学科门类: 工 学分 类号:

单位代码: 10248 密 级: 公 开

上海交通大学博士学位论文

超高纯氪氙低温精馏系统研制与实验研究 及优化

博士生: 王舟

指导老师: 巨永林教授

一级学科: 动力工程及工程热物理

学科专业: 制冷与低温工程

研究方向: 低温精馏

机械与动力工程学院 制冷与低温工程研究所

二〇一五年七月十日

A Dissertation for the Degree of Doctor of Philosophy

DEVELOPMENT AND EXPERIMENTAL STUDY AND OPTIMIZATION OF AN ULTRA HIGH PURITY XENON/ KRYPTON CRYOGENIC DISTILLATION SYSTEM

Presented by

Zhou Wang

under the Supervision of

Prof. Yonglin Ju

Institute of Refrigeration and Cryogenics
School of Mechanical Engineering
Shanghai Jiao Tong University

July 10, 2015

超高纯氪氙低温精馏系统研制与实验研究及优化分析

摘要

为解决高灵敏度的暗物质探测器需要高纯氙本底(Kr/Xe=10⁻¹² mol/mol)的问题,研制出超高纯氪氙低温精馏系统,该精馏塔可以在回收率为99%的情况下以5 kg/h 的速率将氙中氪含量从10⁻⁹ mol/mol 降低到10⁻¹² mol/mol。针对该系统进行了详细的设计、实验及模拟研究。主要包括低温精馏装置和辅助系统的工艺设计、加工制造、设备设计与选型、控制系统设计及安装调试、实验测试、高纯氙气纯度测量及低温精馏流程模拟优化分析。具体内容如下:

- (1) 以物料守恒计算、热量守恒计算和真空计算为基础,设计研制了超高纯氪氙低温精馏系统。根据设计,该精馏塔总高为 4m,其中精馏段为 1.9m,提馏段为 2.1m。塔内径为 80mm。该精馏系统可以在回收率为 99%的情况下以 5 kg/h的速率将氙中氪含量从 10⁻⁹ mol/mol 降低到 10⁻¹² mol/mol。
- (2)通过结构设计研制、工艺流程设计和监控系统设计研制,建立起了用于研制和获得超高纯氪氙的一套吨级提纯能力的低温精馏装置。针对超高纯氙低温绝热、纯度高的要求,提出了多层绝热的低温精馏塔结构并确定了精馏系统的附属系统:原料氙过滤净化系统、产品氙分装系统及产品液氙无损储存系统。该低温精馏塔在绝热技术、填料技术、超高纯气体净化技术等方面进行了诸多的改进。
- (3)在建立的实验装置上进行除氪的低温精馏实验,获得了超高纯度的液面,完成了低温精馏提取超高纯氙实验,该套装置的分离效率和处理流量高于国外同类技术。为中国暗物质探测器 PANDA X 累计提供超高纯氙 1000kg,并通过实验测量验证超高纯产品氙的纯度符合暗物质探测器的探测要求,提纯后的超高纯产品氙已作为探测介质运用在中国暗物质探测器 PANDA X 的第一期实验过程中。

详细说明了精馏系统运行过程中的预冷阶段、进料阶段、全回流阶段、提纯阶段与停机回收阶段这五个阶段的意义、操作工艺流程、运行数据结果及其结果分析,并提出了故障情况下的紧急操作流程。同时,本论文也对超高纯氙中氮浓度测量系统进行详述,完成对超高纯氙中氮含量的实验测量。针对超高纯氙中含氮量极低的情况(10⁻¹² mol/mol),建立了 RGA 标定测量系统,描述了 RGA 标定测量系统的测量原理、测量系统结构及测量操作工艺流程,并详细分析了样品气对 RGA 的标定结果,证明超高纯产品氙中的氮浓度为(1.2 ± 0.3) × 10⁻¹² mol/mol。此测量方法和装置精准度在国际处于前沿,符合暗物质探测器对氙介质的需求。

(4)对实验装置的分离过程进行稳态与动态模拟,并与实验数据进行对比, 实现对实验装置操作条件的优化,建立起氪氙分离过程的传热和传质规律。

通过稳态模拟并与均匀试验设计的方法相结合,全面考察了温度、压力、再沸器功率、回流比、产率等因素对分离提纯超高纯度氙的影响。通过动态模拟考察了全回流及进、出料发生扰动时液氙去除氮低温精馏装置的动态特性。通过对Xe-Kr 低温精馏分离过程的稳态及动态模拟,研究并分析了超高纯氮氙低温精馏过程中的影响因素,得到了提高精馏系统工作效率、提高产品纯度、降低平衡时间的方法及操作手段,最终完成了对精馏系统的优化。得出精馏塔较优的操作条件为:再沸器加热功率,25 W;操作压力,215 kPa;回流比,191;再沸器持液量:10 cm。而根据扰动计算结果可知,当进出料量波动的波幅为12.5%、时间量级4h及进料压力波动的波幅为25%时,可保证精馏产品氙的纯度。这说明该低温精馏系统抗干扰能力较强。

关键词: 低温精馏, 氪去除, 超高纯氙, 流程模拟, 暗物质探测器

DEVELOPMENT AND EXPERIMENTAL STUDY AND OPTIMIZATION OF AN ULTRA HIGH PURITY XENON/KRYPTON CRYOGENIC DISTILLATION SYSTEM

ABSTRACT

An ultra high purity xenon/krypton cryogenic distillation system has been designed, developed and assessed to meet the requirements of high sensitivity, low background dark matter detection experiments (Kr/Xe=10⁻¹² mol/mol). By using the self-designed distillation system, the concentration of krypton (Kr) in a commercial xenon product can be reduced from 10⁻⁹ to 10⁻¹² mol/mol with 99% xenon collection efficiency at maximum flow rate of 5 kg/h. The design process, experimental and simulated results of the cryogenic distillation system has been studied in detail, including the process design of the cryogenic distillation device and its auxiliary system, manufacturing, equipment design and selection, installation and commissioning of the control system, experimental test of the cryogenic distillation system, the measurement of the ultra-high purity xenon gas and the simulation and optimization analysis of the cryogenic distillation process. Details are as follows:

- (1) A cryogenic distillation system to remove krypton and produce ultra high purity xenon was designed and developed based on heat calculation, material calculation, and vacuum computation. On the basis of the design, the height of the distillation column was 4m, while the lengths of the rectifying section and stripping section of the distillation column were 1.9m and 2.1m, respectively. The inner diameter of the distillation column was 0.08m. The concentration of krypton could be decreased to 10^{-12} mol/mol with 99% xenon collection efficiency at maximum flow rate of 5kg/h.
- (2) The cryogenic distillation system to remove krypton and produce ultra high purity xenon for tonne-scale dark matter detectors was developed and fabricated by the structure development, technological process design and monitoring system development. The technology of multilayer adiabatic rectifying tower was developed and manufactured, meeting with the adiabatic requirements of low temperature, small flow in cryogenic distillation. Meanwhile, the subsystem of the distillation system including raw xenon filtration and purification system, purified xenon dividing system

and zero boil-off liquid xenon storage system were also confirmed. The technologies of thermal isolation, packing and ultra purity gas purification were improved in this cryogenic distillation system.

(3) Running the cryogenic distillation system to remove krypton and produce ultra high purity xenon, 1000 kg ultra high purity xenon has been yielded for the dark matter detector in China. The separating efficiency and flow rate of the cryogenic distillation system were higher than the same technologies abroad. Meanwhile, the purified xenon has been measured and tested by experiment to ensure the purity of the purified xenon accord with the requirements of the dark matter detector. The purified ultra high purity xenon has been used as medium in the first phase of the detecting experiment of PANDA X.

The significance, operation process, operation results and results analysis of the five operation procedures of the distillation system including pre-cooling, gas charging, total reflux, purification and product collection were detailed described. The emergency operation processes of the malfunction conditions were also raised. Meanwhile, the measuring system to test the concentration of krypton in the purified xenon was also described in detail. The measuring principle, measuring construction and measuring operation process of the RGA calibration measuring system were described. The measuring result of the purified xenon was $Kr/Xe = (1.2 \pm 0.3) \times 10^{-12}$ mol/mol, according with the requirement of the dark matter detector.

(4) The steady and dynamic separation process of the experimental device was simulated by comparing with the experimental data, and the operating conditions of the cryogenic distillation system were optimized. Based on the simulation and optimization, the rules of the heat transfer and mass transfer of Kr-Xe separation were studied.

An optimized analysis for the cryogenic distillation apparatus was made by combining the computer simulations with the uniform experimental testing. The effects of the operating parameters, such as feed rate, distillation tower temperature and pressure, reflux ratio and boiling thermal power on the product were simulated and analyzed. In addition, a dynamic model of the cryogenic distillation system was established to study the dynamic characteristics of the system, and the optimized operation methods to improve separation efficiency and reduce equilibrium time were achieved. The results showed that the optimum operational conditions in the distillation column were given as followings: the boiling power, 25 W; the column pressure, 215 kPa; the liquid level in the reboiler, 10 cm and the reflux ratio, 191,

respectively. The perturbation calculation results indicated that the cryogenic distillation device had a strong capability of resisting disturbance. When the amplitudes of the changes of the feed/output xenon flow rate were below 12.5% and the influence time was shorter than 4 h, the influence of the purity of the purified xenon could be ignored.

KEY WORDS: Cryogenic distillation, Kr removal, Ultra high purity xenon, Process simulation, Dark matter detector.

主要符号对照表

| 符号 | 单位 | 意义 |
|----------------------------|-------------------|--------------|
| p | [pa] | 压力 |
| P | [pa] | 饱和蒸汽压 |
| X | [-] | 气相浓度 |
| У | [-] | 液相浓度 |
| α | [-] | 饱和蒸汽压比 |
| R | [-] | 回流比 |
| W | [kg/h] | 产品氙流量 |
| F | [kg/h] | 原料氙流量 |
| D | [kg/h] | 废品氙流量 |
| V_s | [kg/h] | 精馏塔内气体流量 |
| u | [m/s] | 空塔速度 |
| I | [kJ/mol] | 焓 |
| t | [s] | 时间 |
| d | [m] | 直径 |
| m | [kg] | 质量 |
| M | [g/mol] | 摩尔质量 |
| V | $[m^3]$ | 体积 |
| ho | $[kg/m^3]$ | 密度 |
| Т | [K] | 温度 |
| c_p | [kJ/K·kg] | 定压比热容 |
| $q_{\scriptscriptstyle m}$ | [kg/h] | 流量 |
| l | [m] | 长度 |
| Н | [m] | 高度 |
| $h_{_m}$ | $[W/m^2 \cdot K]$ | 表面换热系数 |
| $\lambda_{_m}$ | [W/m·K] | 导热系数 viii |

| Nu | [-] | 努塞尔数 |
|---------------|-----------|-------------|
| Re | [-] | 雷诺数 |
| Pr | [-] | 普朗特数 |
| Fr | [-] | 弗劳德数 |
| g | $[m/s^2]$ | 重力加速度, 9.81 |
| v | [m/s] | 流速 |
| U_m | $[m^2/s]$ | 运动粘度 |
| Q | [W] | 热量 |
| \mathcal{E} | [-] | 黑度 |
| S_{P} | [L/s] | 主泵抽速 |
| U | [L/s] | 流导 |
| L | [kmol/s] | 液相摩尔流量 |
| V | [kmol/s] | 气相摩尔流量 |
| H_L | [mol] | 持液量 |
| h_e | [m] | HETP 值 |
| i | | 组分编号 |
| j | | 塔板编号 |
| | | |

目 录

| 摘罗 | 臣 | ••••• | | i |
|-----|------------|-------|---------------------|-----|
| ABS | STRA | ACT | | iii |
| 主要 | 医符号 | 引用规 | | vi |
| 第一 | - | ••• | | |
| | 1.1 | 走 | 迢高纯 氙的应用 | |
| | | 1.1.1 | 离子推进器的推进剂 | |
| | | 1.1.2 | 气泡室介质 | 2 |
| | | 1.1.3 | 粒子探测器介质 | 2 |
| | 1.2 | 走 | 迢 高纯氪氙分离发展现状 | 8 |
| | | 1.2.1 | 色谱分析吸附系统 | 9 |
| | | 1.2.2 | 氙去除氪低温精馏系统 | 10 |
| | | 1.2.3 | 高流量超高纯氪氙低温提纯系统研制必要性 | 11 |
| | 1.3 | 走 | 迢高纯 氙的纯度检测发展 | 12 |
| | | 1.3.1 | 色谱分析计数法 | 12 |
| | | 1.3.2 | 残余气体分析仪(RGA)标定测量法 | 14 |
| | | 1.3.3 | 超高纯氙纯度检测必要性与技术难点 | 16 |
| | 1.4 | 料 | 青馏数值优化与模拟 | 17 |
| | 1.5 | | 本文的主要工作 | |
| 第二 | 章 | | 氪氙低温精馏系统工艺设计 | |
| | 2.1 | | 设计目标 | |
| | 2.2 | 料 | 青馏塔尺寸设计 | |
| | | 2.2.1 | 设计原理 | |
| | | 2.2.2 | 物料平衡计算 | 24 |
| | | 2.2.3 | 精馏塔理论塔板数 | 24 |
| | | 2.2.4 | 精馏塔填料选型 | 25 |
| | | 2.2.5 | 精馏塔高与塔径 | 26 |
| | 2.3 精馏: | | 青馏塔附件设计计算 | 27 |
| | | 2.3.1 | 精馏塔冷凝器 | 27 |
| | | 2.3.2 | 精馏塔再沸器 | 29 |
| | | 2.3.3 | 预冷装置选型计算 | 29 |
| | 2.4 | 料 | 青馏塔外界漏热量计算 | 31 |
| | 2.5 | 真 | [空室计算 | 32 |
| | | 2.5.1 | 真空抽速计算及真空泵选型 | 32 |
| | | 2.5.2 | 抽气时间计算 | 33 |

| | 2.6 | 本 | 章小结 | 33 |
|----|-----|-------|--------------------------|----|
| 第三 | 章 | 超高纯氪 | 氢氙低温精馏塔装置及工艺流程 | 34 |
| | 3.1 | 精 | 馏塔结构 | 34 |
| | 3.2 | 精 | 馏装置预处理 | 36 |
| | | 3.2.1 | 精馏装置清洗 | 36 |
| | | 3.2.2 | 精馏填料的清洗 | 36 |
| | | 3.2.3 | 多层绝热材料处理 | 37 |
| | 3.3 | 精 | 馏工艺流程 | 37 |
| | 3.4 | 精 | 馏塔控制流程 | 39 |
| | | 3.4.1 | 温度检测控制 | 40 |
| | | 3.4.2 | 压力检测控制 | 42 |
| | | 3.4.3 | 流量检测控制 | 42 |
| | | 3.4.4 | 液位检测控制 | 42 |
| | 3.5 | 实 | 验设备及仪器仪表 | 42 |
| | 3.6 | 原 | 料气过滤净化工艺 | 46 |
| | 3.7 | 产 | 品气分装工艺 | 48 |
| | 3.8 | 产 | 品液氙无损储存 | 49 |
| | 3.9 | 本 | 章小结 | 50 |
| 第四 | 章 | 超高纯氪 | 氤氙低温精馏系统实验结果分析与检测 | 51 |
| | 4.1 | | 馏系统预备阶段 | |
| | 4.2 | | 馏系统预冷阶段 | |
| | 4.3 | | 馏系统进料阶段 | |
| | 4.4 | | 馏系统全回流阶段 | |
| | 4.5 | | 馏系统提纯阶段 | |
| | 4.6 | | 馏系统停机回收阶段 | |
| | 4.7 | 精 | 馏系统故障停机处理 | |
| | | 4.7.1 | 停水故障处理 | 64 |
| | | 4.7.2 | 停电故障处理 | |
| | 4.8 | 精 | 馏提纯产品氙纯度检测 | 65 |
| | | 4.8.1 | 残余气体分析仪(RGA)标定测量法原理 | 66 |
| | | 4.8.2 | 残余气体分析仪(RGA)测量系统工艺流程 | 66 |
| | | 4.8.3 | RGA 标定结果与分析 | 69 |
| | | 4.8.4 | 超高纯产品氙测量结果与分析 | 74 |
| | 4.9 | 本 | 章小结 | 75 |
| 第五 | 章 | 超高纯氪 | 贰氙低温精馏系统模拟优化研究 | 76 |
| | 5.1 | | 馏模拟的数学方程 | |
| | 5.2 | | 馏塔建模 | |
| | 5.3 | 精 | 馏系统稳态模拟分析 | 81 |
| | | 5.3.1 | 精馏系统稳态模拟结果 | 81 |
| | | 5.3.2 | 精馏稳态模拟结果与实验结果的对比 | 85 |
| | 5.4 | 精 | 馏系统稳态模拟优化 | 86 |

| | 5.4.1 | 进料量对产品氙中氪浓度的影响 | 87 |
|------|--------------|--------------------|-----|
| | 5.4.2 | 进料温度与压力对产品氙中氪浓度的影响 | 87 |
| | 5.4.3 | 再沸器加热功率对产品氙中氪浓度的影响 | 88 |
| | 5.4.4 | 塔顶压力对产品氙中氪浓度的影响 | 89 |
| | 5.4.5 | 操作参数优化计算 | 90 |
| 5.5 | 精饮 | 留系统动态模拟分析 | 94 |
| | 5.5.1 | 精馏系统动态模型 | 94 |
| | 5.5.2 | 精馏系统动态模拟结果与实验结果对比 | 95 |
| 5.6 | 精尔 | 留系统动态模拟及优化 | 97 |
| | 5.6.1 | 进料量动态模拟优化 | 97 |
| | 5.6.2 | 再沸器加热功率动态模拟优化 | 98 |
| | 5.6.3 | 再沸器持液量动态模拟优化 | 99 |
| | 5.6.4 | 变量扰动动态模拟 | 99 |
| 5.7 | 本章 | 章小结 | 101 |
| 第六章 | 结论及创 | 新点 | 103 |
| 6.1 | 主要 | 要结论 | 103 |
| 6.2 | 主要 | 要创新点 | 104 |
| 6.3 | 进- | 一步研究计划 | 104 |
| 参考文献 | १ | | 105 |
| 致谢 | | | 113 |
| 攻遗逋┪ | | 副的学术成果 | |

第一章 绪论

氙(CAS No: 7440-63-3)属于稀有气体,最外层电子为稳定的八电子构型,化学性质极不活泼,常温常压下为无色无味的气体。稀有气体是单原子分子,沸点很低,它们的物理性质随原子序数的递增而有规律的变化着,如氩(Ar)、氪(Kr)、氙(Xe)、氡(Rn)的沸点随原子序数的递增而增加,它们的沸点分别是: -185.7°C,-152.9°C,-107.1°C,-61.8°C^[1]。目前,Xe 被广泛地应用于电子、电光源、中空纤维制造、空间、卫星、医疗、以及基础科学研究等各种行业领域中。在医学方面,它不但可以作为一种没有副作用的、具有深度麻醉作用的麻醉剂,还可以作为 X 光摄影的造影剂。随着工业和科学技术的不断进步,Xe 的用途也愈来愈得到人们的关注。

氙(Xe)具有极高的发光强度、低能量阈和高能分辨率的特点,故液氙常被用作航空航天及粒子物理探测器中的介质材料 $^{[2-5]}$ 。Xe 的原子序数较高(Z=54),液 氙的密度较高(约 3g/cm³)且没有长期存在的放射性同位素,如铀和钍污染中的 γ 射线和 β 射线 $^{[6]}$ 。这有助于减少环境污染,是暗物质探测实验中的优质探测介质 $^{[7-10]}$ 。

面是通过空气提取获取的。在空气中,Xe 的浓度为 10^{-7} mol/mol,氪(Kr)的浓度约为 10^{-6} mol/mol。氪-85(85 Kr)是一种放射性原子核,它会衰减为铷-85,半衰期为 10.76 年,衰减过程中会放射出 $_{\beta}$ 射线,最大放射能量为 687 keV,放射分支比为 99.57%。 85 Kr 在空气中的浓度测量值大约是 1 Bq/m 3 $[^{6,11,12]}$,相当于 85 Kr/Kr= 10^{-11} 左右。工业生产中,用蒸馏或吸附方法生产的氙气可满足一般的应用要求,但其 Xe 中 Kr 的含量通常为 10^{-9} $\sim 10^{-6}$ mol/mol $^{[13]}$ 。对于要求高精度和低本底的暗物质探测器来说 $^{[14]}$,还需将商品氙中的 Kr 含量降低三个数量级,即 Kr/Xe的比值要达到 3×10^{-12} mol/mol $^{[15]}$ 。由此可见,深入地研究超高纯度的氙的分离提纯技术很有必要。

1.1超高纯氙的应用

超高纯氙(Kr/Xe=10⁻¹² mol/mol)主要应用于高能物理及粒子物理学中。进入 21 世纪以来,科技工作者对超高纯氙的应用进行了诸多的探究,发现超高纯氙作为离子推进器的推进剂,气泡室介质以及粒子探测器的介质等具有无以伦比

的优势。详细情况在下面作以较为详细地介绍。

1.1.1 离子推进器的推进剂

液氙能够在常温下高压储存,故其可以较轻易地转化为气态并为发动机供能。因为氙具有惰性且为环保气体,所以相对于汞和铯来说,氙作为离子发动机的燃料时其腐蚀性要小得多。加之氙具有低电离度的特征,故其是离子推进飞船的首选推进剂。

20 世纪 70 年代,NASA(美国国家航空宇航局)首次用氙作为卫星离子引擎推进剂,此后氙作为推进剂分别使用于美国的 DEEP SPACE 1 喷气推进实验室中,欧洲的 SMART-1 宇宙飞船上^[16]和 NASA 的黎明号太空船中^[17]等。

1.1.2 气泡室介质

液氙因其较高的原子序数 (Z=54) 及较高的密度 (约 3g/cm³),以及其惰性与没有长期存在的放射性同位素等优越的物理性质^[6],是气泡室的理想介质。气泡室是在 1952 年由美国人格拉泽发明的^[18]。它是一种探测高能带电粒子径迹的有效仪器,自 50 年代以后,气泡室成为高能物理实验中使用的最普遍的探测设备之一,它为高能物理学的深入研究创造了许多重大发现的机会。给高能物理实验带来许多重大的发现,如新粒子、共振态、弱中性流等。另外,气泡室还可用于探测低能量中微子和各种类型粒子的衰变^[19]。

1.1.3 粒子探测器介质

如前所述,由于氙的原子序数较高(Z=54)且液氙的密度较高(约 3g/cm³),没有长期存在的放射性同位素,这有助于减少环境污染如铀和钍污染中的γ射线和β射线以便其自屏蔽^[6],故氙是大质量弱相互作用粒子(暗物质)探测实验中的优质探测介质。因本文所研制的超高纯氙低温精馏系统主要用作暗物质探测器中的介质,故对该方面的应用背景作较为详细地介绍。

1.1.3.1 暗物质

在宇宙学中,暗物质是指一种比电子和光子还小的物质,不发射任何光及电磁辐射,能够穿越电磁波和引力场^[20]。暗物质的密度极小但是数量庞大,它充斥于整个宇宙,故其总质量很大。在当代宇宙研究中,最具有挑战性的课题就是探索暗物质与暗能量。就目前而言,暗物质还无法直接地观测到,但是它却可以

干扰星体并发出光波或引力,故其的存在能够被明显地感受到[21-23]。

暗物质的存在最早是通过对球状星系旋转速度的观测中得知的^[24]。1932 年,暗物质作为宇宙的重要组成部分被第一次提出来,但其仅为理论产物。根据理论分析,暗物质的总质量是普通物质的 6.3 倍,它主导了宇宙结构的形成^[25]。天文学家推测宇宙中最重要的成分是暗能量和暗物质,暗能量占宇宙组成的 70%,而暗物质占 25%。通常人们能够观测到的普通物质仅占宇宙质量的 5%^[26]。因此,探测和研究暗物质是物理学界的革命性课题^[27]。

1.1.3.2 暗物质探测最新成果

在 2014 年 9 月 18 日,物理学家丁肇中所在的 AMS 团队公布了α 磁谱仪实验的最新研究成果,首次声明实验所发现的宇宙射线中过量正电子很可能来自于暗物质^[28,29]。

该团队在《物理评论快报》上发布观测数据: α 磁谱仪中记录的 410 亿个宇宙射线事件中,约有 1000 万个为电子或正电子。而正电子并不是从特定方向射入,而是来自于宇宙空间的各个方向。实验研究所观测到的正电子的分布特征与暗物质理论模型之一相吻合,在该暗物质理论模型中,认为暗物质是由一种叫做"中轻微子"的粒子组成。与此同时,在 2015 年 1 月,瑞士洛桑联邦理工学院粒子物理和宇宙学系的科研团队称通过分析英仙座星系团和仙女座星系发出的X射线,他们可能发现了某种暗物质信号^[30]。

1.1.3.3 暗物质探测器原理

暗物质探测器的基本原理是^[31,32]:以液氙作为探测介质,让暗物质与基准粒子碰撞,用光电管探测碰撞产生的信号。暗物质探测器的原理如图 1-所示。

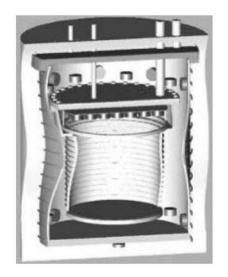


图 1-1 氙气液双相暗物质探测器原理图[33]

Fig. 1-1 Schematic view of the xenon dual phase dark matter detector

暗物质探测器是一个氙气液两相时间投影室(TPC)。内罐是由聚四氟乙烯(PTFE)和无氧高导电铜(OFHC)制成的高密封圆筒体,其中聚四氟乙烯作为电绝缘体并用来反射有效的紫外光。内罐是暗物质粒子与氙原子核产生碰撞的空间。整个内罐浸没在液氙中,在低温状态下工作。暗物质探测器的外罐内也装有作为屏蔽外界干扰的液氙介质,外罐是一个不锈钢制双层高真空低温恒温容器,由脉管制冷机或者 GM 制冷机提供冷量以保持液氙液位。暗物质探测器外罐的上顶及侧壁布置尽可能多的光电倍增管(PMT),底部布置 CsI 光电阴极管,用来探知液氙中暗物质粒子与氙原子核相互碰撞产生的一次和二次的闪烁和电离信号^[34,35]。

暗物质探测器探测的典型事件的特点是:由光电管直接探测出的闪烁光、电离电子的比例光及 CsI 光子这三种信号相吻合。因为液氙中的电子扩散率很小,故比例闪烁脉冲就发生在与粒子相互作用处所对应的 X-Y 坐标点上,可以使用二维定位,精确度在 1 cm 范围内。测量出的典型事件分布图如图 1-2 所示,图中的黑色方框表示置信体积,即在理论及软件排除分析前的暗物质粒子信号发生区域,而其中可能的暗物质粒子用数字标在图上,用于后一步的物理粒子理论分析和研究。

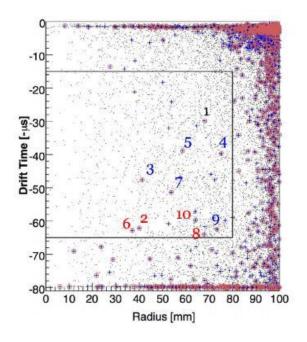


图 1-2 暗物质探测器探测出的典型事件分布图[36]

Fig.1-2 Position distribution of the characteristic events detected by dark matter detector

1.1.3.4 暗物质探测器技术要点

根据暗物质质子的横截面积极小的特点,暗物质探测器的灵敏度应达到 10^{-9} pb, 对应的背景计数率应达到 10^{-4} events/keV/day/kg。为了更清晰地探测到 WIMP

粒子,提高暗物质探测器的灵敏度是其技术要点[37]。

提高暗物质探测器的灵敏度关键有两点:一是提高氙介质纯度;二是增大暗物质探测器中液氙质量^[38]。

氙是通过空气提取获得的。在空气中,Xe 的浓度为 10^{-7} mol/mol, Kr 的浓度约为 10^{-6} mol/mol。氪-85(85 Kr)是一种放射性原子核,它会衰减为铷-85,半衰期为 10.76 年,衰减过程中会放射出 $_{\beta}$ 射线,最大放射能量为 687 keV,放射分支比为 99.57%。 85 Kr 在空气中的浓度测量值大约是 1 Bq/m³,相当于 85 Kr /Kr= 10^{-11} mol/mol 左右 $^{[6]}$ 。根据暗物质粒子的横截面积大小,暗物质探测器的灵敏度应达到 10^{-9} pb,故对应的背景计数率应达到 10^{-4} events/keV/day/kg,即氙中 85 Kr 的浓度应低于 3×10^{-23} mol/mo,与之对应的氪氙比值应低于 Kr/Xe= 3×10^{-12} mol/mol $^{[39]}$ 。具体事例分析见图 1-3。假设当 Kr/Xe= 10^{-7} mol/mol 时, 85 Kr 的背景事件发生率如图 1-3 所示(其中 85 Kr /Kr= 1.2×10^{-11} mol/mol)。也即假定横截面为 10^{-7} pb 且WIMP(大质量弱互相作用粒子)质量为 100 GeV/ 2 ,预测的暗物质事件的发生率标绘在图上,认为暗物质信号为因子 0.2。根据暗物质质子的横截面积大小,暗物质探测器的灵敏度应达到 10^{-9} pb,故对应的背景计数率应达到 10^{-4} events/keV/day/kg,对应的氦氙比值应为 Kr/Xe= 3×10^{-12} mol/mol $^{[2,40]}$ 。

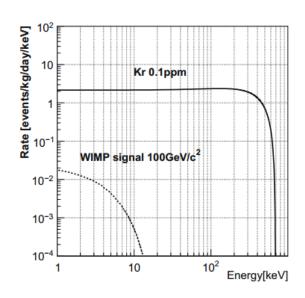


图 1-3 当 Kr/Xe=10⁻⁷ mol/mol 时,⁸⁵Kr 的背景事件发生率^[2] Fig. 1-3 Background event rate of ⁸⁵Kr for a Kr/Xe ratio of 10⁻⁷ mol/mol.

在暗物质探测器中,液氙不仅为屏蔽外界干扰的纯净本底,也是与暗物质相互作用的基准目标粒子,故液氙的总质量越大,则有效目标粒子越多,暗物质探测器的灵敏度就越高^[41]。实验显示,当液氙质量为 10kg 时,暗物质探测器能探

测到的最小物质的横截面积为 10⁻⁴⁴cm²。当液氙质量增大到 100kg 时,所能探测到的最小物质的横截面积降低到 10⁻⁴⁵cm²。当基准目标粒子(氙原子)的总质量达到 1 吨,则暗物质探测器的灵敏度可提高到能够探知最小横截面积为 10⁻⁴⁶ cm²的物质,这样可以将背景干扰事件的个数降低到每年 10 个,即背景干扰拦截效率可达 99.5%^[42,43]。在此情况下,暗物质探测器的电离和闪烁信号的同时测量阈的阈能量仅有 16keV,暗物质探测器的探测效率将大大提高。图 1-4 显示了在各个液氙质量范围内暗物质探测器直接探测 WIMP 粒子的灵敏度。

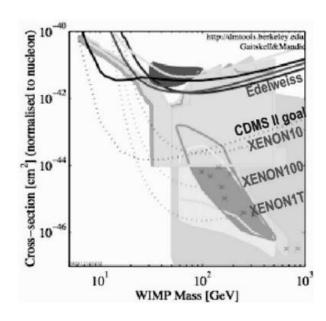


图 1-4 暗物质探测与暗物质探测器中液氙质量的关系[33]

Fig. 1-4 Direct detection dark matter limits along with the mass of liquid xenon in the dark matter detectors.

