

气相色谱法在氢同位素分离中的应用

叶小球, 桑 革, 彭丽霞, 薛 炎, 曹 伟

(中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900)

摘要: 简要介绍了气相色谱法分离氢同位素的原理, 重点阐述了利用气相色谱法分离氢同位素的几种主要工艺(洗提色谱法、氢置换色谱法、自置换色谱法和前沿置换色谱法)及其应用进展, 并对气相色谱法在氢同位素分离中的应用前景进行了评述。

关键词: 氢同位素; 气相色谱法; 分离

中图分类号: O657.7; TL92 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-7512(2008)01-0040-06

Application of Gas Chromatography in Hydrogen Isotope Separation

YE Xiao-qiu, SANG Ge, PENG Li-xia, XUE Yan, CAO Wei
(China Academy of Engineering and Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: The principle of gas chromatographic separation of hydrogen isotopes was briefly introduced. The main technology and their development of separating hydrogen isotopes, including elution chromatography, hydrogen-displacement chromatography, self-displacement chromatography and frontal chromatography were discussed in detail. The prospect of hydrogen isotope separation by gas chromatography was presented.

Key words: hydrogen isotopes; gas phase chromatography; separation

氢同位素的分离对于聚变堆燃料循环以及氙处理工艺有着非常重要的意义。作为氙回收工艺的关键技术, 已发展的氢同位素分离方法主要有低温蒸馏法、气相色谱法、热扩散柱法、特种电解法和激光分离法等^[1-4]。这些分离方法中以气相色谱法分离氢同位素最具有明显的优势; 技术设备简单, 系统建造费用低廉, 分离系数大, 产品纯度高, 并且能够实现自动循环分离。目前, 气相色谱法已应用于中小规模的氢同位素分离, 但离大规模的工程应用还存在一定差距。随着

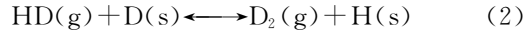
分离技术的改进和高性能低成本填充材料的开发, 氢同位素气相色谱分离技术将得到进一步发展, 应用也将会更广泛, 完全有可能应用于大规模的氙工程, 如应用于聚变能源开发领域。

1 气相色谱法分离氢同位素的原理

用于氢同位素分离的气相色谱属于制备色谱。按固定相和所利用的物理化学原理不同, 制备色谱可以分为洗提色谱和置换色谱。洗提色谱和置换色谱采用的填充材料、柱温及各自的优

缺点列于表 1。由表 1 可以看出,在洗提色谱中,色谱柱的填充材料(固定相)多为非金属吸附剂,如分子筛和活性氧化铝等,氢同位素在吸附剂上发生物理吸附。洗提色谱分离氢同位素的原理与常规的分析色谱一致,但通常需要配置低温分离柱。这是因为,氢同位素各组分在低温时吸附速率的差别更大,而且低温还可以抑制混合型分子(如 HD)的产生。在置换色谱中,色谱柱的填充材料多为吸氢金属或合金,主要是金属钯或载钯材料,氢同位素在材料上发生化学吸附,吸附的组分需要在较高的温度下脱附。置换色

谱法分离氢同位素的基本原理是基于如下的同位素在气-固相之间的交换反应:



在相同的温度下,当氢氘混合物进入钯色谱柱时,由于钯对氢的亲合力大于对氘的亲合力,氢、氘在固相中的浓度就会很快进行重新分布,直到出现明显的界面。此时,如果用纯氢置换混合物中的氘,则相对于钯亲和力较小的氘将首先到达柱的顶部,分别收集流出色谱柱的氘和氢,即可实现二者的分离。

表 1 (1)、(2)式所示的洗提色谱与置换色谱的比较

色谱方法	填充材料	柱温	原理	优缺点
洗提色谱	分子筛或活性氧化铝	低温(液氮)	物理吸附	填充材料成本低,便于规模应用,但需要载气和低温制冷设备
置换色谱	钯或载钯材料	较高($\geq 298 \text{ K}$)	化学吸附	操作简单,处理容量大,分离效果好,但填充材料价格昂贵,需要置换气体

