

文章编号:0253-9950(2007)02-0096-06

双柱周期逆流法分离氢同位素

朱新亮,朱宏志,李 洁,赵 萍

表面物理与化学国家重点实验室,四川 绵阳 621907

摘要: 将具有正、反氢同位素效应的 2 种贮氢材料 Pd 和 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ 结合,组成双分离柱,测试了原料气氘原子摩尔分数为 0.5 和 0.1 的 2 种混合气体的流出曲线,并进行了周期逆流方式的分离实验。实验结果表明,该分离方法具有较高的分离效率,产品气的氘原子摩尔分数一般大于 0.995。改进方式后分离氘原子摩尔分数为 0.1 的原料气,产品气的最大氘原子摩尔分数为 0.998,最大氘富集比为 9.98,氘的回收率为 92.5%,尾气中氢原子摩尔分数大于 0.996,全分离因子大于 120 000。

关键词: 氢; 氘; 同位素效应; 同位素分离

中图分类号: O615.11 文献标识码: A

Hydrogen Isotopes Separation Using Twin Combined Columns Packed With Pd and $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$

ZHU Xin-liang, ZHU Hong-zhi, LI Jie, ZHAO Ping

National Key Laboratory of Surface Physics and Chemistry, P. O. Box 718(35), Mianyang 621907, China

Abstract: A series of hydrogen isotope separation experiment by the twin-bed periodically counter-current flow were carried out using twin combined columns separately packed with Pd and $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$, which shows inverse isotope effect. Two kinds of feed gases, the deuterium atomic molar fraction 0.5 and 0.1, were supplied during the effluent curve test and hydrogen isotope separation experiment. The results show that this hydrogen isotope separation by periodically counter-current flow has a quite high separate efficiency. Deuterium atom mole fraction in the product is normally greater than 0.995. For the separation of feed gas that deuterium atomic mole fraction was 0.1 by our improved operation manner, the maximum deuterium atomic mole fraction in product, the maximum enrichment, the deuterium recovery ratio are 0.998, 9.98 and 92.5% respectively, hydrogen atomic mole fraction in exhaust is greater than 0.996, and the full separation coefficient is over 120 000.

Key words: hydrogen; deuterium; isotope effect; isotope separation

氢同位素分离是核燃料循环与聚变反应堆中必须解决的重要问题之一,国内外学者对其进行了大量的实验与理论研究^[1-4],已有多种成熟的分离方法,如低温蒸馏法、热扩散柱法、激光分离法、

薄膜渗透法、热循环吸附法、气相色谱法等。虽然部分方法已经投入运行,但一般都属于工业规模,需要专门的设备和附属设施,投入大、运行费用高,在应用中受到诸多因素的局限与制约。

热循环吸附分离 (TCAP) 是利用金属氢化物同位素效应发展起来的一种色谱分离方法, 虽然投入相对较低, 但它属于一种半连续的分离技术, 而且需要复杂的操作程序才能使氢化物床中的同位素浓度实现稳态分布。Heung^[5] 等在 1991 年提到, 如果 Pd 跟一种负同位素效应的金属或合金结合, TCAP 的分离效果有可能会显著提高。1995 年, Fukada 等^[6] 提出了双柱 (床) 周期逆流 (twin-bed periodically counter-current flow, TB-PCCF) 氢同位素分离法, 理论计算分析说明该分离方法原理可行, 但还存在一些问题有待解决。该分离法由于是两种具有相反氢同位素效应的氢化物结合在一起, 预计用较少的冷热循环即可使氢同位素在分离柱内达到稳态分布; 并且运行时对一对色谱柱进行交替加热与冷却, 利用柱内的气体压力差提供驱动力, 实现氢同位素混合气体在两柱间的输运, 因而不需要额外的循环泵和载气。经数次冷热循环, 混合气体在分离柱内产生自锐化分布, 实现氢同位素气体的分离与提取。Fukada 等^[6-7] 虽提出了该分离方法, 但并未做实际分离实验, 此后也再无相关报道。本工作拟对 Pd 与 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ 双柱进行周期逆流方式的氢同位素分离实验, 探索双柱周期逆流法用于实验室内分离少量氢同位素混合气体的可行性。