1.1.3.5 液氙暗物质探测器发展[44,45]

2006年3月美国完成世界上第一台氙两相暗物质探测器——XENON 10的研制。该暗物质探测器位于意大利格兰萨索地下实验室(LNGS),并在其中稳定运行了10个月。格兰萨索地下实验室距地面岩层高度为3100m,可有效阻隔地面粒子及射线对暗物质探测工作的干扰。暗物质探测器的屏蔽体为20cm厚的聚乙烯和20cm厚的铅砖,用于降低外部中子和γ射线的干扰^[46]。XENON 10暗物质探测器内径为20cm,高15cm,共用液氙25kg,其中探测器内罐中液氙质量为10kg,氙中氪含量为3×10⁻¹² mol/mol。它的探测灵敏度可达到10⁻⁷ pb,对应的背景计数率为10⁻² events/keV/day/kg,可探知的最小粒子横截面积为10⁻⁴⁴cm^{2[38,47]}。XENON 10 暗物质探测器的研制完成图如图1-5 所示。

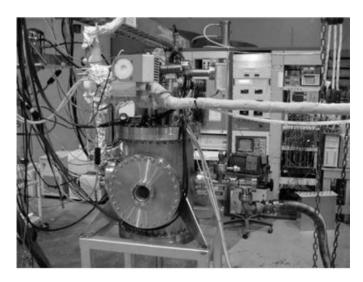


图 1-5 XENON 10 暗物质探测器照片[33]

Fig. 1-5 Photograph of XENON 10 dark matter detector

在此之后,为进一步降低氙本底中氪含量并提高本底液氙在探测器中的质量,以此来进一步提高暗物质探测器的探测灵敏度,美国于 2009 年继续在格兰萨索地下实验室建设 XENON 100 暗物质探测器^[48]。XENON 100 暗物质探测器的原理与 XENON 10 相同,不同的是该套装置连续运行时间增至 600 天,且其规模有所增大^[49]。XENON 100 暗物质探测器的屏蔽体增厚到 40cm 的聚乙烯和 20cm 的铅砖,暗物质探测器的内径为 15cm,高 30cm,共用液氙 105kg,其中探测器内罐中液氙质量为 65kg,氙中氪含量为 1×10⁻¹² mol/mol^[50],探测灵敏度可达到 10⁻⁸ pb,对应的背景计数率达到 10⁻³ events/keV/day/kg,可探知的最小粒子横截面积为 2×10⁻⁴⁵ cm^{2[51]}。XENON 100 暗物质探测器的研制完成图如图 1-6 所示^[48]。



图 1-6 XENON 100 暗物质探测器照片^[48]

Fig. 1-6 Photograph of XENON 100 dark matter detector

2009 年,我国开始建设自己的第一台暗物质探测器——PANDA X,在美国液氙暗物质探测器的技术基础上将其规模扩大到吨级,并要求氙本底中氪含量低于 10⁻¹² mol/mol,以进一步提高暗物质探测器的灵敏度。该暗物质探测器位于中国四川锦屏山的地下实验室(CJPL)内,该实验室垂直岩石覆盖达到 2400 米。为确保尽可能多地屏蔽外界中子、β射线和γ射线,该暗物质探测器的屏蔽体有所改进:从外至里为 40cm 厚的聚乙烯,20cm 厚的铅砖,20cm 厚的聚乙烯及 5cm 厚的紫铜^[52]。PANDA X 暗物质探测器的内径为 60cm,高 15cm^[53]。它的探测灵敏度为可达到 10⁻⁹ pb,对应的背景计数率应达到 10⁻⁴ events/keV/day/kg,可探知的最小粒子横截面积为 10⁻⁴⁶ cm^{2[54]}。PANDA X 暗物质探测器的研制完成图如图 1-7 所示。



图 1-7 PANDA X 暗物质探测器照片[56]

Fig. 1-7 Photograph of PANDA X dark matter detector

根据 PANDA X 暗物质探测器对本底液氙大质量及高纯度的要求,需要自主建设大型超高纯氙低温精馏塔,以确保暗物质探测器的高精度,这对 PANDA X 项目至关重要。

1.2超高纯氪氙分离发展现状

蒸馏和吸附是去除氙中的氪的常用方法。在现有技术中,可将氙中氪的浓度从 10^{-9} mol/mol 降低到 10^{-12} mol/mol 的设备有美国 A. I. Bolozdynya 等研制的色谱分析吸附系统^[55]和日本 K. Abe 等研制的低温精馏系统^[2]。

1.2.1 色谱分析吸附系统

它们可以根据色谱分析吸附法进行分离。

2007 年,由美国凯斯西储大学及普林斯顿大学联合研制完成的色谱分析吸附氙中氪的系统,可将商品氙($Kr/Xe=10^9$ mol/mol)中氪含量降低至 3×10^{-12} mol/mol。该系统共提纯出 25 kg 超高纯氙,为 XENON 10 暗物质探测器提供本底。

该色谱分析吸附系统主要基于环境温度下碳柱对氙的吸附作用,并配置有可测量极低浓度氪水平的仪器。此类吸附的结构与方法已经成功地应用在中微子实验中,以此达到将空气中的氡去除的目的^[56]。

该色谱分析吸附系统的核心部件为一个大型碳吸附柱,重量为 10kg。在实验过程中利用氦气作为载气,将氙气与氦载气混合后通过碳吸附柱。气体在吸附柱内的通过时间由吸附剂的吸附强度决定^[57-59],吸附强度由式(1-1)定义:

$$\tau_i = k_i M / \Phi \tag{1-1}$$

式中, τ 是吸附剂的吸附强度;k 是对i 气体的吸附常数;M 是吸附剂质量; Φ 是载体气的体积流量。实验过程中,首先需对一个小型碳柱(56g)进行基本色谱分析测量。在一组测试中,将大量含有一定氪浓度的氙气加入氦气流中造成脉冲,此时 在 碳 柱 内 测 得 该 脉 冲 下 的 吸 附 常 数 为 $k_{xe}=0.95\pm0.61/g$; $k_{Kr}=0.055\pm0.0071/g$ 。由此可知,Xe 和 Kr 的吸附常数存在显著差异,这表明

色谱分析吸附系统的结构如图 1-8 所示^[55]。该系统主要由 10kg 的碳吸附柱、20L 的不锈钢制氙冷凝器、145 cm³ 的氪阱(内含 50g 的吸附碳)和 45 cm³ 的 传输阱(内含 2-3g 的分子筛 MS-5A)组成。其中的吸附碳都需要经过预处理,其处理方法为: 首先用水冲洗,然后在 100℃下烘干,最后用氦气吹扫置换。

典型的吸附提纯过程是一个多循环运行过程,它由三个自动控制的重复循环组成:含氪的氙气进料,氪去除和氙气解吸。在实验开始之前,将系统内充入氦气,在碳柱中建立循环。将含有氪的氙气沿着氦气流的循环轨迹充入碳柱中,并经过 V17 和 Kr 阱。当吸附用碳柱将一定量的含氪氙气完全吸附后,进入氪去除阶段,在该阶段中系统管路中只有氦气不断循环,直至将所有因吸附常数小而从碳吸附柱中逸出的氪气冲入 77K 的含碳氪阱中为止。最后的氙解吸阶段开始于第一个氙原子从吸附碳柱中逸出的 15-30 s 前。在该阶段,关闭氪阱使气流转入Xe 冷凝器,此时应确保收集 Xe 的冷凝器已冷却到 77K。氦气气流通过 V8 和V19 加速循环直至将所有的氙气冲出吸附碳柱。当 Xe 冷凝器达到设计容量之后,该循环过程终止且氙气全部回收。

虽然氪阱在 77K 下能够非常有效地"捕捉"氪,并且能够在常温下保存所

有的氪气,但是如此一来对氪浓度的测量造成了一定困难。所以在提纯循环结束时,氪阱中的氪气也要被加热到约 150 ℃使之解吸,然后通过氦气流将氪气转移到装有分子筛(特征孔隙为 0.5 nm)的传输阱中。该分子筛与吸附碳作用相同的是可以在 77K 的温度下高效地将所有氪吸附,不同的是当气体转移完成并恢复到室温时,分子筛可以将所有吸附的氪解吸到气态。这样可以轻松地将氪气取样并送入质谱仪(QMS 200)中检测。

提纯后的氙气也被取样送至质谱仪 QMS 200 中检测。经检测,在质谱仪的精度范围内(10^{-11} mol/mol^[60])未发现氪的存在,故所提纯氙中氪含量应在 ppt(10^{-12})级别,后根据模拟计算分析,提纯后中氪氙比应为 3×10^{-12} mol/mol。

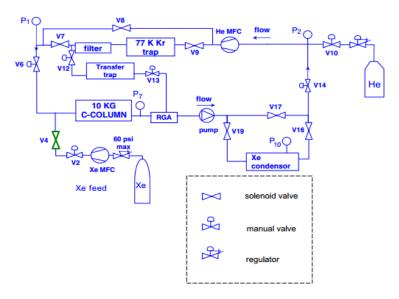


图 1-8 色谱分析法吸附系统结构[57]

Fig. 1-8 A simplified schematic of the chromatographic system for removal of radioactive ⁸⁵Kr from xenon

1.2.2 氙去除氪低温精馏系统

该低温精馏系统是根据 Mc Cabe-Thiele (M-T) 方法^[61]设计的。Mc Cabe-Thiele (M-T) 法是一个设计精馏系统的标准方法。所设计的精馏塔的提取率为 99%,提纯速率为 0.6kg/h。在此高纯氪氙低温精馏系统中,原料氙中氪含量为 10^{-9} mol/mol,根据物料守恒计算得知,若要求产品氙中氪含量为 10^{-12} mol/mol,则废品氙中氪含量应为 10^{-7} mol/mol。

该高纯氙氪低温精馏系统结构如图 1-9 所示,精馏系统主要由精馏柱, 塔底

再沸器和塔顶冷凝器构成,精馏塔外套有真空罩[2]。

原料氙气经过气体过滤器后又经预冷由精馏塔中部进入,原料氙气上升经过填料与从冷凝器中回流下来的液氙进行质量传递和热量传递,达到气液平衡和热平衡。冷凝器上部安置一个 GM 制冷机,用于提供冷量,该 GM 制冷机将通过精馏塔填料上升至塔顶的氙气冷凝为液氙。上升至塔顶冷凝器时氙气成为饱和气氙,冷凝器中的气体是含氪量较高的氙气(称作废品氙),废品氙由精馏塔顶引出后进入废品氙储罐^[89]。为了维持精馏系统连续进行,在冷凝器中被制冷机冷凝的一部分液体氙(废品氙)还需要回流进入精馏塔,下降的液体经过填料与上升的气氙进行气液质量传递,下流液体和上升蒸汽互为作用,易挥发组分(氪)向气相转移,难挥发组分(氙)向液相转移。向下流至再沸器的液体,可接近纯态的难挥发组分(氙)。再沸器采取电加热式,使得部分液氙汽化后进入精馏塔继续循环^[62,63],部分液氙作为产品氙从再沸器底部引出后经换热器进入产品氙储罐中储存。提纯后的产品氙和废品氙都提取样品进行纯度检测。

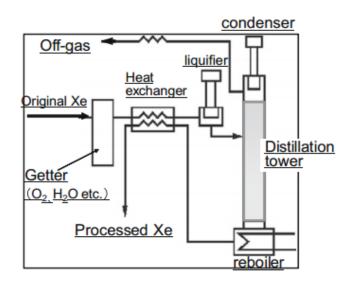


图 1-9 氙去除氪低温精馏系统结构图[2]

Fig. 1-9 A schematic of the cryogenic distillation system

1.2.3 高流量超高纯氪氙低温提纯系统研制必要性

通过对超高纯氪氙分离发展的总结可知,美国研制的色谱分析吸附的氙气提纯系统虽然能够有效地将氙中氪含量降至 3×10⁻¹² mol/mol,但是其提纯过程是阶段性而非连续性的,为了提纯 25kg 高纯氙气,共经历了 120 次循环,且每次循环耗时 2.5 小时。这对于要求本底纯度更高(Kr/Xe≤10⁻¹² mol/mol),规模更大(吨级)的暗物质探测器来说并不适合。而日本研制的低温精馏系统不仅能够将原料氙高效地提纯,使其中氪的含量低于 10⁻¹² mol/mol,并且其提纯过程是一个连续过程,这对于要求高纯度氙本底的大规模暗物质探测器来说是很重要的。

但是不足的是,该精馏系统设计研制的流量为 0.6 kg/h, 此提纯速率对于吨级暗物质探测器还是远远不够的。

PANDA X 为吨级大型暗物质探测器,所要求的本底氙纯度需达到 Kr/Xe≤ 10⁻¹² mol/mol,并且所需液氙质量大。鉴于这两点,与之匹配的可连续提纯的大流量超高纯氚去除氪精馏系统的研制至关重要。

1.3 超高纯氙的纯度检测发展

根据暗物质探测器的需要,其中氙本底中氪含量要求极低(Kr/Xe≤10⁻¹² mol/mol),所以在商品纯氙(Kr/Xe=10⁻⁹ mol/mol)的基础上需要用吸附或者精馏的方法将其再次提纯,直至达到暗物质探测器要求。提纯后的超高纯氙需要经过检测,合格后才能灌入暗物质探测器。常用的检测手段是借助色谱分析仪、大气压电离质谱仪或残余气体分析仪(RGA)等仪器进行测量分析。但是由于样品氙纯度极高,几乎达到了上述仪器的最高测量精度(10⁻¹²),所以运用直接测量法得出的结果相对误差较大。为了更加准确地测出样品氙中氪的浓度,需要结合高精度仪器并运用各种方法进行检测,目前较为实用的方法有两种:色谱分析计数法和残余气体分析仪(RGA)标定测量法^[64]。

1.3.1 色谱分析计数法

色谱分析计数法的原理和计算方法在2004年由日本东京大学的K.Abe 等人首先提出^[2,65]。2007年,美国凯斯西储大学的A. I. Bolozdynya 等人运用该方法对其色谱分析吸附法提纯的高纯氙进行纯度检测,2009年 K.Abe 等人也运用此方法对其低温精馏法提纯的高纯氙进行纯度检测。

大气压电离质谱仪(API-MS)是测量气体成分最灵敏的仪器设备之一^[66],可以用来分析测量超高纯氙中的氪含量^[67,68]。测量时,进入该仪器的样品气压力最好调至一个大气压,这样可将尽可能多的气体装入仪器从而提高测量精准度。将测量目标气(即样品气)带入 API-MS 的气体(载气)需要有比样品气更大的电离能。

测量过程中,首先需将测量目标气电离化。开始时大部分的电离气为载气,然后通过电荷相互交换作用将载气的电荷传输给测量目标气。最后提取出这些电离元素并用质谱仪测量它们。因为氦和氪的电离能分别为 24.6eV 和 14.0eV,所以氦气是较为理想的载气。而氙的电离能(12.3eV)低于氪的电离能,会混淆最终测试结果,所以在将样品气带入 API-MS 之前必须将所有的氙气除去。一般运用气相色谱分析系统将氪和氙分离。气相色谱分析系统是一个带有分离柱的气相色谱仪(GC-263-50),该分离柱由一个内径为 3mm,长 2m,里面填满 MS-13X

分子筛的不锈钢管构成。当含氪的氙气进入分离柱时,氙气便被分子筛吸附,未被吸附的气体由气相色谱仪观测,直至全部氙气被吸附完毕后将氪气放出。

该高纯氙中氪含量测量系统的结构如图 1-10 所示^[2]。首先将样品氙转入 5 mL 的样品瓶中,然后由氦载气将该 5 mL 样品气带入气相色谱分析系统 (GC 系统)中进行氙、氪分离。当氪到达 GC 系统的出口时便进入一个用液氮冷却的金属过滤器中,氪便被该金属过滤器"捕获"。上述过程需重复 100 次,即将 500 mL 的样品气装入该系统。从液氮罐中取出"捕获"氪的金属过滤器并将其温度恢复到室温,然后用氦载气将金属过滤器中的氪带入大气压电离质谱仪(API-MS)中计数。在 API-MS 前需另布置一个 GC 系统用来分离多余的氪以保证计数准确。

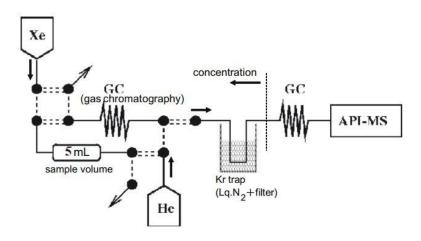


图 1-10 高纯氙中氪含量测量系统结构图[2]

Fig. 1-10 Setup of high-sensitivity measurement of Kr in xenon gas

API-MS 对于样品气中氪的计数结果如图 1-11 (a) 所示,对于氦载气的计数结果如图 1-11 (b) 所示,对于标定气(氙中含氪量为 5×10⁻¹² mol/mol,即有50ppt 的氪)的计数结果如图 1-11 (c) 所示。在测量过程中将 M/Z 值(元素分子质量数/电荷)设定为 84,用以计量 ⁸⁴Kr 的个数。为了确保该 API-MS 系统测量的准确性,测量过程中应用标准混合气(由 1×10⁻⁶ 的氪,1%的氙和 99%的氦组成)来标定该系统,故在图 1-11 (a) 中循环数 1300 之前的六个峰值是注入标准气造成的。样品氙中的氪计量信号在循环数 1470 附近,该计量信号的放大图如图 1-12 所示。根据所有测量结果分析可得氪的浓度,用式(1-2)计算^[2]:

氪浓度=[(样品氙)-(氦载气)]
$$\times \frac{5\times10^{-11}}{50\text{ppt Kr}}$$
 (1-2)

式中括号内的气体数值是根据 API-MS 测量出的真实信号所得到的计数值。

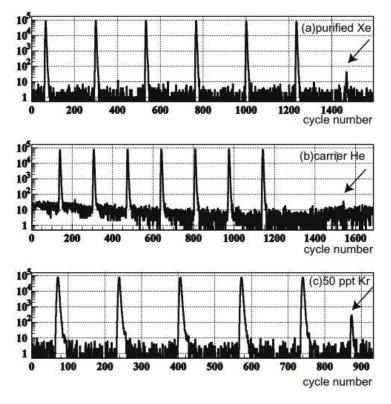


图 1-11 API-MS 系统计数结果图, 其中图 (a) 为样品氙的计数结果;图 (b) 为氦载气的计数结果;图 (c) 为含 50ppt Kr 的标定气的计数结果^[2]

Fig. 1-11 Kr count rate measured by API-MS for (a) purified Xe gas,(b) He carrier gas, and (c) 50 ppt Kr calibration gas

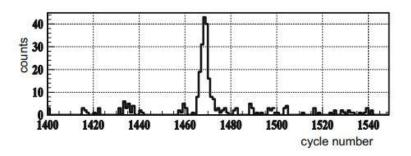


图 1-12 样品氙中氪的计数放大图[2]

Fig. 1-12 Kr count rate in purified Xe. Expanded view of Fig. 1-11 in the signal region.

1.3.2 残余气体分析仪(RGA)标定测量法

2011年美国马里兰大学的 A. Dobi 等人在色谱分析计数法的基础上提出了残余气体分析仪(RGA)标定测量法,其主要原理也是运用质谱分析技术探测氙中的带电杂质^[69]。因为在 RGA 中很少有可以干扰氪信号的背景组分,所以运用 RGA 可测量出极低含量的氪。该方法可以在氙中氪的浓度低至 10⁻¹³ mol/mol 的

情况下进行准确测量。相比于色谱分析计数法,该方法精度更高、成本更低且更容易实现,所以成为后来测量高纯氙中氮浓度的主流方法^[70]。

该方法主要运用残余气体分析仪(RGA)分析进入其真空罩中的小部分样品气体,因为在该分析系统中,样品气中各个组成成分的分压与它们的绝对浓度和流量成正比,所以通过控制流量并使其为常数时,各组分的分压可以反映样品气中各个组分的绝对浓度。

残余气体分析仪(RGA)标定测量系统如图 1-13 所示^[69],氙气通过超高真空放气阀进入分析系统内。因为 RGA 的工作压力不得高于 10⁻⁵ Torr(一旦压力过大 RGA 的光电倍增管会自动关闭而导致无法测量),所以在进入 RGA 前,氙气要预先通过一个由液氮冷却的冷阱和一段低导电率铅管,以便使氙气的分压降低到低于 10⁻⁵ Torr。

测量过程中,首先需要标定 RGA 对分压的测量值与气体中含氪浓度之间的关系。标定过程中,用已知浓度的氪气瓶(纯度为 99.999%)和纯氙进行配比,配出各种已知浓度的氙气。通过放气阀以极低的流速使氙气渗入系统(每分钟 10⁻⁴ 标升),这样可以使得氙气在冷阱中形成氙冰并形成混合氙分压,并可以将微量背景气冲出分析系统。等待一段时间,使系统中所有组分的分压形成并稳定后,打开放气阀以尽可能高的流速将气体放入分析系统,用 RGA 测量其中的组分分压,典型的测量结果如图 1-14 所示^[69]。其中 0-10 分钟为准备阶段,RGA 并未开启。10-30 分钟为测量阶段,RGA 开始工作。30-40 分钟为结束阶段,RGA 关闭。因此各个组分的有效分压值在 10-30 分钟间呈现出来。

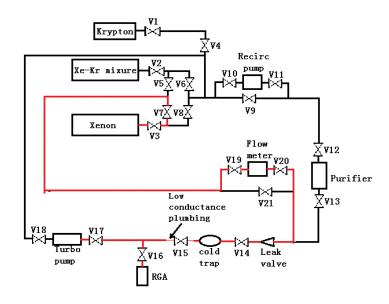


图 1-13 残余气体分析仪(RGA)标定测量系统原理图 Fig. 1-13 The schematic of the RGA calibration system

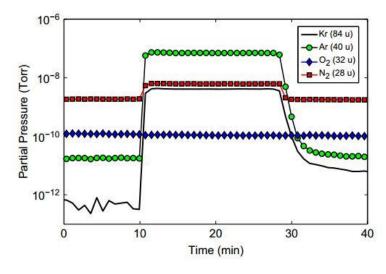


图 1-14 RGA 典型测量结果图^[57]

Fig. 1-14 The results for a typical purity measurement with RGA.

配比各种不同氪浓度的氙气进行标定后,可绘制出氪的分压和氪浓度的关系图,如图 1-15 所示^[69],并根据图进行线性回归得到氪的分压与氪浓度的关系式,最后用 RGA 分析系统测量高纯样品氙得到氪的分压值,代入关系式后即可得出高纯样品氙中氪的浓度。

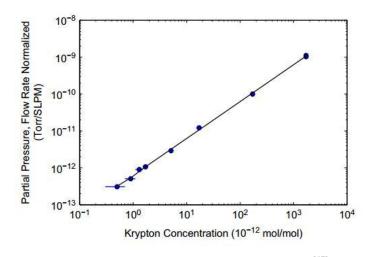


图 1-15 RGA 测出的氪的分压与氪浓度关系图[57]

Fig. 1-15 The relational graph of partial pressure measured by RGA and krypton concentration

1.3.3 超高纯氙纯度检测必要性与技术难点

当超高纯产品氙从低温精馏塔中提出后,必须经过实验检测合格后才能够作为介质输送至暗物质探测器中,否则会造成人力、物力乃至资源的浪费。

在实验测量超高纯氙的过程中有以下两个技术难点:

- (1)超高纯氙气(在10⁻¹²数量级)测量的精确性。众所周知,实验测量值与真实值都存在有误差。在普通测量中,10⁻¹¹数量级的误差因为太小可忽略不计,而在此测量实验中,因为真实值本身就在10⁻¹²数量级,此时若有10⁻¹¹数量级的误差就会造成测量值与真实值严重不符导致测量失败。所以此时运用高精度的测量仪器和寻求尽可能减少误差的精确测量方法显得尤为重要。
- (2)测量数据分析的准确性。实验测量后的数据分析过程中,需采用准确性高,尽量减少误差的回归方法来整合分析数据。
- (2)保证超高纯氙气不受污染的纯净性。超高纯氙气中含氪量极低(约 10^{-12} mol/mol),远远低于空气中的含氪量(约 10^{-7} mol/mol),这意味着一旦产品氙样品受到空气的污染就会直接影响测量结果,造成测量不准甚至失败。所以无论是在产品氙样品的提取、输送过程中还是在测量过程中都要注意容器或系统的密封性和纯净性,以防产品氙收到污染。

在测量 PANDA X 暗物质探测器所用的超高纯产品氙的过程中,选用残余气体分析仪(RGA)标定测量法。该方法运用可精确测量出极低含量的氪的 RGA 仪器,能够高精度、低成本地对超高纯氙中的氪含量进行测量,理论上利用该方法可以在氙中氪的浓度低至 10^{-13} mol/mol 的情况下进行准确测量。测量数据的分析方法选用可同时减少测量误差及计算误差的新型拟合方法。对于样品瓶和测量系统,均需经过严格的检漏(漏率小于 10^{-10} mbar $^{-1}$ /sec)和烘干抽真空(真空度小于 10^{-6} pa)程序,以保证充入的产品氙气不受污染。

1.4精馏数值优化与模拟

能够对精馏过程进行设计和优化的化工流程模拟软件有 Aspen、Chem CAD 及 Pro II 等,这些软件可以综合运用计算流体力学和计算传热、传质学等理论对精馏传热传质的过程和机理进行研究^[71-76]。在当前学术领域,越来越多的科研人员使用上述化工流程模拟软件对低温精馏分离过程进行设计分析和优化,以指导实验进行或现代工业生产。在精馏分离设计与优化中比较普遍应用的两个软件分别是 Aspen Plus Hysys^[77-79]、Chem CAD^[80]。

在化工领域中,对于精馏分离过程的研究包括系统设计和流程分析两个主要方面^[81]。精馏流程分析的主要目的是研究实际精馏过程中精馏系统内各理论塔板上物料的各相组成情况、相平衡情况、纯度情况、温度分布、压力分布及流量分布情况,以及影响这些情况的各个因素。最直接的方法是在实际的精馏系统上布满测控点及提样点对其进行直接测量,以确定上述各操作参数在精馏塔内的分布情况,实际上这样做是没有必要且难以实现的。所以需要运用可靠的模型和方

法来模拟和研究现实中的精馏过程^[82-86],之后根据模拟和研究结果可以掌握精馏系统内传热传质的基本情况和规律,通过模拟结果和理论分析可对精馏系统的部件进行改进设计或对精馏操作参数进行更改,以提高精馏塔的分离效率,增加精馏产品的纯度并降低能量消耗。

精馏模拟的实质是:对实际的过程进行理论分析,并将其转化为数学模型,通过对方程组的求解来获得各所需数据,完成对实际运行过程的模拟。模拟的核心为以下两个方面,模型的建立和模型的求解^[100]。

精馏过程的建模使用 METSH 方程组^[87]:

(1) 总物料衡算方程(M方程)

$$L_{j-1} + V_{j+1} - (L_j + U_j) - (V_j + W_j) + F_j = 0$$

$$j = 1, 2, \dots, N$$
(1-3)

(2) 组分物料衡算方程(M方程)

$$L_{j-1}X_{i,j-1} + V_{j}Y_{i,j+1} - (L_{j} + U_{j})X_{i,j} - (V_{j} + W_{j})Y_{i,j} + F_{j}Z_{i,j} = 0$$

$$i = 1, 2, \dots, c \qquad j = 1, 2, \dots, N$$

$$(1-4)$$

(3) 相平衡方程(E方程)

$$y_{i,j} = K_{i,j}x_{i,j}$$

 $i = 1, 2, \dots, c$ $j = 1, 2, \dots, N$ (1-5)

(4) 板效率方程(T方程)

$$E_{i,j} = \frac{y_i - y_{j-1}}{y_j^* - y_{j+1}}$$

$$i = 1, 2, \dots, c \qquad j = 1, 2, \dots, N$$
(1-6)

(5) 加和归一方程(S方程)

$$\sum_{i=1}^{c} x_{i,j} = 1 \quad \sum_{i=1}^{c} y_{i,j} = 1$$

$$i = 1, 2, \dots, c \qquad j = 1, 2, \dots, N$$
(1-7)

(6) 热量衡算方程(H方程)

$$L_{j-1}h_{j-1} + V_{j+1}H_{j+1} + F_{j}h_{j} - (L_{j} + U_{j})h_{j} - (V_{j} + W_{j})H_{j} + Q_{j} = 0$$

$$j = 1, 2, \dots, N$$
(1-8)

以上式(1-3)~式(1-8)是精馏分离过程的基础数学模型,在实际模拟中,该数学模型不一定严格遵循,它可以根据精馏分离系统的不同和分离条件的简繁可适当增减方程,导致数学模型的简化和增加。例如在反应精馏这种较为复杂且特殊的精馏过程中,数学模型可扩展为由机理方程(MERQ)、控制器方程(CE)和设备方程(EE)三部分组成。

在对精馏模型进行求解时,根据不同的精馏系统和分离条件求解方法也有所差别。对于具有多个中间换热器、多个进料点及多个侧线采出点的多组分复杂精馏过程,多数研究人员采用松弛迭代法。因松弛迭代法解法冗繁且耗时较长,可采用基于其理论的改进方法进行求解,例如运用塔板水力学方程计算收敛因子以加速收敛,再如运用 q 法对数学方程模型进行圆整来加速迭代。

为了简化数学模型,缩小对其的求解规模,减短描述数学模型的微分方程组的求解时间,解耦思想也可运用在求解过程中。解耦思想是指,通过引入系统分离效率因子及变阶变步长的分块 Gear 方法,对变量进行了合理的分割,降低求逆矩阵的维数,达到较快速求解数学模型的目的。

对于低温精馏体系,传统的逐板平衡算法太过复杂,并不适合于非线性模型预测控制类的优化策略。有研究人员对精馏塔内部气液传热传质现象的基本原理进行推导,提出了混合物质量扩散法则,并应用此对精馏塔内部气液两相中组分得纯度分布变化情况进行了计算,计算过程中的多组分扩散系数根据Lennard-Jones 方程进行计算。也有研究人员提出了一种新的模型,该模型的理念是:将低温精馏塔按照液体分配锥、进料点流体和冷凝器回流流体分成不同的部分,将每一部分的方程运用坐标转换方法转化为奇摄动形式。奇摄动形式的应用使其得到的微分方程组变量数明显少于传统的逐板平衡计算模型。为保证该模型及方法的准确与实用性,运用 Aspen Dynamics 中的严格精馏流程模拟模块对它进行了检验,检验结果证明该模型可行性很强。

1.5 本文的主要工作

为了研制出超高纯氪氙低温精馏系统,需要解决高灵敏度的暗物质探测器必须具备高纯氙本底(Kr/Xe=10⁻¹² mol/mol)的问题。本文针对低温精馏系统进行了详细地设计、实验及模拟研究。主要研究工作包括低温精馏装置设计、工艺设计、实验测试、高纯氙气纯度测量及低温精馏流程模拟优化分析。具体内容如下:

- (1)通过理论计算、工艺设计,设计研制出一套超高纯氪氙提纯低温精馏装置。保证用该精馏塔可以在回收率为 99%的情况下以 5 kg/h 的速率将氙中氪含量从 10^{-9} mol/mol 降低到 10^{-12} mol/mol。
- (2) 搭建完成超高纯氪氙提纯低温精馏装置。该套试验装置要能够满足我国吨级暗物质探测器 PANDA X 提纯 1 吨合格超高纯氙的要求。
- (3)在建立的低温精馏装置上完成精馏提纯试验,并获得了在低温精馏分 离条件下的温度及压力变化的数据。
- (4)对低温精馏系统提纯出的超高纯产品氙进行检测。通过设计搭建超高纯氙检测系统,完成对精馏提纯出的产品氙的检测,确定其中氪含量是否达标(即

低于 10⁻¹² mol/mol),能否成功应用于暗物质探测器内。

(5)应用 Aspen Plus Hysys 软件对低温精馏实验装置的分离过程进行稳态及动态模拟。基于稳态模拟研究了精馏操作过程中进料量、温度、压力、再沸器功率、回流比、产率等因素对分离提纯超高纯度氙的影响,从而实现了对精馏装置操作参数和条件的优化。同时对精馏系统进行了动态模拟,深入了解了氙氪精馏分离的传热传质过程及规律。

第二章 超高纯氪氙低温精馏系统工艺设计

超高纯氪氙低温精馏系统工艺设计主要包括精馏塔整体设计计算、精馏系统真空绝热设计计算及其附件设计计算。本章主要对低温精馏提取超高纯氙的工艺技术进行理论计算,确定精馏塔理论塔板数、塔高、塔径等基本参数,初步确定真空绝热结构,完成对冷凝器、再沸器以及其他附件的设计,并对制冷机与精馏塔的填料等进行选型。

2.1设计目标

为了达到暗物质探测器对其介质的要求,所设计的精馏塔需满足以下条件: (1)产品氙中氪的浓度应当小于原料氙中氪的浓度 3 个数量级,即

 $x_w = \frac{1}{1000} \times x_F$, 其中原料氙中氪与氙的摩尔比 $x_F = 3 \times 10^{-9} mol/mol$, 故产品氙中氪

与氙的摩尔比应为 $x_w = 3 \times 10^{-12} mol/mol$ 。

- (2) 氚的回收率应为99%。
- (3) 该系统的提纯速率应为每小时 5kg 氙气, 一周内应提纯 840kg 氙气。
- (4) 该系统的回流比应为 R=191。
- (5) 原料氚进入系统时为气相。

2.2精馏塔尺寸设计

精馏塔尺寸设计的主要设计参数包括精馏塔的理论塔板数、塔高、塔径及填料选用。

2.2.1 设计原理

在1个大气压下, 氙的沸点为165K, 而氪的沸点为120K。在原理上氙是难挥发组分, 氪是易挥发组分, 二者沸点相差较大, 在相同的温度压力下达到汽液平衡时, 二者的饱和蒸汽压会有较大的差别, 因而可以通过精馏分离技术实现氪和氙的分离与纯化。本文采用 McCabe-Thiele(M-T)方法^[88]设计精馏系统。M-T方法的原理如图 2-1 所示, 精馏系统的主要部分是精馏塔, 精馏塔中维持着气液平衡。在塔底的再沸器中, 用加热器来使液氙达到沸点; 为了在精馏塔中保持温

度压力的平衡,在塔的上部有冷凝器,冷凝器用来提供足够的冷量,使在再沸器中汽化的氙气能够在沸点附近冷却为液氙。

精馏过程中,上升的氙气和下降的液氙在塔板上接触发生部分冷凝和部分汽化,产生平衡氙气,由于塔板上液氙所含易挥发组分(氪)的浓度比下一块塔板上的高,所产生的平衡气中易挥发组分(氪)的浓度也比从下一块板上升的氙气浓度高。如此逐板上升的氙气中氪的含量将不断增浓,则下降的液氙中氪的含量不断稀释,当塔板数足够多时,液氙经过多次稀释最后从塔底引出,可得到高纯的难挥发组分(氙)液体。

精馏过程中的热质交换过程如图 2-1 所示: 将组成为 x_F 且温度低于泡点的 氪氙混合液加热到泡点以上,使其部分气化,并将气相和液相分开,此时气相组成为 y_1 ,液相组成为 x_1 ,且 $y_1 > x_F > x_1$ 。如果继续将组成为 y_1 的气相氪氙混合物进行部分冷凝,则可得到组成为 y_2 的气相和组成为 x_2 的液相。以此类推,组成为 y_2 的气相氪氙混合物进行部分冷凝,则可得到组成为 y_3 的气相和组成为 x_3 的液相,且 $y_3 > y_2 > y_1$ 。由此可知,气相氪氙混合物经过多次部分冷凝后,在气相中易挥发组分(氪)会得到富集。与此同时,若将组成为 x_1 的液相进行部分汽化,则可得到组成为 y_2 '的气相和组成为 x_2 '的液相,若继续将组成为 x_2 '的液相进行部分汽化,则可得到组成为 y_3 '的气相和组成为 x_3 '的液相,且 x_3 ' $> x_2$ ' $> x_1$ 。以此可知,将液体混合物进行多次部分汽化,在液相中能够获得高纯度的难挥发组分 氙。

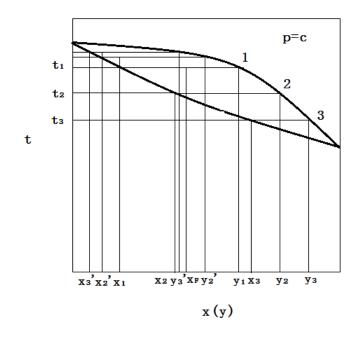


图 2-1. 精馏过程热质交换过程图

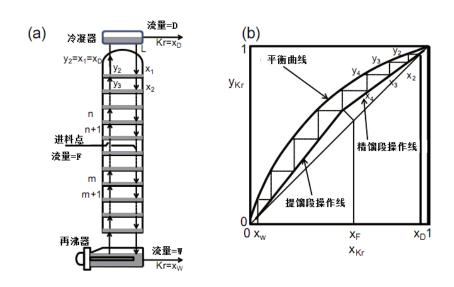
Fig. 2-1. Illustration of heat and mass transfer process in distillation

具体流程如图 2-2(a)所示: 原料氚进入塔中的进料点(流量 F, 氪浓度为 $x_{\rm E}$),

产品氙从再沸器中提取(流量 W, 氪浓度为 x_W), 产品氙中的含氪量比原料氙低。而含有较高浓度氪的氙由塔顶的冷凝器中馏出(流量 D, 氪浓度为 x_D)。再沸器中加热器的加热量和冷凝器提供的冷量控制着塔中氙的回流(流量为 L)。回流比 R=L/D 表明由冷凝器返回到塔中的氙量与含有高浓度氪的氙量的比。

在 M-T 方法中,精馏塔被假定为通过理论塔板搭建起来的系统,每个单元中都有其汽液平衡变化。下面通过计算理论塔板数来给出 F, D, W, x_F , x_W , x_D 和 R 的边界条件。

图 2-2(b)是采用 M-T 方法计算理论塔板数的原理方法图: 水平方向轴和垂直方向轴分别表示液相和气相中氪的浓度。粗实线曲线是平衡曲线,而粗实线直线分别为精馏段操作线和提馏段操作线。



(a) M-T 方法流程图 (b) 采用 M-T 方法计算的理论塔板数图 2-2. M-T 方法原理图

Fig. 2-2. Illustration of the McCabe-Thiele(M-T)method

对于一个混合组分(Kr 和 Xe)的汽液相平衡,气相部分的分压力分别为 p_{Kr} 和 p_{Xe} 与在液相中每个组分所占比例 x_{Kr} 和 x_{Xe} 相关,用拉乌尔定律表示:

$$p_{Kr} = P_{Kr} \cdot x_{Kr} \tag{2-1}$$

$$p_{X_{\rho}} = P_{X_{\rho}} \cdot X_{X_{\rho}} \tag{2-2}$$

式中, P_{Kr} 和 P_{Xe} 是氪和氙的饱和蒸汽压(在 178K 下,它们分别为 2090kPa 和 201.4kPa)。根据拉乌尔定律,Kr 在气相(y_{Kr})和液相(x_{Kr})中的浓度关系可以表示为:

$$y_{\kappa_r} = \frac{\alpha \cdot x_{\kappa_r}}{1 + (\alpha - 1)x_{\kappa_r}} \tag{2-3}$$