2 洗提色谱

用于氢同位素分离目的的洗提色谱要求产品气的生产速度快、效率高。不仅其分离柱比分析色谱的大很多,而且在系统组成上,需要增加产品提取和载气循环设备。

早在 20 世纪 80 年代初,欧洲原子能联合研究会(Euaratom Association)就已经开展了洗提色谱法分离氢同位素的实验研究。Perchermeier 等^[5]对 10% H_2 -10% HD-80% D_2 (体积分数)混合气进行了分离实验,其分离柱填充材料为 Al_2O_3 -1.0% SiO_2 ,在液氮温度($\sim 77 \text{ K}$)下,以 He 为载气,进样量 416 mL(指标准状态下的体积,下同),得到的单组分纯度为 99.90%, H_2 和 HD 的分离度为 0.930。随后,德国 TLK (Tritium Laboratory Karlsruhe)实验室建立了能够满足小规模工程应用的色谱分离系统,并于 1995 年进行了投氘实验^[2]。该系统采用两根串联的色谱柱,柱温分别维持在 105 K 和 108 K,以氧化铝作为填充材料,He 载气压强和流速分别为 3 bar 和 40 L/min,通过多次分离处理后,氘或氘中气含量低于 0.1%,氢同位素气体处理量为 1.5 mol/d。在国内,周俊波等^[6]用 Al_2O_3 小球($\varphi 2 \sim 3 \text{ mm}$)装填分离柱,Ar 气作载气,对 0.54% H_2 -4.0% HD-95.46% D_2 的混合气进行了分离实验:载气流速为 50 mL/min,总进样

量为 3 600 mL(单次进样量 3 mL),经分离、净化后,氘纯度 $> 99.9\%$,氘的回收率为 98.4%。谢波等^[7]也曾采用气相色谱技术建立了一套氘浓缩演示实验装置,其核心部分是装有 5A 分子筛和少量 SiC 的两套色谱柱($\varphi 45 \text{ mm} \times 30 \text{ m}$)。以 He 做载气,在液氮温度下,对氘-氢(D-H)体系进行了实验。结果表明,氘浓度为 0.1% 的样品经浓缩后得到 D 浓度为 30% 的产品,贫化部分 D 浓度小于 10^{-5} ;氘浓度为 10% 的样品经浓缩后得到 D 浓度大于 90% 的产品。该装置对 D-H 体系的处理容量达到 40 m^3/d 。

填充材料、柱参数和操作条件等均会影响洗提色谱分离氢同位素的效果。一般情况下,柱越长,柱内径越大,载气流速越低,氢氘的分离效果越好,但各组分的保留时间也越长,因而不利于提高工作效率^[6]。因此,对于具体的分离工艺,应选择适当的柱长、柱内径和载气流速。在固相吸附材料方面,5A 分子筛比 Al_2O_3 具有更强的吸附能力,其最佳工作温度比 Al_2O_3 高,而且活化要求低,活化充分与否对分离的影响较小,就目前来说,5A 分子筛仍是较理想的填充材料^[7]。

3 置换色谱

与洗提色谱分离相比,氢同位素的置换色谱分离不但出现的时间早,而且分离原理和所需设

备还要简单些^[8]。同样大小的分离柱,置换色谱有更大的分离容量和更快的分离效率,因此,它一出现就受到了高度重视。在置换色谱柱中多用钯或载钯材料作为固定相。按所利用的置换气体不同,置换色谱法可分为氢置换色谱、前沿置换色谱和自置换色谱,其各自的性能列于表 2。

表 2 几种置换色谱方法的比较

色谱方法	置换气体	柱温	优缺点
氢置换色谱	H ₂	室温~340 K	产品纯度和回收率均较高,但需要额外的置换气体,会增加含氙废物的处理负荷,并且有可能稀释原料气
前沿置换色谱	原料气本身	室温~340 K	操作简单,氙富集比高,但回收率较低,适合于从天然氢中回收氙
自置换色谱	—	温度较高	无需额外的置换气体,有较高的回收率和富集比,但操作程序相对复杂,可用于氢同位素的富集和分离