1 实验部分

1.1 实验试剂和实验装置

本实验用的海绵钯纯度大于 99.95%, 由西研稀有金属新材料股份有限公司生产; $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$, 纯度大于 99.9%, 北京有色金属研究院; 高纯氢、氘气体, 纯度大于 99.999%, 四川天一科技股份有限公司生产。

MA-P14 型压力传感器, 量程为 0~1 bar (1 bar = 100 kPa) 和 0~10 bar 两种, 精度为 0.2% F. S., 由菲利普公司供货; D07-7B/ZM (500SCCM) 型质量流量控制器, 与 D08-4D/ZM 型质量流量显示仪配套使用, 准确度 1.5% F. S., 可以准确控制进气量与出气量; HC21006 型低温恒温槽, 重庆银河试验仪器有限公司, 工作时可使循环水温保持在 2~4 °C, 保证分离柱停止加热后迅速降温; 压力传感器和热电偶与计算机采集平台连接, 可在线监测系统各部分压力与温度的变化; MT 271 型质谱仪, 美国 Finnigan Mat 公司。

分离系统示意图示于图 1, 其关键组成为具有相反氢同位素效应的双色谱分离柱, 其他部分包括温度与压力的监控仪表、气体流量控制仪表、加热与冷却装置、取样装置、真空获得装置以及系统管道阀门等。

两分离柱设计吸氢容量均为 5 000 mL。1[#] 柱为富集柱, 内径 6 mm, 总长 305 cm, 装填颗粒度为 0.25~0.36 mm 的海绵钯 (63 g)。2[#] 柱为提馏柱, 内径 4 mm, 总长 183 cm, 装填颗粒度为 0.18~0.36 mm 的 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ 颗粒 (33 g) 作分离材料。分离材料中添加一定体积的 Al 粉作传热剂, 并均匀混合。分离柱弯折成几段, 紧贴冷却水管, 柱外缠绕加热带。分离柱的进气端和出口端均焊接不锈钢烧结过滤片。

1.2 实验步骤

1.2.1 材料活化 分离柱于室温下抽空 2 h 后, 升温至 220~250 °C 加热除气, 真空度高于 5 Pa。随后冷却至室温饱和吸氢, 再加热到 250 °C 除气。重复上述过程 3 次, 即可完成分离材料的活化。

1.2.2 吸气 1[#] 分离柱为室温, 2[#] 分离柱加热到 100 °C, 打开柱间阀门 15, 16, 由原料气容器 V1 向两分离柱同时供气。定量吸气完毕后, 柱内平衡压约为 0.1 MPa。此时, 1[#] 柱内 Pd 形成氢化物相 (β 相), 2[#] 柱 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ 形成固溶相 (α 相)。

1.2.3 冷、热循环 打开连接 2 个分离柱的阀门 15, 16。加热 1[#] 分离柱至 200 °C, 同时冷却 2[#] 分离柱至室温或更低; 一段时间后, 冷却 1[#] 分离柱至室温或更低, 加热 2[#] 柱至 100 °C。多次冷、热循环后, 由于同位素效应, 氢同位素混合气在分离柱间及柱内扩散, 重新分布, 最后达到分离时的稳态分布。

1.2.4 氢同位素分离

(1) 1[#] 分离柱为室温, 2[#] 分离柱加热至 100 °C, 打开分离柱连接阀 15, 16, 由 MFC3 控制向两分离柱定量供给氢氘原料混合气。富集氘的气体经由 1[#] 分离柱的出气端 11 流出, 气量由 MFC1 控制。一段时间后, 关闭 1[#] 分离柱的出气端阀门。

(2) 1[#] 分离柱加热至 200 °C, 2[#] 分离柱冷却到室温, 打开分离柱连接阀 15, 16, 由 MFC3 控制向两分离柱定量供给氢氘原料混合气。富集氢的气体经由 2[#] 分离柱的出气端 8 流出, 气量由 MFC2