式中, α 为 Kr 和 Xe 的饱和蒸汽压比,即 P_{Kr}/P_{Xe} (178K 时为 10.4)。式(2-3)为汽液平衡曲线,在图 2-1(b)中用粗实线曲线表示。对于每个理论塔板,其气液相的 Kr 浓度符合质量守恒定律且可由式(2-4)和式(2-5)表示。

$$y_{n+1} = \frac{R}{R+1} x_n + \frac{1}{R+1} x_d \tag{2-4}$$

$$y_{m+1} = \frac{R'}{R'-1} x_m + \frac{1}{R'-1} x_W \tag{2-5}$$

式中: n(m) 为理论塔板的编号; R'为(L+qF)/W, 其中 q 是原料氙中液体 所占百分数, 因氙进入系统时是气相, 故 q=0。式(2-4)和(2-5)分别表示"精馏段操作线"和"提馏段操作线",它们在图 2-1(b)中表示为粗实线直线。

图 2-1(b)描述了估计所需理论塔板数的方法。图中所画的每一个梯级代表一块理论塔板。精馏段操作线和提馏段操作线的交点为原料气状态,其所在的理论板可作为进料口处。

2.2.2 物料平衡计算

根据物料守恒,结合低温精馏系统 0.99 的回收率,可列出式(2-6)~式(2-8) 三个方程:

$$\frac{Wx_w}{Fx_f} = 0.9 \quad \text{II} \quad Wx_w = 0.99 \, Fx_f = 0.0377 \, \text{kmol/h}$$
 (2-6)

$$D+W=F \tag{2-7}$$

$$D x_d + W x = F \quad \Box D x_d + W x_w = 0.038 \text{ kmol/h}$$
 (2-8)

其中 W 为产品氙流量, x_w 为产品氙中氙的浓度,F 为原料氙流量, x_f 为原料氙中氙的浓度。D 为废品氙流量, x_d 为废品氙中氙的浓度。

联立(2-6)~(2-8)三式可知产品氙流量为 W=0.0377kmol/h,废品氙流量为 D=0.00038kmol/h,废品氙中氙浓度为 x_d = 0.9999997 mol/mol,即废品氙中氮浓度应为 x_D = 3 × 10^{-7} mol/mol。

2.2.3 精馏塔理论塔板数

根据物料平衡计算结果,也即根据汽液平衡方程式(2-3),Kr 的精馏段操作方程式(2-4),Kr 的提馏段操作方程式(2-5)和精馏塔设计的要求,可绘制出氪-氙精馏分离系统的 T-M 图,如图 2-3 所示^[89]。图中,原料氙中氪的浓度($x_{\rm F}$)为 3×10^{-9} mol/mol;产品氙的浓度($x_{\rm W}$)为 3×10^{-12} mol/mol;废品氙的浓度($x_{\rm D}$)为 3×10^{-7} mol/mol。根据 M-T 图可知,所设计精馏塔需要的理论塔板数 N=6,且 进料位置在第三块理论塔板上,说明进料口应设置在精馏塔中部。

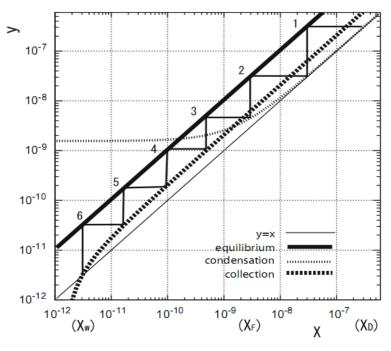


图 2-3 符合本精馏系统要求的 M-T 方法图

Fig. 2-3 M-T method accord with the cryogenic distillation tower

2.2.4 精馏塔填料选型

精馏系统的关键部分是精馏塔中的填料,填料的传质效率直接关系到填料 塔的操作性能。经过详细比较,本系统选用以分离效率高为特点的规整填料。

目前规整填料主要有丝网波纹填料(Sulzer)^[90]、板波纹填料(Mellapak)^[91]、网孔波纹填料(Pyrapak)^[92]、栅格填料(Glitsch Grid)^[93]几种。其中规整填料具有汽液分布性能好、阻力小、操作弹性大、分离功大等特点^[94,100]。

超高纯氪氙低温精馏系统选用的是上海化工研究院开发的高比表面积的 CY型规整填料 PACK-13C^[95],其结构形式如图 2-4 所示。这种填料是双层不锈钢金属丝网波纹填料,由于采用了双层丝网,提升了填料自身的毛细虹吸作用,令填料表面更容易被浸润;该种填料所具备的规则导流结构借鉴了规整填料的优势,有效提高了气体和液体在填料上的的自分布能力。该种规整填料的结构尺寸如下:以不锈钢双层波纹打孔丝网滚压制成的 100 目波纹状填料片为例,波纹倾角为45°、丝径为 0.085 mm、峰高为 2.5 mm、波距为 4 mm、小孔直径为 2 mm、孔距为 8 mm、等边三角形排列,填料比表面积为 1135 m²/m³、盘径为 45 mm、盘高为 30 mm^[96,100]。

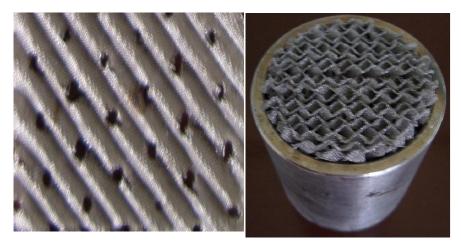


图 2-4 高效低温精馏波纹填料 PACK-13 图 Fig. 2-4 The picture of the efficient structured packing PACK-13

该规整填料的单位理论板压降为 29Pa (实验数据)[97]。

精馏填料的等板高度(HETP)是指与一层理论塔板的传质作用相当的填料层高度。HETP 值决定着填料层传质效率的高低,它可由 Murch 经验公式进行计算^[98,99]:

$$HETP = c_1 F^{0.2} d^{0.3} Z^{1/3} \frac{\alpha \mu_L}{\rho_L}$$
 (2-9)

其中 F 为气相负荷, $F=v\sqrt{\rho}$,其中v和 ρ 分别是空塔气流速度和气相密度, $kg/(m^2\cdot h)$; d 为精馏塔径, m; Z 为填料层高度, m; α 为相对挥发度; μ_L 为液相 粘度, mPa· s; ρ_L 为液相密度, kg/m^3 ; c_1 为常数,取决于填料类型及尺寸,可查 Murch 常数表得知。

根据式(2-9)以对/邻二甲苯混合物为精馏介质所得的填料单位比表面积理 论塔板数与 F 建立起来的关系,可计算得出理论塔板的高度等价值(HETP)。 当气相负荷为 $0.2\sim1.2$ Pa^{*}时,其 HETP 为 $2\sim10$ cm^[100]。本实验中,提馏段和精馏段的气相负荷分别为 0.11 Pa^{*}和 0.23 Pa^{*},由于 HETP 值非常依赖液相/气相负荷和所用液体的类型^[101],故将 Kr/Xe 精馏系统的 HETP 值定为 35cm。

2.2.5 精馏塔高与塔径

由 2.2.3 部分知所设计精馏塔的理论塔板数 N=6,且进料口在第三块理论塔板上,又根据 2.2.4 部分所选填料特性可知填料 HETP=35cm,故精馏塔塔高为H=N·HETP=2.1m。进料口距塔顶约 h=3HETP=1.05m,即进料口位于精馏塔中部位置。根据理论塔板数的确定方法及其公式可知填料塔高与提纯精度有关,即填料精馏塔越高产品氙的纯度越高。但是精馏塔过高不但会使得成本上升和资源

浪费,并且会因塔内阻力过大造成气阻现象,氙气因升力不足而使回流比降低,令产品氙的纯度严重变差,甚至导致提纯过程的中断。出于对提纯系统精度的保证,并避免造成气阻现象,将填料精馏塔总高适当加高至 4m。其中精馏段 1.9m,提馏段 2.1m^[102]。

精馏塔塔径用式(2-10)计算获得。

$$d = \sqrt{\frac{4V_s}{\pi u}} \tag{2-10}$$

式中: V。为精馏塔内气体流量; u=0.05m/s, 为空塔速度。

在精馏段,
$$V'_s = \frac{(L+D)M_m}{3600\rho'_v} = 1.33 \times 10^{-4} \,\mathrm{m}^3/\mathrm{h}$$
 (2-11)

在提馏段,
$$V_s$$
" = $\frac{(L-W)M_m}{3600\rho$ "。 $= 6.39 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{h}$ (2-12)

其中 $M_{\rm m}$ =131.293 为氪氙混合物的平均摩尔质量, $\rho_{\rm v}'$ 和 $\rho'_{\rm v}'$ 分别为精馏段和提馏段的氙气密度。联立(2-10)~(2-12)三式可得到精馏塔的精馏段塔径为58mm,提馏段塔径为40mm。综合考虑精馏段和提馏段的塔径,可取该精馏塔的塔径为60mm。由式(2-10)可知塔径与流量相关,考虑到安全系数,最后将精馏塔内径确定为d=80mm。

2.3精馏塔附件设计计算

精馏塔的重要附件包括冷凝器、再沸器、预冷用板式换热器及预冷用制冷机, 在本节中对附件的结构尺寸进行设计,并对重要部件进行了计算选型。

2.3.1 精馏塔冷凝器

2.3.1.1 精馏塔冷凝器的制冷量

根据热量衡算,冷凝器所需冷量用式(2-13)计算:

$$Q_c = (R+1)D(I_{VD} - I_{LD}) = 230W$$
 (2-13)

式中: I_{v_D} 为塔顶上升蒸汽的焓; I_{v_D} 为塔顶馏出液的焓。冷凝器中压力为 200kPa,冷凝器中温度为 178K。

根据制冷量计算结果,选择美国 Cryomech 公司型号为 AL125 的 GM 制冷机,在 178K 下该制冷机的制冷功率为 240W。

2.3.1.2 精馏塔冷凝器尺寸

所设计的冷凝器由圆柱体和锥台两部分组成。其中圆柱体为氙气积存部分, 锥台为液氙积存部分,此结构有助于使液氙易于回流至精馏塔内。

冷凝器内液氙蒸发量可用式(2-14)计算:

$$V_c = \frac{D}{\rho} = 7.43 \times 10^{-7} \, m^3 \, / \, s \tag{2-14}$$

其中 ρ 为冷凝器中氙气的密度。令冷凝器直径 $d_c=200mm$,有 16.67kg 的氙通过制冷机液化 $^{[2]}$,故在冷凝器上部的氙气体积为:

$$v_c = \frac{16.67}{\rho \cdot R} = 0.0046438m^3 \tag{2-15}$$

则冷凝器的高度为:

$$h_c = \frac{4v_c}{\pi d_c^2} = 0.15m\tag{2-16}$$

故冷凝器的圆柱体部分尺寸为: 直径 $d_c = 200mm$, 高 $h_c = 150mm$.

令锥台高 20mm,因为冷凝器锥台上部与其圆柱部分相连,故锥台顶端直径取为 d_v =200mm,锥台底端要与精馏塔管相连,故冷凝器锥台部分底端直径为 d_v =80mm。冷凝器尺寸设计如图 2-5 所示。

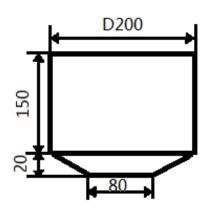


图 2-5 冷凝器尺寸设计图

Fig. 2-5 Disign drawing of the condenser

2.3.2 精馏塔再沸器

2.3.2.1 精馏塔再沸器内加热量

根据热量衡算,加热器的加热量为

$$Q_r = Fc_{pr}(T_r - T_F) = 25W (2-17)$$

2.3.2.2 精馏塔再沸器尺寸设计

根据精馏塔提纯速率(5kg/h),再沸器设计为一个直径为 273mm,高为 318mm 的不锈钢制圆柱容器,再沸器中安装有电容式液位计,用以实时查看再沸器中液氙的多少。运行时需将液氙的液位控制在 0.2cm 和 25cm 之间,分别对应于 4.5kg 和 56kg 的液氙^[89]。

2.3.3 预冷装置选型计算

为了能够充分利用冷量,减少功耗,并适当减少精馏塔冷凝器上 GM 制冷机的制冷负荷,在进入精馏塔前,原料氙预先流经换热器与从再沸器中流出的低温产品氙进行换热预冷^[103]。预冷后的氙气被 GM 制冷机继续冷却,经过制冷机冷却后的氙气进入精馏塔中部进行提纯。

2.3.3.1 预冷换热器选型计算

$$Q_{h} = q_{mW}(c_{W} 'T_{W}' - c_{W}T_{W}) = q_{mF}(c_{F}T_{F} - c_{F}'T_{F}') = 14.1413W$$
(2-18)

根据式(2-18)计算得到经过换热器进入制冷机的气氙温度应为 T_F '=230K。根据条件要求选择板式换热器,板式换热器具有换热系数高、适应性大、结

构紧凑、体积小、易于拆洗及修理和污垢系数小等优点^[104]。缺点是使用压力受限(一般不超过 1MPa),由于高纯氪氙低温精馏系统为低压系统,工作压力仅为 0.3MPa,所以板式换热器很适合于该系统。换热器的选型为舒瑞普的 B10T× 6H/1P。该换热器为不锈钢板式换热器,板片数量达 140 个,工作温度范围为-196℃ ~225℃,测试最大压力为 0.75MPa。

2.3.3.2 预冷制冷机选型计算

为了进一步冷却原料氙,预先经换热器冷却到 T_F '=230K的氙气还需要通过预冷制冷机进行冷却至工艺指定温度 T_F "=192K。原料氙通过缠绕在制冷机冷头上的 Φ 6×1mm(即内径 d_p =4mm)的紫铜管进行冷却,如图 2-6 所示,设壁面温度 T_w =190K。

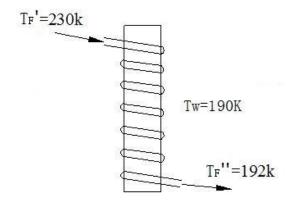


图 2-6 制冷机预冷氙气原理图

Fig. 2-6 Schematic diagram of cryogenic used to pre-cool raw xenon.

根据传热学原理^[105],列出原料氙经过铜管时与制冷机的换热计算式,如式 (2-19) 所示:

$$h_{m}A\Delta T_{m} = h_{m} \cdot \pi d_{p}l_{p}\Delta T_{m} = q_{mF}(c_{pF} 'T_{F}' - c_{pF} ''T_{F}'')$$
(2-19)

其中 $h_{\rm m}$ 为传热过程中的表面换热系数,可根据式(2-20)算得。A 为换热面积, ${\rm m}^2$; $l_{\rm p}$ 为紫铜管长度,m; $\Delta T_{\rm m} = \frac{T_{\rm p}' + T_{\rm p}''}{2} = 211{\rm K}$ 为氙气平均温度; $q_{\rm mF}$ 为原料氙流量, ${\rm kg/s}$; $c_{\rm pF}'$ 和 $c_{\rm pF}''$ 分别表示通过制冷机预冷前及预冷后的原料氙气的比热容, ${\rm J/kg\cdot K}$ 。

传热过程中的表面换热系数计算式如(2-21)和(2-22)式:

$$h_m = \frac{\lambda_m}{d} N u_m = 36.977 \tag{2-20}$$

$$Nu_m = 0.023 \,\mathrm{Re}_m^{0.8} \,\mathrm{Pr}_m^{0.3} = 35.9$$
 (2-21)

$$Re_{m} = \frac{vd_{p}}{v_{m}} = 3704.73 \tag{2-22}$$

其中 $\lambda_{\rm m}$ 为导热系数,查得 $\lambda_{\rm m}=4.12\times10^{-3}W/(m\cdot k)$; $d_{\rm p}$ 为紫铜管直径,m; $Nu_{\rm m}$ 为努赛尔数,由式(2-21)得出; $Re_{\rm m}$ 为雷诺数,可由(2-22)式计算得出; $Pr_{\rm m}$ 为普朗特数,对于气体 $Pr_{\rm m}\approx1$; $v=0.67{\rm m/s}$ 为紫铜管内氙气流速; $\upsilon_{\rm m}$ 为管内氙气的运动粘度,查得 $\upsilon_{\rm m}=0.7234\times10^{-6}{\rm m^2/s}$ 。

将已知条件及以上结果代入式(2-19),可知原料氙经过制冷机的换热量为25W,紫铜管长应为0.5m。

根据该制冷量结果选择美国 Cryomech 公司型号为 AL60 的 GM 制冷机,在 190K 时该制冷机制冷功率为 95W。

2.4精馏塔外界漏热量计算

超高纯氙低温精馏塔外套有真空罩,真空罩内抽高真空,用以减少低温精馏塔对外界的漏热,达到节约冷量的目的。精馏塔主要的漏热方式为辐射换热及其与外界连接时的接触导热,漏热计算如下式(2-23)和式(2-24)。

冷凝器辐射热:

$$Q_{a} = \frac{\sigma F_{1}(T_{2}^{4} - T_{1}^{4})}{\frac{1}{\varepsilon_{1}} + \frac{F_{1}}{F_{2}}(\frac{1}{\varepsilon_{2}} - 1)} \approx 10W$$
(2-23)

其中 F_1 、 F_2 分别为内外表面积, m^2 ; T_1 =179K、 T_2 =300K 为内外表面温度; ε_1 、 ε_2 为内外表面材料黑度,179K 不锈钢为 0.12、300K 不锈钢为 0.20。

冷凝器上制冷机与外界接触传导热量:

$$Q_b = \lambda \frac{\Delta T}{L} S \approx 6W \tag{2-24}$$

其中 λ 为导热系数,不锈钢导热系数为 $10W/m\cdot K$; ΔT 为内外表面温差,K; L 为制冷机与外界接触尺寸,m; S 为接触面积, m^2 。

再沸器辐射热用(2-23)式计算, $Q_c \approx 20 \text{ W}$ 。

精馏柱辐射热也用(2-23)式计算, $Q_d \approx 25 \text{ W}$ 。

进料管及在塔体上电热丝传导热:

$$Q_e = \lambda \frac{\Delta T}{I} S \approx 10W$$

塔节之间连接部分热辐射:

$$Q_{\rm f} = \frac{\sigma F_1 (T_2^4 - T_1^4)}{\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{F_1}{F_2} (\frac{1}{\varepsilon_2} - 1)} \approx 3W$$

总散热为 $Q \approx 74W$, 其中塔体散热 55 W。

为减少辐射漏热,在真空罩内的精馏塔及其管路外包裹多层绝热纸(阻拦型) 20 层,可将塔体散热降低至 3W,则总散热量为 22W。

2.5真空室计算

2.5.1 真空抽速计算及真空泵选型

基础数据: 单塔 V=45 升, 其表面积:

$$\pi(d_1h_1 + d_2h_2 + d_3h_3) = 3.65m^2$$

其中 d_1 、 d_2 、 d_3 和 h_1 、 h_2 、 h_3 分别为精馏柱、冷凝器和再沸器的直径和高度。 流导串联公式^[106]:

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{U} + \frac{1}{S_P} \tag{2-25}$$

其中 S_P 为主泵抽速,S 为确保真空室中保持 1.3×10^4 Pa 的工作压力所需的有效抽速,可由式(2-26)求得;U 为分子流状态环形管道流导,可由式(2-28)求得。

$$S = \frac{Q}{P_g} \tag{2-26}$$

其中 Q 为气体负荷,有两部分组成,一部分为系统总漏热量,另一部分是放气热量,可由式(2-27)计算获得; $P_{\rm g}$ 为真空室工作压力 $P_{\rm g}$ =1.3×10⁻⁴ $P_{\rm a}$ 。

$$Q=Q_{i}+Q_{i}$$

式(2-27)中,当不锈钢 25 h 后的出气速率为 1.729×10^{-7} Pa L/(s cm²)时, Q $_{\text{m}=}1.729 \times 10^{-7} \times 3.65 \times 10^4$ cm²= 6.31×10^{-3} Pa L/s,由以上计算得知,系统总漏气量 Q $_{\text{m}}=5 \times 10^{-9}$ Pa L/s。故有

$$U = 12.1K_h(d_1 - d_2)^2(d_1 + d_2)/l = 120 \text{ L/S}$$
(2-28)

其中 d_1 为外径, m; d_2 为内径, m; K_h 为修正系数。

结合已知条件联立上述式(2-25)~(2-28)可得到 Sp=41.5 L/S。

选择 Varian 公司的 Turbo-V 81M 分子泵+IDP3 涡旋泵,抽速为 77 升/秒,极限真空为 1×10^{-6} Pa,其实际抽速为:

$$S_{Varian} = \frac{US_P}{U + S_P} = \frac{120 \times 77}{120 + 77} = 46.9 L / S$$

对于细长真空室最远端真空度为:

$$p_L = p_0 (1 + \frac{S}{2U}) \tag{2-29}$$

当分子泵进口真空度为 1×10⁻³ Pa 时,最远端真空为:

$$p_L = p_0 (1 + \frac{S}{2U}) = 1.2 \times 10^{-3} Pa$$

若要保持最远端为 1×10⁻⁴ Pa 的真空度, 真空机组的最小有效抽速为

$$S = \frac{2UQ}{2Up_L - Q} = 41L/S$$

由此可见,真空机组抽速足以保证系统 1×10⁻⁴ Pa 的真空度要求。

2.5.2 抽气时间计算

只计算压力从 10^{-1} Pa 到 10^{-4} Pa 所需要的抽气时间,当 25h 后的出气量 $Q_{\pm 0}$ =6.31× 10^{-3} Pa L/s 时,

气体负荷
$$Q \approx Q_{ib} = 6.31 \times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{L/s}$$
。

极限压力
$$P = \frac{Q}{S_{Varion}} = \frac{6.31 \times 10^{-3}}{46.9} = 1.3 \times 10^{-4} Pa$$

由此可见,所选分子泵将超高纯氪氙低温精馏系统的真空罩中真空度从 10^{-1} Pa 抽至 10^{-4} Pa 的高真空总共所需时间为 25 h,故根据该设计对分子泵及其前级泵的选型是合理的。

2.6本章小结

本章通过物料衡算、热量衡算和真空计算,对超高纯氪氙低温精馏系统进行了工艺设计。详细地设计了精馏塔体尺寸,冷凝器、再沸器尺寸,计算了精馏塔真空室及精馏塔漏热,并对精馏填料、冷凝器上制冷机、再沸器加热器、预冷换热器、预冷制冷机和真空泵等重要部件进行了计算及选型。为超高纯氪氙低温精馏系统的工艺结构、工艺流程设计及搭建工作提供了指导性的理论依据。

第三章 超高纯氦氙低温精馏塔装置及工艺流程

超高纯氪氙低温精馏系统的研制涉及低温精馏分离技术、低温绝热技术、低温液化技术、化工单元操作技术、传递过程强化技术、高效填料技术、检测技术、控制技术、低温/真空仪表技术、设备加工等一系列关键技术。本章主要对超高纯氙去除氪低温精馏系统进行了结构设计、预处理设计、工艺流程设计、监控系统设计、仪器仪表设计及选型,设计并研制完成中国首台具有自主知识产权的大型低温精馏提取超高纯氙的系统装置。

3.1 精馏塔结构

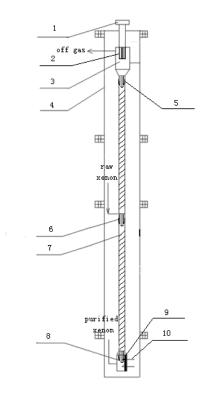
根据第二章的设计计算参数,精馏塔总高为 4m,其中精馏段为 1.9m,提馏段为 2.1m。塔内径为 80mm。精馏塔结构设计如图 3-1 所示。精馏塔的材质是 304 不锈钢,精馏塔中填满定制的 PACK-13C 规整填料,该规整填料的外径与精馏塔内径一致,且相邻两块规整填料呈 90°安装,以保证液氙与氙气能够在填料上面充分地完成传热传质过程^[107]。为保持液氙沿填料层向下流动时的均匀分布状态,防止其向塔壁流动^[108],设计要求在精馏塔的顶部、中部和底部均布有液体分配锥^[89],并在液体分配锥内填满双层带孔丝网填料的 U 形碎片,增大气液接触面积,并使得液氙流动更加缓慢,达到充分与上升蒸汽接触的目的。

塔顶的冷凝器设计为漏斗形的不锈钢结构,以方便液氙回流至塔中。冷凝器由 GM 制冷机提供冷量。为了使冷凝器中的温度保持在 179.5K,在 GM 制冷机冷头上安装有加热棒以平衡温度。为了提高换热效率,还在制冷机冷头焊接一紫铜扩展翅片以增大换热面积,详细情况如图 3-2 所示。该扩展翅片直肋长 150mm,肋厚 3.3mm,肋间距 3.3mm,肋片个数为 10 个,通过此设计改进,可将制冷机冷头与冷凝器中氙气的对流换热强度增强 10 倍以上。为配合制冷机的圆柱型冷头尺寸,该扩展翅片形状设计为圆柱体,且要求肋片是在此圆柱体上切割形成。在位于扩展翅片上方的法兰上还需要留出与制冷机冷头尺寸相匹配的圆形凹槽,以便与制冷机冷头焊接。

塔底再沸器为圆柱体不锈钢结构,内置放有用于加热液氙的功率为 25W 的电加热棒,再沸器中液氙的温度控制在 180K。另外,在再沸器中安装有电容式液位计,用以查看并控制再沸器中液氙的量。精馏塔运行时,需将再沸器中液氙的液位控制在 0.2cm 和 25cm 之间,分别对应于 4.5kg 和 56kg 的液氙。

精馏塔内管外设有外管,内管与外管之间要抽真空以防止热对流和热传导,

在实验过程中,内管与外管间真空度可保持在 6× 10⁻³Pa 左右。内管外壁包裹多层绝热纸以减少热辐射。多层绝热纸的层数为 20 层,可将辐射漏热降低至 3W^[89]。

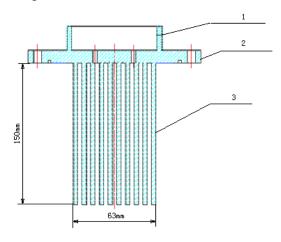


1—制冷机; 2—扩展翅片; 3—冷凝器; 4—真空罩; 5—液体分配锥; 6—精馏柱; 7—规整填料; 8—再沸器; 9—液位计; 10—加热器。

1—Cryocooler; 2—Radiator fin; 3—Condenser; 4—Vacuum chamber; 5—Liquid distribution cone; 6—Distillation column; 7—Structured packing; 8—Reboiler; 9—Liquid level metre; 10—Heater

图 3-1 精馏塔结构原理图

Fig. 3-1 Schematic diagram of the structure of the distillation tower



1一与制冷机焊接槽; 2一法兰; 3一肋片

1—Groove connected with cryocooler; 2—Flange; 3—Fin.

图 3-2 冷凝器中制冷机冷头扩展翅片结构图

Fig. 3-2 Structure figure of the copper radiator fin of the cryocooler in the condenser.

3.2 精馏装置预处理

通过计算及设计确定超高纯氪氙低温精馏系统的结构后,按照设计规划开展精馏装置的搭建工作。在此之前,需要对精馏装置进行预处理。

因为该精馏系统用于产出超高纯氙,且运行过程中系统内的气/液体均为高纯气/液,当系统内掺杂有固体、气体或液体杂质时会对整个系统的效率和产出的产品纯度产生直接影响。所以预处理过程显得尤为重要。

3.2.1 精馏装置清洗

该步骤主要用于去除精馏装置中的固体杂质。因为工厂生产的各种不锈钢件 表面一般或多或少附着有油污及灰尘,并且材料焊接时的焊渣也会掉落在装置配件中,所以需要对精馏装置的不锈钢配件及管件进行人工清洗。

精馏装置的不锈钢配件主要包括精馏塔内管、冷凝器、再沸器及其附属管件。对于大型的不锈钢件采取擦洗方法:首先用干净纱布蘸取适量丙酮仔细擦洗不锈钢件内、外表面直至白色纱布上不留下任何污迹,再用干净纱布蘸取酒精仔细擦洗不锈钢件内、外表面两到三次。最后将不锈钢配件用干净的吸水纸包裹置于阴凉处晾干。对于小型的不锈钢件采取浸泡加擦洗方法:首先将小型配件放入丙酮池中浸泡两到三个小时,再将其取出用干净纱布仔细擦拭至白色纱布上不留下任何污迹。最后将小型配件放入真空干燥箱中以100℃的温度烘干。

3.2.2 精馏填料的清洗

精馏填料塔中的关键部件为填料,填料的种类、形状、尺寸及比表面积等特性参数直接关系着精馏系统的效率及产出产品的纯度。在超高纯氪氙低温精馏系统中选取的 CY 型规整填料 PACK-13C 的比表面积高达 1135 m²/m³,这说明组成填料的不锈钢丝网结合相当紧密以增大气/液氙在填料上的接触面积。同时也说明一旦填料上有灰尘等固体杂质或者油污等液体杂质,对于气/液氙在其上的接触与平衡效率有很大的影响,最后可直接影响到产品纯度。更严重者会造成局部堵塞而形成液泛事故^[109],所以对于精馏填料的清洗处理可谓重中之重。精馏填料的清洗具体可分以下步骤:

- (1)将填料分批放入丙酮池内浸泡3个小时以上。考虑到丙酮池的容量,每批填料仅5~8个,以防清洗不净。
- (2)将填料从丙酮池中取出放入装有丙酮的超声波清洗器中,打开清洗器进行超声波清洗 0.5~1 个小时。因超声清洗会造成填料温度的上升,也会加快易挥发液体丙酮的蒸发,所以清洗过程中不能盖上清洗器的盖子,且应注意时间上

的掌握。

- (3)超声清洗过后将填料用清水冲洗干净,每块填料需持续冲洗 5 分钟。 因为经过有机溶剂丙酮的浸泡和超声波清洗,附着在填料上的油污与灰尘脱离填料表面,大部分溶入或掉落丙酮溶液中,但是仍有少量灰尘及油污粘附在填料表面,此时用清水冲洗可将其冲出。
- (4)将填料摆放整齐后用干氮气吹扫。该步骤可进一步将填料缝隙中的回程吹出并加快填料上水分的蒸发,防止水渍的形成。
 - (5) 将填料用吸水纸包裹放入真空干燥箱中以100℃的温度烘干。

3.2.3 多层绝热材料处理

包覆于低温精馏塔内管表面、置于真空腔体内的多层绝热纸起到防止辐射漏热的阻拦性效果,对于减少漏热保持精馏塔内部低温有着不可或缺的作用。多层绝热纸必须干燥,以便减少接触热阻且方便其间的不凝性残余气体被真空泵抽出减少导热漏热^[110]。所以对于多层绝热纸的处理关键是保持它的干燥。在将多层绝热纸裁剪为适合精馏系统的尺寸后,须将其折叠整齐放置于真空干燥箱中储存,直至精馏装置组成后直接使用。

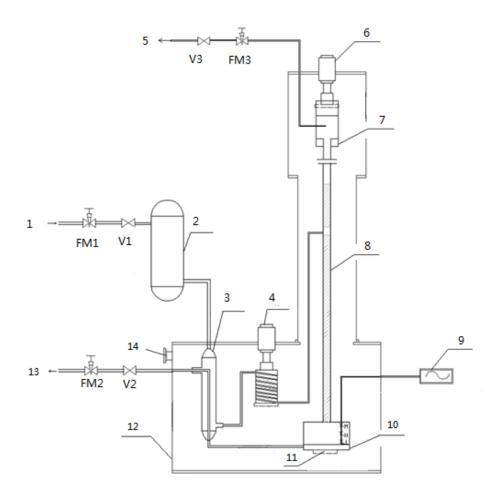
多层绝热纸包扎过程中也需使用技术方法:将多层绝热纸均匀缠绕在精馏装置外,用力适中,包扎不能过紧以防期间不凝性气体难以抽出,也不能过松以防松散掉落。最好采用单层缠绕加螺旋型半交叠的包扎方式,对于不适合螺旋型包扎方法的地方,可采用绝热包覆被的包扎方式,每组包覆被不应多于5层,可多组缠绕。对于拐角及接头连接处,多层绝热纸的边角应当互相交叠。

3.3 精馏工艺流程

精馏系统的流程图如图 3-3 所示。在进入精馏塔前,原料氙先通过减压阀将其压力调节为 215kPa,系统中的压力由安装在原料进口管路、产品出口管路和废品氙出口管路上的 3 个压力传感器监控。其流量由针阀 FM1(Generant, 3000-10SSS-Q)和该管路上的流量控制器(Alicat, MC-5SLPM-D-X/TOT)联合控制,然后原料氙进入过滤器(PS4-MT15-R-2,可以减少 N₂,CH₄,O₂,CO₂,CO₃,H₂和 H₂O 的浓度至低于 1X10⁻⁹ mol/mol)。此后原料氙流经换热器与从再沸器中流出的低温产品 氙进行换热 预冷。 预冷后的 氙气被 GM 制冷机(AL60/CP820,cryomech. Inc)继续冷却至 192K,经过制冷机冷却后的氙气从精馏塔中部进入。在精馏塔加料口以上部分的填料层起着使原料氙中易挥发组分(氮)逐渐增浓的作用,称之为"提馏段",而在加料口以下部分的填料层,则起着使原料氙中难挥发组分(氙)逐渐增浓的作用,称之为"精馏段"。

在精馏塔中, 氙气上升与从冷凝器中流下的液氙在填料上进行汽液平衡交换, 上升蒸汽部分冷凝所释放出的潜热使填料上液体发生部分汽化,释出与该填料层 上液体成平衡的蒸汽。此时精馏塔中具体的热质平衡过程如 2.2.1 中所述。冷凝 器上部安置有另一个 GM 制冷机(AL125/CP830,cryomech. Inc),它主要用于 提供冷量并将精馏塔塔顶的氙气冷凝为液氙。该制冷机的冷头上安装有加热棒 (Lakeshore, HTR-25-100) 和硅二极管温度传感器 (Lakeshore, DT-471-CU), 用 于平衡制冷机提供的冷量,加热棒的加热功率由温度控制器(Lakeshore, Model 336) 控制, 使冷凝器的温度保持在179.5K。上升至塔顶冷凝器时氚气成为饱和 气氚,冷凝器中的气体混合物是含氪量较高的氚气(称作废品氚),废品氚由精 馏塔顶管路引出后进入废品氙储罐,其流量由针阀 FM3(Generant, 3000-4SSS-Q) 及该管路上的流量控制器联合控制。在冷凝器中被制冷机冷凝的液氙自动回流进 入精馏塔,经过填料与上升的气氙进行气液平衡交换后流入精馏塔底的再沸器。 再沸器是一个直径为 273mm, 高为 318mm 的不锈钢制圆柱容器, 再沸器中安装 有电容式液位计(AMI, Model 185),用以查看和控制再沸器中液氙的量。运行 时需将液氙的液位控制在 0.2cm 和 25cm 之间,分别对应于 4.5kg 和 56kg 的液氙。 再沸器中加热器的加热功率为 25W, 通过调节加热器的加热量, 控制再沸器中 液氙的温度保持在 180±0.1K, 使得一部分液氙汽化后进入精馏塔继续循环, 而 另一部分液氙则作为产品氙从再沸器底部引出。为了合理利用能量,引出后的产 品氙经换热器用来冷却原料氙,之后进入产品氙储罐中储存。产品氙的流量通过 针阀 FM2(Generant, 3000-10SSS-Q)及该管路上的流量控制器控制^[89]。

因为该超高纯氙去除氪低温精馏塔为低压塔,工作压力低于 300kPa,所以为保证在运行过程中所有产品氙和废品氙都能够被顺利地回收,要求收集用的不锈钢储罐均在抽真空后放在液氮杜瓦中冷却,因为在 1 个大气压下,氙的液化点温度为 165K,氪的液化点温度为 120K,而液氮温度为 77K,所以当氙气进入储罐时会被冷冻为固态或液态,使储罐中一直保持负压。



1—原料氙; 2—气体纯化器; 3—预冷用换热器; 4—预冷用制冷机; 5—废品氙; 6—GM 制冷机; 7—冷凝器; 8—精馏塔; 9—液位计; 10—再沸器; 11—加热器; 12—真空罩; 13—产品氙; 14—真空抽口。

1-Raw Xenon; 2-Getter; 3-Heat exchanger; 4-Cryocooler #1; 5-Off Gas; 6-Cryocooler #2; 7-Condenser; 8-Distillation column; 9-Liquid meter; 10-re-boiler; 11-Heater; 12-Vacuum chamber; 13- Purified Xenon; 14-Pump port.