Fukada 等^[10]对氙丰度为 54.9% 的氢氙原料气进行了氢置换色谱分离,进样量为 392 mL (为柱容量的 54.7%),氢气流速为 28.7 mL/min,其置换色谱示于图 1。由图 1 可以看出,所得产品气中氙丰度可达到 100%,氙的回收率也接近 100%,分离时间少于 30 min。英国 JET (Joint European Tokamak) 气体处理厂在 20 世纪 80 年代已建立了氢置换色分离装置并投入使用^[3]。该装置共有 4 根色谱柱(φ 33.6 mm×5 m),柱内填充材料为载钯 α -氧化铝 (含 Pd 18%~20%),每根柱子的吸氢容量约为 110 L,在流速为 1.2~10 L/min、温度为室温~340 K 的条件下,可以获得高质量的氙和氙。经系统富集后的氙浓度可达 99.9%,流出的氢/氙气体中氙浓度小于 0.1%。该装置可以长时间安全、稳定地运行。

同洗提色谱分离相比,氢置换色谱的分离装置更简单(无需低温致冷设备),处理氢同位素的容量也更大。但仍然需要较长的分离柱,而且由于采用纯氢作为置换气体,有可能会稀释原料气,增加含氙(或氙)尾气的处理负荷。

3.2 前沿置换色谱

前沿置换色谱利用原料气本身作为置换气体,一般采用几根分离柱串联。由于原料气同时作为载气,钯柱中只形成氙的富集区,其余区氙的浓度与原料气接近。前沿置换色谱不会增加含氙(或氙)尾气的处理负荷。Fukada 等^[10]采

3.1 氢置换色谱法

氢置换色谱法利用氢气作为置换气体,其分离氢同位素的过程为^[9]:首先在一根填充了载钯材料的分离柱内通入一定量的混合气体(如氢氙),然后用纯氢置换混合物中的氙。由于氢同位素效应,重同位素被氢置换出来,并推向前面。当气体流出分离柱时,分别收集氙和氙,就实现了氙氙的分离。

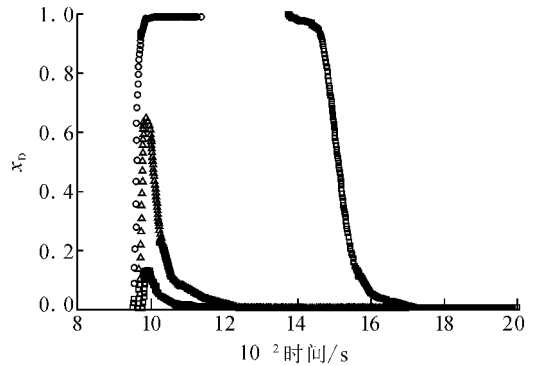


图 1 氢置换色谱

1 根钯柱 φ 3.0 mm×70 cm^[10]

用该法对氙丰度为 54.9% 的 H-D 原料气进行了分离,气体流速为 57.8 mL/min,其置换色谱示于图 2。由图 2 可知,分离后产品气中氙丰度可达到 99.2%,氙的回收率接近 72.2%;当原料气氙丰度为 5% 时,分离后产品气中氙丰度可达到 68.3%,氙的回收率接近 41.7%。产品气的最大氙浓度随分离柱数和循环次数的增加而提高。

前沿置换色谱操作非常简单,除了样品气外,无需准备载气,但其回收率低。用氙浓度为 0.009 96 的天然氢气作原料气,氙回收率分别为 60% 和 50%,最大氙富集比超过 100。因此,从天然氢气中回收氙时,使用前沿置换色谱法更方便。

