存在较大空白,缺乏对氦同位素精馏机制的理论研究,实验研究存在精馏效率过低导致无法广泛应用的技术瓶颈。

3. 低温吸附技术则依托 ^3He 和 ^4He 在低温下的竞争吸附特性,分离温度在4.2K以下,最终可得到 ^3He 丰度不低于99.9%的产品,但吸附分离过程 ^3He 的回收率和处理量远低于低温超漏、热冲洗、精馏等方式。目前已报道的文献中活性炭是吸附剂的最优选择,随着多孔材料的不断发展,未来新型吸附材料如金属有机框架(MOF)也可能成为氦同位素分离的可选材料。

4. 相分离技术基于 ^3He 和 ^4He 低温饱和蒸气压的不同和极低温下相分离浓度不同的原理,氦同位素混合液需要被冷却至0.87K以下才能出现相分离现象,想要提取高纯度 ^3He 则需要冷却至更低温度甚至于接近绝对零度。相较于其他低温分离技术,相分离技术对制冷能力要求更高,对初始混合物种

的 ^3He 丰度要求也更高。

5. 膜分离技术基于 ^3He 和 ^4He 质量或扩散速度差异,该技术对分离膜的要求较高,对氦同位素的处理量较小,在氦同位素分离上技术成熟度相较于其他方法较低,尚不具备规模化应用的条件。