图 3-3 精馏塔工艺流程图

Fig. 3-3 Flow diagram of the distillation system.

3.4 精馏塔控制流程

精馏塔控制系统如图 3-4 所示,该控制系统的监控信号有温度、压力、液位、流量和加热,低温精馏系统在塔顶、塔中、塔底分别有压力、温度检测点;精馏塔的原料氙入口和产品氙、废品氙出口有流量检测点;再沸器中有液位测量;真空室内有真空度测量。检测的同时配备反馈调节和报警等功能,如此可实现超高纯氪氙低温精馏塔系统的自动控制。

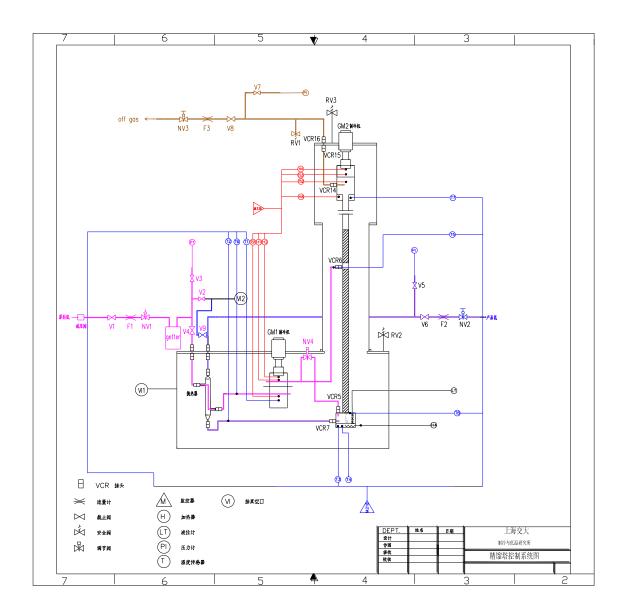


图 3-4 精馏系统控制系统图

Fig. 3-4 Control system figure of the distillation system

3.4.1 温度检测控制

超高纯氪氙低温精馏系统上共设有 11 个温度测点,以确保在精馏过程中起重要作用的关键部位进行温度检测。温度传感器采用 Pt100 和硅二极管,采用四线接线制,即在温度传感器的电阻丝两端各引出两根测量线,连接方法如图 3-5 所示,可消除引出线电阻对测量造成的影响,还可消除连接导线间的接触电阻及其阻值变化的影响,从而达到消除测量误差的目的^[111]。设置温度传感器的布置位置原则如下:

(1) 在预冷用板式换热器上设置两个温度传感器,用于测量产品液氙进入 换热器前的进口温度和原料氙气通过换热器冷却后的出口温度。通过检测两者温 度差来判断板式换热器的换热效率及其对原料氙的冷却效果。

- (2) 在预冷用 GM 制冷机上设置温度传感器,用于检测该 GM 制冷机的温度,并将温度信号输入温度控制器 Lakeshore Model 336 中,通过 PID 的闭环反馈,控制加热棒对该 GM 制冷机的加热量,从而使预冷 GM 制冷机的温度稳定在设定值 175±0.001K。因为此处是关键部位,重中之重,故温度传感器为一用一备。加热棒也为一用一备。
- (3) 在精馏塔中部原料氙进料口处安装有温度传感器,用于测量经过换热器和 GM 制冷机预冷后的原料氙温度,借此来判断预冷效果,以便掌握和确定精馏塔的进料状态,这对精馏塔运行状况的了解和后期对实验数据的分析模拟都是不可缺少的。
- (4) 在精馏塔再沸器的底部设置温度传感器,有助于测量再沸器中液氙的温度,并根据该温度可调节再沸器中加热器的加热量,使其温度保持在180±0.1K。为了确保所测量温度的均匀性,在再沸器底部呈180°布置两个温度传感器。再沸器加热器也为一用一备。
- (5) 在精馏塔再沸器的顶部设置温度传感器,用于测量再沸器中返回精馏塔的氙气的温度,并据此判断精馏过程中再沸器工作的稳定性。
- (6) 在精馏塔冷凝器的底部设置温度传感器,用于测量冷凝器中返回精馏塔的液面的温度,并判断精馏过程中冷凝器工作的稳定性。
- (7) 在精馏塔冷凝器上的 GM 制冷机上设置温度传感器,用于测量并控制 该 GM 制冷机的温度:将温度信号输入温度控制器 Lakeshore Model 336 中,通过 PID 闭环反馈,控制加热棒对该 GM 制冷机的加热量,从而使冷凝器的 GM 制冷机的温度稳定在设定值 179.5±0.001K。考虑到此处是关键部位,故在此设置温度传感器为一用一备。两个加热棒分别用来粗调和微调加热量。

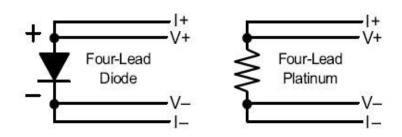


图 3-5 温度传感器接线

Fig. 3-5 Connection of the temperature sensors

3.4.2 压力检测控制

超高纯氪氙低温精馏系统上共布置有三个压力传感器,分别位于原料氙进口管路、产品氙出口管路和废品氙出口管路。通过对这三条管路内压力的检测,可以了解和掌握精馏塔原料氙入口状态,精馏塔再沸器状态和精馏塔冷凝器状态。

原料氙储存在高压气瓶中,通过减压阀调压至 215kPa 进入精馏系统,由于高纯气体减压阀是精密仪器,精馏分离提纯是一个连续的过程,其工作时间也较长(短则一周,长则一个月),考虑到安全运行问题,在原料氙入口处需设置一个压力报警器,当减压阀工作出现异常时,报警器会及时通知值班人员进行处理,以避免仪器设备在长期运行过程中,因不可预测的缘故,譬如:减压阀失常,精馏系统压力波动过大等故障,而造成精馏系统中压力过大,影响精馏过程的正常进行,甚至于造成严重事故的事情发生。

3.4.3 流量检测控制

3.4.4 液位检测控制

超高纯氪氙低温精馏塔再沸器中安装有电容式液位计,用以查看和掌握再沸器中液氙的多少。设计时规定需将液氙的液位控制在 0.2cm 和 25cm 之间^[89],但是在实际运行时,一般要求再沸器中液氙的液位为恒定值以保证精馏提纯的稳定性和产品氙的纯度(实际运行过程中液氙液位控制在 13cm 的高度)。液位计所测液位数据可作为控制指令输入到原料氙入口处的调节用电磁阀中,通过该电磁阀的反馈来控制原料氙进入精馏塔的流量,同时完成对再沸器中液位的控制。

3.5 实验设备及仪器仪表

实验装置搭建与运行所需设备见表 3-1, 所需仪表见表 3-2。

表 3-1 实验设备一览表

Table 3-1 List of experimental equipments

| | | 1 1 1 | | |
|-----|-----------------------|---|---|----|
| 序 | 设备名称 | 型号及性能描述 | 单 | 数 |
| 号 | 以田石你 | 至与及压能细处 | 位 | 量 |
| 1 | 气体纯化器 | PS4-MT15-R-2 (美国 SAES),可以减少 N ₂ , CH ₄ , O ₂ , CO ₂ , CO, H ₂ 和 H ₂ O 的浓度至低于 1X10 ⁻⁹ mol/mol, 30L/min. | 台 | 1 |
| 2 | 板式换热器 | BT10x6H/1P(中国 SWEP), 不锈钢制, -196℃~225℃, 0.75MPa, 板片数 140 个。 | 台 | 1 |
| 3 | GM 制冷机 (预冷) | AL60/CP820(水冷)(美国 Cryomech), 60W@80K. | 台 | 1 |
| 4 | 再沸器 加热器 | 定制(美国 Omega), 180W. | 只 | 2 |
| 5 | 液位计 | 定制(美国 AMI),电容式,26cm. | 只 | 1 |
| 6 | GM 制冷机 (冷凝器) | AL125/CP830(水冷)(美国 Cryomech), 120W@80K. | 只 | 1 |
| 7 | 加热棒1(制冷机) | HTR-25-100 (美国 Lakeshore),25Ω,100W. | 只 | 3 |
| 8 | 加热棒 2 (制冷机) | HTR-50 (美国 Lakeshore), 50Ω, 50W. | 只 | 1 |
| 9 | 精馏塔 | 精馏塔材质为 304 不锈钢,多层绝热。塔高 4m,塔内径 60mm。20-30kPa(绝压),175-180K. | 座 | 1 |
| 10 | 填料 | CY1100 网波填料(上海化工研究院),1135 m²/m³. | 只 | 50 |
| 11 | 原料气瓶 | 氙气瓶(法国 Air Liquid)50L,10MPa. | 只 | 20 |
| 12 | 产品钢瓶1 | 定制(兰州真空)不锈钢制,200升,8MPa | 只 | 2 |
| 13 | 产品钢瓶 2 | 定制(无锡雷诺)不锈钢,200升,9MPa | 只 | 4 |
| 14 | 废品气钢瓶 | 定制(兰州真空)铝制,10升,15MPa | 只 | 3 |
| 1.5 | 液氮杜瓦 | 定制(北京恒大久远)不锈钢制,600升,常压, | н | 2 |
| 15 | (产品) | 承重 1300kg。 | 只 | 2 |
| 16 | 液氮杜瓦 (废品) | YDS-35-200(成都东亚)铝合金制,35升,常压。 | 只 | 2 |
| 17 | 液位分配器 | 定制(上海日明)不锈钢制。 | 只 | 3 |
| 18 | 真空泵组 | Turbo-V 81(美国 Varian),抽气速率 77L/s. | 台 | 1 |
| 19 | 氦质谱检漏仪 | VSMD302(美国 Varian),TS620, 30m³/h. | 台 | 1 |
| 20 | 安全阀 | VRV-500SS-B-150, VRV-500SS-B-30, | 只 | 4 |
| | | VRV-250SS-B-150, VRV-250SS-B-30(美国 Generant) | | |

| 序 | 设备名称 | 刑只及外处世法 | 单 | 数 |
|----|--------------|---|---|-----|
| 号 | 以 合 石 | 型号及性能描述 | | 量 |
| 21 | 气瓶阀 | D336(美国 ROTAREX). | 只 | 10 |
| 22 | 截止阀 | SOV-4T-SS-B-X,SOV-8T-SS-B-X(美国 Generant). | 只 | 12 |
| 23 | 针阀 | 3000-4SSS-Q, 3000-10SSS-Q (美国 Generant). | 只 | 6 |
| 24 | 密封圈 | 各种尺寸(上海铭川)丁晴橡胶。 | 条 | 100 |
| 25 | 紧急电源 | C6K(深圳山特)输出电压 220VAC, 电流 27A, 频率 | 台 | 1 |
| | (UPS) | 50Hz. | | |
| 26 | 过滤器 1 | SS-4F-VCR-05 (Swagelok) 0.5μm | 只 | 2 |
| 27 | 过滤器 2 | GLFPF3000VMM4 (PALL) 0.003μm | 只 | 2 |
| 28 | 过滤器 3 | GS-B2-0.5(上海过滤器有限公司) 0.5μm | 台 | 1 |

表 3-2 实验仪器仪表一览表 Table 3-2 List of experimental instruments

| 序号 | 名称 | 型号/性能 | 用途 | 单 | 数量 |
|----|---------|---------------------------|-------------|---|----|
| | | | | 位 | |
| 1 | 减压阀 | R11LG-DIP-52-11,(台湾 | 对原料氙进行减压 | 只 | 3 |
| | | AMFLO) | | | |
| 2 | 压力传感器 | PPS1400C(GE),精度 0.15%, | 检测精馏系统压力 | 只 | 3 |
| | | 0-400kPa(绝压)。 | | | |
| 3 | 液位显示器 | Model 185(美国 AMI) | 检测再沸器中液氙 | 台 | 1 |
| | | | 液位 | | |
| 4 | 质量流量计 | MC-20SLPM-D-X(美国 | 检测精馏系统中氙 | 台 | 3 |
| | | Alicat), 0-20L/min,精度: | 气流量 | | |
| | | $\pm 0.4\%$. | | | |
| 5 | 质量流量控制器 | 0254AB2A21A(美国 Brooks) | 控制精馏系统中氙 | 台 | 1 |
| | | | 气流量 | | |
| 6 | 精密铂热电阻 | Pt100 (中国科学院计量站), | 测量精馏系统温度 | 只 | 16 |
| | | -250∼0°C | | | |
| 7 | 硅二极管温度传 | DT-471-SD (Lakeshore), | 2 台 GM 制冷机温 | 只 | 2 |
| | 感器 | 10K-500K. | 度测量 | | |
| 8 | 温度显示器 | Model 218 (Lakeshore), | 显示精馏系统内温 | 台 | 1 |
| | | 8 通道 | 度情况 | | |
| 9 | 温度控制器 | Model336 (Lakeshore), 4 通 | 控制两台 GM 制冷 | 台 | 1 |
| | | 道显示,2通道控制。 | 机的温度 | | |
| | | | | | |

| 10 | 反馈电磁阀 | 0248A-50000SK (MKS) | 通过控制原料氙流 量控制再沸器液位 | 只 | 1 |
|----|------------------|---|---------------------|---|---|
| 11 | 直流稳压电源 | GPC-6030D(固伟) | 对再沸器加热器提 供电流 | 台 | 1 |
| 12 | 直流稳压电源 (2) | GPS-2303C(固伟) | 对冷凝器上 GM 制冷机加热器提供电流 | 台 | 1 |
| 13 | ZDF-III复合真空 计 | ZJ-27 电离规:100~1X10 ⁻⁵ Pa、 ZJ-52T 电阻规:10 ⁵ ~1X10 ⁻¹ Pa (成都正华电子仪器有限公 司) | 真空罩内真空度测 量 | 套 | 1 |
| 14 | 真空显示器 | 成都正华电子仪器有限公司 | 显示真空罩内真空度 | 台 | 1 |
| 15 | 压力报警器 | | 过压报警 | 只 | 2 |
| 16 | 仪表柜 | | 承载各种仪表、显 示器 | 座 | 1 |
| 17 | 电脑 | 联想 | 自动记录数据 | 台 | 1 |

高纯氙去除氪低温精馏系统搭建完成的照片如图 3-6 所示,精馏塔运行时控制柜照片如图 3-7 所示。



图 3-6 精馏塔照片 Fig. 3-6 The photo of the distillation system



图 3-7 控制柜照片

Fig. 3-7 The photo of control cabinet

3.6 原料气过滤净化工艺

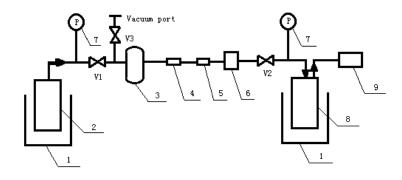
从 Air Liquid 处购买的商品氙经过严格的过滤和检测后,将原料氙中的杂质控制在要求范围内,为了保证原料的净化程度,在精馏系统上设置安装有气体纯化器 PS4-MT15-R-2,该纯化器可以将 N₂,CH₄,O₂,CO₂,CO,H₂和 H₂O 的浓度降低至少于 1×10⁻⁹ mol/mol,此时进入精馏系统的原料氙才能符合要求,才能够达到分离提纯的目的。但是,原料氙初期运至四川锦屏山地下实验室用于调试暗物质探测器之后,由于在设备装置中运行及来回运输过程中,原料氙受到了一定程度的污染,对于其中的气体杂质可以通过气体纯化器去除,而原料氙中还含有一定量的固体杂质,经过颗粒计数器测量,此时原料氙中高于 0.5μm的固体杂质高达 20000 个/立方米。这些固体微尘粒存在于原料氙中,若不除去直接进入精馏分离系统,会导致精馏系统内精密仪器的损坏,同时也会影响气体纯化器的正常工作,故其在进入精馏塔前必须经过过滤净化处理。

原料气过滤净化流程如图 3-8 所示。连接管路后需对管路抽 24 h 真空, 保持管路真空度为 10⁻⁴ Pa, 之后开始过滤净化原料气,详细操作过程叙述如下:

- (1)保证阀门1及阀门3处于关闭状态,当原料瓶1的阀门关闭后,往杜瓦1灌装液氮,先冷却原料罐使其中的高压氙气被冷却并呈现为液体或固体状态,此过程伴随有压力降低的状况。当液氮达到罐体1/4处时,可以打开原料气瓶阀,观察电子压力表,继续缓慢加液氮,直到压力显示为1bar左右,停止加液氮。
- (2)慢慢下降杜瓦 1,使被液氮冷冻的原料瓶 1 缓慢脱离液氮表面,进行复温。在此过程中要记录每次下降的高度,一般而言,可每次下降 10cm,观察 1 小时,记录电子压力表的变化。经过 1 天左右的观察和记录,熟悉该系统原料氙气罐的压强的变化。在此过程中之所以不采用常用的减压阀对高压原料瓶进行减压,而是用液氮冷却复温方法,是因为高纯气体减压阀属于精密仪器,含固体杂

质较多的原料氙流过减压阀时容易造成它的损坏。

- (3) 将气瓶 2 放入杜瓦 2 中,对它进行灌装液氮,保持杜瓦 2 的液面在气瓶 2 的罐体 1/2 以上,此过程要保证气瓶 2 始终基本处于负压状态。
- (4) 观察电子压力计,当原料瓶1的压强在1bar左右,气瓶2的压强为负压时,打开气瓶2的阀和阀2。
- (5) 打开阀 1,通过调节流量控制器控制原料氙的流量开始过滤,在过滤过程中保持原料瓶 1 的压强处于 1bar 左右,原料气经过滤后流至气瓶 2 并被液氮冷却。过滤过程中,原料气首先经过大型过滤器(GS-B2-0.5),可将固体颗粒过滤至 $0.5\mu m$,为确保过滤效果,后面紧跟连接有直通型过滤器 1(SS-4F-VCR-05),也是将固体颗粒过滤至 $0.5\mu m$ 。最后原料气经过直通型过滤器 2 (GLFPF3000VMM4),可将固体颗粒过滤至 3nm,基本消除固体杂质。
- (6)过滤过程中,适时使用粒子计数器查看过滤效果。粒子计数器使用时, 为了防止杂质气体倒流,要注意关闭阀门1和阀门2。
- (7) 过滤快要完成的时候,电子压力表会发生明显的变化,无法维持压力处于 1 bar,压力指示最终变为接近-1 bar,但为了防止氙冰的存在,还是需要关闭阀门 1,持续观察 1 小时,观察电子压力计是否有较大的变化,保证系统依然为负压。
- (8) 过滤完成后,原料瓶 1 中的氙气全部过滤并转移至气瓶 2 中。经过过滤的原料氙,根据粒子计数器显示的数据,其中 0.5μm以上的固体杂质仅有 16 颗,符合进入精馏分离系统的标准。



1一液氮杜瓦 1; 2一原料气瓶 1 (200L); 3一大型过滤器 (GS-B2-0.5); 4一直通型过滤器 1 (SS-4F-VCR-05); 5一直通型过滤器 2 (GLFPF3000VMM4); 6一流量控制器; 7一电子压力计; 8一气瓶 2 (200L); 9一粒子计数器

1—Liquid nitrogen dewar; 2—raw xenon bottle (200L); 3—Large-scale filter (GS-B2-0.5); 4—Straight-through filer 1 (SS-4F-VCR-05); 5—Straight-through filer 2 (GLFPF3000VMM4); 6—Flow controller; 7—Electronic pressure gauge; 8—Bottle 2 (200L); 9—Particle counter.

图 3-8 原料气过滤净化流程图

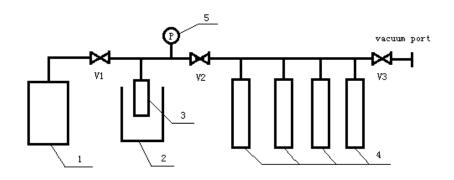
Fig. 3-8 Flow diagram of the filtration of raw xenon gas

3.7产品气分装工艺

超高纯氪氙低温精馏系统位于上海交大,但提纯后的产品氙要运至四川锦屏山地下实验室中供暗物质探测器使用。经精馏系统提纯的产品氙储存在特制的200L 不锈钢高压气瓶内,而此种高压气瓶体积大且只能竖直放置,不便长途运输。为了便于运输,需将产品氙气分装至 4 个 50L 商用标准高压气瓶中。在分装过程中,由于产品气为超高纯氙气,所以不能简单地用常用的泵对其进行转移,这样容易造成产品氙的污染,而是需要采用高度洁净的瓶子通过液氮冷却吸收氙气,然后复温形成高压氙气将产品氙压送至 50L 标准高压气瓶中。

产品氙分装流程如图 3-9 所示,连接管路后需对管路、转移用高压气瓶和 50L 商用标准气瓶抽至少一周真空,保持管路真空度为 10^4 Pa,之后开始分装产品气,具体操作过程如下所述。

- (1) 关闭阀 3 及转移气瓶阀,打开 200L 高压气瓶阀、4 个 50L 商用标准气瓶阀、阀 1 及阀 2, 先将 200L 高压气瓶阀内的高压氙气平分入 4 个 50L 商用标准气瓶内,用高压压力表检测最终稳定时的压力并记录。
- (2) 关闭 200L 高压气瓶阀、50L 商用标准气瓶阀及阀 1,将液氮杜瓦套在转移气瓶外,向液氮杜瓦中灌液氮,使转移气瓶冷却并保持低温。
- (3) 关闭阀 2, 打开 200L 高压气瓶阀、阀 1 及转移气瓶阀, 200L 高压气瓶中的高压氙气因压差流入转移气瓶中,并不断地被冷却为液氙甚至固氙,保持压差直至转移气瓶被装满,停止灌装。
- (4) 关闭 200L 高压气瓶阀及阀 1,移开液氮杜瓦使转移气瓶复温,密切关注高压压力表数值变化,当复温后压力高于所记录的 4 个 50L 商用标准气瓶内的压力时及时打开阀 2。高压压力表应设高压报警,防止压力过高导致事故。
- (5)通过观测压力表,当转移气瓶和 4 个 50L 商用标准气瓶内的压力一致且不在变化时,关闭转移气瓶阀及阀 2 并重复过程(2)~(5),直至 200L 高压气瓶内压力显示为负值。
 - (6) 关闭所有阀门,产品氙气分装完毕。



1—200L 高压气瓶; 2—液氮杜瓦; 3—转移气瓶 (10L); 4—50L 商用标准气瓶; 5—高压压力表

1—High pressure bottle of 200L; 2—Liquid nitrogen dewar; 3—Transfer bottle (10L); 4—Standard bottle of 50L; 5—Pressure gauge (High pressure).

图 3-9 产品氙分装流程图

Fig. 3-9 Flow diagram of transfer of purified xenon

3.8 产品液氙无损储存

经精馏系统精馏提纯的产品氙在送至暗物质探测器处时需要储存,以便暗物质探测器开启时灌入。储存方式有两种:气态高压储存和液态储存。因为暗物质探测器中的氙介质为液态的,所以相比于液态储存,虽然气态高压储存没有蒸发损失,但是它占用空间较大、传输速率低且加大暗物质探测器中制冷机的初始冷却负担。综上所述,选取液态储存作为产品氙的储存方式较为适宜。因氙气稀有且昂贵,所以必须解决液态储存的蒸发损耗问题^[112],并针对该问题研制了产品液氙无损储存系统,如图 3-10 所示^[113]。

液氙杜瓦采取双层真空结构,其真空度为 10⁻² Pa,真空夹层中装有活性炭用于吸附残余气体或放气以保持真空度。为减少辐射漏热,内胆外包裹有 50 层的铝箔及玻璃纤维纸作为多层绝热结构。内胆的有效容积为 800L,可承载 2.5 吨的液氙。内胆的底座为导热率低的环氧玻璃钢制成的环形支撑。

该系统的上法兰安装有液位计(KQ-DY 电容式低温液位计),进排液阀、自增压阀及安全阀。顶端安装有脉管制冷机(PT60,Cryomech)提供冷量用以液化容器内蒸发的氙气,从而实现零损耗。制冷机冷头上安装有加热棒和温度传感器 Pt 100,在检测储罐内液氙温度的同时实现对制冷机温度的控制。内胆外围绕着紫铜液氮盘管,用来迅速液化氙气、回收氙气及紧急冷却氙气:在停电或发生故障等脉管制冷机不能正常工作的情况下,用液氮盘管来冷却容器内蒸发的氙气,

以维持容器内压力并实现无损储存。



图 3-10 产品液氙储罐的设计图和实物图[115]

Fig. 3-10 The engineering drawing and photos of the LXe storage dewar

3.9 本章小结

本章以第二章的设计计算为基础,通过对精馏系统的结构、装置预处理、工艺流程、监控流程、实验设备及仪器仪表的确定,研制了国内第一座,也是世界第一座大型超高纯氙低温精馏系统,该精馏系统能够以 5kg/h 的速率将原料氙中的氪含量从 10⁻⁹ mol/mol 降低至 10⁻¹² mol/mol,且其回收率可达 99%。与此同时,本章还详述了精馏系统必备的附属系统:原料氙过滤净化系统、产品氙分装系统及产品液氙无损储存系统,因为这些系统中的气体均为高纯气体,所以传统的方法及系统并不适用,本文章节中提出的系统流程都具一定创新性。

第四章 超高纯氪氙低温精馏系统实验结果分析与检测

在建立的实验装置上进行提纯超高纯氙去除氪的低温精馏实验^[114]。由于实验需 24 小时连续运行,所以采用两班倒操作,共成功实验 6 次,包括调试实验、验证实验和出产品实验,每次至少连续实验一周,最多一次连续实验一个月。累计提纯合格的超高纯氙气 1000 kg,已作为探测介质用于中国首座暗物质探测器(PANDA X)中,并协助 PANDA X 暗物质探测器完成第一期的探测工作。

超高纯氪氙低温精馏系统运行分为预备阶段、预冷阶段、进料阶段、全回流 阶段、提纯阶段与停机回收阶段^[89,104,115]。精馏提纯的产品氙需经过纯度检测合 格后才能进入暗物质探测器实质性应用当中。

4.1 精馏系统预备阶段

因为超高纯氪氙低温精馏系统中气/液体的超高纯及低温特性,加之氙气极为昂贵,所以对于该系统的密封性及纯净性都有着极为严格的要求,否则将出现产品纯度不够或者泄露浪费等事故。为了确保超高纯氪氙低温精馏系统的气密性和纯净性,在精馏系统正式运行产出之前,需对其进行预处理,这个阶段称为精馏系统的预备阶段。该阶段的具体工作如下:

(1)对精馏塔内部及其管路、真空腔体检漏。尤其是精馏塔内部及其管路, 无论是在常温还是低温下都要保证完全不漏。

检漏包括压力检漏和真空检漏。其中压力检漏为粗检漏,真空检漏为细检漏。 压力检漏是指向系统中充入一定压力的氮气(压力需大于一个大气压)后, 首先用肥皂水涂抹在各个连接处及焊接点,仔细观察是否有气泡产生,气泡产生 处即为漏点。在确保没有肥皂泡产生后,对精馏系统进行憋压检漏,即关闭所有 系统与外界连接的阀门,用压力传感器观察记录系统内氮气的压力变化,如系统 压力在 24 小时内没有下降,则压力检漏通过。在压力检漏中,精馏塔及其管路 用 3~5 个大气压的氮气检漏,高压氙气瓶连接管路用 10 个大气压的氮气检漏, 真空腔体则用 0.5 个大气压的氮气检漏。

压力检漏通过后,开始使用氦质谱检漏仪进行真空检漏。氦质谱检漏仪自带的真空机械泵将系统内抽真空至<1.3×10⁻¹Pa 时,开启小漏检测模式,此时从外界向精馏系统各个连接处及焊点喷高纯氦气,观测氦质谱检漏仪质谱室中氦含量变化,当氦气含量大幅升高时,说明检测处为漏点。当检漏完成时,质谱室中氦含量仍保持在10⁻¹⁰~10⁻¹¹ mbar⁻¹/sec,则真空检漏通过。

- (2)高纯氮气吹扫置换。检漏完毕后,为保证精馏塔内部及其管路洁净干燥,充入高纯氮气(纯度为99.999%)进行吹扫置换。吹扫置换的目的是去除精馏系统中的杂质气体及水分。为保证效果该步骤至少重复3次。
- (3)对精馏系统抽真空。高纯氮气吹扫置换完毕后,将精馏系统与外界相通的阀门关闭,连接分子泵开始抽真空,为保证精馏系统的纯净性,防止杂质气体残留,抽真空时间至少为1周,期间系统内的真空度应保持在10⁻⁴ Pa 左右。

4.2 精馏系统预冷阶段

预冷阶段是指在精馏操作正式开始之前,充入精馏塔一定量的原料氙,开启 预冷制冷机及冷凝器上制冷机使精馏塔内塔及所充氙气冷却至预先设定的工作 温度(175K)的过程。具体操作步骤如下(操作过程中的仪器仪表对应编号参照图 3-4):

- (1)将真空泵与真空罩相连,打开真空罩真空阀,并打开真空泵开始抽真空。
- (2) 打开旁侧针阀 NV4。此旁通阀设置的原因为: 使预冷后的原料氙气同时从精馏塔中部和再沸器底部进入,加剧精馏系统内冷氙气的对流换热,从而加快精馏系统的冷却速度。但需注意的是,当预冷过程结束后必须关掉此针阀,以防止原料氙从再沸器中进入后直接被作为产品氙抽走,以至于严重地影响产品氙的纯度。
- (3)通过减压阀将进入精馏系统的原料氙气压力调节为 250kPa, 然后打开 Alicat 电磁阀、V1 和反馈控制电磁阀,直到压力稳定后关闭减压阀。
 - (4) 启动 GM1 和 GM2 制冷机,制冷机开始运行。
- (5)设置 Model336 温度控制器上 A 通道的温度为 175K,与该通道连接的是 GM1 冷头上的 HTR-25-100(100W)加热棒,此加热棒被用于控制预冷制冷机 GM1 的温度。
- (6)设置 Model336 温度控制器上 B 通道的温度为 175K,与该通道连接的是 GM2 冷头上的 HTR-50 (50W)加热棒,此加热棒作为细调节,用于控制冷凝器上制冷机 GM2 的温度。
- (7) 在 GM2 制冷机运作的同时,开始以 0.5V/min 的速率缓慢调节直流稳压电源(固伟 GPS-2303C),该直流稳压电源连接的是 GM2 冷头上的 HTR-25-100 (100W) 加热棒,作为粗调节。
- (8)当 GM1 制冷机温度达到 190K 以下时, 开启 GM1 温度控制器, 使 GM1 温度稳定在 175K。
 - (9)当 GM2 制冷机温度达到 190K 以下时, 开启 GM2 温度控制器, 使 GM2

制冷机温度稳定在175K。

(10)因为精馏系统的压力会随着温度的下降而下降,为了不让精馏塔内成为负压,应适时打开减压阀补充氙气。

预冷过程中精馏系统中的温度(包括冷凝器内、再沸器底部、再沸器顶部和精馏塔中部的温度)变化如图 4-1 所示。由图可知,在 GM2 制冷机开启后,冷凝器中的温度在 6 小时内迅速降至 175K。降温之后由于冷凝器中的热氙气对制冷机冷头的影响,冷凝器的温度在初期产生波动,但是此温度波动随着制冷机工作的稳定逐渐消失,最后冷凝器温度在温度控制器的控制下一直稳定在 175K。

精馏塔中部原料氙入口处的温度在 15 小时内缓慢降至 250K 并达到稳定。 预冷后原料氙的温度之所以没有达到设计温度 (192K),是因为此刻没有产品液 氙产出,所以预冷换热器并没有起作用,仅依靠预冷制冷机为原料氙提供冷量。

再沸器温度在保持 15 小时不变后迅速降低。其中再沸器底部温度在 15 到 18 小时内锐减至 185K, 后较缓慢降至 177K 并达到稳定。再沸器顶部温度在 15 到 24 小时内降低至 185K 并达到稳定。

为精馏塔提供冷量的主要设备为塔顶冷凝器上的大功率 GM 制冷机,原料氙气被预冷后通过精馏塔中部和底部进入精馏塔,上升至塔顶冷凝器被冷凝为液氙,液氙向下流动并将冷量传递给下方温度较高的氙气并汽化,然后上升至冷凝器再次被冷凝为液氙,循此往复,液氙下降路线越来越长,冷却范围越来越大,直至将再沸器冷却。所以精馏系统的冷却是由上至下的,即冷凝器先被冷却,然后是精馏塔塔体,最后再沸器被冷却至低温,此时完成全塔冷却。再沸器底部温度较低是由于此时液氙已流入再沸器并积存在再沸器底部,同时由于源源不断的原料氙气从再沸器进入,部分液氙汽化与原料氙一起上升,到再沸器塔顶时氙气的温度有所升高。

预冷过程中进入精馏系统的原料氙气压力设置为 250kPa (绝对压力),随着原料氙气的冷却和冷凝,精馏系统压力随温度的降低也不断下降,故需要随时补充原料氙气维持精馏系统内的压力。此时压力波动大(呈锯齿形变化),无规律且不具备研究意义及参考性,故不放置预冷阶段的压力变化图。

随着精馏塔温度的降低,真空罩中的真空度也在不断地上升(即压力不断下降),原因在于此时可将真空罩内的气体分子看作理想气体,根据热力学原理,对于理想气体,在体积一定的情况下气体的温度与压力呈正比。根据实验过程中真空计的数据显示,在精馏塔预冷过程中,真空罩内气体的压力由 0.018 Pa 变化到 0.006 Pa,这一变化意味着真空罩中气体的真空度不断上升。

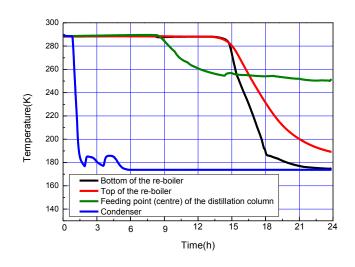


图 4-1 预冷阶段精馏系统的温度变化

Fig. 4-1 Temperature variations in the distillation column at the pre-cooling phase

4.3 精馏系统进料阶段

预冷阶段后,精馏塔达到预先设定的工作温度,但压力还在不断地下降,为了获得预先设定的工作压力,仍然需要继续补充入原料氙直至在 179.5K 的工作温度下精馏塔内的工作压力达到 215kPa。此阶段为进料阶段。具体操作步骤如下(操作过程中的仪器仪表对应编号参照图 3-4):

- (1) 当再沸器温度下降至低于 180K 时,开始进料阶段。与预冷阶段不同的是,进料阶段的进气过程是连续的,所以需要打开一瓶原料氙气瓶阀,打开减压阀并将压力调节至 215kPa,同时通过流量控制器将进气速度调至 1.5 kg/h,开始连续进气。
 - (2) 关闭旁侧针阀 NV4。
 - (3) 控制 GM1 制冷机和 GM2 制冷机的温度保持在 175K。
- (4) 打开液位显示器,时刻关注再沸器内液位的变化情况,当液位高度达到 13cm 时,立刻关闭减压阀,停止进料。进料阶段共充入精馏系统氙气 15kg。