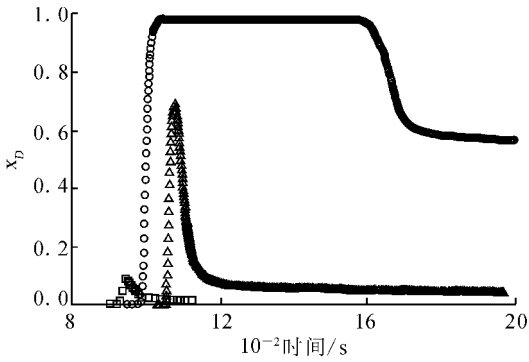


图 2 前置置换色谱

1 根钯柱 φ 3.0 mm \times 70 cm^[10]

3.3 自置置换色谱法

自置换色谱法无需引入额外的置换气体,在氢同位素的分离和纯化中该方法得到了广泛的应用。已经提出的自置换色谱方法主要有热解吸置换色谱、热循环吸附、双柱周期逆流、双钯柱自置换色谱以及 Pd-Pt 合金自置换色谱。

3.3.1 热解吸置换色谱法 最初的自置换色谱法称为热解吸置换色谱法,它由 Glueckauf 和 Kitt 于 1958 年创建^[8]。该方法采用三根串联的分离柱,其中一根为进样柱,通过逐段加热分离柱的方式实现氢同位素的分离(如图 3a 所示)。他们对氘丰度为 40.7% 的原料气体(H-D)进行了分离实验,实际进样量为 14.808 L,进样速率为 26 L/h,加热解吸得到的产品氘为 5 788 mL,氘丰度为 97.49%;过渡区混合气体 2 518 mL,含氘 12.1%;尾气 6 457 mL,含氘 1.57%。

热解吸置换色谱产生的含氘氢废气较少,其最佳工艺条件,如置换段内的工作温度、置换速率以及填料特性等,均需要实验确定。原料气中的氘(或氘)丰度越高,尾气中的氘(或氘)丰度也相应越高。热解吸置换色谱不适合进行氘氘分离。

3.3.2 热循环吸附法 1988 年萨凡纳河实验室(Savannah River Laboratory)的 Lee 提出了一种改进型的自置换色谱分离工艺——热循环吸附法(Thermal Cycling Absorption Process, TCAP)^[11-12]。TCAP 的系统主要由两部分组成,一是填充了载钯材料的色谱分离柱,另一个是空柱(称为回流柱),两柱的上端用阀门连通,分离时载钯柱处于半周高温、半周低温的冷热循环中(图 3b)。经过多次冷热循环后,高纯度的轻同位素和重同位素分别形成于分离柱的上下

两端^[13]。

TCAP 除了能够容易地分离氘和氘外,还能够分离氘,而且分离速度快、效率高^[12-13]。因此,TCAP 工艺在很多国家的氘实验室里都受到了重视,并且一直在研究发展之中。1994 年 SRS 采用涂钯硅藻土(Pd/K),运用 TCAP 技术对含氘 40% 的氘进行分离^[12],产品氘和氘的丰度都达到或超过了 99.0%。法国原子能委员会(CEA)的 Valduc 工厂也使用 TCAP 技术从氢同位素混合物中生产高纯氘气^[14]。CEA 的研究表明,涂钯量相同时,由于 Pd/Al₂O₃ 分离柱的单位体积中含钯量较高,而使其性能优于 Pd/K。

TCAP 分离氢同位素的原理虽然简单,但操作程序相对复杂,需要经过多次冷热循环才能达到浓度的稳态分布。当达到稳态分布后,还必须对各种条件的参量进行严格控制。尽管产品气纯度较高,但每次可取的量较少。

3.3.3 双柱周期逆流法 1995 年 Fukada 等^[15]发展了一种类似于 TCAP 的新的氢同位素分离方法——双柱周期逆流法。Fukada 选择 Pd 与 LaNi_{4.7}Al_{0.3} 作为分离材料;富集柱(相当于 TCAP 的分离柱)装填 Pd,提馏柱(相当于 TCAP 的空柱)装填 LaNi_{4.7}Al_{0.3}。通过两个柱子交替加热或冷却,实现氢同位素气体在柱子间的输运(图 3c 所示)。这样经过较少的冷热循环就可使柱内的氢同位素浓度分布达到稳态,即重同位素气体富集在钯柱的末端,轻同位素气体则富集在 LaNi_{4.7}Al_{0.3} 柱的末端。

