

钯钇合金净化器的透氢性能研究

贾志华, 王 轶, 姜 婷, 郑 晶
(西北有色金属研究院, 西安 710016)

摘要: 对微通道及传统外压式钯钇合金净化器的透氢速率和氢混合气(CO_2 、 H_2O 、 CO)分离性能进行了研究。结果表明, 在纯氢条件下, 两种结构的钯钇合金净化器透氢速率随压力的平方根差呈线性增大, 并且透氢速率基本一致; 在对氢混合气(CO_2 、 H_2O 、 CO)进行分离时, 两种结构的钯钇合金净化器的透氢率发生了显著下降, 但微通道结构下降不明显。

关键词: 金属材料; 钯钇合金; 净化器; 透氢

中图分类号: TG146.3⁺3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2019)S1-0016-04

Study on Hydrogen Permeability of Pd-Y Alloy Purifier

JIA Zhihua, WANG Yi, JIANG Ting, ZHENG Jing
(Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: The hydrogen permeation rate and separation performance of hydrogen mixture (CO_2 , H_2O , CO) in microchannel and traditional external pressure Pd-Y alloy purifier were studied. The results show that the hydrogen permeation rate of the two structures increases linearly with the square root difference of pressure, and the hydrogen permeation rate is basically the same under the condition of pure hydrogen. When the hydrogen mixture (CO_2 , H_2O , CO) was separated, the hydrogen permeation rate of the two structures of Pd-Y alloy purifier decreased significantly, but the microchannel structure decreased little.

Key words: metal materials; PdY alloy; purifier; hydrogen permeation

氢气是重要的工业原料, 在石油化工、电子工业、冶金、航空航天、原子能工业等领域有着广泛的应用。近年来, 随着氢氧燃料电池、光电子、冶金、半导体等行业快速发展, 对高纯氢气的需求量迅猛增大, 此外, 在聚变-裂变混合堆分离氙、核聚变研究中氙废气的回收以及其他的一些与氢同位素有关的科技领域、如国际热核聚变实验堆(ITER)计划和中国聚变工程试验堆(CFETR)计划, 都涉及到氢同位素的提取、分离和纯化问题, 从而促进了人们对高纯氢及同位素的生产 and 分离技术的研究^[1-4]。

氢的纯化方法主要有催化法、金属氢化物法、变压吸附法、低温分离法、钯合金膜扩散法、聚合物膜扩散法等。钯膜分离技术是利用金属钯/钯合金

膜所具有的氢气选择透过性, 将氢气与其他杂质气体分离的技术。该技术具有装置结构紧凑、体积重量小、操作方便、所得氢气纯度高(体积分数可达99.999%~99.99999%, 5N~8N)等特点, 适用于中小规模的高纯氢、超高纯氢的制备。钯合金膜扩散法由于具有独特的纯化性能, 是其他方法无法比拟的, 目前工业各领域所使用的纯度5N以上的氢气, 大多通过钯膜分离技术得到。

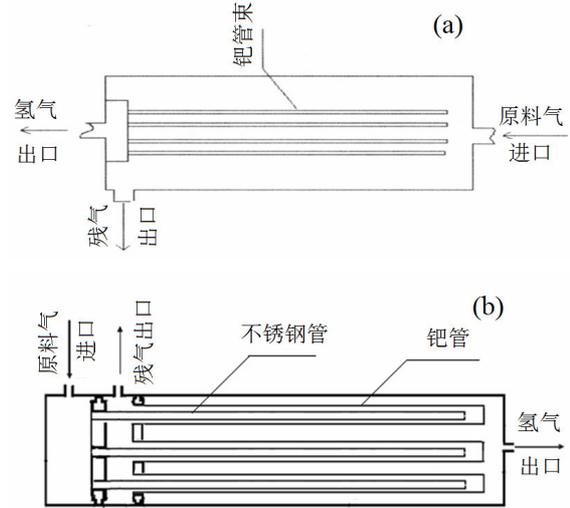
钯合金膜扩散法的关键部件是钯合金净化器, 其使用形式主要有板式、管式、螺旋卷式, 而用于分离氢气的钯膜分离器较多采用管式膜净化器^[5]。膜净化器的使用通常要求具有以下特点: 1) 氢气回收率高; 2) 占地面积小; 3) 装置简单, 投资低,