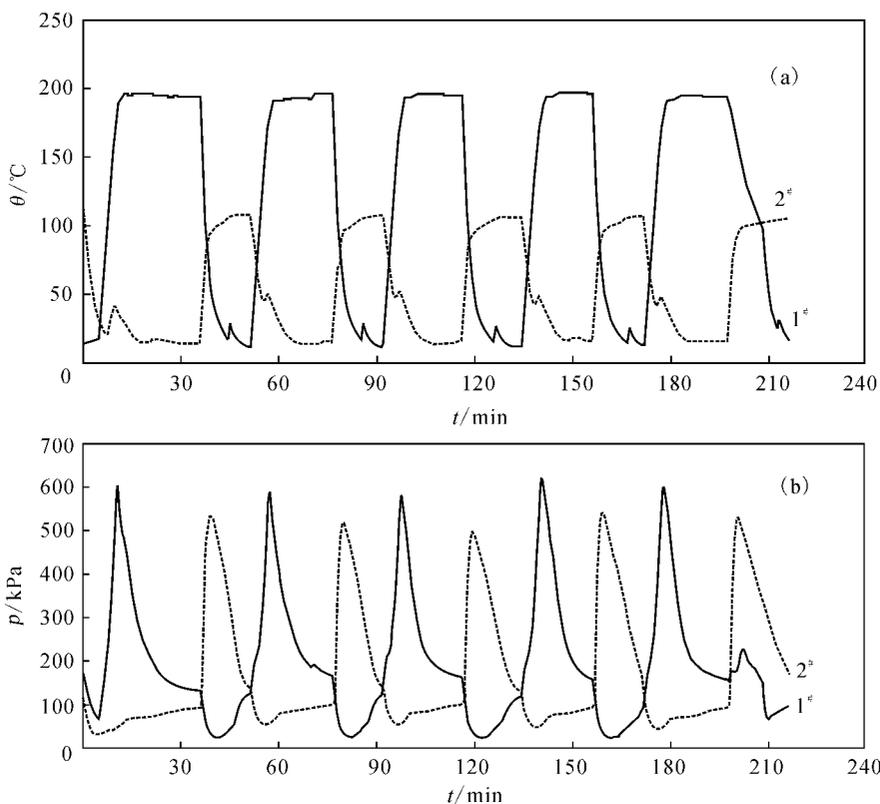


图 2 1[#], 2[#] 分离柱冷、热循环过程中柱温(a)、出气端压力(b)随时间的变化曲线

Fig. 2 Changing curves of temperature (a) and pressure (b) during heating-cooling cycle

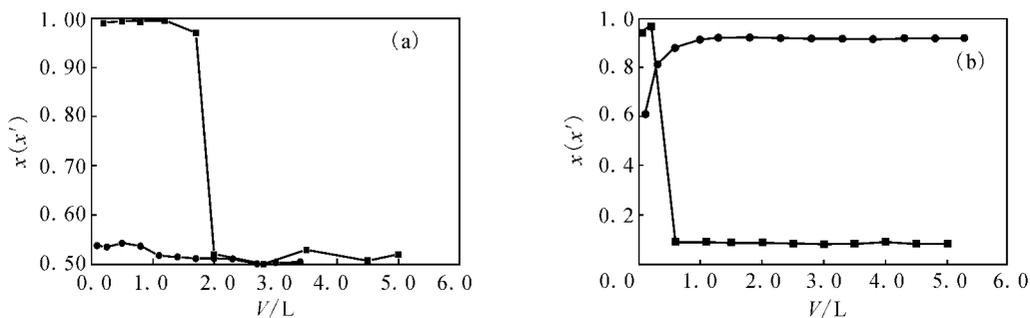


图 3 1[#] 和 2[#] 柱的原料气流出曲线

Fig. 3 Effluent curves of 1[#] and 2[#] separation column

$x_0(\text{D})$: (a)——0.5, (b)——0.1;

■——D, 1[#] 柱(Deuterium in 1[#] column), ●——H, 2[#] 柱(Hydrogen in 2[#] column)

和 0.1 的原料气进行了正常方式分离, 5 个循环后的分离结果示于图 4。对前一种原料气分离时改变单次提取的气体体积, 每次分别提取 100, 200, 300, 500 mL; 对后一种原料气, 产品气单次提取的气体体积约为 20 mL, 尾气单次提取体积约为 180 mL。从图 4(a) 可以看出, 1[#] 分离柱的分离效果很好, 2 种原料气分离的产品气中 $x(\text{D})$ 一般都大于 0.995, 甚至高于 0.999 9; 2[#] 分离柱