显然,该方法的分离效率高于 TCAP 技术。但目前,LaNi_{4.7}Al_{0.3} 远远不能满足对提馏柱中填充材料的要求(反同位素效应足够大),如果能够找到一种反同位素效应较大的新型填充材料,双柱周期逆流法将能够更有效地应用于氢同位素分离。

3.3.4 双钯柱自置换色谱法 2000 年, Fujiwara 等^[16]报道了一套双钯柱自置换色谱分离实验系统。该系统将两根吸氢容量相同的钯色谱柱首尾相连,形成一个闭合回路,如图 3d 所示。实验时,首先让一根色谱柱在室温吸收原料气至饱和,然后交替加热和冷却,实现氢同位素在两根柱子间输运。由于钯的氢同位素效应,在气体输运过程中,一直保持重同位素在前,轻同位素在后,依次流动。重复上述加热和冷却过程,即可使氢同位素在某根色谱柱内产生浓度分布。Fujiwara 等对 5% D₂-95% H₂ 混合气在冷热循环温度 $T_H=493$ K 和 $T_L=303$ K 的条件下

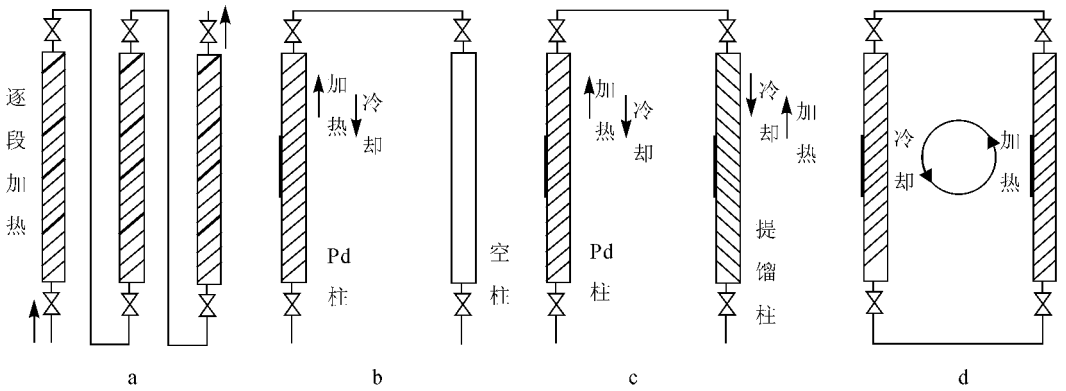


图 3 几种自置换色谱方法系统组成示意图

(a)——热解吸置换色谱法；(b)——热循环吸附法；(c)——双柱周期逆流法；(d)——双钯柱自置换色谱法

进行了分离实验。结果表明,进样量为 716 mL,流速为 28.7 mL/min,经过 6 次冷热循环后,产品气中最大氙丰度为 43.3%,氙的回收率达到 74.7%。

双钯柱自置换色谱法操作简单、容易实现,适合于对氢同位素气体中的少量氙(或氙)进行富集。而且,当将双钯柱改为多钯柱时还会成倍提高氙的富集比。2002 年,Fucuda 采用四钯柱自置换法获得了高达 120 的氙富集比(原料气氙丰度为 0.1%)^[17]。由于在冷热循环过程中,始终存在着氢同位素的混合,该方法不能实现氢同位素的完全分离。