且制作方便；4) 运营成本低；5) 安装及操作简便；6) 同一种氢气分离器可用于多种生产氢气过程，应用范围广。

本文根据以上要求参照 Power + Energy 的氢纯化器使用钯合金微通道专利技术设计制造了一种透氢效率高，结构紧凑，可靠性好的微通道钯膜净化器^[6-7]。该净化器采用透氢速率最高的钯钌合金作为分离膜，内衬不锈钢毛细管作为支撑体，对其进行了透氢及混合气(CO₂、H₂O、CO)等分离性能研究；并与传统净化器的透氢速率、氢混合气分离性能进行比较。

1 实验

分别采用钯钌合金加工出图 1 所示两种结构的氢气净化器，并建立图 2 所示的试验装置，进行透氢速率和分离效率测定实验。比较在相同温度，压力条件下微通道净化器^[6]和传统净化器的对混合气的分离效率。



(a). 传统钯合金净化器(Traditional structure);

(b). 微通道结构钯合金净化器(Microchannel structure)

图 1 两种钯合金氢气净化器的结构示意图

Fig.1 Structures of two types of palladium tube purifier for hydrogen permeation

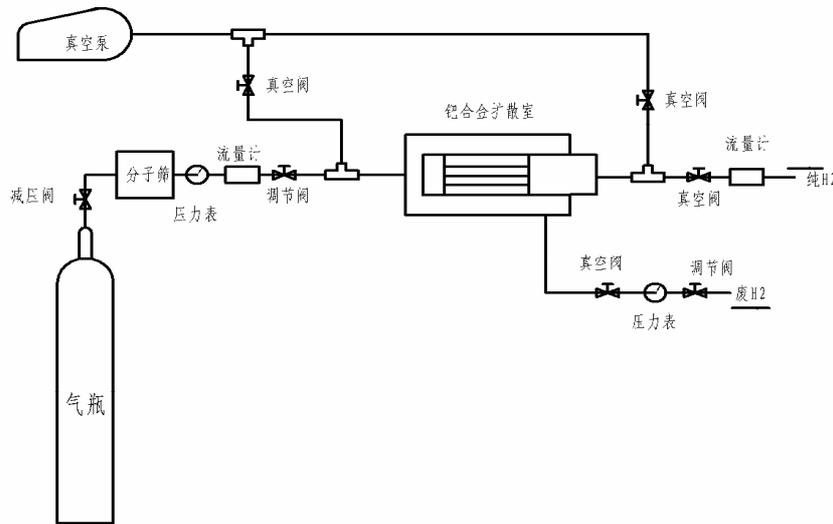


图 2 测试装置示意图

Fig.2 Experiment system

本实验采用的两种净化器的钯管规格均为为 $\phi 2 \text{ mm} \times 0.08 \text{ mm} \times 200 \text{ mm}$ ，内通道结构内衬规格为 $\phi 1.2 \text{ mm} \times 0.08 \text{ mm} \times 240 \text{ mm}$ 的不锈钢毛细管，实验加热炉控温，控温精度为 $\pm 5^\circ\text{C}$ ，压力测量采用 YB-150 型精密压力表，压力表精度为 0.25 级。透氢率采用质量流量计测量。正式测试前在 500°C 于氢气气氛中进行原位热处理 10 h，从而形成均匀的合金膜，然后进行氢气纯气体渗透测试，最后在 $400\sim 450^\circ\text{C}$ 进行含氢混合气分离实验。