进料过程中精馏系统中的温度(包括冷凝器内、再沸器底部和再沸器顶部的温度)变化如图 4-2 所示。由图 4-2 可知,因为连续进气的扰动,进料初始冷凝器中的温度有所波动,但是在 GM2 制冷机上的温度控制器的控制下,在 3 小时内冷凝器中的温度稳定在 175.5K。

再沸器底部和顶部的温度则在 9 小时后分别稳定在 176.5 K 和 183 K。在进料阶段,当新的原料氙气从精馏塔中部充入精馏塔中时,打破了预冷阶段建立起的温度和压力平衡,使得精馏系统中的温度和压力在进料初始阶段有所波动(从

图 4-2 可知波动时长为从 25 时到 34 时,约 9 小时)。但是通过对冷凝器温度的 PID 自动控制,干扰的影响可以缓慢削弱,当新的原料氙气也被冷却时新的平衡 再次建立,特别是当液氙大量出现并存积在再沸器时,精馏系统状态趋于稳定。

在进料阶段,精馏系统中的压力变化如图 4-3 所示。由图可知,当精馏塔再沸器底部温度稳定在 176.5K 时,再沸器中压力也稳定在 187K,根据表 4-1 可知,此时再沸器中的氙气处于饱和状态,这也表示此时再沸器中的氙处于气液共存状态。由图 4-3 所示,在进料阶段开始时再沸器与冷凝器中的压力受到干扰并产生较大的波动,但是随着温度的稳定,压力也稳定下来。冷凝器的压力率先稳定在 182.5kPa,而再沸器的压力随后稳定在 186.9kPa。精馏塔中部原料氙进口处的压力一直波动很大,直到最后(43 时)才趋于稳定。这是因为原料氙在进入精馏塔时与前期在填料上形成的液氙相遇,并开始进行气液和热量交换,而后面的原料氙又连续充入造成"局部拥堵",使得状态很不稳定。与此同时,因为原料氙温度为预冷过后的温度(250K)远远大于精馏塔内气态及液态氙的温度,所以原料氙入口压力比精馏塔内再沸器和冷凝器中的压力高。而正是因为原料氙入口处相对高的压力,可将原料氙源源不断地供入精馏塔。

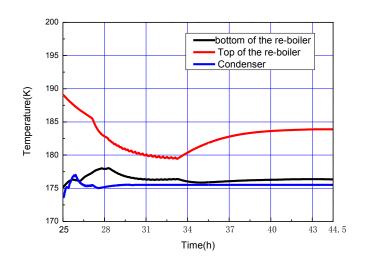


图 4-2 进料阶段精馏系统的温度变化

Fig. 4-2 Temperature variation in the distillation system at the gas charging phase

表 4-1 氙的饱和状态表

Table 4-1. Saturation properties of xenon.

| 温度 (K) | 压力 (kPa) |
|--------|----------|
| 175 | 173.4 |
| 175.5 | 177.8 |
| 176 | 182.3 |
| 176.5 | 186.9 |
| 177 | 191.5 |
| 177.5 | 196.4 |
| 178 | 201.2 |
| 178.5 | 206.2 |
| 179 | 211.2 |
| 179.5 | 216.4 |
| 180 | 221.6 |
| 180.5 | 226.9 |
| 181 | 232.4 |
| 181.5 | 237.9 |
| 182 | 243.5 |

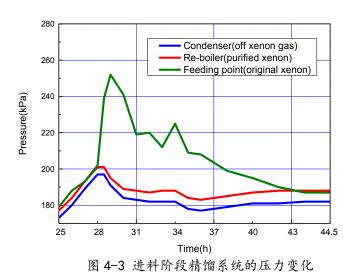


Fig. 4-3 Pressure variation in the distillation system at the gas charging phase

4.4 精馏系统全回流阶段

停止进料后,通过设定精馏塔塔底再沸器的加热量(再沸器中温度为 180K,压力为 221kPa),使得精馏塔下部的液氙持续汽化,同时由于精馏塔塔顶冷凝器

的不断冷却使得气氙不断液化(冷凝器中温度为179.5K,压力为215kPa),最终精馏塔内达到气液平衡和热量平衡,保持该平衡状态为全回流阶段^[89]。

在全回流操作下,精馏段操作线的截距和斜率与对角线重合,全塔无精馏段与提馏段之分,此时操作线距平衡曲线最远,气液两相间传质推动力最大,因此此时所需理论板数最少。在精馏过程中,全回流具有重要意义,其具体意义为[116]:①. 在精馏开车过程中,全回流状态可以使精馏塔运行条件快速达到所要求的条件,减少稳定时间,方便控制。②. 在精馏提纯过程中,全回流状态可以防止不合格产品氙的导出,即全回流结束时产品氙的纯度决定了提纯阶段产品氙的纯度。这对要求超高纯度产品氙的低温精馏塔至关重要。③. 在实验研究中,在全回流状态下可以测定精馏塔板效率及完成对填料塔性能测定等工作。

在全回流阶段,对精馏系统具体操作步骤如下(操作过程中的仪器仪表对应编号参照图 3-4):

- (1) 关闭精馏系统的原料氚进口阀 V1。
- (2)通过温度控制器将冷凝器上GM2制冷机的温度调节为工作温度179.5K,GM1制冷机的温度保持在175K。
- (3) 开启再沸器加热器,缓慢调节加热量,同时密切关注再沸器底部及顶部的温度显示,一般将加热量调节至 20W 左右。
- (4)调节加热量后,当温度、压力再次稳定时,让精馏塔保持继续运行一段时间,即在温度压力稳定的前提下至少工作8小时。

在全回流阶段,再沸器中的液位基本保持在 12.75 cm 左右,见图 4-4。这是因为随着冷凝器控制温度的上调和再沸器加热器的开启,一部分液氙汽化导致液位与进料阶段相比有所下降。同时再沸器和冷凝器的温度和压力也相应上升,到达新的平衡饱和状态。

图 4-5 显示的是全回流阶段冷凝器和再沸器附近气体温度的变化踪迹。由图可知,由于再沸器加热器的开启及冷凝器控制温度的上调,再沸器底部的温度在10 小时内由 176.5K 上升到 179.8K。与此同时,冷凝器的温度也由 175.5K 上升至 179K。

全回流阶段低温精馏系统的压力变化如图 4-6 所示,由图可知再沸器的压力随着其中温度的上升,也升至 221kPa;而冷凝器的压力也上升至 215kPa。根据表 4-1 的氙气 P-T 饱和状态表可知,冷凝器中的压力 215kPa 略高于氙气在 179K下的饱和压力 (209K),这表明在冷凝器中有一定浓度的氪气存在。与此同时,再沸器中的压力 221kPa 即为氙气在 179.8K下对应的饱和压力,这说明再沸器底部积存的液氙为超高纯氙。而再沸器顶部的饱和氙气温度为 182K,略高于再沸器中液氙温度。在全回流阶段,精馏系统真空罩的真空度基本保持不变,操作压力在 0.0065Pa 和 0.0072Pa 之间。

根据实验结果,精馏塔在全回流条件下的动力学浓缩曲线如图 4-7 所示。由图 4-5、4-6 和 4-7 可以看出,精馏塔塔顶冷凝器 12 小时内达到平衡,平衡时其中的氪浓度为 3×10^{-6} mol/mol。而精馏塔塔底再沸器则需 15 小时平衡,平衡时其中氪浓度为 3×10^{-12} mol/mol。精馏塔中部进料状态基本保持不变,原料气中氪浓度为 3×10^{-9} mol/mol。

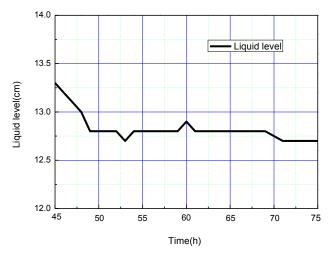


图 4-4 全回流阶段再沸器中液氙液位

Fig. 4-4 Liquid level variations in the re-boiler at the total reflux process

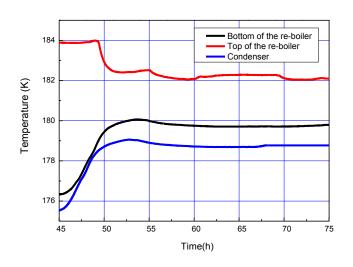


图 4-5 全回流阶段精馏系统的温度变化

Fig. 4-5. Temperature variation in the distillation column during the total reflux phase

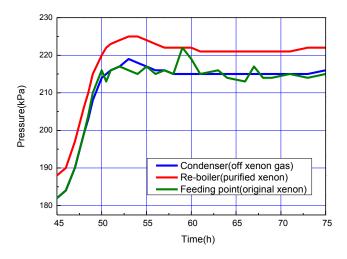


图 4-6 全回流阶段精馏系统的压力变化

Fig. 4-6. Pressure variation in the distillation column during the total reflux phase

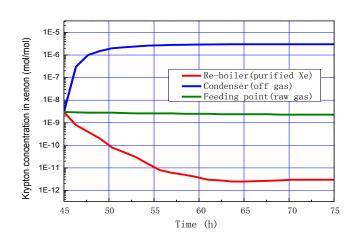


图 4-7 全回流阶段氪的浓度变化图

Fig. 4-7. Variations of krypton concentration during the total reflux

4.5 精馏系统提纯阶段

全回流阶段时,精馏塔底部再沸器中的液氙为提纯过的产品氙,塔顶冷凝器中的气氙为废品氙,此后从精馏塔中段不断进原料氙(2.5kg/h),同时从塔底和塔顶不断采出产品氙和馏出废品氙的过程为提纯阶段。原料氙、产品氙与废品氙的流量比严格控制为 100:99:1。经检测,废品氙中的含氪量为 10⁻⁶mol/mol,由质量守恒原理可知,产品氙中的含氪量应低于 10⁻¹²mol/mol。在提纯阶段共提纯 1000kg 氙气^[89]。

在提纯阶段,对精馏系统具体操作步骤如下(操作过程中的仪器仪表对应编号参照图 3-4):

- (1)向 200L 的产品氙储罐和 10L 的废品氙气瓶所在的杜瓦中充入液氮。液氮液位不能太高,均为 25cm 左右为宜,并且每隔两个小时测量高度并记录,以观察液氮消耗量。每隔 12 小时为产品氙储罐和废品氙气瓶所在的杜瓦充注一次液氮。直至停机,杜瓦中都应保持有液氮存在的状态。
- (2) 将原料气、产品气和废品气管路处的 F1、F2、F3 在流量控制器中的 累积流量清零。
 - (3) 设置流量控制器 F1 数值, 使原料气流量达到 10SLM。
- (4)打开减压阀,并调节其低压端压力稍高于 215kPa。这样设置的原因为:精馏塔内因液氙的存在,使其中温度压力均可稳定在饱和点处,并且已设置流量控制器来控制原料氙气进料流量,此时将减压阀低压端压力调为稍大于 215kPa,可以保证一直有充足稳定的原料气进入精馏塔。如果正好调至 215kPa,则会因为减压阀工作不稳定等原因导致进气量不足。
- (5) 打开 V6 阀(产品气出口阀),设置流量控制器 F2 的数值,使产品气流量达到 9.9SLPM。
- (6) 打开 V8 阀 (废品气出口阀),设置流量控制器 F3 的数值,使废品气流量达到 0.1SLPM。
- (7) 令精馏塔再沸器中液氙液位保持定值,虽然液位可以通过原料氙进口管路上的电磁阀实现自动控制,但是如出现问题还需手动控制。
- (8) 当一瓶原料气即将进完时,因为减压阀高低压端的压差变小,减压阀低压端的压力会降低,导致原料气的供给量会下降。此时应在温度不变的情况下使该瓶原料气进完。此时液位会有些下降,但是由于该过程时间短,所以不会影响提纯效果。当原料气流量即将为零时,关闭减压阀,关闭原料气瓶阀。然后再打开另外一瓶满的原料氚气瓶后,打开减压阀,继续进料。

进料阶段精馏系统中的温度变化(包括冷凝器、再沸器和精馏塔中部进料口的温度变化)如图 4-8 所示。由图可知,因为冷凝器上 GM2 制冷机的温度是由温度控制器来控制的,故冷凝器的温度可以稳定在 179K,压力稳定在 217kPa,进料阶段精馏系统的压力变化如图 4-9 所示。根据氙气 P-T 饱和状态表 4-1 可知,冷凝器中的压力 217kPa 略高于氙气在 179K 下的饱和压力 (209K),这表明在冷凝器中有一定浓度的氪气存在。

提纯阶段初期,因为原料氙的进入,再沸器中的温度和压力平衡被打破,温度和压力有所波动。但是在冷凝器上制冷机和再沸器加热器对温度的控制下,精馏系统在全回流平衡的基础上继续进行气液平衡和热量平衡交换,20 小时后重新建立了温度和压力平衡。此时再沸器底部温度稳定在 179.8K,压力稳定在221kPa,仍在氙气的饱和状态点。

在提纯阶段开始时,精馏塔中部进料处的温度在1小时内由254K迅速下降

并稳定至 190K。这是由于提纯阶段有产品氙的产出,再沸器中的液氙流经板式换热器对原料氙进行预冷,之后由 GM1 制冷机再次对原料氙进行冷却,相比之前只有制冷机预冷,此时原料氙获得的冷量大大增加,故其温度迅速降低。板式换热器进口产品液氙的温度和出口原料氙气的温度如图 4-10 所示,通过该图可知,经过板式换热器冷却过后的原料氙的温度为 194K,而流入板式换热器的产品液氙温度为 190K,两者温差仅为 4K,说明板式换热器在正常、高效地进行预冷工作。

在提纯阶段,进料原料氙的压力一直高于精馏塔内的压力,如图 4-9 所示。原因有两点:一是原料氙的温度高于精馏塔内氙气/液温度,造成进料口压力较大;二是原料氙进入精馏塔中部时与精馏填料上的液氙相遇,并进行气液交换和热量交换,而后面的原料氙连续进入造成"局部拥堵",导致压力较高。也正是因为进料口的高压力,才能使原料氙源源不断地充入精馏塔。

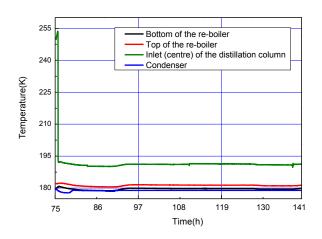


图 4-8 提纯阶段精馏系统温度变化图

Fig. 4-8. Temperature variations in the distillation column during the purification phase

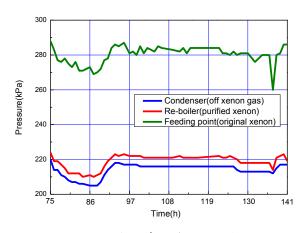


图 4-9 提纯阶段精馏系统压力变化图

Fig. 4-9. Pressure variations in the distillation column during the purification phase

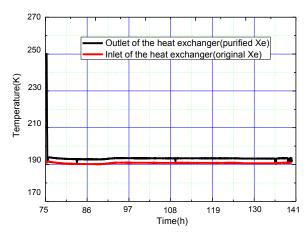


图 4-10 预冷板式换热器出口原料氙温度和进口产品氙温度变化图

Fig. 4-10 Temperature variation at the outlet of the heat exchanger (raw gas xenon) and at the inlet of the heat exchanger (purified xenon) at the purifying process

4.6 精馏系统停机回收阶段

提纯阶段后为停机回收阶段,停止预冷 GM1 制冷机和冷凝器上 GM2 制冷机,并将塔内剩余的气氙与液氙分别以 0.25kg/h 和 2.5kg/h 的速率回收至由液氮冷却的废品氙不锈钢瓶及产品氙不锈钢储罐中,留少量氙气在精馏塔内作为保护气,之后精馏塔复温。

在停机回收阶段,对精馏系统具体操作步骤如下(操作过程中的仪器仪表对应编号参照图 3-4):

- (1) 当所有原料氙进料完毕时,关闭气瓶阀及减压阀。
- (3) 时刻关注液位下降情况,做好记录,在液位下降为零前要保持之前的 设置不变。
- (4) 当液位下降至 5cm 时,关闭再沸器加热器。这是因为再沸器加热器的置放高度仅为 5cm, 当液氙液位小于 5cm 时会有部分加热器露出液面暴露在氙气中,此时若继续保持加热状态,会造成加热器的加热不均,导致再沸器中温度不稳定,甚至会损坏加热器。
 - (5) 关闭 GM1 制冷机、GM2 制冷机和所有加热器。
- (7) 当精馏系统内压力降低到 80kPa 时,关闭废品氙管路上的针阀和电磁 阀。
 - (8) 关闭 200L 产品氚储罐及 10L 废品氚回收瓶上的阀,关闭产品氚管路

与储罐连接的高压阀,等待其复温。

- (9) 关闭真空罩真空阀, 使真空罩中保持真空状态, 关闭真空泵。
- (10)检查所有仪器仪表关闭前后是否工作正常。

在停机回收阶段,精馏系统内的温度和压力的变化情况分别由图 4-11 和图 4-12 表示。精馏塔再沸器内液氙的液位变化见图 4-13 所示。由图可知,当再沸器内有液氙存在时,其中的温度和压力稳定在饱和状态点 180K 和 221kPa (参照表 4-1 可知),但是当 10 个小时后液氙回收完毕时,再沸器中温度迅速上升且精馏系统内的压力急速下降。这是因为氙气的热容量较低且密度较小,当精馏系统中没有液氙存在时,伴随着对氙气的不断回收,精馏系统中的压力迅速下降,由于系统中所有冷源的消失,精馏系统内的温度反而上升,复温开始。

需要注意的是,在精馏系统压力迅速降低前有压力回升的峰值,这是由于积存在精馏塔填料上的少量液氙随着温度升高而汽化,导致压力的短暂升高。

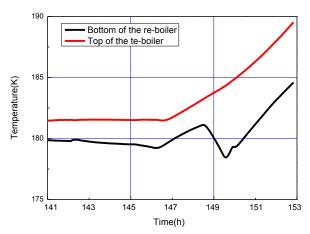


图 4-11 停机回收阶段再沸器中温度变化

Fig. 4-11. Temperature variation in the reboiler during the collection phase

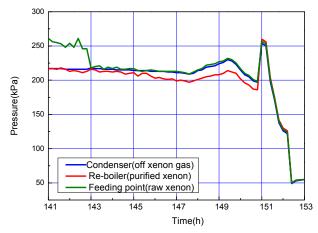


图 4-12 停机回收阶段精馏系统中压力变化

Fig. 4-12. Pressure variation in the distillation system during the collection phase

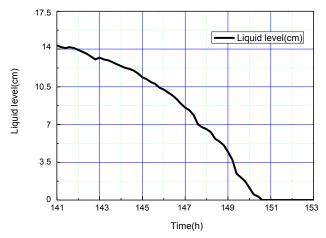


图 4-13 停机回收阶段再沸器内液氙液位变化

Fig. 4-13 Liquid level variations in the re-boiler at the collection process

4.7 精馏系统故障停机处理

超高纯氪氙低温精馏系统的设备仪表及控制系统除了个别压力表是机械式的,其余都是电动式的。特别需要一提的是,精馏系统中的关键设备一两台低温 GM 制冷机的压缩机是水冷式的,它们不仅需要电动力还需要水对其进行冷却,否则会造成过热保护而导致停机。

低温精馏系统位于实验室内,正常情况下不会停水停电,但是一旦出现此类意外,应做好防范措施。

停水停电及设备故障造成的最直接、也是最重要的问题就是使低温精馏系统 失去外供冷源,而精馏系统的漏热会使塔内温度缓慢升高。此时精馏系统中再沸 器中的液氙成为内在的冷源,液氙的存在可以保证精馏系统处于较稳定的饱和状态,也可依靠液氙的缓慢蒸发为精馏系统中的氙气提供冷量。但是液氙的存在也 是一把双刃剑,当失去冷源时间较短时,它可以保持精馏系统稳定状态;当失去 冷源时间较长时,液氙蒸发过多会造成精馏系统压力过大而触发安全阀开启,导 致大量氙气冲出系统,造成严重的浪费。所以,当失去外供冷源时应及时处理故 障问题。但是,如果问题严重且无法及时解决的话,则只能进行停机回收。

选择正确的事故处理方法,有利于及早地恢复精馏塔的正常操作工作。对于是进行低温保持还是进行停机回收可通过观测压力表(机械式)的指示来决定,当精馏系统中压力高于800kPa时,应及时对其中的氙气和液氙进行回收。

4.7.1 停水故障处理

停水时, 预冷 GM 制冷机和冷凝器上的 GM 制冷机的压缩机会因为过热保护而停止工作,造成低温精馏系统失去外供冷源,此时虽然其他仪器仪表因为供

电未断还能够继续工作,但是精馏系统中原有的正常热平衡状态已经被破坏。停 水时的紧急操作如下:

- (1) 关闭所有加热装置:
- (2) 关闭原料氙进气阀、产品氙出口阀和废品氙出口阀;
- (3)专人严密监测精馏系统的压力变化,查找并解决停水原因。此时由于真空泵仍然在工作,精馏系统中的真空度未发生变化,所以漏热量不大。在这种情况下,精馏系统升温速度缓慢且液氙蒸发速率小,其低温保持时间会较停电时要长。
- (4) 当压力达到 800kPa 时仍未解决停水问题,需要打开产品氙出口阀和废品氙出口阀,对精馏系统进行停机回收。

4.7.2 停电故障处理

停电时,低温精馏系统除了机械式压力表及手动控制阀,其他所有的设备、 仪表及控制系统都将停止工作,此时低温精馏系统失去外供冷源并停止工作。停 电时的紧急操作如下:

- (1) 关闭真空罩与真空泵连接的真空阀。此时真空泵因停电已经停止了工作,精馏系统真空罩与真空泵相连处已经成为巨大的真空漏点,为了尽可能长时间地保持真空罩内的真空,应将真空阀关闭。但是精馏系统真空罩内因材料放气等原因真空度会慢慢变差,导致漏热量缓慢增大。
 - (2) 关闭原料氙进气阀、产品氙出口阀和废品氙出口阀;
 - (3) 专人严密监测精馏系统的压力变化,查找并解决停电原因。
- (4) 当压力达到 800kPa 时仍未解决停电问题,必须打开产品氙出口阀和废品氙出口阀,对精馏系统进行停机回收。

4.8 精馏提纯产品氙纯度检测

经超高纯氪氙低温精馏系统提纯的超高纯产品氙在理论上可以达到要求的 纯度 10⁻¹² mol/mol, 但是为确保进入暗物质探测器的氙介质符合探测纯度要求, 产品氙的纯度必须通过分析实验验证。

由于产品氙纯度极高,几乎达到了高精度测量仪器(如色谱分析仪、大气压电离质谱仪或残余气体分析仪等)的最高测量精度(10⁻¹²),所以为了准确测出样品氙中氮的浓度,需要结合高精度仪器并运用各种方法进行检测,目前较为实用的方法有两种:色谱分析计数法和残余气体分析仪(RGA)标定测量法。因为在 RGA 中很少有可以干扰氪信号的背景组分,所以运用 RGA 可测量出极低含量的氪。该方法可以在氙中氪的浓度低至 10⁻¹³ mol/mol 的情况下进行准确测量

[69]。相比于色谱分析计数法,残余气体分析仪(RGA)标定测量法精度更高、成本更低且更容易实现,故采用此方法对产品氙中氪含量进行测量。

4.8.1 残余气体分析仪(RGA)标定测量法原理

残余气体分析仪(RGA)标定测量实验原理如图 4-14 所示。氙气通过超高真空放气阀进入分析系统内,并通过一个由液氮冷却的冷阱和一段低导电率铅管,使氙气的分压降低到低于 10⁻⁶ Torr 后 (RGA 的工作压力不得高于 10⁻⁶ Torr,否则RGA 的光电倍增管会自动关闭而导致无法测量),进入残余气体分析仪(RGA)。此时因为氙在液氮温度下(77K)的饱和蒸汽压为2.8×10⁻⁴Torr,所以氙气在液氮冷阱中(此时压力为10⁻⁶ Torr)被完全冷冻,而氪在液氮温度下的的饱和蒸汽压为8.3×10⁻⁷Torr,所以此时氪气不会被液氮冷阱冷冻而可以气体形式进入RGA中。由RGA分析进入其真空罩中的小部分样品气体,因为在该分析系统中,样品气中各个组成成分的分压与它们的绝对浓度和流量成正比,所以通过控制流量并使其为常数时,各组分的分压可以反映样品气中各个组分的绝对浓度。

测量过程中,首先需要标定 RGA 对分压的测量值与气体中含氪浓度之间的关系以消除测量误差。标定过程中,用已知浓度的氪气瓶(纯度为 99.9999%)和纯氙进行配比,配出各种不同的已知浓度的氙气,然后通过检测系统对其中氪含量进行测量。进行标定测量后,可绘制出样品氙中氪的分压和氪浓度的关系图。根据关系图进行线性回归可得到氪的分压与氪浓度的关系式,最后用 RGA 分析系统测量超高纯产品氙,得到氪的分压值,代入关系式后即可得出超高纯产品氙中氪的浓度。

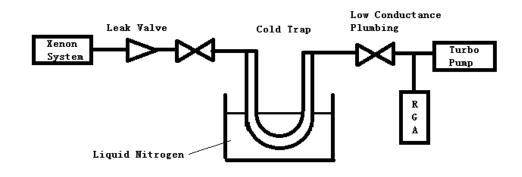


图 4-14 残余气体分析仪(RGA)标定测量系统原理图

Fig. 4-14 The schematic of the RGA calibration system

4.8.2 残余气体分析仪(RGA)测量系统工艺流程

残余气体分析仪(RGA)标定测量系统如图 4-15 所示,它主要是由氪氙混

合气标定系统、RGA 和冷阱组成。其中的核心设备为 RGA, RGA 可以得到真空系统残余气体的质谱图,并给出各个质荷比峰的离子流值。RGA 标定测量系统的工艺流程主要包括最佳氙气流速和 RGA 内真空度的确定、已知氪浓度的样品氙的配制、利用样品氙对 RGA 进行标定和对超高纯产品氙气的测量四个步骤。

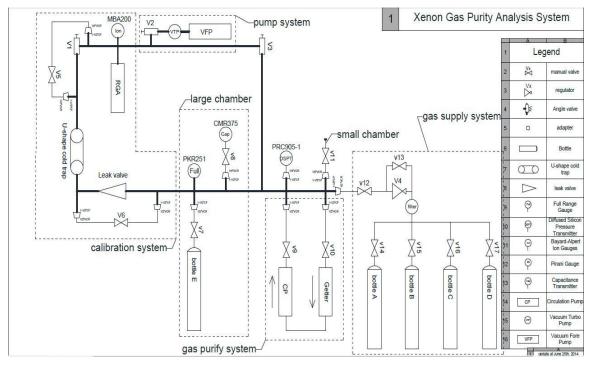


图 4-15 残余气体分析仪 (RGA) 标定测量系统图

Fig. 4-15 The RGA calibration measurement system

4.7.2.1 确定最佳氙气流速及 RGA 内真空度

残余气体分析仪(RGA)标定测量系统建成后并未被标定。根据 RGA 的工作原理^[117],它的工作精度取决于氙气从气体供应系统流入冷阱的流速,所以需要标定超高真空放气阀来确定最佳氙气流速。其次,也需要确定在低导电阀开启并且氙气流入冷阱的情况下 RGA 中的真空度。这些可以使 RGA 以其最佳测量精度在测量系统中工作。一旦超高真空放气阀标定成功,以后的测量实验中都不必再对其进行重复标定。具体的操作流程如下(操作过程中的仪器仪表对应编号参照图 4-15):

- (1) 对系统进行烘干及抽真空;
- (2) 在氙气流入氙气供应系统前需保证真空阀和 RGA 是关闭的;
- (3) 关闭阀 V3、超高真空放气阀、阀 V6、阀 V8、阀 V10 和阀 V13;
- (4) 打开阀 V7 和 V12, 开始通过减压阀 V4 向气体供应系统内缓慢地充入 1 个大气压的氙气, 并缓慢关闭 B 瓶 (用来装氪氙混合气体) 上的阀 V7;
 - (5) 打开旁通阀 V13 将余下的氙气回收至储存瓶中;

- (6) 关闭旁通阀 V1, 打开阀 V5 并且保证其持续开启;
- (7) 用液氮冷却 U 形冷阱, 保证在标定过程中液氮液位稳定不变;
- (8) 一旦冷阱冷却下来,在 7-10 分钟内,通过旋转手柄刻度缓慢开启超高真空放气阀。手柄的刻度是事先划定好的微小角度,每个角度都是阀开启满刻度的 1/50,即累计旋转手柄刻度 50 次可使阀完全开启。从 1-50 依次旋转手柄刻度,同时测量流速并记录氙气在进入冷阱前的压力(dP/dt),测量氙气进入冷阱的流速时也要时刻观测 RGA 内的真空度,切忌使真空度达到 RGA 工作的极限 10⁻⁶ Torr(当 RGA 中压力高于 10⁻⁶ Torr 时,RGA 的光电倍增管会自动关闭导致无法测量,甚至造成 RGA 的损坏);
 - (9) 当测量结束,将U型冷阱中的氙气回收至B瓶,并将冷阱复温。

对超高真空放气阀标定的结果为:在不超过 RGA 真空度要求的情况下,氙气流速越大 RGA 灵敏度越高。为了使 RGA 工作在最佳精度范围,测量时应将超高真空放气阀开到最大。

4.7.2.2 配制样品氙

在配制已知氪浓度的样品氙阶段,将商品氪气(纯度为 99.9999%)与纯氙气按一定比例混合,配制出不同氪含量的样品氙气。为了保证进入测量系统的样品氙中氪浓度的准确性,应精确计算标定系统与样品瓶的体积(分别为 0.86 cm³ 和 492.4 cm³),并结合电离真空计(KJLC 354)测量样品氙中氪的浓度。样品氙配制的具体操作流程如下(操作过程中的仪器仪表对应编号参照图 4-15):

- (1) 对系统进行烘干及抽真空;
- (2) 关闭阀 V1、V3、V5~V10、V13 和超高真空放气阀。打开阀 V12,通过减压阀缓慢地将氪气放入系统中。此时气体的压力取决于希望得到的样品氙中氪的浓度,根据理想气体方程式 $PV = \frac{m}{M}RT$ 可知,已知气体性质及气体的温度、体积(已精确计算),只要测定气体的压力便可得知充入系统的气体质量;
- (3) 关闭阀 V11,将一定压力的氪气储存在校准室中(Small Chamber), 并打开 V3 通过真空泵(VARIAN)将其余氪气泵出系统。观测真空泵上真空计 (DSPT)显示的真空度数值,当压力低于 10⁻⁴ Torr 时,认为剩余氪气已被清空;
 - (4) 从 B 气瓶中通过减压阀将纯氙以 1 个大气压的压力放入系统中;
- (5)打开标定阀 V11,将标定室中的氪气放入系统中,开始配制样品氙气。 为了使氙气与氪气混合均匀,需通过冷阱冷却和复温样品气 3-4 次;
 - (6) 使用电离真空计(KJLC 354)测量样品氙中氪的浓度。

4.7.2.3 标定 RGA

标定测量过程中,将配制好的已知氪浓度的样品氙通过超高真空放气阀以极

低的流速使氙气渗入系统(每分钟 10⁴ 标升),这样可以使得氙气在由液氮冷却的 U 型冷阱中形成氙冰并形成混合氙分压,等待一段时间,使系统中所有组分的分压形成并稳定后,氙气在冷阱中冷冻为氙冰,使得其他大部分气体杂质由低温真空泵抽至 RGA 分析系统中。然后通过超高真空放气阀以尽可能快的流速将样品气放入测量系统,将微量背景杂质气冲入 RGA 分析系统的同时来提高 RGA的测量精度。为了保证 RGA 可以在其允许的压力范围内正常工作(10⁶ Torr),在冷阱和 RGA 之间布置一段低导电率铅管,可以用来降低气体分压力并保证系统工作的线性度。最后由高精密仪器 RGA 测量样品气中所含杂质气体的分压,并显示出残余气体质谱图。标定的具体操作流程如下(操作过程中的仪器仪表对应编号参照图 4-15):

- (1) 将 U 型冷阱浸泡在液氮中 10-15 分钟,期间保持液氮液位稳定不变。
- (2) 为了得到最高精度,应使 RGA 分析系统中的真空度保持在 10⁻⁹ Torr 左右。
- (3) 将需采集的气体信息输入 RGA 中, RGA 开始采集背景气数据并且绘制质谱图。此过程持续 20-30 分钟。
- (4) 打开低导电率阀 V5 (在测量过程中保持旁通阀 V1 关闭), 打开高真空放气阀,以最佳流速将样品氙气放入测量系统,同时密切关注 RGA 分析系统内的压力情况,防止其中压力过大 (大于 10⁻⁶ Torr)。一旦从供气系统中进入冷阱的样品氙消耗完毕,RGA 停止采集数据,同时关闭阀 V5 和超高真空放气阀。
- (5) 用液氮冷却气瓶 B 几分钟, 打开旁通阀 V6 并用热风枪烘烤 U 型冷阱使其复温。当测量系统中的氙气回收至气瓶 B 后关闭阀 V7。打开阀 V1 和 V3 将剩余气体用真空泵抽出系统外。

之后需按此流程配制不同含氪浓度的样品氙,并送入测量系统对 RGA 进行标定。

4.7.2.4 测量产品氙

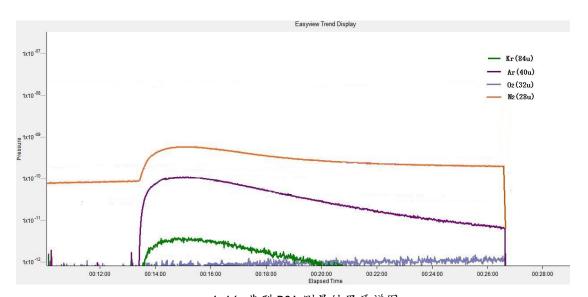
测量产品氙的过程与标定测量样品氙的原理与步骤一致,唯一不同的是,将标定用的样品氙气替换为测量用的超高纯产品氙气,通过测量系统后,也由 RGA测量并显示出产品氙气的残余气体质谱图。

4.8.3 RGA 标定结果与分析

4.7.3.1 典型标定质谱图计算分析

在标定过程中,将不同含氪浓度的样品氙充入测量系统中,由 RGA 测量其中除氙气外的气体杂质含量,并绘制出残余气体质谱图。典型的测量结果如图

4-16 所示,该图是 RGA 测量含氮浓度为2.2×10⁻¹¹ mol/mol 的样品氙气得到的残余气体质谱图。其中 0-13 分钟为准备阶段,RGA 并未开启。13-27 分钟为测量阶段,RGA 开始工作。27 分钟之后为结束阶段,RGA 关闭。因此各个组分的有效分压值在 13-27 分钟间呈现出来。



4-16 典型 RGA 测量结果质谱图 Fig. 4-16. A typical RGA spectrum

为了确定 Kr 组分在 13-27 分钟间的平均分压力,采用积分方法计算 Kr 组分的综合积分分压力。积分区域为 Kr 组分分压曲线(草绿色曲线)与 X 轴相围的面积,积分时长从 13 分钟到 27 分钟。

采用 Matlab 的 trapz 函数对 Kr 组分的分压力进行编程求积分,采用的具体算法为梯形法,将 RGA 对 Kr 组分分压力的测量数据代入进行计算。计算原理如下[118]:

$$\Rightarrow z = \operatorname{trapz}(x, y)$$
 (4-1)