3.3.5 Pd-Pt 合金自置换色谱法 20 世纪 90 年代后期,Watanabe 等^[18]报道了采用 Pd-Pt 合金作为填充材料的自置换色谱分离技术。该方法结合了洗提色谱与自置换色谱的特点,采用惰性气体做载气,在室温附近即可进行氢同位素气体的分离。Watanabe 等^[18]以 Ar 气为载气(流速为 10 mL/min,压力 3.0×10^5 Pa),在室温附近(274 K)对 50% H₂-50% D₂ 的混合气进行了分离实验(柱参数为 φ 3 mm \times 4 m),进样量为 56.12 mL,结果示于图 4。由图 4 可知,当回收率为 80%时,产品中 D₂ 纯度可达到 97.8%,分离效果对柱温、载气压强和流速敏感^[18-19]。低温、低流速和高载气压力下,分离效果好;高温、高流速和低载气压力可以增加气体流出分离柱的速率,但各组分的峰之间会出现重叠。Morimoto 等^[4]采用该方法对体积比为 1:1 的氙气混合气进行了分离实验:载气(Ar)压力 4.0×10^5 Pa,载气流速 3 mL/min,柱温 299 K,进样量 0.604 8 mL。当氙的回收率为 50%和 70%时,产品气中的氙纯度可达到 80%和 75%。这表明

该色谱柱能够在室温分离氙气。该方法也可以应用于较大规模的氢同位素分离(柱参数为 φ 22 mm \times 2 m)^[20]。

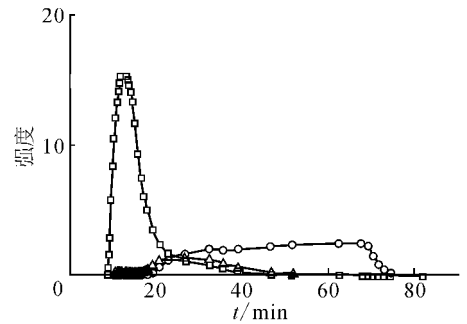


图 4 Pd-8at.%Pt 合金自置换色谱^[18]

溶质的自解吸和置换在上述分离过程中均起了重要作用,但关于分离机制的深入解释则需要更进一步的实验研究^[19]。为了降低该方法分离氢同位素的成本和进一步提高色谱柱的效率,一些研究者考虑将 Pd-Pt 合金颗粒涂覆在氧化铝或 SiC 上^[21-23],并取得到了较好的分离效果。采用 Pd-Pt 合金的色谱柱可在室温附近工作,操作简单,这将进一步简化氢同位素的分离工艺。

4 结束语

在各种分离氢同位素的色谱方法中,已经投入实际运行的主要有洗提色谱法、氢置换色谱法和热循环吸附法。这些方法各有优缺点,在实际应用中,应当根据对产品的具体要求,并结合实现的难易程度,选择合适的氢同位素分离方法。对于 ITER 中低丰度、大流量氢同位素气体的富集分离,可选定一种或几种色谱分离工艺相结合的方法,开展深入研究。这包括两方面的研究内

容:(1) 研制、选择新型的固定相材料,或研究它们的表面改性处理方法,使之具有更优的分离性能。(2) 优化系统设计,完善工艺流程,以提高分离效率、降低系统造价和运行成本。

参考文献:

