

## 用于氢同位素分离的置换色谱分离材料的研究进展

邓潇君, 罗德礼, 钱晓静

(表面物理与化学国家重点实验室, 四川 绵阳 621907)

**摘要:** 置换色谱法是一种较有优势的氢同位素分离方法, 而分离材料的性能是决定置换色谱法分离效果的一个关键因素。目前研究的置换色谱分离材料包括钯材料和很多非钯材料。钯虽然价格昂贵, 但由于其出色的分离性能而难以用廉价金属或合金来替代。本文简要介绍了置换色谱法分离氢同位素的原理, 重点介绍了几种置换色谱含钯分离材料(纯钯、载钯硅藻土、载钯氧化铝、钯铂合金等)的性能, 初步分析了置换色谱分离材料的发展方向。

**关键词:** 氢同位素分离; 置换色谱; 分离材料

**中图分类号:** O 643.14; TL 922 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-7512(2010)01-0053-06

## Development of Separation Materials Containing Palladium for Hydrogen Isotopes Separation

DENG Xiao-jun, LUO De-li, QIAN Xiao-jing

(National Key Laboratory of Surface Physics and Chemistry, Mianyang 621907, China)

**Abstract:** Displacement chromatography(DC) is a ascendant technique for hydrogen isotopes separation. The performance of separation materials is a key factor to determine the separation effect of DC. At present, kinds of materials are researched, including palladium materials and non-palladium materials. It is hardly replaceable because of its excellent separation performance, although palladium is expensive. The theory of hydrogen isotopes separation using DC was introduced at a brief manner, while several palladium separation materials were expatiated in detail(Pd/K, Pd-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd-Pt alloy). Development direction of separation materials for DC was forecasted elementarily.

**Key words:** hydrogen isotopes; displacement chromatography; separation materials; separation

当今世界能源形势异常紧张, 聚变能将在未来能源领域扮演重要角色。要利用氘聚变能, 氢同位素分离是其中重要的一环——氢同位素分离是聚变反应堆氘燃料循环和尾气处理的核心技术之一。目前已发展的氢同位素分离方法主要有热扩散法、低温精馏法、钯合金膜分

离法、气相色谱法等。气相色谱法又分为洗提色谱和置换色谱。这些分离方法中置换色谱法具有明显的优势: 技术设备简单、系统建造费用低廉、分离系数大、产品纯度高, 并且能够实现循环分离。目前, 置换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。其中一个重要的问题就是寻找合适的分离材料,因为分离材料的性能很大程度上决定了置换色谱的分离能力和效率。随着分离技术的改进和高性能低成本分离材料的开发,氢同位素置换色谱分离技术将得到进一步发展,完全有可能应用于聚变能源领域里的氘工业。

一般来说,理论上只要是可吸附氢的金属和合金都可以作为置换色谱法分离氢同位素中的分离材料。已经研究过的很多金属及合金体系,如钯(Pd)、锂(Li)、钛(Ti)、ZrCo、LaNi<sub>5</sub>、La-Ni<sub>5-x</sub>Al<sub>x</sub>等<sup>[1-6]</sup>的分离性能都不太理想,而 Pd-H 体系具有最大的氢同位素分离因子<sup>[7]</sup>。本文主要介绍含钯分离材料,包括纯钯材料(钯黑或海绵钯)、有载体钯材料(载钯氧化铝、载钯硅藻土等)、钯合金(Pd/Ag 合金和 Pd/Pt 合金)等的研究进展。

## 1 置换色谱法分离氢同位素的基本原理

置换色谱法是利用其分离柱中填充材料的氢同位素效应来进行氢同位素分离的。许多金属或金属合金能够与氢发生可逆的化合反应,形成固态金属氢化物。Pd 的氢化过程为<sup>[8]</sup>:氢分子首先被钯表面吸附,随即离解成原子,此后,钯表面吸附的原子氢能像溶质溶入溶剂一样溶入钯金属内部,形成固溶体( $\alpha$ 相),当溶入的氢不断增加时,会出现相变,形成氢化物相( $\beta$ 相)。 $\beta$ 相的形成与否,与 H 和 Pd 的原子比及温度相关。温度越低,出现相变的 H 与 Pd 的原子比越小。当由  $\alpha$  相向  $\beta$  相转化时, H 与 Pd 的原子比在改变,但气相压强却基本不变,从而形成一个压力坪区。对金属氢化物加热可将氢气释放出来<sup>[9]</sup>。