的分离效果相对较差, 尾气中 $x(\text{H})$ 从 0.80 逐渐升高到 0.96。图 4(a) 尾气中的 $x(\text{H})$ 及图 4(b) 产品气中 $x(\text{D})$ 随分离次数增加而逐渐升高, 这说明 5 个冷热循环还没能使氢同位素气体在柱内达到稳态分布, 最好增加分离前的冷热循环次数。图 4(b) 尾气中 $x(\text{H})$ 的变化可能是分离时冷却温度的波动造成的。

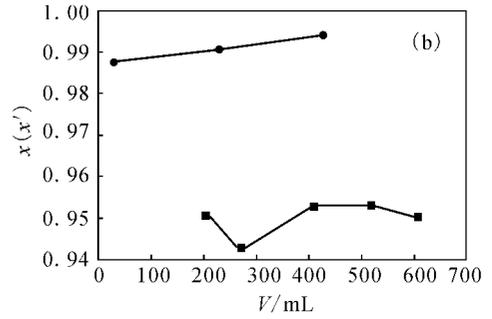
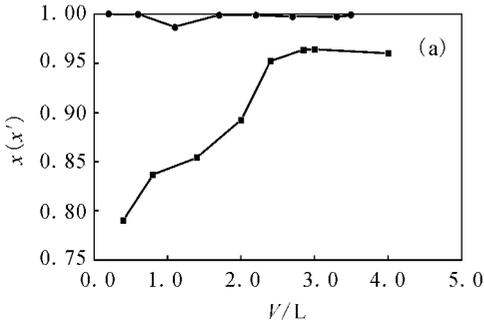


图 4 5 个冷热循环后正常方式分离的实验结果

Fig. 4 Hydrogen isotopes separation by normal manner after five heating-cooling cycles

$x_0(D)$: (a)——0.5, (b)——0.1;

●——产品气中氘(Deuterium in product), ■——尾气中氘(Hydrogen in exhaust)

2.3.2 改进方式分离 由于正常方式提取的尾气中还含有一定量的氘,需对尾气进行再回收或处理,为此又改进提取方式对 $x_0(D) = 0.1$ 的原料气进行了分离实验。改进方式的吸气与冷热循环过程同正常方式完全一样,不同之处在于分离时进气以纯氢代替原料气(与氢置换色谱类似),提取时加热 2# 分离柱,从 1# 分离柱分次提取定量的产品气。最后一次性加热解析分离柱中的气体,即尾气。改进方式前段提取的气体纯度较高,后段气体同样需要再处理。分离实验结果示于图 5,每次分离的气体体积及气体组成列于表 1。

比较分离效率时用到以下几个参数。最大氘富集比(E_{max}),定义为产品气最大氘原子摩尔分数($x_{max}(D)$)与原料气氘原子摩尔分数($x_0(D)$)之比,即:

$$E_{max} = x_{max}(D)/x_0(D)。 \quad (1)$$

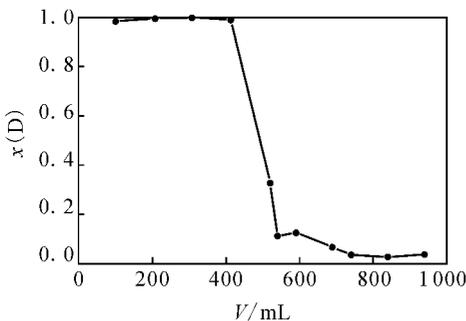


图 5 改进方式的分离实验结果

Fig. 5 Hydrogen isotopes separation by improved manner

$x_0(D) = 0.1$

表 1 改进方式分离的单次提取气体体积和气体组成
Table 1 Variation of deuterium and hydrogen concentration of product with volume by improved manner