- [1] GLUGLA M, MURDOCH DK, ANTIPENKOV, A et al. ITER Fuel Cycle R&D: Consequences for the Design [J]. *Fusion Eng Des*, 2006, 81: 733-744.
- [2] NEFFE G, BESSERER U, DEHNE J, et al. Routine Operation of the Gas Chromatographic Isotope Separation System of the Tritium Laboratory Karlsruhe[J]. *Fusion Eng Des*, 1998, 39-40: 987-993.
- [3] LÄSSER R, BELL AC, BAINBRIDGE N, et al. The Preparative Gas Chromatographic System for the JET Active Gas Handling System-tritium Commissioning and Use During and After DTE1 [J]. *Fusion Eng Des*, 1999, 47: 301-319.
- [4] MORIMOTO Y, KOJIMA S, SASAKI T, et al. Development of a Tritium Separation Process Using SDGC [J]. *Fusion Eng Des*, 2006, 81: 821-826.
- [5] PERCHERMEIER J, WEICHSELGARTNER H. Evaluation of Large-scale Gas Chromatography for the Recovery and Separation of Tritium From the Exhaust of Tritium-burning Tokamak Fusion Experiments [C]//11 th SOFT Conference. Oxford, 1980; 571.
- [6] 周俊波,王奎升,高丽萍,等. 低温制备气相色谱法分离氢同位素[J]. *原子能科学技术*, 2004, 38(3): 218-221.
- [7] 谢波,刘云怒,侯建平,等. 气相色谱法浓缩氚的研究[J]. *核技术*, 2005, 28(12): 934-936.
- [8] GLUECKAUF E, KITT GP. Hydrogen Isotope Separation by Chromotograpy [C]// Proceedings of the International Symposium on Isotope Separation. North-Holland Amsterdam. New York: Wiley-Interscience, 1958: 210-226.
- [9] 陆光达. 氢同位素的交换与置换[J]. *同位素*, 2003, 16(3-4): 231-235.
- [10] FUKADA S, FUJIWARA H. Comparison of Chromatographic Methods for Hydrogen Isotope Separation by Pd Beds [J]. *J Chromatogr: A*, 2000, 898: 125-131.
- [11] LEE MW. Metal Hydrides for Hydrogen Isotope Separation[R]. DP-MS-88-149. USA: Savannah River Plant, 1988.
- [12] SCOGIN JH, POORE AS. Startup and Operation of a Metal Hydride Based Isotope Separation Process[J]. *Fusion Technol*, 1995, 28:736.
- [13] LU Guangda, JIANG Guoqiang, SHEN Cansheng. An Experiment Investigation for Hydrogen and Deuterium Separation by Thermal Cycling Absorption Process [J]. *Fusion Technol*, 1995, 28:672-675.
- [14] STRZELCZYK F, LETERQ D, WILHELM AM, et al. Gas-solid Chromatographic Separation of Hydrogen Isotopes: a Comparison Between Two Palladium Bearing Materials-alumina and Kieselnugur[J]. *J Chromatogr:A*, 1998, 822: 326-331.
- [15] FUKADA S, FUCHINOUE K, NISHIKAWA M. Hydrogen Isotope Separation Based on Istopic Exchange in Palladium [J]. *Fusion Technol*, 1995, 128: 608-613.
- [16] FUJIWARA H, FUKADA S. Hydrogen Isotope Separation by Self-displacement Chromatography Using Palladium Particles[J]. *J Nucl Sci Technol*, 2000, 37(8): 724-726.
- [17] FUKADA S, MOHAMAD SB, FUJIWARA H, et al. Hydrogen Isotope Ecrichment Using Multicolumn Palladium Bed [J]. *Fusion Sci Technol*, 2002, 41:1 082-1 086.
- [18] WATANABE K, MATSUYAMA M, KOBAYASHI T, et al. Gas Chromatographic Separation of H₂-D₂ Mixtures by Pd-Pt Alloy Near Room Temperature [J]. *J Alloys Compd*, 1997, 257: 278-284.
- [19] WATANABE K, MATSUYAMA M, KOBAYASHI T, et al. Hydrogen Isotope Separation by Gas Chromatography Using Pd-Pt Alloy[J]. *Fusion Eng Des*, 1998, 39-40:1 001-1 008.
- [20] KOJIMA S, YOKOSAWA M, MATSUYAMA M, et al. A Study on a Tritium Separation Process Using Self Developing Gas Chromatography With Pd-Pt Alloy [J]. *Fusion Eng Des*, 2005, 48: 152-155.
- [21] MINSOO Lee, SEUNGWOO Paek, AHN Doh-Hee, et al. Preparation of a Pd-Pt Alloy on Alumina and Its Application for a Gas Chromatography [J]. *J Alloys Compd*, 2007, 441 (1-2): 368-373.
- [22] JIN Y, HARA M, WAN JL, et al. Isotope Effects on Hydrogen Absorption by Pd-4at. %Pt Alloy[J]. *J Alloys Compd*, 2002, 340: 207-213.
- [23] UEDA S, NANJOU Y, ITOH T, et al. Development of Advanced Column Material for Hydrogen Isotope Separation at Room Temperature[J]. *Fusion Sci Technol*, 2002, 41:1 146-1 150.