2 结果与讨论

2.1 透氢速率

制备好的两种结构钯钌合金净化器经 500°C 下氢气原位合金化热处理后，在纯氢气气氛中用压力测量法测定了两种净化器的透氢速率，钯合金净化器的工作温度为 $400\sim 450^\circ\text{C}$ ，测定结果如图 3 所示。

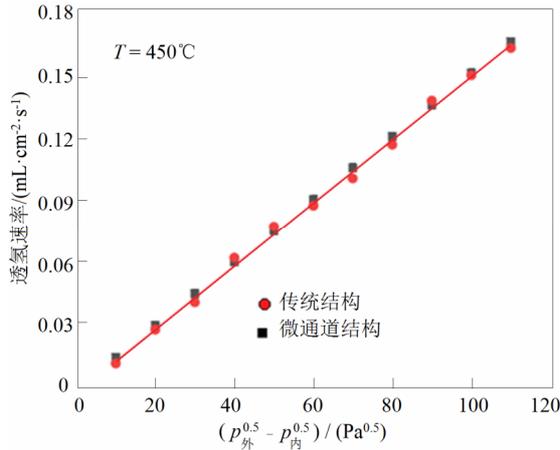


图 3 两种结构净化器在纯氢气气氛中的透氢率^[8]

Fig.3 Hydrogen permeation rate of two kinds of purifiers in pure hydrogen atmosphere

图 3 中,膜的透氢量 $J=k(p_H^n-p_L^n)^{[9]}$, 其中 k 为氢气的渗透系数, p_H 和 p_L 分别为膜两侧(高压侧和低压侧)的氢气分压, n 为压力指数(反映氢气在膜中的渗透扩散机制, 此处取值为 1/2)。从图 3 可以看出, 在恒温条件下, 随着压差的增大, 透氢速率呈逐渐上升趋势, 这表明在整个氢气渗透过程中, 表面过程是该合金膜氢气渗透速率的控制步骤, 而且两种结构净化器的数据点基本重合, 表明在纯氢条件下净化器结构形式对透氢速率无影响。

2.2 非氢组分的影响

接着在上述反应条件下, 考察了非氢组分对钌膜的透氢量有着不同程度的影响, 中科院大连化学物理研究所发现 CH_4 和 H_2O 对钌膜的透氢量的影响可忽略, 而 CO_2 和 CO 的影响较大, 因为 H_2O 、 CO 等杂质气体在钌合金膜表面上与 H_2 发生竞争吸附; CO_2 在钌表面有着较弱的吸附能力, 但与 H_2 在钌表面相互作用发生甲烷化反应和逆水汽变换反应 (f-WGS), 也降低了氢透量^[8]。图 4 为 500°C 时非氢组分 X 的含量(体积分数, 下同)对氢透量的影响。

研究了(5% CO_2 、5% H_2O 、5% CO)混合气中非氢组分对两种净化器透氢性能的影响, 结果如图 5 所示。由图 5 可见, 两种结构形式的净化器透氢率都发生了下降, 特别是传统结构形式的净化器, 透氢率下降幅度非常明显。这是由于非氢组分的存在, 使得氢在原料侧中的浓度沿膜管轴向呈现下降的梯度曲线^[10], 而非一固定的浓度, 从而造成浓差极化, 影响膜的透氢性能。

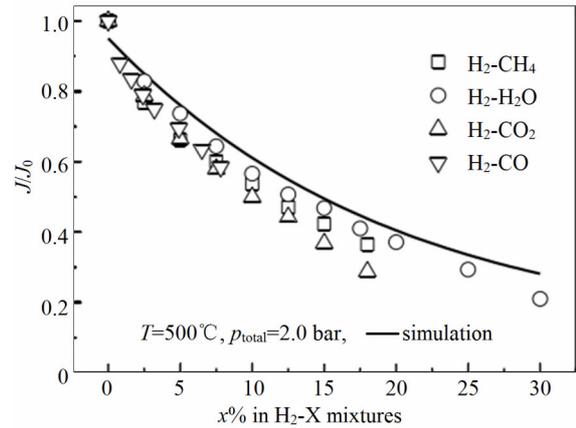


图 4 非氢组分(X)的含量对氢透量的影响^[8]