V/mL	x				
	H ₂	HD	D ₂	H _{total}	D _{total}
100	0.002	0.030	0.968	0.017	0.983
108	0.000	0.008	0.992	0.004	0.996
100	0.000	0.004	0.996	0.002	0.998
105	0.000	0.022	0.978	0.011	0.989
107	0.678	0.110	0.212	0.683	0.327
20	0.799	0.179	0.021	0.889	0.112
50	0.775	0.199	0.025	0.876	0.125
100	0.879	0.109	0.012	0.934	0.067
50	0.935	0.059	0.005	0.966	0.035
100	0.951	0.047	0.002	0.975	0.026
100	0.930	0.066	0.004	0.963	0.037

氘回收率(R),定义为回收的产品气中氘体积($V(D)$)与供给原料气中氘总体积($V_0(D)$)的比值,即:

$$R = \frac{V(D)}{V_0(D)}。 \quad (2)$$

产品气满足条件:

$$\frac{x(D) - x_0(D)}{x_{max}(D)} > 0.05。 \quad (3)$$

全分离因子(q)计算公式如下:

$$q_{H-D} = \frac{x(D)/x(H)}{x'(D)/x'(H)}。 \quad (4)$$

改进分离方式的分离效率分析:双柱吸收原料气 4 800 mL,原料气中 $x_0(D) = 0.1$,含总氘量 480 mL;产品气中最大氘原子摩尔分数为 0.998,最大氘富集比为 9.98,氘回收率为 92.5%,其中

纯度较高的产品气($x(\text{D}) > 0.98$) 412 mL, 占总产品气的 0.858; 最后分离柱中残余氘气 20 mL, $x(\text{H}) > 0.996$ 。全分离因子为 124 252。继续提取可再处理的产品气, 还可进一步提高尾气的纯度, 使全分离因子更大。

3 结 论

(1) 将具有正、反氢同位素效应的 2 种贮氢材料 Pd 和 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ 结合在一起组成双分离柱, 具有较高的分离效率。

(2) 分离氘原子摩尔分数为 0.5 和 0.1 的 2 种原料气的实验结果表明, 产品气中氘原子的摩尔分数一般大于 0.995。

(3) 采用改进方式分离氘原子的摩尔分数为 0.1 的原料气, 产品气中最大氘原子摩尔分数为 0.998, 最大氘富集比为 9.98, 氘的回收率为 92.5%, 尾气中氢的原子摩尔分数大于 0.996, 全分离因子大于 120 000。

(4) 从分离效率分析, 双柱周期逆流法可用于实验室内少量氢同位素混合气体中氘或氘的富集与分离。

致谢: 本工作的开展得到了陈长安、杨维才等同志的支持, 气体成分的分析也得到了宋晓晶、何勇等同志的帮助, 在此表示感谢。

参考文献:

- [1] Ducret D, Ballange A R, Steimet J Z, et al. Hydrogen Isotopes Separation by Thermal Cycling Absorption Process[J]. *Fus Eng Des*, 2001, 58-59: 417-421.
- [2] Carstens D H W, Encinias P D. Hydrogen Isotopes Exchange in Palladium Hydride[J]. *J Less-Comm Met*, 1991, 172-174: 1 331-1 337.
- [3] Rutherford W M. An Efficient Palladium Isotope Chromatograph (EPIC) for Hydrogen, DE89-014581[R]. USA; Department of Energy, 1989.
- [4] Fukada S, Fuchinoue K, Nishikawa M. Isotope Separation Factor and Isotopic Exchange Rate Between Hydrogen and Deuterium of Palladium[J]. *J Nucl Mater*, 1995, 226: 311-318.
- [5] Heung L K, Stran R, Stoner K J. Metal Hydride Compacts for Hydrogen Isotope Separation[J]. *J Less-Comm Met*, 1991, 172-174: 1 313-1 319.
- [6] Fukada S, Fuichinoue K, Nishikawa M. Hydrogen Isotope Separation Based on Isotopic Exchange in Palladium Bed[J]. *Fus Technol*, 1995, 28: 608-613.
- [7] Fujiwara H, Fukada S, Yamaguchi Y. Hydrogenating Rates of Twin Columns Packed With Pd and Molecular Sieve With an Alternately Counter-Current Flow for Hydrogen Isotope Separation[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2000, 25: 127-132.