Pd 在吸放氢过程中,由于氢同位素原子质量不同<sup>[10]</sup>,在晶格中所处的能态不同,导致吸放氢过程中显现出一些宏观差别:在反应热方面,形成钯氘化物时释放的热量最多,氘化时最少;在吸/放氢等温线方面,吸氢时,氘的坪台压力最高,氘的最低,放氢时则相反。上述现象即为钯氢(氘/氘)化时的同位素效应。金属氢化物分离氢同位素的分离因子定义为:

$$\alpha_{\text{H}}^{\text{D}} = \frac{(C_{\text{D}}/C_{\text{H}})_{\text{气相}}}{(C_{\text{D}}/C_{\text{H}})_{\text{固相}}}$$

$$\alpha_{\text{H}}^{\text{T}} = \frac{(C_{\text{T}}/C_{\text{H}})_{\text{气相}}}{(C_{\text{T}}/C_{\text{H}})_{\text{固相}}}$$

$$\alpha_{\text{D}}^{\text{T}} = \frac{(C_{\text{T}}/C_{\text{D}})_{\text{气相}}}{(C_{\text{T}}/C_{\text{D}})_{\text{固相}}}$$

分离因子是衡量氢同位素分离性能的一个最重要指标,而某一分离材料的分离因子的大小除取决于该材料本身性质外,还与试验温度、气体流量等因素有关。在不同情况下(如运用不同近似模型),分离因子通常有不同的表达形式,但基于上述定义,可以进行转化。

上述反应热和吸放氢等温线坪压方面的差异,导致了氘、氘、氘 3 种同位素在分离材料上被吸附的倾向不同, Pd 优先吸附氘,其次是氘,最后是氘;解吸先后次序则依序为氘、氘、氘。三者的反应速率也不同,在同样的压力和温度条件下,钯吸氢速率由大到小的顺序是氘、氘、氘。因此,在一定温度和压力条件下,三种氢同位素混合气体通过装有钯材料的置换色谱柱应该可以在一定程度上得以分离,首先流出色谱柱的必定是高浓度的氘,然后是氘,最后是氘。

## 2 分离材料

### 2.1 纯钯材料

海绵钯或钯黑一般不需自己制备,购买的成品经过筛分后即可使用(或不经筛分直接使用)。研究者通常采用纯钯材料进行氢同位素分离的基础研究<sup>[9,11-13]</sup>。

相对于有载体钯材料,相等体积的纯钯材料具有更大的氢容量,但是其高交换率和储氢容量使得氢同位素在纯钯材料上发生非等温吸附行为,并且由于传质阻力的存在,必须用颗粒细小的钯粉,而小颗粒又会带来较大的压降;而对于有载体钯材料,由于压降相对小得多,且所含吸氢金属的量少,因此可以近似地认为发生的是等温吸附<sup>[14]</sup>。

李赣等<sup>[1,5-6]</sup>用  $\varphi \approx 0.15$  mm 的钯黑研究了钯的氢氘排代性质,唐涛<sup>[15]</sup>则测定了海绵 Pd 团粒(该海绵 Pd 为小 Pd 颗粒聚结而成,一次粒径  $\varphi \approx 2$   $\mu\text{m}$ ,二次粒径  $\varphi > 10$   $\mu\text{m}$ ,比表面积  $0.44$   $\text{m}^2/\text{g}$ ,孔洞尺寸  $2 \sim 140$  nm,孔比表面积为  $0.36$   $\text{m}^2/\text{g}$ )在  $278 \sim 323$  K 下吸放  $\text{H}_2$ 、 $\text{D}_2$  的  $P$ - $C$ - $T$  曲线,结合文献给出的其它形态的 Pd 吸放氢结果进行系统比较分析,他们认为:在室温附近,氢的饱和固溶度与坪压随 Pd 的粒度减小而增加;Pd 的形态或粒度对氢的饱和固溶度和吸氢坪压的影响程度则随温度升高而减小,而且坪压之间的差别在温度较高时不再明显甚至消失;吸氘坪压差别大,解吸坪压差别小;Pd-H 体系中  $\alpha \rightarrow \beta$  的相变热焓、热熵(绝对值)随粒度减小