其中 x 表示积分区间的离散化向量,在这里是指时间; y 是与 x 同维数的向量,表示被积函数,这里是指每个时间点上 Kr 组分的分压力; z 是返回的积分近似值,这里是指所求的 Kr 组分综合积分分压力。

经过Matlab运算后,质谱图4-16上Kr组分的综合积分分压力为 1.4×10^{-9} 。

4.7.3.2 标定结果

配制各种不同氪浓度的样品氙气放入测量系统进行标定测量后,RGA 可显示出相应的残余气体质谱图,通过 4.7.3.1 所述方法用 Matlab 作积分得到与各个样品气对应的 Kr 组分综合积分分压力。然后可绘制出氪的综合积分分压力和氪浓度的关系图,如图 4-17 所示,根据关系图进行线性回归,可得到氪的综合积

分分压力与氪浓度的关系式。由此可知,标定测量的样品气越多,即氪组分综合 积分分压力与氪浓度的关系图上的数据点越多,则回归得到的关系式就越准确。 本次测量中共配制了18种样品气,做了18次标定测量实验,每次实验配制样品 气中氪的浓度和相应的 Kr 组分综合积分分压力计算值如表 4-2 所示。

根据表 4-2 可绘制出氪的综合积分分压力和氪浓度的关系图,如图 4-17 所 示。其中 X 轴为氪浓度, Y 轴为氪的综合积分分压力。图中的蓝色圆点与表 4-2 中的数据组一一对应。

表 4-2 标定测量结果表 Table 4-2. Results of calibration measurement

| Table 4-2. Results of calibration measurement. | | | |
|--|-----------------------|--|--|
| 样品气中氪浓度(mol/mol) | 氪组分综合积分分压力(AU) | | |
| 1.1×10^{-11} | 6.8×10^{-10} | | |
| 2.1×10^{-11} | 1.1×10^{-9} | | |
| 2.2×10^{-11} | 1.4×10^{-9} | | |
| 4.8×10^{-11} | 2.1×10^{-9} | | |
| 5.0×10^{-11} | 3.0×10^{-9} | | |
| 5.5×10^{-11} | 2.0×10^{-9} | | |
| 7.5×10^{-11} | 2.2×10^{-9} | | |
| 1.0×10^{-10} | 3.2×10^{-9} | | |
| 1.1×10^{-10} | 5.2×10^{-9} | | |
| 1.2×10^{-10} | 4.1×10^{-9} | | |
| 2.0×10^{-10} | 1.0×10^{-8} | | |
| 3.0×10^{-10} | 1.6×10^{-8} | | |
| 4.5×10^{-10} | 1.5×10^{-8} | | |
| 4.8×10^{-10} | 2.3×10^{-8} | | |
| 1.0×10^{-9} | 3.2×10^{-8} | | |
| 1.1×10^{-9} | 3.0×10^{-8} | | |
| 2.2×10^{-9} | 7.0×10^{-8} | | |
| 5.0×10^{-8} | 1.5×10^{-6} | | |

4.7.3.3 标定结果分析

为了得到拟合曲线从而得到氪的综合积分分压与氪浓度的关系式,需要根据 关系图 4-17 上的数据点进行线性回归拟合分析。一般来说,拟合方法有最小二 乘法和最大似然法。当数据的线性度很好时,更合适的拟合算法为最小二乘法[119];

当数据点具有正态分布的误差时,最大似然法更为适用^[120]。但是最小二乘法和 最大似然法都是在假定 X 轴(或 Y 轴)数据误差很小或没有误差,且(x_i, y_i) 互相独立的情况下对数据进行拟合,才能尽量减少拟合直线斜率与截距的误差。 但是在氪的综合积分分压与氪浓度的关系图中, 氪的综合积分分压和氪浓度的测 量都有一定的误差,即 X 轴和 Y 轴同时存在标准误差, 且氪的综合积分分压与 氪浓度在计算上有一定的联系,故 (x_i, y_i) 并不互相独立。此时运用传统拟合方 法并不合适,且其拟合结果会造成较大的误差。因此选用 D. York 等人提出的新 型拟合方法[121],该方法能够在 X 轴和 Y 轴同时存在误差且 (x_i, y_i) 不互相独立 的情况下进行直线拟合,并尽可能减少其斜率和截距的误差。

York 提出的新型拟合方法在对数据进行线性拟合时包含了最小二乘法和最 大似然估计法的基本计算原理,并在此基础上进行改进,使其能适用于x和y同 时存在误差的情况下。使用该方法进行拟合的四个基本数学计算公式如下:

$$a = \bar{Y} - b\bar{X} \tag{4-2}$$

$$b = \frac{\sum W_i \beta_i V_i}{\sum W_i \beta_i U_i} \tag{4-3}$$

$$\sigma_a^2 = \frac{1}{\sum W_i} + \bar{x}^2 \sigma_b^2 \tag{4-4}$$

$$\sigma_b^2 = \frac{1}{\sum W_i u_i^2} \tag{4-5}$$

对于基本公式中的变量的计算式如下:

$$\bar{X} = \frac{\sum W_i X_i}{\sum W_i} \tag{4-6}$$

$$\bar{Y} = \frac{\sum W_i Y_i}{\sum W_i} \tag{4-7}$$

$$W_i = \frac{\omega(X_i)\omega(Y_i)}{\omega(X_i) + b^2\omega(Y_i) - 2br_i\alpha_i} \tag{4-8}$$

$$\bar{x} = \frac{\sum w_i x_i}{\sum w_i} \tag{4-9}$$

$$\bar{y} = \frac{\sum w_i y_i}{\sum w_i} \tag{4-10}$$

$$\beta_i = W_i \left[\frac{U_i}{\omega(Y_i)} + \frac{bV_i}{\omega(X_i)} - (bU_i + V_i) \frac{r_i}{\alpha_i} \right]$$
(4-11)

$$x_i = \bar{X} + \beta_i \tag{4-12}$$

$$y_i = \bar{Y} + b\beta_i \tag{4-13}$$

$$U_i = X_i - \bar{X} \tag{4-14}$$

$$V_i = Y_i - \bar{Y} \tag{4-15}$$

$$u_i = x_i - \bar{x} \tag{4-16}$$

$$v_i = y_i - \bar{y} \tag{4-17}$$

$$\alpha_i = \sqrt{\omega(X_i)\omega(Y_i)} \tag{4-18}$$

其中a,b为拟合直线 y 的最佳方案的截距和斜率,即y = a + bx; σ_a , σ_b 分别为a和b的标准误差; X_i , Y_i 为关系图上的对应数据(即氪浓度及氪组分的综合积分分压力数值); x_i , y_i 为 X_i , Y_i 的期望值; $\omega(X_i)$, $\omega(Y_i)$ 为 X_i , Y_i 的权; r_i 为 X_i , Y_i 之间的相关系数。

联立式(4-2)~(4-18),用 Matlab 编程计算即可获得拟合曲线的关系式,具体的计算步骤如下:

- (1) 用普通的线性回归作粗略计算,选择合适的b初值;
- (2) 计算关系图上每个数据点 X_i , Y_i 的权 $\omega(X_i)$, $\omega(Y_i)$;
- (3)根据权和b值,计算每个数据点 X_i , Y_i 之间的相关系数 r_i ,并根据上述计算值由式(4-8)计算每个数据点的 W_i ;
- (4) 根据每个数据点 (X_i, Y_i) 及其对应的 W_i 值,由式(4-6)和(4-7)计算 \bar{X} , \bar{Y} 值,然后将其代入式(4-14)和(4-15)求出 U_i , V_i 值。至此每个数据点对应的 β_i 可根据式(4-11)求出。
 - (5) 将 W_i , U_i , V_i 和 β_i 值代入式 (4-3) 求出优化后的 b 估计值;
- (6) 根据新的 b 估计值重复步骤 (3)、(4) 和 (5),直至通过这些步骤计算前后的 b 值基本吻合,即此时计算程序收敛;
 - (7) 将计算得出的 b 值及最终得出的 \bar{X} , \bar{Y} 值代入式 (4-2) 求得 a 值;
- (8) 对于每个数据点(X_i , Y_i), 根据式(4-12) 和(4-13) 计算其对应的调整值 x_i 和 y_i ;
 - (9) 根据计算得来的 x_i 联立 W_i ,由式(4-9)和(4-16)求解 \bar{x} 和 u_i 值;
- (10)由 W_i , \bar{x} 和 u_i 值代入式(4-5)式计算 σ_b 值,最后将上述计算值代入式(4-4)求得 σ_a 值。

根据上述计算式和计算步骤拟合的结果为: $a=3.092\times10^{-10}$; b=36.96; $\sigma_a=\pm6.444\times10^{-11}$; $\sigma_b=\pm1.811$ 。线性拟合结果用红色的直线标示在图 4-17上。

结合所求关系式的变量意义,获得最终拟合结果关系式,即氪的浓度(C)与氪组分综合积分分压力(P)的关系式为:

$$P = P_0 + P_1 \times C \tag{4-19}$$

其中 P_0 =3.092×10⁻¹⁰±6.444×10⁻¹¹, P_1 =36.96±1.811。

对线性拟合结果进行卡方检验,卡方检验是用来考察样本的实际测量值与理论拟合结果之间的偏离程度。也就是说,实际测量值与理论拟合结果值之间的偏离程度决定了卡方值的大小,卡方值越大,两者之间偏差越大,卡方值越小,两者之间偏差越小,理论拟合结果就越趋于符合实际测量值,当两值完全一致时,卡方值便为 0,以表明理论值与实际值完全吻合^[122]。得到卡方值为c² = 28.04/16,

其中 16 表示卡方自由度。这说明拟合得出的氪组分的综合积分分压力值与测量 计算值相差不大。

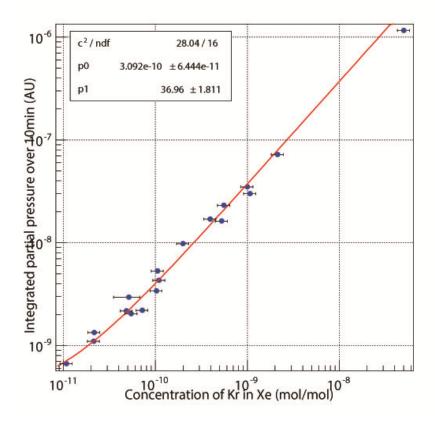


Fig. 4-17. Diagram of the analyzing result of calibration process, in which X axis expresses known concentration of krypton in xenon, while Y axis expresses integrated partial pressure. The red line is the fitting result of the calibrating data set with a function $P=P_0+P_1\times C$, where $P_0=3.092\times 10^{-10}\pm 6.444\times 10^{-11}$, $P_1=36.96\pm 1.811$. The chi-square value of the linear fit is 28.04/16 (Number of Degrees of Freedom).

4.8.4 超高纯产品氙测量结果与分析

将超高纯产品氙充入测量系统中,用 RGA 对其中的气体杂质进行分析测量,得到残余气体质谱图如图 4-18 所示。其中 0-6.5 分钟为准备阶段,RGA 并未开启。6.5-17 分钟为测量阶段,RGA 开始工作。17 分钟之后为结束阶段,RGA 关闭。因此各个组分的有效分压值在 6.5-17 分钟间呈现出来。

同样采用 Matlab 的 trapz 函数对 Kr 组分的分压力进行编程求积分,积分区

域为图中的粉红色区域,积分时长从 6.5 分钟到 17 分钟。经过 Matlab 运算后,超高纯产品氙中 Kr 组分的综合积分分压力为 $P=3.54\times10^{-10}$ 。将其代入氪浓度与 氪组分综合积分分压力的关系式(4-19)后,得超高纯产品氙的氪浓度 $C=(1.2\pm0.3)\times10^{-12}$ mol/mol。

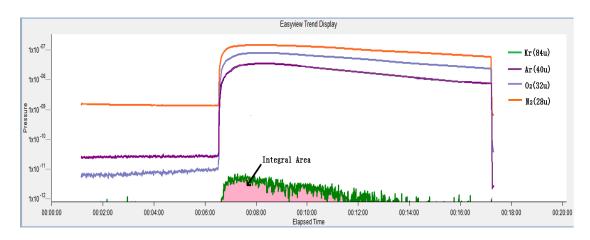


图 4-18 超高纯产品氙 RGA 质谱图

Fig. 4-18 RGA spectrum of purified xenon

4.9 本章小结

在建立的实验装置上进行提纯超高纯氙去除氪的低温精馏实验,并为中国暗物质探测器 PANDA X 累计提纯超高纯氙 1000kg。超高纯氪氙低温精馏系统运行分为、预冷阶段、进料阶段、全回流阶段、提纯阶段与停机回收阶段五个阶段。本章详细说明了这五个阶段的意义、操作工艺流程、运行数据结果(包括温度、压力、液位等数据)及其结果分析,并提出了故障情况下的紧急操作流程。本章还对超高纯氙中氪浓度测量进行详述,描述了 RGA 标定测量系统的测量原理、测量系统结构及测量操作工艺流程,并详细分析了样品气对 RGA 的标定结果,得出氪浓度与氪组分综合积分分压力的关系式。通过 RGA 标定测量系统测量得出超高纯产品氙的综合积分分压力,证明产品氙中的氪浓度为(1.2±0.3)×10⁻¹² mol/mol,符合暗物质探测器对氙介质的需求。提纯后的超高纯产品氙已作为探测介质运用在中国暗物质探测器 PANDA X 的第一期实验中。

第五章 超高纯氦氙低温精馏系统模拟优化研究

精馏模拟的主要目标为通过模拟分析精馏过程中各组成物料的浓度变化情况、各相物料的组成情况以及温度、压力和流量等在精馏塔内的分布情况,来总结规律,并研究影响上述所有情况的因素,最后将其上升为理论分析。通过模拟结果和理论分析可对精馏系统的部件进行改进设计或对精馏操作参数进行更改,以提高精馏塔的分离效率,提高精馏产品的纯度、降低能量消耗并减少平衡时间。本章中运用 Aspen Plus Hysys 对所建立的超高纯氪氙低温精馏系统进行稳态模拟,并结合均匀试验分析方法对该精馏系统进行优化。为深入了解该提纯系统的动态特性,以稳态模拟结果为基础,应用 Aspen Dynamics 对其进行动态模拟,为精馏过程的优化操作提供指导。

5.1 精馏模拟的数学方程

Aspen Plus 模拟软件为大型通用化工流程模拟系统,它可用于气体加工、石油化工、医药、冶金、动力、节能、环境保护等许多工业领域,目前已在全世界范围内广泛使用[123]。

在 Aspen Plus 中有关精馏分离的模型包括简捷法模型和严格法模型[124]。

- (1) 简捷法模型:包括 DSTWU (简捷法精馏设计模型)、Distl (简捷法精馏核算模型)、SCFrac (简捷法多塔蒸馏模型)。
- (2) 严格法模型: MuhiFrac (严格法多塔精馏模型)、PetroFrac (严格法分馏塔)、RateFrac (精馏的核算与设计模型)、Extract (严格萃取塔模型)。

其中 RateFrac 模型是一个以流率为基本操作参数的非平衡模型,它可用于模拟各种类型的气一液精馏操作,可用于一般的精馏、吸收、汽提、萃取、再沸吸收、再沸汽提和共沸蒸馏。适用于两相系统、窄沸程与宽沸程系统以及液相具有很强的非理想程度系统。其构成包括任意组输入、任意组侧线、任意组加热器(或热流)和任意组倾析器^[100]。

在进行精馏系统模拟之前必须保证能够确定以下条件:

- (1) 进料性质(包括进料的组成、相参数、温度、压力、进料流量等)及进料位置。
 - (2) 出料性质(包括出料的组成及相参数等)及出料位置。
- (3) 塔的性质,如塔板数、回流比、塔的压力分布、气相产品占塔顶总产品的比率或塔底出料、塔顶出料、回流量等。

精馏系统模拟过程的其它参数,比如冷凝器的制冷负荷、再沸器的热负荷、塔板效率、回流比、进料组分初值、填料性质或塔板性质等,也都能够由实际模拟需求进行设置。Aspen Plus 为精馏单元操作设计提供传热传质过程性质及热力学性质。在 Aspen Plus 模拟中,具有代表性同时也是经常使用到的物理特性参数有密度、焓、熵和自由能。

进行精馏模拟时,应该首先根据实际精馏情况结合理论进行总结分析,通过选取合适的操作参数来设立一个尽可能精确描述精馏过程的数学模型,要求该数学模型可以尽量精确且完全地展现精馏系统中的物料的组成变化、相变化及各个操作参数变化过程,特别是在每一理论塔板上的气相与液相物料相遇并平衡时所发生的热质交换过程和动量传递过程,通过数学方程求解后,可以得知精馏系统中气、液相的组成情况以及流量、温度和压力的分布情况。

精馏过程的数学模型是通过下述六个方程组进行计算求解的,这六个方程分别表示精馏过程中各自相异方面的性质与特征,对于精馏塔中的每一块理论塔板,它包括:

- (1) 每个组分的相平衡关系式(E-方程);
- (2)每个组分的物料衡算关系式(M-方程);
- (3) 气、液两相间的传质速率(传质效率)方程式(R-方程);
- (4) 气、液两相的流动与混合特征方程式(F-方程)。
- (5) 塔板的热量衡算方程式(H-方程):
- (6) 组分的摩尔分数加和方程式(S-方程);

结合上述六个方程(简称为 MEFRSH 方程组)对精馏模型进行求解就可以较为全面地描述整个精馏分离过程,但是该方程组十分繁冗复杂,所以无论是数学模型的建立还是数学微分方程组的求解都显得十分艰难。在实际模拟过程中,可以在不同的假定前提下对精馏模型及其求解方程组进行简化,用于简化的模型主要包含非平衡混合池模型、非平衡级模型及平衡级模型。

在上述简化模型中,非平衡混合池模型所对应的求解方程组为 MEFRSH 方程组,在此模型中并未进行任何假设与简化。该模型认为精馏塔内每一块塔板上的物料气、液两相不但未进行完全混合,并且它们也未来得及处于相平衡,塔板上各处的液体和气体混合物都有着不同的组成和温度。非平衡混合池模型适用于模拟大型工业精馏塔,但是它的求解过程非常复杂。

非平衡级模型所对应的求解方程组为 MERSH 方程组,同时它假设塔板上的液体与塔板间的气体完全混合,从而可以忽略 F-方程。非平衡级模型比较适用于模拟小型(直径≤0.5m)的精馏塔,但求解过程需要增加传质速率(传质效率)关联式。

平衡级模型所对应的求解方程组为 MESH 方程组,同时它包含两个基本假

设,即理论板假设和全混级假设。在理论板假设中,认为气、液两相间的质量和 热量传递速率为无穷大,即每一块塔板上的气、液两相接触后就迅速达到平衡状态,离开塔板的气相与液相混合物也处于相平衡,从而可以忽略 R-方程; 在全 混级假设中,认为塔板上的液体和塔板间的气体是完全混和的,它们具有均匀的 组成、温度和压力,也就是说,每块塔板上的液相或气相混合物都只需用一个浓 度、温度和压力数据来表述,从而可以忽略 F-方程。

在此次模拟中,模拟对象为超高纯氪氙低温精馏塔,由于该精馏塔的塔径仅为 80mm,所以能够使用全混级假设。在精馏塔设计过程中运用典型的 M-T 法进行设计计算,该方法所求的计算塔高是根据理论塔板数与当量高度相乘得到的,所以它也符合理论板假设条件,故本章采用平衡级模型(MESH 法)来计算模拟超高纯氪氙的低温精馏过程。

精馏的平衡级模型 (MESH 法) 因其建立和计算较为简便,所以它不但应用范围较广,而且计算过程比较完善。下面以一个连续操作的精馏塔为例,在该精馏塔中,每个理论塔板上都有进料 (加入为正) 和热量交换,同时也伴随有气相和液相的侧线抽出 (抽出为负),如图 5-1 所示。在图中,我们将冷凝器记作精馏塔的第一塔板,再沸器记作精馏塔最末塔板。根据 MESH 方程组,精馏塔中的每一个平衡塔板都能够建立下列方程组^[87]:

(1) 组分物料衡算方程(M-方程)

$$s_{ij} + l_{ij} + g_{ij} + v_{ij} - v_{i,j+1} - l_{i,j-1} - f_{ij} = 0 (i = 1, c; j = 1, N) (5-1)$$

式中, v_{ij} 为组分 i 在精馏塔中气流 V_j 的摩尔流率; g_{ij} 为气相侧线抽出 G_j 的摩尔流率; l_{ij} 为组分 i 在塔中液流 L_j 的摩尔流率; s_{ij} 为液相侧线抽出 S_j 的摩尔流率; f_{ij} 为组分 i 在进料 F_i 中的摩尔流率;下角标 j 为塔板号,i 为组分号。

(2) 组分相平衡方程(E-方程)

$$v_{ij} = \frac{K_{ij}V_{j}}{L_{j}}l_{ij}$$
 (i=1,c; j=1,N) (5-2)

(3) 摩尔分率加和归一方程(S-方程)

$$\sum_{i} \frac{l_{ij}}{L_{j}} = \sum_{i} \frac{v_{ij}}{V_{j}} = \sum_{i} \frac{f_{ij}}{F_{j}} = 1$$

$$(j = 1, N)$$
(5-3)

(4) 热量衡算方程(H-方程)

$$(S_{j} + L_{j})h_{j} + (G_{j} + V_{j})H_{j} - V_{j+1}H_{j+1} - L_{j-1}h_{j-1} - F_{j}h_{Fj} - Q_{j} = 0$$

$$(i = 1, c; j = 1, N)$$
(5-4)

式中,H 和 h 为汽、液相的摩尔焓; h_F 为加料的摩尔焓; Q_j 为加入 j 板的热量。

当 i=1 时,表示冷凝器, $l_{i0}=L_0=0$;

当 j=N 时,表示再沸器, $V_{N+1}=v_{i,N+I}=0$ 。

在计算过程中,除了 MESH 方程组以外,还需要添加 K_{ij} 、 h_j 和 H_j 的关系式,它们分别为:

$$K_{ij} = K_{ij}(p_j, T_j, v_{ij}, l_{ij})$$
 $(i = 1, c; j = 1, N)$ (5-5)

$$h_j = h_j(p_j, T_j, l_{ij})$$
 $(j = 1, N)$ (5-6)

$$H_j = H_j(p_j, T_j, v_{ij})$$
 $(j = 1, N)$ (5-7)

还需以下计算式:

$$w_{ij} = \frac{W_j}{V_j} v_{ij}$$
 (i=1,c; j=2,N) (5-8)

$$u_{ij} = \frac{U_j}{L_j} l_{ij}$$
 $(i = 1, c; j = 1, N - 1)$ (5-9)

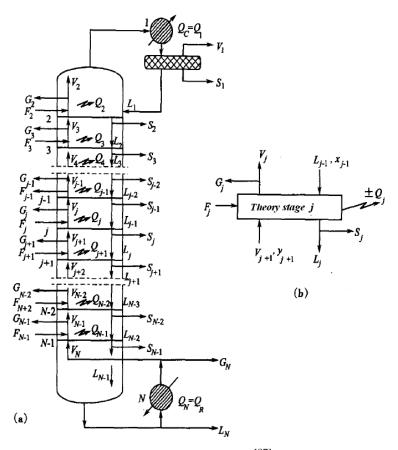


图 5-1 模型精馏塔模型[87]

Fig. 5-1 Model of instanced distillation column

因为上面列出的 MESH 方程组与 K_{ij} 、 h_j 、 H_j 的关联式全是非线性的,所以

需要运用迭代法进行求解,在迭代方法中较为常用和完善的算法有全变量迭代法和三对角线矩阵算法。在实际的模拟计算过程中,需要依据具体情况来选择收敛速度较快、计算稳定性好且易于计算机编程的算法。

Aspen Dynamics 是应用范围较广且性能完善的化工动态模拟软件,该软件的单元操作模型是建立在 Aspen Plus Hysys 工程模型基础之上,并拥有完整的控制模型库。Aspen Dynamics 与 Aspen Plus Hysys 的结合非常紧密,当在 Aspen Plus Hysys 中对所建立的精馏过程进行稳态模拟或相应的优化计算后,只需对Dynamic 选项下必要的控制环路添加和动态参数进行设定,就能够建立与其对应的动态模拟数学模型。在 Aspen Dynamics 中打开此动态模拟模型,并进行控制环路的添加和操作条件的设定,就可以实现对精馏流程的动态模拟。

5.2精馏塔建模

为了能够全方位研究超高纯氪氙低温精馏的工艺参数与操作条件,并将其和实验结果进行对比,以保证得到氪浓度为1×10⁻¹² mol/mol 的超高纯产品氙,模拟计算时应以实验建立的超高纯氪氙低温精馏塔为模型。在该精馏模型中精馏塔高 4m, 其中精馏段 1.9m, 提馏段 2.1m。塔径为 80mm。精馏塔的材质是 304不锈钢, 塔内装填不锈钢丝网波纹填料。精馏塔采取高真空加多层绝热的形式进行保冷,即精馏塔内管外设有外管,内、外管间抽真空以防止热对流和热传导,用分子泵将其真空度维持在 6 mPa 左右; 内管外壁包裹多层绝热纸以减少热辐射,多层绝热纸的层数为 10 层,可将辐射漏热量降低至 6W^[89]。在塔顶及塔底设置取样点。塔顶冷凝器为不锈钢漏斗式结构,用 GM 制冷机冷凝;塔底再沸器为不锈钢圆柱体结构,用电加热器进行加热。物理模型如图 5-2 所示。

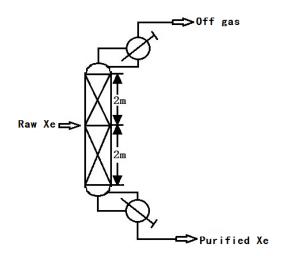


图 5-2 氪氙低温精馏塔物理模型

Fig. 5-2 Physical model of the Xe/Kr cryogenic distillation column

5.3精馏系统稳态模拟分析

5.3.1 精馏系统稳态模拟结果

在图 5-1 所示的精馏塔物理模型基础上对精馏系统进行稳态模拟,模拟设置的初始边界条件如下所列:

- (1)精馏塔的理论塔板数为12个,其中进料口位于第6块塔板上。虽然设计时理论塔板数为6个,但是在装置尺寸确定过程中,为了保证产品氙的纯度将精馏塔的高度放大1倍,即在实际实验过程中该精馏塔的理论塔板数为12个。因为精馏模拟结果需与实验结果相对比,并对实际生产产生指导作用,所以在模拟过程中将精馏塔的理论塔板数设定为12个。
- (2)精馏塔的回流比 R=191。回流比和理论塔板数是精馏系统中最主要的两个操作参数,为了能够达到理想的分离提纯效果,希望有尽量多的回流量和理论塔板数作保证,但是这两个操作参数的选取还与整个精馏系统的建立费用和能源消耗息息相关。综合考虑以上因素,应在能够生产合格纯度产品的前提下采用尽可能少的回流比和理论塔板数,以达到节能增效的目的。通过 M-T 方法设计理论塔板数就是根据以上原则确定的,即用较少的塔板数和回流比使目标产品达到提纯指标。
- (3)冷凝器中温度为 179.5K,压力为 215kPa。在实验过程中,冷凝器中的温度通过温度控制器控制在 179.5K,故可作为已知边界条件用于流程模拟。
 - (4) 原料氙气中氪含量为3×10⁻⁹ mol/mol。
- (5)精馏塔的提取率为99%,即精馏系统中原料氙进口、产品氙出口及废品氙出口的流量比应控制为100:99:1。在实验过程中这三处流量的检测和控制工作由Alicat 流量控制器完成。
- (6) 原料氙气进料流量为 2.5kg/h。超高纯氪氙低温精馏塔的设计流量可达到 5kg/h, 但是为了确保产品纯度,实际精馏实验中将原料氙进料流量控制在 2.5kg/h。

根据精馏塔物理模型和精馏模拟边界条件,输入 Aspen Plus Hysys 中可得到模拟流程图,如图 5-3 所示。

结合精馏塔模拟流程图 5-3 及设置的边界条件,应用 Aspen Plus Hysys 对超高纯氪氙低温精馏系统进行稳态模拟,研究当精馏系统达到平衡状态时,其中氙气的温度、压力及氙气中氪浓度等关键数据的变化情况,并将其模拟数据与实验检测到的相应数据进行对比。

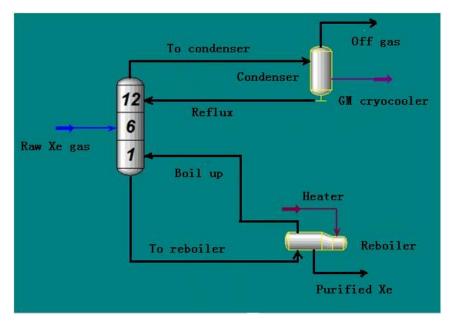


图 5-3 氪氙低温精馏塔模拟流程图

Fig. 5-3 Simulated flow diagram of the cryogenic distillation system

5.3.1.1 精馏塔中氙气温度变化稳态模拟

精馏塔中氙气温度变化的稳态模拟结果如图 5-4 所示,其中横坐标为理论塔板数,塔板"0"代表再沸器;"1~12"塔板依次为从精馏塔塔底到精馏塔塔顶的精馏柱内的理论塔板;塔板"13"代表冷凝器。

由图可知,当冷凝器的温度控制在 179.5K,且精馏系统稳定运行时,精馏塔内理论塔板上的温度呈线性变化。从冷凝器开始,温度随着理论塔板数的减少而升高,到达再沸器时温度达到 180K。

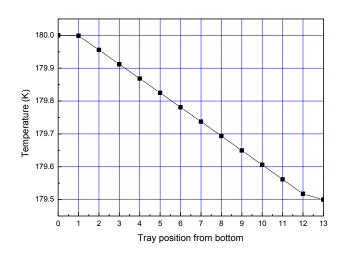


图 5-4 精馏系统温度变化的稳态模拟

Fig. 5-4 Steady simulation of the temperature variation of the distillation system

5.3.1.2 精馏塔中氙气压力变化稳态模拟

精馏塔中氙气压力变化的稳态模拟结果如图 5-5 所示,由图可知,当冷凝器的压力控制在 215kPa,且精馏系统稳定运行时,精馏塔内理论塔板上的压力与温度一样呈线性变化,且它们的变化趋势一致,即从冷凝器开始,压力随着理论塔板数的减少而升高,到达再沸器时压力达到 220kPa。根据氙气温度压力饱和状态表 4-1 可知,此时再沸器中的温度和压力在饱和点,即精馏系统运行稳定时,再沸器中为饱和状态。

从理论上分析,精馏塔中理论塔板上的温度和压力的变化是与精馏塔内氪氙组分的传热机理及理论塔板数的确定方法密切相关的。一般来说,精馏塔板上的温度和压力取决于它上面的气、液温度和压力,而气、液温度和压力的高低又取决于其含氪浓度。对于气液两相混合物的平衡模型来说,其温度、压力和浓度的关系可由式(5-10)表达^[125]:

$$-X(\Delta H/T)dT - XVdp + RTdX = 0$$
 (5-10)

其中,X 为混合物浓度; ΔH 为 1 mol 混合物在温度 T 下从气态变为液态时的焓变;V 为混合物体积;p 为混合物压力。

当压力一定时,即在式(5-10)中 dp=0 时,则有:

$$\frac{d\ln X}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \tag{5-11}$$

进一步求解式(5-11),可得混合物温度和浓度间的关系式:

$$\ln X = -\frac{\Delta H}{RT^2} \Delta T \tag{5-12}$$

当浓度一定时,即在式(5-10)中dX=0,则有

$$\frac{\mathrm{dp}}{\mathrm{dT}} = -\frac{\mathrm{p}\Delta\mathrm{H}}{\mathrm{RT}^2} \tag{5-13}$$

对式(5-13)进行积分,可得混合物温度和压力的关系式:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \tag{5-14}$$

由于氪的沸点与氙相比较低,故在压力一定的情况下,由式(5-12)可知,含氪浓度高,则温度低;含氪浓度低,则温度高。在超高纯氪氙低温精馏塔中,再沸器中为超高纯产品氙,冷凝器中为含氪量较多的废品氙,故精馏塔中气、液的含氪浓度是下部较低,越往上含氪浓度越高。所以精馏塔中的温度是下部高,越往上温度越低。由式(5-14)可知,精馏塔中的压力也为下部高,越往上压力越低。

理论塔板是指在该塔板上传热和传质过程的阻力均为零的理想化塔板,这就说明在每块理论塔板上,氪氙的气液两相都充分且均匀地混合。对于每一块理论塔板来说,向下流到塔板上的液体温度比上升蒸气温度要低。气液进行充分接触后,发生传热传质过程,部分液体蒸发,部分蒸气冷凝,液体中氪的浓度降低,

蒸气中氪的浓度升高,最后理论塔板上的温度压力达到基本平衡一致时,才分别 离开塔板。因为在精馏塔设计计算过程中,理论塔板数的确定带有均匀性,且精 馏塔中氪氙气体的温度压力在稳态情况下为逐步变化,不会产生跃变,所以精馏 塔的温度和压力在随着理论塔板数的依次升高呈线性升高的变化。

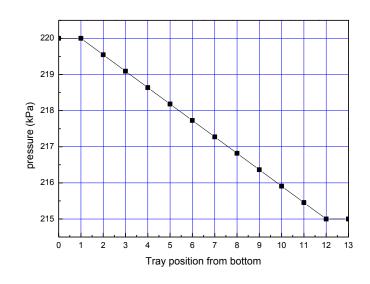


图 5-5 精馏系统压力变化的稳态模拟

Fig. 5-5 Steady simulation of the pressure variation of the distillation system

5.3.1.3 精馏塔氙气中氪浓度变化稳态模拟

超高纯氪氙低温精馏塔中氙气中氪浓度变化的稳态模拟结果如图 5-6 所示。由图可知,当原料氙中氪浓度为3×10⁻⁹ mol/mol,且精馏系统稳定运行时,精馏塔内氙气中氪浓度随着理论塔板数的增加而增大,即再沸器中含氪量最少,冷凝器中含氪量最多。但是以精馏塔中部的进料口为界,精馏塔精馏段和提馏段中氙气含氪量的变化幅度并不一致。在精馏段,氙气中氪的浓度从进料口的3×10⁻⁹ mol/mol 降低到再沸器中的3×10⁻¹³ mol/mol,降低的幅度由大到小,在第6块塔板到第4块塔板间,平均每块塔板上氙中氪的浓度降低一个数量级,之后塔板上氙中氪的浓度降低速率逐渐放缓。在提馏段,氙气中氪的浓度从进料口的3×10⁻⁹ mol/mol 升高到冷凝器中的3×10⁻⁶ mol/mol,升高的幅度由小到大,从第6块塔板到第10块塔板,氙中氪的浓度还保持在10⁻⁹的数量级上,只是从3×10⁻⁹ mol/mol 缓慢地升高到9.48×10⁻⁹ mol/mol。而从第10块到冷凝器(相当于第13块塔板)间,平均每块塔板上氙中氪的浓度升高一个数量级,从9.48×10⁻⁹ mol/mol 迅速上升到3×10⁻⁶ mol/mol。