参考文献

- [1] Kramer D. DOE begins rationing helium-3[J]. *Physics Today*, 2010, **63**(6): 22–25.
- [2] Cho A. Helium-3 shortage could put freeze on low-temperature research[J]. *Science*, 2009, **326**(5954): 778–779.
- [3] Shea D A, Morgan D. The Helium-3 Shortage: Supply, Demand, and Options for Congress: R41419[R/OR]. Washington, D. C.: Congressional Research Service, Library of Congress, 2010[2010–09–21]. <https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc31373/>.
- [4] Brinkman W F. Statement of Dr. William F. Brinkman, Director of the Office of Science for the U.S. Department of Energy, before the Subcommittee on Investigations and Oversight, Committee on Science and Technology, U.S. House of Representatives[R/OR]. Washington, DC: U.S. Department of Energy, 2010[2010–04–22]. <https://www.energy.gov/congressional/articles/house-science-and-technology-subcommittee-oversight-and-investigations>.
- [5] Niechciał J, Banat P, Kempański W, et al. Operational costs of He^3 separation using the superfluidity of He^4 [J]. *Energies*, 2020, **13**(22): 6134.
- [6] Goldschvart J M. Nonmetallic and composite materials as solid superleaks[M]//*Nonmetallic Materials and Composites at Low Temperatures*. Boston, MA: Springer US, 1982: 277–291. [7] Kuznetsov V M. Separation of Helium Isotopes by Rectification and Thermo-Osmosis[J]. *Soviet Phys JETP*, 1957, **5**(5): 819–827. [8] Fatouros P P, Edwards D O, Gasparini F M, et al. Isotopically pure He^4 [J]. *Cryogenics*, 1975, **15**(3): 147–148. [9] Yoshiki H, Nakai H, Gutmiedl E. A new superleak to remove He^3 for UCN experiments[J]. *Cryogenics*, 2005, **45**(6): 399–403.
- [10] Leung K. Development of a new superfluid helium ultra-cold neutron source and a new magnetic trap for neutron lifetime measurements[D]. Munich: Technische Universität München, 2013.
- [11] Wang L G, Qu Q X, Zhao W Y, et al. Effect of temperature and heat input on helium isotope separation driven by an entropy filter[J]. *Cryogenics*, 2024, **143**: 103952.
- [12] Wang L G, Qu Q X, Chen H, et al. A helium isotope separation cryostat with an entropy filter cooled by a G–M cryocooler[J]. *Cryogenics*, 2025, **145**: 103992.
- [13] Abraham B M, Weinstock B, Osborne D W. Lambda-temperatures of He^3 – He^4 mixtures[J]. *Physical Review*, 1949, **76**(6): 864.
- [14] Lane C T, Fairbank H A, Aldrich L T, et al. He^3 separation by a heat flux in liquid helium II[J]. *Physical Review*, 1948, **73**(3): 256–257.
- [15] Reynolds C A, Fairbank H A, Lane C T, et al. "Heat flush" method of He^3 separation[J]. *Physical Review*, 1949, **76**(1): 64–66.
- [16] Soller T, Fairbank W M, Crowell A D. The rapid separation of He^3 from He^4 by the "heat flush" method[J]. *Physical Review*, 1953, **91**(5): 1058–1060.
- [17] Atkins M, McClintock P V E. Isotopic purification of He^4 [J]. *Cryogenics*, 1976, **16**(12): 733–734.
- [18] Scoot R, McClintock P. Preparation of isotopically pure superfluid ^4He suitable for constructing a high density neutron source[J]. *Physics Letters A*, 1977, **64**(2): 205–207.
- [19] McClintock P V E. An apparatus for preparing isotopically pure He^4 [J]. *Cryogenics*, 1978, **18**(4): 201–208.
- [20] Moss F E, Wyatt A F G, Baird M J. A simple apparatus for preparing modest quantities of isotopically pure ^4He [J]. *Cryogenics*, 1981, **21**(2): 114–116.
- [21] Wilkes W R. A continuous-distillation apparatus for the separation of He^3 from He^4 [M]//*Advances in Cryogenic Engineering*. Boston, MA: Springer US, 1971: 298–301.
- [22] Bronshtein A S, Kuz'menko I F. Helium-isotope separation using low-temperature rectification[J]. *Chemical and Petroleum Engineering*, 1991, **27**(6): 342–345.
- [23] Buluba a G, Cristescu I, Bornea A, et al. Studies on helium-3 separation at Cernavoda nuclear power plant[J]. *Fusion Engineering and Design*, 2019, **146**: 398–401.
- [24] Chen H, Jia P, Qu Q X, et al. Steady-State simulation of cryogenic distillation used for helium isotope separation[J]. *Cryogenics*, 2024, **139**: 103805.
- [25] Chen H, Huang Y N, Jia P, et al. Numerical study of hydrodynamic behavior of random packing heli-pak in cryogenic distillation column of helium isotope[J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2025, **1327**(1): 012165.
- [26] Peshkov V P. Experiments in Enrichment of Helium with Isotope He^3 [J]. *Soviet Phys JETP-USSR*, 1956, **3**(5): 706–710.
- [27] Peshkov V P, Zinov'eva K N. Experimental work with ^3He [J]. *Reports on Progress in Physics*, 1959, **22**(1): 504–561.
- [28] Kuz'menko I F, Lebedev L B. Separation of a He^3 – He^4 mixture by low-temperature rectification[J]. *Chemical and Petroleum Engineering*, 1995, **31**(2): 119–122.
- [29] Dalakov P, Kupriyanov M, Klier J. The technological chain of enrichment of ^3He [J]. *Progress of Cryogenics and Isotopes Separation*, 2018, **2**(2): 5–10.
- [30] Hornung E W, Fisher R A, Brodale G E, et al. Isotope sieve for ^4He vs ^3He . the low-temperature heat capacity of SiO_2 glass before and after contact with ^4He and ^3He [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1969, **50**(11): 4878–4886.
- [31] Thompson K. The preferential adsorption of ^4He from ^3He – ^4He mixtures onto Vycor glass[J]. *Journal of Low Temperature Physics*, 1978, **32**(3): 361–377.
- [32] Dmitriev V V, Zavjalov V V, Zmeev D Y, et al. Purification of ^3He from a ^4He impurity using adsorption[J]. *Instruments and Experimental Techniques*, 2004, **47**(4): 567–569.
- [33] Perez C B, Jiang W G. Helium-3 purification system and acoustic cavity for concentration determination[J]. *UF Journal of Undergraduate Research*, 2020, **21**(2).
- [34] Dai N N, Jia P, Qu Q X, et al. The adsorption characteristics of helium under low temperature[J]. *Cryogenics*, 2024, **141**: 103862.
- [35] 林熙. 低温实验导论-上, Volume I [M]. 北京: 北京大学出版社, 2025.
- [36] Lin X. Fundamentals of low temperature experiments[M]. Beijing: Peking University Press, 2025.
- [36] Nakamura M, Shirota G, Shigematsu T, et al. Solubility of ^4He in

- liquid ^3He at very low temperatures[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 1990, **165/166**: 517–518.
- [37] Hauser A W, Schwerdtfeger P. Nanoporous graphene membranes for efficient $^3\text{He}/^4\text{He}$ separation[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2012, **3**(2): 209–213.
- [38] 王露. 二维多孔材料分子筛的理论研究[D]. 山东:山东大学, 2021.
- Wang L. Theoretical study on two-dimensional porous materials as molecular sieves[D]. Shandong: Shandong University, 2021.
- [39] Bhowmick S, Hernández M I, Campos-Martínez J, et al. Isotopic separation of helium through graphyne membranes: a ring polymer molecular dynamics study[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2021, **23**(34): 18547–18557.
- [40] Mcinteer B, Aldrich L, Nier A O. Concentration of He^3 by Thermal Diffusion. *Physical Review*[J]. 1948, **74**(8):946–949.
- [41] Schuette O F, Zucker A, Watson W W. Apparatus for concentration of He^3 by thermal diffusion[J]. *The Review of Scientific Instruments*, 1950, **21**(12): 1016–1018.