而减小,单晶 Pd 相应热力学函数最小;海绵 Pd 颗粒中的压力迟滞效应最明显;材料本底缺陷密度决定了不同形态 Pd-H 体系的压力迟滞效应的大小。

Satoshi Fukada 等<sup>[16]</sup>用 48~80 目的海绵 Pd 研究了钯中氘与氚的同位素分离因子与同位素交换速率的关系,研究表明:在氘浓度较低的情况下可用  $\alpha_{H-D} = \exp(-0.121 + 228/T)$  表示分离因子,并且分离因子与总氢压力无关; $T > 300$  K 时,整个同位素交换反应的速率控制机制为钯孔隙中的扩散;而  $T < 300$  K 时,钯  $\beta$  相中的扩散是速率控制机制;理论塔板高(HETP)是钯床孔隙流速度的函数。Meng Li 等<sup>[17]</sup>将钯粉经火花等离子烧结成高孔隙率钯块,用在 700 °C 下烧结 5 min 的钯块研究了氢氘交换排代性能,得出流速在 2.00~9.00 cm/s 范围内时排代效果很好。

由于钯价格昂贵,大量用作色谱柱填充材料不够经济,而且纯钯材料一般颗粒较小,气阻较大,目前已基本不用纯钯做氢同位素分离材料,而在氘氚排代方面还有应用。

## 2.2 载钯分离材料

由于钯的价格及气阻问题,因此考虑使用一些多孔惰性载体,一方面减少钯的使用量,另一方面可增大气体通量,减小气体阻力。目前应用的载体有硅藻土和氧化铝。载体的使用必须保证两点:一是不能对分离有不利影响,二是必须不易粉化,因为材料粉化将会导致气阻急剧增加。

### 2.2.1 载钯硅藻土(Pd/K)

硅藻土是一种多孔物质,其主要成分是  $\text{SiO}_2$ ,氢同位素分离中用到的载钯硅藻土(Pd/K)一般是将 Pd 沉积在硅藻土上制成<sup>[18]</sup>。雷强华<sup>[19]</sup>用氯化钯( $\text{PdCl}_2$ )浸渍还原和硝酸钯铵( $(\text{NH}_4)_2\text{Pd}(\text{NO}_3)_4$ )热分解两种工艺制得了钯质量分数分别为  $31.4\% \pm 0.1\%$  和  $44.5\% \pm 0.1\%$  的 Pd/K。两种方法稍有不同,主要过程都是将载体硅藻土浸渍于钯盐溶液中,然后取出风干,在空气或保护气中加热分解(或用氢气还原),如此反复,即可得到具有一定含钯量的 Pd/K。

雷强华还研究了该 Pd/K 的成分、吸/放氢性能等<sup>[19]</sup>;Pd/K 中主要含有 Ni、Cr、Fe、Cu 等杂质,由  $(\text{NH}_4)_2\text{Pd}(\text{NO}_3)_4$  工艺制备的 Pd/K 杂质含量相对较低,吸氢容量较大,坪台压力较

低;多次循环热处理可缓解 Pd/K 的粉化;与纯钯相比,Pd/K 吸/放氢等温线出现了明显的坪斜,坪压升高,坪宽减小,坪斜增大;293~363 K、固相气浓度为 9.7%~57.0%时,得到了分离因子与温度、固相气浓度的实验拟合关系式为  $\ln\alpha = (521.2 + 37.6r - 257.8r^2)/T - 0.847$ <sup>[19]</sup>。

Mosley<sup>[20]</sup>更加细致地研究了 Pd/K 的粉化问题,他发现 Pd/K 的粉化会造成严重的气阻,在使用前对 Pd/K 进行热处理可以明显减少 Pd/K 的机械粉化;在测试 Pd/K 稳定性的吸放氢循环实验中发现粉化的原因有二:一方面是由于吸放氢循环中膨胀压缩引起的 Pd/K 颗粒表面富 Pd 层和载体本身的碎裂;另一方面是装入和移出 TCAP 柱时的碰撞摩擦引起的表面富 Pd 层的脱落。根据 AHL 的研究结果,其抗粉化效果最好的热处理工艺是在 1 100 °C,Ar 气氛下热处理 2 h。AHL 于 1994 年将此 TCAP 柱投入生产(Pd/K 含 Pd 55%,粒径 425~600  $\mu\text{m}$ ,将硅藻土浸渍于 Pd 盐溶液中制得),进料为 50% $\text{H}_2$ -50% $\text{D}_2$  时,稳态运行得到的产品  $\text{D}_2$  含量和尾气  $\text{H}_2$  含量均高于 99.8%;分离 40% $\text{T}_2$ -60% $\text{D}_2$  得到的  $\text{D}_2$  和  $\text{T}_2$  纯度均高于 99%<sup>[21]</sup>。