从理论上分析,在连续精馏塔中,由于原料气源源不断地进入塔内,所以精馏段和提馏段的操作关系是不相同的,即精馏段和提馏段中理论塔板上的浓度变

化关系也是完全不同的, 需分别予以分析。

精馏塔中理论塔板上的浓度关系式可由本文 2.2.1 中的精馏塔气液平衡关系式 (2-3) 表达得出,其中精馏段中理论塔板上的浓度关系式可由式 (2-4) 表达,该式揭示了在一定的操作条件下(R 为定值),精馏段内自任意第 n 层板下降的液相组成 x_n 与其相邻的下一层板上升气相组成 y_{n+1} 之间的关系。由式 (2-4) 可看出随着精馏塔理论塔板数的下降,精馏塔板上的液相组成中的氪含量减少,即 x_n 值减小,则上升气相组成中的氪含量 y_{n+1} 也减少。此时 x_n 在 的饱和蒸汽压比 α 也相应减少,由式 (2-3) 可知,在精馏段中,随着理论塔板数的下降,氙中含氮浓度的下降幅度逐步减弱。

提馏段中理论塔板上的浓度关系式可由本文 2.2.1 中的式(2-5)表达得出,该式表示在一定操作条件下,提馏段内任意第 m 层板下降液体组成 x_m 与其相邻的下一层板上升气相组成 y_{m+1} 之间的关系。由式(2-5)可看出随着精馏塔理论塔板数的上升,精馏塔板上的液相组成中的氪含量增加,即 x_m 值增加,则上升气相组成中的氪含量 y_{m+1} 也增加。此时 Kr 和 Xe 的饱和蒸汽压比 α 也相应增加,由式(2-3)可知,在提馏段中,随着理论塔板数的上升,氙中含氪浓度的上升幅度逐步增强。

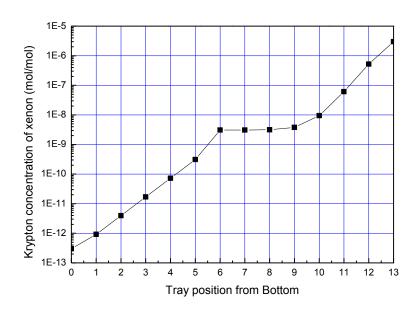


图 5-6 精馏系统氙气中氪浓度变化的稳态模拟

Fig. 5-6 Steady simulation of the concentration variation of kryton in the xenon of the distillation system

5.3.2 精馏稳态模拟结果与实验结果的对比

将在同等操作条件下超高纯氪氙低温精馏系统的稳态模拟结果与实验结果

[114]进行对比,以来验证应用 Aspen Plus Hysys 建模并进行稳态模拟的可靠性。 对比结果列于表 5-1。

| 表 5-1 | 实验结果与模拟结果对比 |
|--------------------|--------------------------------------|
| Table 5 1 Comparis | on of avnariment and simulation resu |

| Table 5-1 | Comparison | of experiment | and simulation i | results |
|-----------|------------|---------------|------------------|---------|
|-----------|------------|---------------|------------------|---------|

| 参数 | 实验结果 | 模拟结果 |
|------------------|---------------------------------|---------------------|
| 塔板数 | 12 | 12 |
| 精馏塔高度,m | 4 | 4 |
| 产品氙中氪含量, mol/mol | $(1.2 \pm 0.3) \times 10^{-12}$ | 3×10^{-13} |
| 废品氙中氪含量, mol/mol | $10^{^{-6}}$ | 3×10^{-6} |
| 再沸器加热功率,W | 23 | 25 |
| 冷凝器制冷功率,W | 120 | 122.4 |
| 再沸器温度,K | 179.8 | 180 |
| 再沸器压力,kPa | 221 | 220 |
| 进料流量,kg/h | 2. 5 | 2.5 |
| 塔顶流量,kg/h | 0.025 | 0.035 |
| 塔底流量,kg/h | 2. 475 | 2. 465 |

由表 5-1 可看到, 在低温精馏塔的稳态模拟结果与实验结果对比结果中, 再 沸器加热功率、冷凝器制冷功率、再沸器温度、再沸器压力、塔顶流量和塔底流 量的相对误差分别为 8%、1.96%、0.1%、0.45%、2.85%和 0.4%。因为产品氙中 氪含量和废品氚中氪含量数值极小,实际测量仪器的微小误差就能造成极大的相 对误差, 所以采用绝对误差分析, 以误差范围与测量值在一个数量级上为标准进 行考察:产品氙中氪含量的绝对误差为 9×10⁻¹³,废品氙中氪含量为 2×10⁻⁶,均 与测量值在一个数量级上。结合对比表与分析论证可知, 低温精馏塔的稳态模拟 结果与实验结果基本符合,这证明基于 Aspen Plus Hysys 建立的精馏分离模型及 进行的稳态模拟可以较为真实地反映实验情况,故模拟方法可靠。

5.4精馏系统稳态模拟优化

在 Aspen Plus Hysys 所建立的精馏模型上改变各种操作条件,对所研制的超 高纯氪氙低温精馏系统的影响因素进行模拟研究与综合分析,研究各种因素,诸 如进料量、进料温度、进料压力、再沸器加热功率和塔压等对产品氙中氪浓度的 影响,以期找到最佳操作条件。再结合均匀实验设计方法,完成对实验系统的优 化设计。

5.4.1 进料量对产品氙中氪浓度的影响

图 5-7 模拟了当再沸器加热功率为 25W 时,进料量对塔底再沸器中产品氙中氪浓度的影响。由图可见,进料量对产品氙中氪浓度变化的影响较大,进料量越大产品氙中氪含量越高。当进料量在 1.5kg/h 到 2.5kg/h 之间时,随着流量增大 Kr 含量缓慢上升,Kr 含量在 10⁻¹⁴量级;当进料量在 2.5~4 kg/h 范围内,随着流量增大 Kr 含量上升幅度增大,Kr 含量在 10⁻¹³量级;当进料量在 4~5kg/h 范围内,Kr 含量大幅上升至 10⁻¹²量级。值得一提的是,当进料量小于 1.5kg/h 时,稳态模拟结果不存在,这表明当进料量过小时精馏过程无法顺利进行。根据对超高纯氪氙低温精馏系统的稳态模拟结果可知,进料量宜选用在 1.5kg/h~4 kg/h 范围内。

从理论上分析,当进料量增大时,低温精馏塔提馏段内上升蒸汽增加,导致塔顶的废品氙量增加,回流比相应减小,使塔顶废品氙中氪含量增加,塔内回流液体中氪组分含量也增加,最终致使塔底产品氙中氪的浓度增加。但是当进料量过小时,蒸汽的上升速度大幅降低,容易造成漏液现象,这对传质是相当不利的,会降低精馏效果,甚至造成气阻事故,中止精馏过程的进行。所以进料量应选择在合适的范围内而不是越小越好。

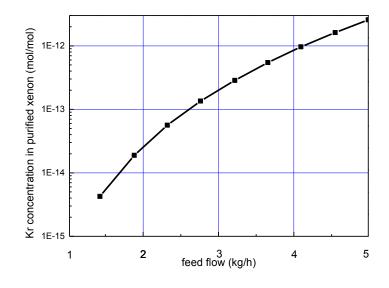


图 5-7 进料量对塔底再沸器中产品氙中氪浓度的影响

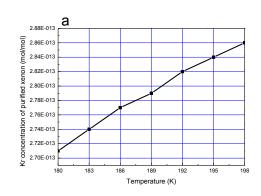
Fig. 5-7 Krypton concentration of the product xenon inside the re-boiler vs feeding gas

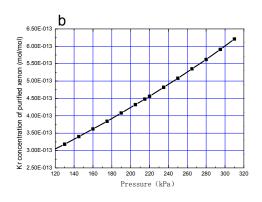
5.4.2 进料温度与压力对产品氙中氪浓度的影响

图 5-8 (a),图 5-8 (b)显示出了当再沸器加热功率为 25W、进料量为 2.5kg/h 时,进料温度与压力对产品氙中氪浓度的影响。由图可知,进料的温度、压力越

低,产品氙中氪含量越低,但是他们对产品氙中氪浓度影响相对来说比较弱,因为当温度由 180K 上升到 198K 时,产品氙中氪浓度由 2.71×10^{-13} mol/mol 变化到 2.86×10^{-13} mol/mol,增加量为 0.15×10^{-13} mol/mol;当压力由 120kPa 上升到 310kPa 时,产品氙中氪浓度由 3×10^{-13} mol/mol 变化到 6.25×10^{-13} mol/mol,增加量仅为 3.25×10^{-13} mol/mol。

从理论上分析,进料温度和压力的降低,会增加塔底再沸器的热负荷,减少塔顶冷凝器的冷负荷。当进料温度变化幅度不大时,因为低温精馏系统的再沸器与冷凝器的温度由温度控制器进行 PID 自动控制,所以其中的加热量与制冷量可以根据需要适当调整以适应变化。此时进料温度和压力对精馏塔的影响并不大。但是当进料温度的变化幅度过大时,就代表着进料状态的改变,该改变会影响到精馏段和提馏段的热负荷,从而影响到整个精馏柱的温度,改变精馏塔中的气液平衡组成和精馏塔板上氙中氮的浓度分布,进而影响到产品氙中的氪含量。举例说明,当进料温度过低,且再沸器中的加热量没有富余的情况下,将会令塔底再沸器中液氙中的氪含量增加。所以在较小范围内进料的温度和压力对产品氙中的浓度影响较弱,但是如果进料温度压力变化幅度大就另当别论,所以实际操作过程中要避免进料温度压力的大幅变化。





a—进料温度对产品氙中氪浓度的影响;

b—进料压力对产品氙中氪浓度的影响

图 5-8 进料温度(a)和进料压力(b)对产品氙中氮浓度的影响

Fig. 5-8 Kr concentration of the product Xe vs feeding temperature (a) and feeding pressure (b)

5.4.3 再沸器加热功率对产品氙中氪浓度的影响

图 5-9 模拟进料量为 2.5kg/h 时,塔底再沸器加热功率对其中产品氙中氪浓度的影响。由图可知,再沸器加热功率越大产品氙中氪含量越低。值得注意的是再沸器加热功率的影响在其功率较小时表现得很明显,随着加热功率的增大对氪浓度变化的影响逐步减弱,浓度的下降速率除了在 13W~23W 时有所放缓,其他都基本一致。大于 40W 后加热功率的影响微弱。因为暗物质探测器对氙中氪浓度的要求为1×10⁻¹² mol/mol,虽然氙中氪浓度越小越好,但是一味追求过小的

氪浓度也没有必要,同时结合再沸器加热功率的能耗问题来考虑,再沸器的加热功率适合在13~40W之间。

从理论上分析,再沸器的加热量是影响塔内上升蒸汽速度的主要原因,在再沸器中温度保持稳定的情况下,加热量越大,塔内上升蒸汽速度越大,精馏塔回流比增大,精馏产品质量提高,即产品氙中氪含量降低。但是若加热量调节过大,不但造成了能源的浪费,更严重的是,有可能造成液泛事故,甚至导致超温、超压事故。所以再沸器的加热功率应选择在合适范围内。

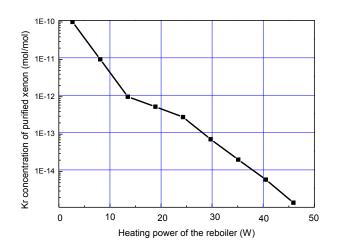


图 5-9 再沸器加热量对产品氙中氪浓度的影响

Fig. 5-9 Krypton concentration of the product xenon vs boiling power

5.4.4 塔顶压力对产品氙中氪浓度的影响

从理论上分析,在连续稳定的精馏操作中,因为塔顶冷凝器中的氪氙混合物接近于饱和气/液体,所以当塔顶压力升高时,塔顶温度也会相应升高,这样会造成冷凝器上制冷机的制冷负荷的增加和塔底再沸器中的加热量的减小,此时回流比减小,再沸器中液氙中的氪含量上升。当塔顶压力变化较小时,因为温度控制器的 PID 控制,可适当调整制冷机的制冷负荷和再沸器中的加热量,此时塔顶压力升高对精馏塔及其产出产品的影响较小。但是当其变化幅度超出可控范围时,会造成精馏塔中整体温度和压力的变化,从而影响到精馏柱内氪氙浓度分布,进而影响到再沸器的状态及产品氙中氪的浓度。所以精馏塔塔顶压力可在设计压力下小幅改变,但是若要大幅改变则需要重新论证。

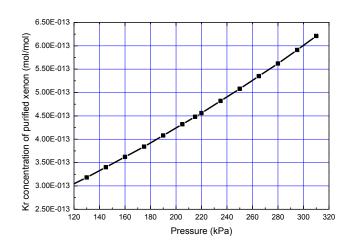


图 5-10 塔压对产品氙中氪浓度的影响

Fig. 5-10 Krypton concentration of the product xenon vs pressure of distillation column

5.4.5 操作参数优化计算

均匀设计法属于"伪蒙特卡罗方法",这是近年发展起来的试验优化方法。当把经典的确定单变量问题的计算方法推广后用于多变量问题的计算时,计算规模是由变量的个数决定的,即便在计算机技术非常发达的现在,此类方法因为计算规模庞大及计算过程繁琐经常导致无法收敛,所以没有办法运用在实际的案例中。在这种情况下,20世纪40年代时,S. UIam和J. von Neumann提出了蒙特卡罗方法,即统计模拟方法,该方法的实施原理是把一个多变量的分析案例转换成一个有相同答案的概率案例,之后运用统计计算方法求解该概率案例。如此一来,能够成功地解决一些相对困难的多变量分析案例。运用蒙特卡罗方法解决多变量分析问题主要工作是需要确定一组用于统计计算的随机数,而该组随机数的独立性与均匀性决定着蒙特卡罗法的计算精度[126,127]。

均匀设计表一般由 $U_n(m^z)$ 表示,其中 n 表示试验次数,m 代表因素的水平数,z 代表因素数。均匀设计具有独特的试验点布置方式:

- (1) 一般情况下,均匀设计表任两列组成的试验方案并不等价。
- (2)任两个因素的试验点位于试验设计布点图平面的格子点上,每行每列 有且仅有一个试验点。
 - (3)每个因素的每个水平做且仅做一次试验。

根据以上特性,可知均匀设计表的性质与正交表有着很大的不同。正交设计 法作为经典的优化方法运用在实验与模拟中,用于考察各个因素对目标参数的影响并系统地进行比较。相对于正交设计法,均匀设计法不再考虑"数据整齐可比" 性,只考虑试验点在试验范围内的"充分均匀分散"性,来达到利用较少的试验 点来完成对目标参数的优化的目的。也就是说,在正交设计表中,当考察某一因素各水平的效应时,其他因素出现在待考察因素各个水平的机会是均等的,因此正交表中各列的地位是一致的,因素所在的列的位置可以随意变动。与正交设计表不同的是,在均匀设计表中,表中的各列是不平等的,因素所应安排列的位置不能随意变动。因此,每个均匀设计表必须有一个附加的使用表。

综上所述,与常用的优化方法"优选法"和正交设计法相比,均匀设计方法 的突出优势是在保证偏差值的前提下大幅减少试验次数。所以本文选用均匀设计 方法对超高纯氪氙低温精馏系统的操作参数进行优化计算。

为了考察压力(决定精馏液化点,进而决定精馏操作温度)、回流比(在精馏塔塔板数且其操作温度确定的情况下,主要取决于再沸器加热量)和进料量的交互影响,根据因素和水平,设计了均匀试验表U₇(7³),如表 5-2 所示。根据上述单因素实验结果,取压力、回流比及进料量的范围分别为 210~240 kPa、161~221、1.5~5kg/h。

根据已知条件和各个需要进行研究分析的影响因素确定输入参数,对其进行计算机模拟,并将模拟的各试验号码(对应表 5-2 中所列的进料量、压力及回流比)和与其对应的试验模拟结果(包括出料量、产品氙中氮浓度和提取率)列于表 5-3。

对应表 5-2 的条件,从表 5-3 的模拟结果可以看出,氙气进料量对试验结果的影响最大,与其相比,压力和回流比的影响显得较微弱。所以从表 5-3 只能看出进料量对精馏系统的影响,而压力和回流比的影响被遮盖。因此,为了继续分析和研究压力和回流比对精馏系统的影响,设计了二因素试验表U₇(7²),见表 5-4,此次将流量固定为 2.5kg/h,并将压力和回流比两个操作参数的选取范围分别减小到 210~220 kPa、180~200。之后根据二因素表在计算机上进行流程模拟,模拟后的试验结果列于表 5-5。

表 5-2 三因素均匀试验设计表
Table 5-2 Three factors uniform experimental design table

| 试验号 | 压力/kPa | 回流比 | 进料流率/(kg/h) |
|-----|--------|-----|-------------|
| 1 | 210 | 171 | 2 |
| 2 | 215 | 191 | 2. 5 |
| 3 | 220 | 211 | 1.5 |
| 4 | 225 | 161 | 3 |
| 5 | 230 | 181 | 3. 5 |
| 6 | 235 | 201 | 4 |
| 7 | 240 | 221 | 5 |

| | | 1 | C |
|-----|------------|-------------------------|--------|
| 试验号 | 出料量/(kg/h) | 产品氙中氪浓度/(mol/mol) | 提取率/% |
| 1 | 1. 965 | 1.623×10^{-13} | 98. 25 |
| 2 | 2. 465 | 3.262×10^{-13} | 98.6 |
| 3 | 1. 465 | 3.698×10^{-14} | 97.67 |
| 4 | 2. 965 | 3.849×10^{-13} | 98.83 |
| 5 | 3. 464 | 5.732×10^{-13} | 98. 96 |
| 6 | 3. 965 | 8.297×10^{-13} | 99. 1 |
| 7 | 4. 965 | 3.089×10^{-12} | 99. 3 |

表 5-3 三因素试验结果

Table 5-3 Results of three factors uniform experimental design

因为均匀设计的结果没有整齐可比性,故在分析结果时,不能采用一般的方差分析方法,一般需要使用回归分析或逐步回归分析方法。

回归方程为:
$$\hat{y} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + \dots + b_m x_m$$
 (5-15)

令 x_{ik} 代表因素 x_i 在第 k 次试验时取的值, y_k 表示相应值 y 在第 k 次试验的结果。

$$L_{ij} = \sum_{k=1}^{n} (x_{ik} - \bar{x}_i) \left(x_{ik} - \bar{x}_i \right) \ i, j = 1, 2, \dots, m$$
 (5-16)

$$L_{iv} = \sum_{k=1}^{N} (x_{ik} - \bar{x}_i) (y_k - \bar{y}) \quad i = 1, 2, \dots, m$$
 (5-17)

$$L_{yy} = \sum_{k=1}^{N} (y_k - \bar{y})^2$$
 (5-18)

$$\bar{x}_i = \sum_{k=1}^{N} x_i \quad i = 1, 2, \dots m$$
 (5-19)

$$\bar{y} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^{N} y_k \tag{5-20}$$

回归方程组系数由下列正规方程组决定:

$$\begin{cases} L_{11}b_{1} + \dots + L_{1m}b_{m} = L_{1y} \\ L_{21}b_{1} + \dots + L_{2m}b_{m} = L_{2y} \\ \dots \\ L_{m1}b_{1} + \dots + L_{mm}b_{m} = L_{my} \\ b_{0} = \bar{y} - \sum_{k=1}^{N} b_{i}\bar{y}_{i} \end{cases}$$
(5-21)

当各因素与相应值关系式非线性关系或存在因素的交互作用时,可采用多项式回归分析的方法,回归方程为:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^{m} b_i x_i + \sum_{i=1}^{T} b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^{m} b_{ii} x_i^2 \quad (T = C_m^2)$$
 (5-22)

其中 $x_i x_j$ 反映了因素间的交互效应, x_i^2 反映因素的二次项效应,通过变量代换(5-22)式可化为多元线性方程求解。

$$\mathbb{P} : x_1 = x_i x_i \ (i = 1, 2, \dots m; j \ge 1)$$
 (5-23)

方程(5-22)可化为
$$\hat{y} = b_0 + \sum_{i=1}^{2m+T} b_i x_i \quad (T = C_m^2)$$
 (5-24)

在表 5-5 所得出的计算结果中对出料量、产品氙中氪含量和提取率这三个目标参数进行分析,分析过程使用计算机处理,计算时使用的软件为 SPSS 和 Matlab。

优化计算的基本过程如下:

- (1)建立回归方程。考虑到可能存在的数学关系,以上述因素的一次项、 二次项和两因子间的交互作用项为计算对象,回归方程模型基于式(5-22)。
- (2)进行初步变量筛选。将所给因素的值及计算结果输入计算机,然后用自后淘汰变量法对回归方程进行回归分析和变量筛选,此时将所有 sigF> 0.10 的变量淘汰。
- (3) 进行优化分析。用求条件极值的强约束优化法对回归方程进行优化,用 Matlab 语言编程,在程序中用 BFGS 拟牛顿算法及最小二乘法寻求优化。本试验得到的最优解为:压力为 215kPa,回流比为 191。

通过以上的模拟结合均匀试验分析,对于所建立的超高纯氪氙低温精馏塔,优化设计的操作条件为操作压力为 215 kPa、回流比为 191。

表 5-4 二因素均匀试验设计表
Table 5-4 Two factors uniform experimental design table

| | • | |
|-----|--------|-----|
| 试验号 | 压力/kPa | 回流比 |
| 1 | 210 | 193 |
| 2 | 211 | 184 |
| 3 | 213 | 200 |
| 4 | 215 | 191 |
| 5 | 216 | 180 |
| 6 | 218 | 196 |
| 7 | 220 | 188 |
| | • | _ |

表 5-5 二因素试验结果

Table 5-5 Results of two factors uniform experimental design

| 试验号 | 出料量/(kg/h) | 产品氙中氪浓度/(mol/mol) | 提取率/% |
|-----|------------|--------------------------|-------|
| 1 | 2. 46 | 2.865×10^{-13} | 98. 4 |
| 2 | 2.475 | 3.714×10^{-13} | 99 |
| 3 | 2. 45 | 2.528×10^{-13} | 98 |
| 4 | 2. 465 | 3.262×10^{-13} | 98. 6 |
| 5 | 2. 47 | 4. 511×10^{-13} | 98.8 |
| 6 | 2. 457 | 3.314×10^{-13} | 98. 3 |
| 7 | 2. 463 | 3.813×10^{-13} | 98. 5 |

5.5精馏系统动态模拟分析

5.5.1 精馏系统动态模型

目前各大流程模拟软件都将精馏塔数学模型及其求解过程封装成为模块,在进行精馏分离模拟时,用户对其过程模拟可以直接调用模块而不必深究其相应的数学模型、数学方程及求解方法。但是通过了解数学模型及其相应的数学方程建立的过程,能够加深用户对模拟计算结果的理解,从而更好地运用模拟方法。这里采用精馏平衡级理论来描述超高纯氪氙低温精馏系统的动态特性。

在精馏塔处于绝热状态,且填料塔等板高度和填料持液量为定值时,对于填料塔中的任一理论板j,可以用下列方程描述液相中的组分i摩尔分数的动态变化[128]:

$$\frac{dx_{i,j}}{dt} = \left(V_{i,j+1}x_{i,j+1} + L_{j-1}x_{i,j-1} - V_{j}K_{i,j}x_{i,j} - L_{j}x_{i,j} + F_{j}x_{i,j} - W_{j}k_{i,j}x_{i,j}\right) / H_{Lj}$$
 (5-25)

$$H_{Li} = 0.25\pi d^2 h_e \rho_{Li} H_t / M_{Li}$$
 (5-26)

在(5-25)、(5-26)式中,i 为组分数;j 为塔板数;x 为液相摩尔分数;L 为液相摩尔流量,kmol/s;V 为气相摩尔流量,kmol/s;F 为进料量,kmol/s;W 为气相采出,kmol/s; H_{L_j} 为j 塔板持液量,mol;t 为时间,s;d 为塔内径,m; h_e 为等板高度,m; ρ_{L_j} 为j 板上液体密度,kg/m³; H_t 为填料持液量,m3/m3; M_{L_j} 为j 板液体平均相对分子质量。

填料持液量 H_t 在动态模拟的计算值中占有非常重要的位置,整个动态模拟计算的精准度由 H_t 的精准度决定。在模拟过程中,填料持液量由相关的实验数据按照经验公式回归得出,填料持液量的预测公式如下 $^{[94]}$:

$$H_{t} = C_{h} \left(\frac{v_{0}}{v_{L}}\right)^{-1/3} \times Fr_{L}^{1/3} \tag{5-27}$$

$$Fr_{L} = \frac{i^2}{g\varepsilon^2 d_1} \tag{5-28}$$

$$d_1 = 6\frac{l - \varepsilon}{\alpha} \tag{5-29}$$

在(5-27)~(5-29)式中, H_t 为填料持液量, $\mathbf{m}^3/\mathbf{m}^3$; C_h 为常数,用水实验确定; v_0 为水的运动粘度, \mathbf{m}^2/\mathbf{s} ; v_L 为所用物系的运动粘度, \mathbf{m}^2/\mathbf{s} ; Fr_L 为修正的液相弗鲁特准数;l为液体喷淋密度, $\mathbf{m}^3/(\mathbf{m}^2 \cdot \mathbf{h})$;g为重力加速度,9.81 \mathbf{m}/\mathbf{s}^2 ; ε 为填料空隙率, $\mathbf{m}^3/\mathbf{m}^3$; α 为填料比表面积, $\mathbf{m}^2/\mathbf{m}^3$; d_1 为填料特性尺寸, \mathbf{m} 。

将精馏塔所用的高效规整填料 PACK-13C 持液量的测试数据^[129]代入式 (5-27),通过回归计算得到持液量关联式为:

$$H_t = 0.0229 F r_L^{1/3} (5-30)$$

最后通过 Aspen Plus 软件的用户子程序 Subroutine 将填料的持液量关联式 (5-30) 嵌入到后续 Aspen Dynamics 的动态模拟计算中。

5.5.2 精馏系统动态模拟结果与实验结果对比

全回流过程在精馏分离技术中起着十分重要的作用,全回流过程时再沸器内液面中氪的最终浓度直接关系到提纯阶段产品面中氪的浓度。因此全回流过程中塔内氙氪组分浓度随时间的变化应该受到重视,为此本研究针对超高纯氪氙低温精馏系统的全回流过程进行了模拟研究。

在 Aspen Plus 中建立氙提纯低温精馏装置的模拟模型,利用 Subroutine 子程序嵌入填料 PACK-13C 的持液量估算式 (5-30),并添加控制环路,输入动态参数,将其转化为 Aspen Dynamics 文件。

实验过程中,进料温度被预冷至 190K,进料压力为 215kPa,塔压为 215kPa,再沸器持液的液位高度为 13cm,加热功率为 23W。将此实验操作参数作为边界条件输入 Aspen Dynamics 模型中,可得出在实验操作条件下的全回流动态模拟结果。

全回流过程中塔顶冷凝器、塔底再沸器和塔中部进料口的温度和压力的实验数据与模拟结果进行比较,其比较结果分别如图 5-11 与图 5-12 所示。通过图 5-11 和图 5-12 可以看出,在实验的全回流过程中,塔内氙气经过 13h 达到平衡稳定状态:冷凝器中氙气的最终温度为 178.8K,压力为 215kPa。再沸器中液氙的最终温度为 179.8K,压力为 221kPa。在模拟的全回流过程中,塔内氙气经过 10h 达到平衡稳定状态:冷凝器中氙气的最终温度为 179K,压力为 215kPa。再沸器中液氙的最终温度为 180K,压力为 221kPa。

实验过程中温度、压力与理想的模拟数据相比有些波动,但是动态模拟结果与实验结果二者基本上相互吻合,这说明所建立的动态模型较为真实地反映了实

验情况,此动态模拟方法是可靠的。

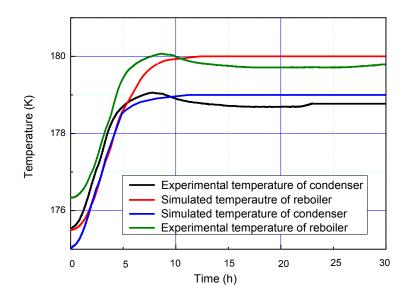


图 5-11 全回流过程中实验与动态模拟的温度变化比较图

Fig. 5-11 Experimental and dynamic simulated temperature variations during the total reflux process

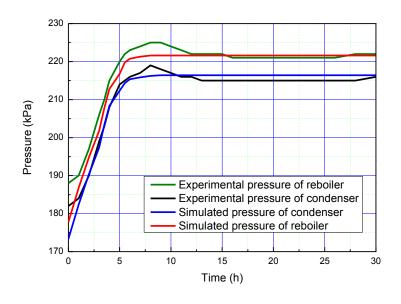


图 5-12 全回流过程中实验与动态模拟的压力变化比较图

Fig. 5-12 Experimental and dynamic simulated pressure variations during total reflux process

全回流过程中塔内氙中氪浓度变化的动态模拟如图 5-13 所示。由图可知,塔顶冷凝器中废气经 10h 达到稳定状态,其中氪的最终浓度为 3×10^{-6} mol/mol; 塔中氙气进料口的氪浓度基本稳定在 3×10^{-9} mol/mol; 塔底再沸器中产品氙经

25h 达到稳定状态,其中氪的最终浓度可达到 3×10⁻¹³ mol/mol。

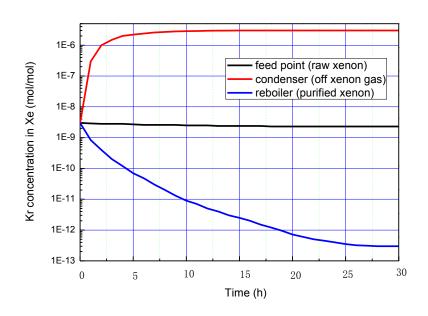


图 5-13 全回流过程中塔内氪浓度变化动态模拟图

Fig. 5-13 Dynamic simulation of Kr concentration variations during the total reflux process.

5.6精馏系统动态模拟及优化

在 Aspen Dynamics 建立的精馏模型上,通过改变各种操作条件对所研制的超高纯氪氙低温精馏系统的影响因素进行模拟研究与综合分析,研究再沸器加热功率和再沸器中液氙液位对产品氙中氪浓度及平衡时间的影响,以期找到最佳操作条件,完成对实验系统的优化设计。同时通过对精馏系统进行变量扰动模拟,检验精馏系统的稳健性。

5.6.1 进料量动态模拟优化

由对超高纯氪氙精馏系统进行的稳态模拟结果(见 5.4.1 部分)可知,精馏进料量应该在 1.5kg/h~4kg/h之间。现对进料量(分别为 1.5kg/h, 2.5kg/h 和 4kg/h)对产品氙中氪浓度及平衡时间的影响进行动态模拟分析。进料量的影响如图 5-14所示,根据图可以得到以下结论:随着进料量的增大,产品氙中含氪浓度逐步增大,同时平衡时间缩短。虽然所需产品氙中的氪浓度低于1×10⁻¹² mol/mol 即可达到要求,但是产品氙中氪的浓度含量还是越低越好,加之该超高纯氪氙低温精馏塔的处理流量是越大越好,且平衡时间越短越好。综合上述因素考虑,认为选取中间值 2.5kg/h 较为适宜。

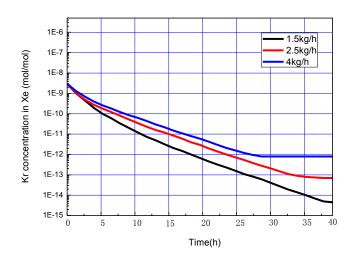


图 5-14 进料量对产品氙中氪浓度的影响

Fig. 5-14 Krypton concentration vs feeding xenon gas

5.6.2 再沸器加热功率动态模拟优化

经过对精馏系统进行的稳态模拟(如 5.4.3 部分所述)可知,再沸器的加热功率适合在 10~40W 之间。现通过动态模拟对再沸器中加热功率对产品氙中氪浓度及平衡时间的影响进行分析。再沸器加热功率的影响如图 5-15 所示,由图可知,随着再沸器加热功率的增大,虽然产品氙中氪浓度降低,但是精馏系统中建立平衡状态的时间也增长。通过稳态模拟结果、动态模拟结果及暗物质探测器对氙气中氪浓度的要求(1×10⁻¹² mol/mol 即可),从降低能耗的的角度出发,认为取中间值 25W 对精馏过程来说是较为合适的。

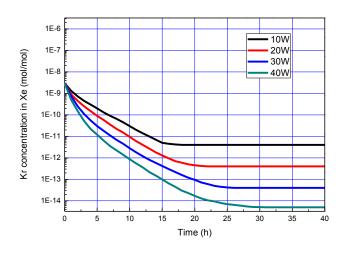


图 5-15 再沸器加热功率对产品氙中氪浓度的影响

Fig. 5-15 Krypton concentration of purified xenon vs heating power in the reboiler

5.6.3 再沸器持液量动态模拟优化

在全回流过程中,再沸器持液量对全回流过程的影响示于图 5-16,考察指标为再沸器液氙中氮浓度。从图 5-16 可以看出,再沸器持液量(分别为 10cm, 20cm 和 30cm)对全回流过程中的影响为:持液量越大,再沸器中液氙中氮的终态浓度越高。反之,持液量越小,再沸器中氮的终态浓度越低,即产品氙的质量越好。但是考虑到再沸器中加热器的高度为 5 cm,再沸器中液面高度应高于加热器,以维持精馏系统内的稳定状态,避免造成加热器损坏,故有再沸器持液量为 10 cm 比较合适。

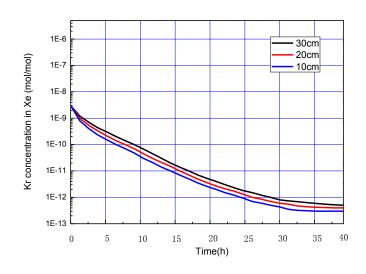


图 5-16 再沸器持液量对产品氙中氪浓度的影响

Fig. 5-16 Krypton concentration of purified xenon vs liquid level in the reboiler.