Fig.4 The Influence of the content of non hydrogen component (X) on hydrogen permeation

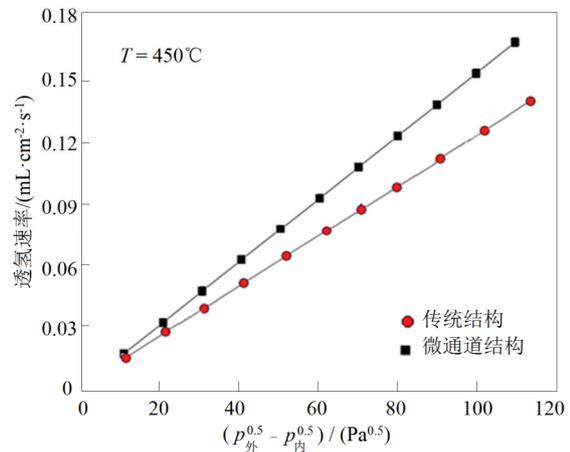


图 5 两种净化器在混合气(CO_2 、 H_2O 、 CO)中的透氢速率

Fig.5 Hydrogen permeability of two structured purifiers in a mixture (CO_2 , H_2O , CO)

但采用微通道结构的净化器, 由于微通道的存在, 使得混合气中的 H_2 与钌合金膜表面的接触机会增大, 保证原料侧的流体具有良好的流动状态, 浓差极化现象明显减弱。因此, 透氢率较传统净化器下降的不明显。

3 结论

1) 传统结构和微通道结构的钌钌合金净化器, 在 450°C 纯氢条件下的透氢速率随压差的增大而增大, 透氢速率数据点基本重合, 表明不同结构对透氢速率影响可以忽略。

2) 由于微通道结构使得混合气中的氢气与钯合金膜表面的接触机会增大, 保证原料侧的流体具有良好的流动状态, 浓差极化现象明显减弱, 因此微通道结构分离效果比传统净化器要好。

参考文献:

- [1] 袁弘鸣, 李银娥. PdY 合金研究[J]. 稀有金属材料与工程, 1992, 21(6): 35-39.
- [2] 王和义. 有支撑钯钇合金渗氢膜制备技术及吸附行为理论研究[D]. 绵阳: 中国工程物理院, 2004.
- [3] 宋江峰. PdY 合金膜净化器的氢同位素分离性能研究[D]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2005.
- [4] 宋江峰, 罗德礼, 熊义富, 等. 氘和氕在 PdY-8%Y 合金管中的渗透性能[C]//中国工物理研究院科技年报. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2005: 267-268.
- [5] 姚春艳, 杨小军, 祝杰. PdY 净化器的氢氘分离性能[J]. 核化学与放射化学, 2016, 38(1): 8-12.
- [6] PETER R, BOSSARD D, METTES J. System and method for efficiently separating hydrogen gas from a mixed gas source: US7396385B1[P]. 2008-07-08
- [7] 刘熠, 郭兆寿, 韩永博, 等. 微通道反应器的研究进展[J]. 辽宁化工, 2018, 47(7): 681-684.
- [8] 张小亮, 熊国兴, 杨维慎. 水汽重整制氢反应中致密钯膜透氢行为的研究: 实验与模拟[J]. 分子催化, 2007, 21(S1): 603-604.
- [9] WARD T L, DAO T. Model of hydrogen permeation behavior in palladium membranes[J]. Journal of membrane science, 1999, 153(2): 211-231.
- [10] WANG W P, THOMAS S, ZHANG X L, et al. H₂/N₂ gaseous mixture separation in dense Pd/ α -Al₂O₃ hollow fiber membranes: Experimental and simulation studies[J]. Separation and purification technology, 2006, 52(1): 177-185.