### 2.2.2 载钯氧化铝(Pd- $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

法国的 CEA/Valduc 采用 Pd- $\text{Al}_2\text{O}_3$  置换色谱柱分离氢同位素已经有 20 多年的历史。Ducret 等<sup>[22]</sup>所用的 Pd- $\text{Al}_2\text{O}_3$  含 Pd 量为 27%,装柱量 1.69 kg,用该色谱柱进行分离实验,得到的实验结果与模拟结果相符。

Samsun 等<sup>[23]</sup>研究了载钯氧化铝(Pd- $\text{Al}_2\text{O}_3$ )小球的吸氢速率和吸氢量。其 Pd- $\text{Al}_2\text{O}_3$  是用组成为 42.41%Pd-57.59% $\text{Al}_2\text{O}_3$  的混合粉末模压成的小圆柱颗粒( $h = 3.2$  mm,  $\varphi = 3.09$  mm,比表面积 92  $\text{m}^2/\text{g}$ ,孔容量为 0.07 mL/g)。实验结果表明:这种 Pd- $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒在 196 K 时仍有很强的吸氢能力,速率控制机制为 Pd- $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒的表面反应和氢与未反应的固相 Pd 之间的表面反应;基于理想溶液模型的分离因子和分离因子与温度的关系表示为:

$$\alpha_{H-D} = \sqrt{P_{D_2^{\text{plat}}} / P_{H_2^{\text{plat}}}} = \sqrt{1.65 \exp\left(\frac{2.5[\text{kJ/mol}]}{R_g T}\right)}$$

根据此关系得到 323 K 时氢同位素分离因子为 2.04; $\text{Al}_2\text{O}_3$  不影响 Pd 的氢化反应容量、

速率和 Pd-H<sub>2</sub> 体系的平衡等温线,是一种惰性物质。

Fukada 等<sup>[24]</sup> 随后又对 Pd-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒的氢同位素循环吸附/解吸特性进行了研究。他们对文献[23]所述 Pd-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒进行了改进,用 37.87% Pd-51.42% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-8.93% PTEF-1.79% 石墨粉末混合模压成尺寸同上的小圆柱颗粒。在同样的实验装置上,进行了 1 010 次循环,结果显示,除  $\alpha$  相的解吸速率略有减小外,吸氢容量、吸附/解吸速率及  $P-C-T$  曲线的坪台区几乎没有变化,微观形貌也无明显变化(用 SEM 和 EDS 检测),表明该 Pd-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有很好的抗粉化性能。

英国 JET (Joint European Tokamak) 的置换色谱分离系统所用的分离材料即为载钯  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 含钯 18%~20%, 是将 Pd 沉积在多孔  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上制得。该装置共有 4 根色谱柱 ( $\varphi$  33.6 mm×5 m), 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,可以获得高质量的氘和氚。经系统富集后氘浓度可达 99.9%, 流出的氢/氘气体中氘浓度小于 0.1%<sup>[25]</sup>。

### 2.2.3 Pd/K 和 Pd-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的比较

在材料的制备方面,目前文献中报道的 Pd-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的制备方法主要有两种,钯盐溶液浸渍法(将钯沉积在多孔氧化铝颗粒上)和混合粉末模压法,Pd/K 的制备主要是钯盐溶液浸渍法(如前所述的氯化钯浸渍还原和硝酸钯铵热分解),与 Pd-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的浸渍法制备工艺稍有不同,主要流程相似。但制备出的 Pd-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含钯量都不太高,尚未见到有如 Pd/K 含钯量高达 55%<sup>[21]</sup> 的报道。

Francoise Strzelczyk 等<sup>[26]</sup> 对置换色谱的两种钯载体 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和硅藻土进行了对比研究。他们将硅藻土(主要成分为 90% SiO<sub>2</sub>-10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)和  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浸于钯盐溶液中制得分离材料,两种支撑物的平均粒度均为 0.3~1 mm,分