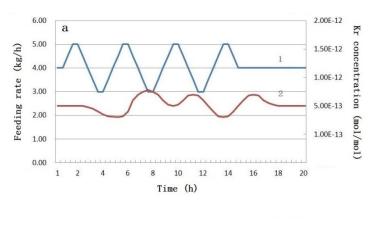
5.6.4 变量扰动动态模拟

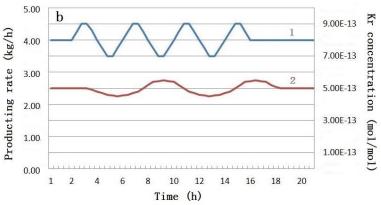
在稳态精馏操作过程中,精馏系统的过程参数变量具有一定的数值,它们不会随着时间的变化而发生变化。但是在实际的精馏分离操作过程中,因为不可避免的可知或不可知因素的干扰,各个过程变量及操作参数都会产生一定的波动与影响,因而它们会随时间的变化而发生变化,所以绝对的稳定状态只是一种理想过程。

5.6.4.1 进料及出料波动

在精馏提纯过程中,进、出料量的波动是两种较为常见的变量扰动。氙气提纯低温精馏装置在上述两种变量扰动下的动态响应特性分别示于图 5-17(a)、(b)。图 5-17(a)、(b)中上方的阶梯型特征线分别表示精馏系统进、出料的波动扰动,

根据实际精馏过程中最坏情况的考虑,所设定的波动幅度为设计值的 12.5%,波动周期为 4 h。图中下方的波浪曲线为与进、出料波动相对应的产品氙中氮浓度的变化响应曲线。从图 5-17 可以看出,进、出料波动这两种常见的扰动条件对产品氙中氮浓度的影响并不大,产品氙中氮的含量均低于 4×10⁻¹³ mol/mol。这是由于: 1)进料量的波动相比于进料量较小; 2) 当波动产生时精馏装置的控制系统反应灵敏,可将被控变量的震荡值逐步衰减至规定范围内,防止出现等幅震荡或发散震荡过程,使系统可在短期内恢复到稳态而不影响产品氙的纯度。由此可以看出整个系统对物料进、出量变化的抗干扰能力较强。这就是说,在实际生产过程中,只要物料进、出量的波动幅度低于 12.5%,并且干扰时间低于小时量级,产品氙的纯度就可以得到保障。





a—进料量扰动(1)及其产品浓度响应曲线(2)

b—出料量扰动(1)及其产品浓度响应曲线(2)

图 5-17 进料量 (a)、出料量 (b) 扰动

Fig. 5-17 Influence of the disturbance of input (a) and output (b)

5.6.4.2 进料压力波动

在超高纯氪氙低温精馏塔的提纯过程中,原料氙进料的压力是通过减压阀调节的,而在运行过程中减压阀因气流冲击和稳定性等原因会造成进料压力的小幅波动,所以进料压力的波动对产品氙中氪浓度的影响也应通过动态模拟进行分析

优化。稳态操作时精馏进料压力为 215kPa,根据实际精馏过程中最差情况的考虑,进料压力最高可达 287kPa,当进料压力升高后低温精馏系统的进料量和产品面中氪含量变化分别如图 5-18(a)、(b)所示。由图 5-18(a)可知,当进料压力升高时,进料量也会增加,但是通过流量控制器等器件的控制作用,进料量很快可调至规定值。通过图 5-18(b)可以看出,产品面中氪浓度的变化趋势和进料量的变化基本一致。但是由于仪器的调节过程为衰减震荡过程,所以它们的变化过程曲线稍有波动,且因为控制调节的滞后作用,面中氪浓度的变化时间较流量变化稍有推迟。变化过程中,产品面中氪的含量没有高于于 6×10⁻¹³ mol/mol,这说明超高纯氪面低温精馏系统对进料压力变化的抗干扰能力强,在实际生产运行过程中,当进料压力波动的波幅为 25%时,产品面纯度依然可以得到保障。

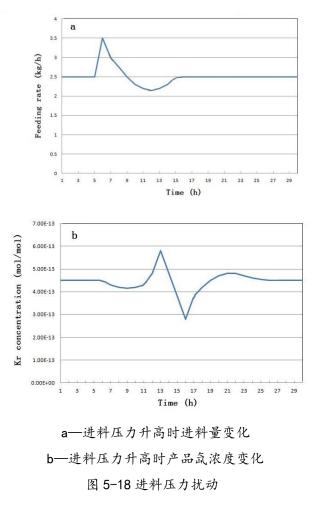


Fig. 5-18 Influence of the disturbance of input pressure

5.7 本章小结

本章通过计算机模拟并结合均匀试验设计的方法,对建立的暗物质探测器用液氙低温精馏系统的操作参数进行了模拟优化。同时借助于实验结果对建立起的

模拟模型和方法进行了验证。同时,还借助于化工动态模拟软件 Aspen Dynamics 对该系统进行了动态模拟研究,并将模拟结果与实验结果进行了对比验证,考察了全回流及进、出料发生扰动时液氙去除氪低温精馏装置的动态特性。研究结果表明,对于建立起的精馏塔,优化设计的操作条件为:再沸器加热功率,25 W;操作压力,215 kPa;回流比,191;再沸器持液量,10 cm。扰动计算表明,该低温精馏装置对物料进、出量的波动和进料压力的变化具有较强的抗干扰能力,当波幅为 12.5%、时间量级 4 h 的进出料量波动对产品纯度的影响可忽略不计,当进料压力波幅为 25%时,产品纯度仍可得到保障。本章建立的优化设计可应用到之后液氙去除氪低温精馏过程中。

第六章 结论及创新点

6.1 主要结论

为解决中国首台高灵敏度暗物质探测器 PANDA X 必须具备高纯氙本底(Kr/Xe=10⁻¹² mol/mol)的问题,设计研制出超高纯氪氙低温精馏系统。本论文通过低温精馏装置设计、工艺设计、实验装置搭建、实验测试、高纯氙气纯度测量及低温精馏流程模拟优化,对此超高纯氪氙低温精馏系统进行了详细而全面的设计、实验及模拟研究,并对其产品纯度进行了实验和理论论证。

本研究的主要结论如下:

- (1)通过理论计算、工艺设计,设计出超高纯氪氙提纯低温精馏装置。根据设计,精馏塔总高为4m,其中精馏段为1.9m,提馏段为2.1m。塔内径为80mm。该精馏系统可以在回收率为99%的情况下,以5~kg/h的速率将氙中氪含量从 $10^{-9}~mol/mol$ 降低到 $10^{-12}~mol/mol$ 。
- (2)通过结构设计、工艺流程设计和监控系统设计,研制并搭建完成了超高纯氪氙提纯低温精馏装置。针对超高纯氙低温分离要满足小流量、低温绝热的要求,提出了多层绝热的低温精馏塔结构。确定了精馏系统的附属系统:原料氙过滤净化系统、产品氙分装系统及产品液氙无损储存系统。
- (3)运行该套实验装置系统能够满足我国吨级暗物质探测器 PANDA X 提纯大量合格超高纯氙的要求。在建立的实验装置上进行提纯超高纯氙去除氪的低温精馏实验,为中国暗物质探测器 PANDA X 累计提纯超高纯氙 1000kg,并通过实验测量验证超高纯产品氙的纯度为 $Kr/Xe=(1.2\pm0.3)\times10^{-12}$ mol/mol,符合暗物质探测器的探测要求,提纯后的超高纯产品氙已作为探测介质运用在中国暗物质探测器 PANDA X 的第一期实验中。
- (4)对实验装置的分离过程进行模拟,实现对实验装置操作条件的优化,并对装置进行动态模拟,建立起氪氙分离过程的传热和传质规律。得出精馏塔优化设计的操作条件为:再沸器加热功率,25 W;操作压力,215 kPa;回流比,191;再沸器持液量:10 cm。扰动计算表明,该低温精馏装置对物料量的波动及物料压力的波动具有较强的抗干扰能力,波幅为12.5%、时间量级4h的进出料量波动对产品纯度的影响可忽略,而进料压力波幅为25%时,仍可保证产品氙纯度。

6.2 主要创新点

- (2)提出了基于超高纯气体 RGA 质谱图分析方法和新型拟合方法的综合积分分压力与浓度关系式。可用于精准测量超高纯氙中的含氪量(10⁻¹² mol/mol),且其精准度在国际处于领先水平。
- (3)基于对低温精馏分离流程的稳态及动态模拟提出了超高纯 Xe-Kr 低温精馏过程的优化方法。达到了提高产品质量、提升分离效率及实现最优化的目的。

6.3进一步研究计划

- (1)考虑应用 CFD 模拟软件对精馏塔内的氪氙分离低温精馏过程进行完整的质量、热量及动量耦合计算,得到低温下的两相流动的流场及温度分布情况,并与实验结果进行对比,从而进一步了解超高纯低温精馏塔中氪氙分离的传热、传质过程,优化精馏操作参数,改进精馏系统结构。
- (2)将 Aspen Plus 与 CFD 得优化模拟结果应用在实际的生产实验中,以进一步提高精馏系统效率及产品氙纯度,并对根据优化操作参数进行实验得到的产品氙进行 RGA 标定测量,对模拟结果进行再次印证。
- (3)研究精馏塔故障诊断技术、高比表面积填料放大理论,理论成果用于解决低温精馏节能新工艺开发、新型高效填料应用等工程技术难题。

参考文献

- [1] 大连工学院无机化学教研室,无机化学[M],北京:人民教育出版社,1978,260-264.
- [2] Abe K,et al. Distillation of liquid xenon to remove krypton [J]. Astropart. Phys., 2009, 31, 290-296.
- [3] Aprile E, Doke T, Liquid xenon detectors for particle physics and astrophysics [J]. Rev. Mod. Phys., 2010, 82, 2053.
- [4] Akimov D, Techniques and results for the direct detection of dark matter (review) [J]. Nucl. Instrum. Meth. A, 2011, 628, 50.
- [5] Chepel V, Araujo H, Liquid noble gas detectors for low energy particle physics [J]. JINST, 2013, 8, R04001.
- [6] 王舟,鲍磊,郝熙欢,巨永林.暗物质探测器用液氙低温精馏系统的研制与结果分析[C]. 上海市制冷学会 2013 年学术年会论文集,2013.
- [7] Leman S. W, Invited Review Article: Physics and Monte Carlo techniques as relevant to cryogenic, phonon, and ionization readout of Cryogenic Dark Matter Search radiation detectors [J]. Rev. Sci. Instrum., 2012, 83, 091101.
- [8] Manalaysay A, Marrodán Undagoitia T, Askin A, et al, Spatially uniform calibration of a liquid xenon detector at low energies using 83mKr [J]. Rev. Sci. Instrum., 2010, 81, 073303.
- [9] Back H. O, Alexander T, Alton A, Depleted Argon from Underground Sources [J]. AIP Conf. Proc., 2011, 1338, 217.
- [10] Keefer G, Laboratory Studies of Lead Removal from Liquid Scintillator in Preparation for KamLAND's Low Background Phase [J]. AIP Conf. Proc., 2011, 1338, 175.
- [11] Igarashi Y, Miyao T, Aoyama M, et al, Radioactive noble gases in surface air monitored at MRI, Tsukuba, before and after the JCO accident [J]. J. Environ. Radioactiv., 2000, 50, 107.
- [12] Cauwels P, Buysse J, Poffijn A, et al, Study of the atmospheric ⁸⁵Kr concentration growth in Gent between 1979 and 1999 [J]. Radiat. Phys. Chem., 2001, 61, 649.
- [13] Moriyama S, XMASS [C], Proceedings of the IDM'04, 2004.
- [14] David B, Overview of the Search for Dark Matter Particles [J]. AIP Conf. Proc., 2004, 743, 41.
- [15] Takeuchi Y, Distillation purification of xenon from krypton and measurement of radon contamination in liquid xenon [C], Proceedings of the XeSAT, 2005.
- [16] Racca G D, Marini A, Stagnaro L, et al, SMART-1 mission description and development status [J]. Planet. Space Sci., 2002, 50, 1323-1337.
- [17] Zona K, Innovative Engines: Glenn Ion Propulsion Research Tames the

- Challenges of 21st century Space Travel [R], NASA, 2007, FS-1999-03-008-GRC.
- [18] Donald A. G, Some Effects of Ionizing Radiation on the Formation of Bubbles in Liquids [J]. Phys. Rev., 1952, 87 (4), 665.
- [19] Peter L, Image and Logic: A Material Culture of Microphysics [M]. University of Chicago Press., 1997, 339.
- [20] Trimble V, Existence and nature of dark matter in the universe [J]. Annu. Rev. Astron. Astrophys. 1987, 25, 425–472.
- [21] Bergstrom L, Non-baryonic dark matter: Observational evidence and detection methods [J]. Rep. Prog. Phys., 2000, 63(5), 793–841.
- [22] Bertone G, Hooper D, Silk J, Particle dark matter: Evidence, candidates and constraints [J]. Phys. Rep., 2005, 405(5–6): 279–390.
- [23] Kroupa P., et al. (2010). Local-Group tests of dark-matter Concordance Cosmology: Towards a new paradigm for structure formation [J]. Astron. Astrophys., 523, 32–54.
- [24] Rubin V. C., Ford W., Kent Jr, Rotation of the Andromeda Nebula from a Spectroscopic Survey of Emission Regions [J]. Astrophys. J., 1970, 159, 379–403.
- [25] Sean C, Cal T, Dark Matter, Dark Energy: The Dark Side of the Universe [M]. The Teaching Company, 2007, Guidebook Part 2 page 46.
- [26] Ade P. A. R, Aghanim N, Armitage C, et al, Planck 2013 results. I. Overview of products and scientific results Table 9 [J]. Astron. Astrophys., 2013, 1303, 5062
- [27] Jan C, Statistical issues in astrophysical searches for particle dark matter [J]. Astropart. Phys., 2015, 62, 165-177.
- [28] Accardo L., Aguilar M., Aisa D., et al, High Statistics Measurement of the Positron Fraction in Primary Cosmic Rays of 0.5–500 GeV with the Alpha Magnetic Spectrometer on the International Space Station [J]. Phys. Rev. Lett., 2014, 113, 121101.
- [29] 汪婕舒, 丁肇中团队公布暗物质新证据[J].科学世界, 2014, 11.
- [30] Salvatore Assenza, Jozef Adamcik, Raffaele Mezzenga, et al, Universal Behavior in the Mesoscale Properties of Amyloid Fibrils [J]. Phys. Rev. Lett., 2014, 113, 268103.
- [31] Jastram A., Harris H.R., Mahapatra R., Cryogenic Dark Matter Search detector fabrication process and recent improvements [J]. Nucl. Instrum. Meth. A, 2015, 772, 14-25.
- [32] Bertone G, Merritt D, Dark Matter Dynamics and Indirect Detection [J]. Modern Physics Letters A, 2005, 20 (14), 1021–1036.
- [33] Aprile E, Giboni K.L, Majewski P., et al, The XENON dark matter search experiment [J]. New Astron. Rev., 2005, 49, 289-295.
- [34] Kaixuan N, Laura B, Direct dark matter searches with CDMS and XENON [J]. Adv. Space Res., 2008, 41, 2019–2023.
- [35] Daniel S. A, The Search for Dark Matter [J]. Nucl. Phys. A, 2009, 827, 34c-41c.

- [36] Angle J, Aprile E., Arneodo F., et al, First Results from the XENON10 Dark Matter Experiment at the Gran Sasso National Laboratory [J], Phys. Rev. Lett., 2008, 100, 021303.
- [37] Bernabei R, Belli P, Montecchia F, et al, New limits on particle dark matter search with a liquid Xenon target-scintillator [J]. Phys. Lett. B, 1998, 436, 379-388.
- [38] Tatarowicz J., Martoff C.J., Optimized running conditions and sensitivity for direction sensitive detectors of WIMP dark matter [J]. Astropart. Phys., 2011, 35, 235-241.
- [39] Aprile E, Baudis L, Cabrera B. Search for Weakly Interacting Massive Particles with CDMS and XENON [J]. Journal of Physics: Conference Series, 2007, 60, 58-65.
- [40] Aprile E, Baudis L, Cabrera B. Search for Weakly Interacting Massive Particles with CDMS and XENON [J]. Journal of Physics: Conference Series, 2007, 60, 58-65.
- [41] Cebrián S., Cuesta C., Amaré J., et al, Background model for a NaI (Tl) detector devoted to dark matter searches [J]. Astropart. Phys., 2012, 37, 60-69.
- [42] Priscilla B. C, Dark matter searches: Technology and backgrounds [J]. Nucl. Instrum. Meth. A, 2007, 579, 437-442.
- [43] Carson M.J., Davies J.C., Daw E., et al, Neutron background in large-scale xenon detectors for dark matter searches [J]. Astropart. Phys., 2004, 21, 667-687.
- [44] Morales A, Direct Detection of WIMP Dark Matter [J]. Nucl. Phys. B, 2000, 87, 477-488.
- [45] Akimov D, Detectors for Dark Matter search (review) [J], Nucl. Instrum. Meth. A, 2009, 598, 275-281.
- [46] Smith P.F., Snowden-Ifft D., Smith N.J.T., et al, Simulation studies of neutron shielding, calibration and veto systems for gaseous dark matter detectors [J]. Astropart. Phys., 2005, 22, 409-420.
- [47] Baer H., Belyaev A., Summy H., Supersymmetric interpretation of the Egret GeV anomaly, Xenon-10 dark matter search limits and the CERN LHC [J], 2008, Phys. Rev. D. 77, 095013.
- [48] E. Aprile, The XENON 100 Dark Matter Experiment [J]. AIP Conf. Proc, 2009,1115, 355.
- [49] Shagin P. M., Status of the XENON100 Dark Matter Search Experiment at LNGS [J]. AIP Conf. Proc, 2009, 1185, 663.
- [50] Aprile E., The XENON Dark Matter Project: Status of the XENON100 Phase [J]. AIP Conf. Proc, 2009, 1166, 205.
- [51] Schumann M., The XENON100 Dark Matter Experiment [J]. AIP Conf. Proc, 2009 1182, 272.
- [52] H. Gong, K.L. Giboni, X. Ji, et al, The cryogenic system for the Panda-X dark

- matter search experiment [J]. JINST, 2013, 9, P01002.
- [53] X. G. Cao et al., PandaX: a liquid xenon dark matter experiment at CJPL [J]. Sci. China Phys. Mech. Astron., 2014, 57, 1476-1494.
- [54] M. J. Xiao et al., First dark matter search results from the PandaX-I experiment [J]. Sci. China Phys. Mech. Astron., 2014, 57, 2024-2030.
- [55] Bolozdynya A. I., Brusov P. P., Shutt T., et al, A chromatographic system for removal of radioactive ⁸⁵*Kr* from xenon [J]. Nucl. Instr. and Meth. A, 2007, 579, 50-53.
- [56] Pocar A., Low background techniques and experimental challenges for Borexino and its nylon vessels [D], Princeton: Princeton University, 2004.
- [57] Ackley R.D., Adams R.E., Browning W.E, et al, The disposal of radioactive fission gases by adsorption [C], Proceedings of the Sixth Air Cleaning Conference, 1959, 199.
- [58] Ruthven D. M., Principles of Adsorption and Adsorption Processes [M], Wiley, New York, 1984.
- [59] Ruthven D.M., Farooq S., Knabel K.S., Pressure Swing Adsorption [M], VCH Publishers, New York, 1994.
- [60] Collon P, Kutschera W, Zheng-Tian L., Tracing Noble Gas Radionuclides in the Environment [J]. Annu. Rev. Nucl. Part. Sci., 2004, 54, 39-67.
- [61] McCabe W. L., Smith J. C., Unit Operations of Chemical Engineering, third ed, McGraw-Hill, 1976.
- [62] Maiti D., Jana A. K., Samanta A. N., Heat Integration in Batch Distillation Column [J]. AIP Conf. Proc, 2010, 1298, 244.
- [63] Pulido J. L., Mart nez E. L., Wolf M. R., et al, Heat Transfer Study of Heat Integrated Distillation Column (HIDC) Using Simulation Techniques. AIP Conf. Proc 2011, 1373, 242.
- [64] Dobi A., Davis C., Hall C., Detection of krypton in xenon for dark matter applications [J]. Nucl. Instr. and Meth. A, 2011, 665, 1-6.
- [65] Takeuchi Y, et al, XMASS [C], Proceedings of the 32nd International Conference on High-energy Physics (ICHEP 04), Beijing, 2004, 324–327.
- [66] Silva S. L., Knaack L., Metzger O. J., Investigation of chemical reactions in solution using API-MS [J]. Int. J. Mass Spectrom., 2005, 246, 84-104.
- [67] McKinsey D.N., Orzel C., Radioactive krypton background evaluation using atom counting [J]. Nucl. Instr. and Meth. A, 2005, 545, 524-531.
- [68] Jiang W., Bailey K., Lu Z.-T., et al, An atom counter for measuring ⁸¹Kr and ⁸⁵Kr in environmental samples [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2012, 91, 1-6.
- [69] Leonard D.S., Dobi A., Hall C., et al, A simple high-sensitivity technique for purity analysis of xenon gas [J]. Nucl. Instr. and Meth. A, 2010, 621, 678-684.
- [70] Dobi A., Hall C., Slutsky S., et al, Xenon purity analysis for EXO-200 via mass spectrometry [J]. Nucl. Instr. and Meth. A, 2012, 675, 40-46.

- [71] Dulf E H, Dulf F, Festila C. Operational models of the cryogenic distillation column for (¹³c) isotope[C]. the Fifth Conference on Isotopic and Molecular Process, Romania: Cluj-Napoca, 2007.
- [72] Pop F, Piciorea I, Iliescu M, et al. Experimental plant for ¹⁸O separation by cryogenic oxygen distillation[G]. Annals of the University of Craiova, Electrical Engineering Series, 2006, 30: 399-403.
- [73] Croitoru C, Pop F, Titescu G, et al. Studies concerning mass and heat transfer on b7 structured packing[J]. Nucl Technol Radiat, 2004, 2: 53-58.
- [74] Croitoru C, Pop F, Titescu G. Mass and heat transfer on b7 structured packing in separation of hydrogen isotopes by distillation[C]. the Second Conference on Isotopic and Molecular Process, Romania: Cluj-Napoca, 2001.
- [75] Zakrzewska T G. Analysis of cascade systems for oxygen isotopes separation[C]. the 5th Conference on Isotopic and Molecular Process, Romania: Cluj-Napoca, 2007.
- [76] Croitoru C, Pop F, Stefănescu I. Analysis of heavy water upgrading plant operation using simulation programs[C]. the 4th Conference on Isotopic and Molecular Process, Romania: Cluj-Napoca, 2005.
- [77] Li Q.Y., Wang L., Ju Y. L., Analysis of flammability limits for the liquefaction process of oxygen-bearing coal-bed methane [J]. Appl. Energ. 2011, 88,2934-2939.
- [78] Tavan Y., Hosseini S. H., Design and simulation of a reactive distillation process to produce high-purity ethyl acetate [J]. J. TAIWAN Inst. Chem. Eng. 2013, 44, 577-585.
- [79] Rizk J., Nemer M., Clodic D., A real column design exergy optimization of a cryogenic air separation unit [J]. Energy, 2012, 37, 417-429.
- [80] Kim J H, Lee D H, Lee E S, et al. A comparison study between batch and continuous process simulation for the separation of carbon-13 isotope by cryogenic distillation[J]. Korean Chem Eng Res, 2007, 45(1): 57-66.
- [81] 喻冬秀,程江,杨卓如. 填料塔的理论研究[J]. 石油化工设备,2003,32(4):46-50.
- [82] Soos M., Graczova E., Markos J., et. al, Design and simulation of a distillation column for separation of dichloropropane from a multicomponent mixture [J]. Chem. Eng. Process, 2002, 42, 273-284.
- [83] Langston P., Hilal N., Shingfield S., et. al, Simulation and optimisation of extractive distillation with water as solvent [J]. Chem. Eng. Process, 2005, 44, 345-351.
- [84] Lai I. K., Liu Y. C., Yu C. C., et. al, Production of high-purity ethyl acetate using reactive distillation: Experimental and start-up procedure [J]. Chem. Eng. Process, 2008, 47, 1831-1843.
- [85] Lastari F., Pareek V., Trebble M., et. al., Extractive distillation for CO2–ethane

- azeotrope separation [J]. Chem. Eng. Process 2012, 52, 155-161.
- [86] Hu S., Zhang B., Hou X., et. al., Design and simulation of an entrainer-enhanced ethyl acetate reactive distillation process [J]. Chem. Eng. Process, 2011, 50, 1252-1265.
- [87] 邓修,吴俊生. 化工分离工程 [M]. 北京: 科学出版社,2002:41-42.
- [88] 姚玉英.化工原理 [M]. 天津: 天津大学出版社, 1999.
- [89] 王舟, 张华, 巨永林, 暗物质探测器的液氙低温精馏系统研制 [J]. 上海交通大学学报, 2013, 47(8), 1282-1286.
- [90] Huber M, Meier W. Sulzer Columns for Vacuum Rectification and Mass Transfer[R]. Sulzer Technical Review, 1975, 1, 3-16.
- [91] Suess P., Spiegel L., Hold-up of mellapak structured packings [J]. Chem. Eng. Process., 1992, 31 (2), 119-124.
- [92] 胡宏志,魏建华,新型网孔波纹填料开发研究及工业应用[J].化工装备技术,1990,11,4.
- [93] 莫锡荣. 新型高效填料—网板栅格填料介绍[J]. 化学工程, 1979,3,107-110.
- [94] 王树楹. 现代填料塔技术指南[M]. 北京: 中国石化出版社, 1998, 324-328.
- [95] Hulin L., Yonglin J., Dagang X., Separation of isotope 13C using high-performance structured packing, chemical engineering and processing [J]. Chem. Eng. Process., 2010, 49, 255-261.
- [96] 李虎林, 袁家均, 许保云, 等. 一种锯齿形波纹填料及其应用: 中国, 201010610058.X[P]. 2011-04-13.
- [97] Zakeri A., Einbu A., Svendsen F. H., Experimental investigation of pressure drop in structured packings [J]. Chem. Eng. Sci., 2012, 73, 285-298.
- [98] Fourati M., Roig V., Raynal L., Experimental study of liquid spreading in structured packings [J]. Chem. Eng. Sci., 2012, 80, 1-15.
- [99] Rahbar-Kelishami A., Bahmanyar H., New predictive correlation for mass transfer coefficient in structured packed extraction columns [J]. Chem. Eng. Res. Des., 2012, 90, 615-621.
- [100] 李虎林. 低温精馏分离 ¹³C 同位素的耦合传递过程及试验研究[D].上海,上海交通大学机械与动力工程学院,2011.
- [101] 周彩荣,严华岳,钟贤,等,连续反应精馏合成正硅酸乙酯的研究[J]. 化学反应工程与工艺,1998,14(3),300-304.
- [102] Zhou W., Lei B., Xihuan H., Yonglin Ju, Design and construction of a cryogenic distillation device for removal of krypton for liquid xenon dark matter detectors [J]. Rev. Sci. Instrum., 2014, 85, 015116.
- [103] Massuda K., Kawazushi K., Kansha Y., et al. Advanced energy saving in distillation process with self-heat recuperation technology [J]. Energy, 2011, 36, 4640-4645.
- [104] 赵晓文, 苏俊林, 板式换热器的研究现状与进展[J]. 冶金能源, 2011, 30(1),

52-55.

- [105] 杨世铭,陶文铨,传热学(第四版)[M].北京:高等教育出版社,2006.
- [106] 朱立明,柯葵,流体力学[M].上海: 同济大学出版社,2009.
- [107] Bellit R. 填料塔分析与设计[M]. 徐维勤,译. 北京: 化学工业出版社,1993.
- [108] 刘洁净, 张华, 王经. 垂直管道低温汽液两相流流型识别的实验研究[J]. 上海交大学报, 2010,44(8),1135-1139.
- [109] 张峰, 金伟娅, 方志明, 等, 填料塔液泛性能的研究现状与发展趋势[J]. 轻工机械, 2012, 30(5), 104-107.
- [110] 周传雄,高真空多层绝热中接触导热数值计算和实验研究[D],上海,上海交通大学机械与动力工程学院,2007.
- [111] 张瑜, 张升伟. 基于铂电阻传感器的高精度温度检测系统设计[J].传感技术 学报, 2010, 23(3), 311-313.
- [112] Iwamoto T, Sawada R, Development of a large volume zero boil-off liquid xenon storage system for muon rare decay experiment[J]. Cryogenics, 2009, 49, 254-258.
- [113] 鲍磊, 零蒸发无损液氙存储用单级 G-M 脉管制冷机的优化设计[D], 上海, 上海交通大学机械与动力工程学院, 2013.
- [114] Zhou W., Lei B., Xihuan H., Yonglin J., et al., Large scale xenon purification using cryogenic distillation for dark matter detectors [J]. JINST, 9, P11024.
- [115] Cristescu I., Cristescu I. R., Dorr L, et al, Commissioning of water detritiation and cryogenic distillation systems at TLK in view of ITER design [J]. Fusion Eng. and Des., 2007, 82, 2126-2132.
- [116] 张雪梅,简春贵,张卫江,杨志才,分批精馏中全回流操作的研究[J],化 学工程,2006,34(12),9-12.
- [117] 曹宇,基于 RGA 的 PVD 高真空设备检漏技术初步研究[D],北京,北京大学软件工程学院,2009.
- [118] 刘国良, Matlab 程序设计基础教程[M], 西安: 西安电子科技大学出版社, 2012.
- [119] York D, Least-squares fitting of a straight line [J], Can. J. Phys., 1966, 44, 1079–1086.
- [120] Michael Titterington D., Alex Halliday N., On the fitting of parallel isochrons and the method of maximum likelihood [J], Chem. Geol., 1979, 26, 183–195.
- [121] York D., Evensen N., Martnez M., Delgado J., Unified equations for the slope, intercept, and standard errors of the best straight line [J]. Am. J. Phys., 2004, 72, 367.
- [122] 贾俊平,统计学基础[M],北京:中国人民大学出版社,2010.
- [123] 陆恩赐,张慧娟,化工过程模拟—原理与应用[M],北京:化学工业出版 社,2011.

- [124] 孙兰义, 化工流程模拟实训—Aspen Plus 教程[M], 北京: 化学工业出版 社, 2012.
- [125] 袁春伟. 一种统一处理稀溶液的温度、压力和浓度关系的方法[J]. 大学化学, 1993, 8(5): 16-18.
- [126] 李虎林,巨永林,李良君,徐大刚.低温精馏分离稳定同位素 ¹³C 的模拟 优化研究[J].原子能科学技术,2009,43 (增刊):54-58.
- [127] 方开泰,均匀设计与均匀设计表[M]. 北京: 科学出版社,1994.
- [128] 费梦浩,碳-13的分离技术研究及低温精馏过程模拟[D].上海:上海化工研究院,2007.
- [129] 袁家均,李虎林,许保云,李良君. ¹³C 同位素低温精馏过程动态模拟[J]. 同位素,2010,23:197-201.

致谢

光阴似箭,日月如梭,六年的硕博连读时光即将匆匆过去。在上海交通大学这座知识的殿堂中,美丽的校园里,有无数奋斗与进步的回忆,有搭建实验台时淌下的汗水,有彻夜实验时熬红的双眼,有实验挫折时流下的泪水,更有实验成功结果合格时的欣喜若狂。但是这一切,都是在老师的悉心指导和同学的倾心相助下经历的,这都将使我受益终生。这六年来,从刚入校内接触到课题直至实验顺利进行,再到论文的完成,都有很多敬爱的师长及同学给予我热情的帮助,请您们接受我发自内心深处的感谢!

首先感谢我的导师巨永林教授在我硕博连读阶段对我的耐心指导与谆谆教诲。本文从课题选择到实验方案论证、实验台搭建、实验过程、数值模拟及论文写作等各个方面都得到了巨教授的悉心指导。巨老师丰富的学识、勤奋进取的工作精神、敏锐的洞察力与重视实践的科学理念,使我在学业和科学研究上受益匪浅,成为我一生的宝贵财富。

感谢实验室的高级技师刘华萱,他丰富的工程经验、活络的设计思路和任劳 任怨的工作态度,对精馏实验的顺利完成作出了重大的贡献。低温精馏塔的图纸 审阅、结构组装、管路搭建,刘老师给予了很大的帮助。

感谢丁国良教授、谷波教授、王文教授、朱绍伟教授、吴亦农研究员、王丽 伟教授和林文胜副教授对论文的中肯意见及建议,感谢柯霞老师的帮助。

课题的开展、实验的进行以及论文的撰写,同时也离不开上海交通大学物理系天文学、宇宙学与粒子物理所的大力支持。从设备的购置、装置的安装、人员配备,提供了帮助与保证。在这里衷心感谢季向东教授的指导;感谢倪凯旋及刘江来研究员的中肯意见;感谢赵力老师、符长波老师、张涛老师及崔祥仪同学在实验进行、管路改造及氙气净化中提供的帮助;感谢 Kirill Pushkin 和何敏在产品氙纯度测量实验及处理数据上付出的辛勤劳动;同时感谢 PANDA X 项目组的所有成员对我工作提出的建议和给予的帮助。

在上海交通大学机械与动力工程学院制冷与低温工程研究所,师兄师姐、师弟师妹及同窗们对我实验台的搭建、实验进行过程的大力支持和帮助,特别是在低温精馏系统连续运行阶段,需要大家轮流值夜班,在这里我对他们的帮助致以最深切的感谢!感谢李虎林师兄对实验设计及搭建的指导;感谢张华师兄、鲍磊师弟、唐鑫师弟、史正杰师弟和郝熙欢师兄对低温精馏实验台搭建与运行过程提供的大力支持和帮助;感谢贺天彪师弟在精馏流程模拟工作上对我的帮助;感谢刘家琛、祝铁军、陈卓、李国隆、张广伟、由鑫、王景心和吴纪谭师弟在精馏塔

运行值班上的帮助;感谢顾妍、李秋英、杜忠选、李满峰、陈茂、王刚、沙丽丽、 王仕越、周昭勇、熊晓俊、陈双双、纪馨等等师兄师姐师弟师妹及同窗们在求学 中的帮助。

本论文得到国家973计划经费资助。

最后,感谢我的父母,他们在我的生活和学习上都给与了极大的帮助和关怀。 感谢挚友梁雷欣,在我的工作和生活上给予了很大的理解和帮助。我希望能与他 们分享成功的喜悦。多年的科研学习与工作,都离不开他们强有力的支持。

攻读博士学位期间的学术成果

期刊论文:

- Zhou Wang, Lei Bao, Xihuan Hao, Yonglin Ju. Design and construction of a cryogenic distillation device for removal of krypton for liquid xenon dark matter detectors [J], Review of Scientific Instruments, 2014, 85, 015116. (SCI)
- 2. **Zhou Wang**, Lei Bao, Xihuan Hao, Yonglin Ju. Large scale xenon purification using cryogenic distillation for dark matter detectors [J], Journal of Instrumentation, 2014, 9, P11024. (**SCI**)
- 3. The Panda X Collaboration, (including **Zhou Wang**). PandaX: a liquid xenon dark matter experiment at CJPL [J], Science China: Physics, Mechanics & Astronomy, 2014, 57 (8), 1476-1494. (**SCI**)
- 4. The Panda X Collaboration, (including **Zhou Wang**). First dark matter search results from the PandaX-I experiment [J], Science China: Physics, Mechanics & Astronomy, 2014, 57(11), 2024-2030. (**SCI**)
- 5. **王舟**, 张华, 巨永林. 暗物质探测器的液氙低温精馏系统研制 [J], 上海交通大学学报, 2013, 47(8), 1282-1286。(**EI**)
- 6. **Zhou Wang**, Yonglin Ju, Xiangyi Cui, Xiangdong Ji. Simulation and Optimization of a Large Scale Xe/Kr Cryogenic Distillation System [J]. Journal of Zhejiang University-SCIENCE A (Applied Physics & Engineering) (**SCI**, under review)

会议论文:

- Zhou Wang, Lei Bao, Xihuan Hao, Yonglin Ju. Design of Cryogenic Distillation for Liquid Xenon to Remove Krypton for Dark Matter Detector [C], ICCR2013:Cryogenics and Refrigeration-Proceedings of ICCR'2013. A-1-02.
- 2. 王舟, 鲍磊, 郝熙欢, 巨永林. 暗物质探测器用液氙低温精馏系统的研制

与结果分析 [C], 上海: 上海市制冷学会学术年会, 2013: 12-14.

申请的发明专利:

1. 巨永林, 王舟. 一种获得超高纯氙气的低温精馏装置, 中国发明专利: 201410020577.9

博士期间参加的科研项目:

国家"973计划",课题编号: 2010CB833005.

上海交通大学 学位论文原创性声明

本人郑重声明: 所呈交的学位论文,是本人在导师的指导下,独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外,本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体,均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名: 34

日期: 2015年7月10日

上海交通大学 学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定, 同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版, 允许论文被查阅和借阅。本人授权上海交通大学可以将本学位论文的 全部或部分内容编入有关数据库进行检索,可以采用影印、缩印或扫 描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密□,在___年解密后适用本授权书。

本学位论文属于

不保密区。

(请在以上方框内打"√")

学位论文作者签名: 24 指导教师签名: 201

日期: 2015年7月10日

日期: かは年7月10日