别研究了含钯 20%~30% 的分离材料的物理性能,结果列于表 1。

表 1 比表面积、孔隙率和平均孔径<sup>[26]</sup>

材料	$s/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$\varepsilon/\%$	$\varphi/\mu\text{m}$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.51	72.0	1.29
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +20%Pd	1.20	70.0	1.22
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +30%Pd	1.49	66.0	1.04
Kieselguhr	3.60	82.2	0.90
Kieselguhr+20%Pd	3.70	75.6	0.84
Kieselguhr+30%Pd	3.50	76.0	0.84

该实验采用  $\varphi=9.4$  mm,  $l=2.05$  m 的不锈钢管做色谱柱,用纯氢气洗脱。采用 Van Deemter 模型 ( $\text{HETP}=A+B/U+CU$ ) 算得的理论塔板高 (HETP) 列于表 2。此研究结果表明,在柱装钯量相同的情况下,单位体积的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载钯量比硅藻土高, Pd-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的理论塔板高 HETP 比 Pd/K 小, Pd-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的分离效率高于 Pd/K。

对比文献[25]和[22]中关于 Pd-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Pd/K 的抗粉化性能研究结果可知, Pd-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 无需像 Pd/K 那样要经过多次热处理来提高其抗粉化性能, Pd-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的机械强度要高于 Pd/K, 即 Pd-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的抗粉化性能优于 Pd/K。

### 2.3 钯铂合金 (Pd-Pt)

由于传统气相色谱分离氢同位素需要极低的温度(通常是液氮温度),不利于大规模生产;另外, Pd 在室温下有较大的同位素效应。但是由于氢在 Pd 中的溶解热或氢化物形成焓比在惰性物质中大,致使必须使用置换气体才能将氢解吸出来。但是若能找到一种物质能够具有低的氢化物形成焓和大的同位素效应,那么就有可能实现置换色谱在室温下不需置换气体来分离氢同位素。Maeland 等<sup>[27]</sup> 于 1964 年即报道了这样一种物质——钯铂合金 (Pd-Pt)。此后,20 世纪 90 年代日本对此开展了大量研究。

表 2 Van Deemter 模型算得的塔板高<sup>[26]</sup>

HETP=f(U)			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +20%Pd	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +30%Pd	Kieselguhr+20%Pd	Kieselguhr+30%Pd
$\text{HETP}=4 \times 10^{-4}/U+10^{-3}+5.6 \times 10^{-3}U$	$\text{HETP}=3.1 \times 10^{-4}/U+7 \times 10^{-4}+1.62 \times 10^{-3}U$	$\text{HETP}=8.9 \times 10^{-4}/U+7 \times 10^{-4}+4.78 \times 10^{-3}U$	$\text{HETP}=7.8 \times 10^{-4}/U+3.75 \times 10^{-3}U$
$\text{HETP}_{\min}=4.0 \times 10^{-3}$ m	$\text{HETP}_{\min}=2.0 \times 10^{-3}$ m	$\text{HETP}_{\min}=5.0 \times 10^{-3}$ m	$\text{HETP}_{\min}=3.4 \times 10^{-3}$ m

Kuniaki Watanabe 等<sup>[28-29]</sup>研究了 Pd-8%Pt 合金分离氢同位素的过程。该 Pd-Pt 合金是用氩弧熔法制备的,将其锉成碎屑,筛分后选用 100 目以下的合金粉和同样尺寸的 Cu 粉(因为铜粉不影响氢同位素分离且导热性能好,因此用它来做支撑物质)装入色谱柱( $\varphi = 3 \text{ mm}$ ,  $l = 4 \text{ m}$ )。原料气为 50%  $\text{H}_2$ -50%  $\text{D}_2$ ,实验得到的产品  $\text{D}_2$  丰度为 97.5%,回收率为 80%。此实验是在室温下进行的,并且不需要额外添加置换气体,在这两点上,Pd-Pt 合金是很成功的。Yasumatsu 等<sup>[30]</sup>研究了成分为 0~10%Pt 的 Pd-Pt 合金的热力学性质和吸附氢同位素性能,实验温度为 273~493 K,氢与金属原子比为  $2 \times 10^{-4} \sim 0.65$ 。结果表明,合金的吸收热和氢化物形成焓随着 Pt 含量的增加而减小,而焓变基本为一个常数; $\alpha$  相的氢氘吸收热及焓对温度变化很敏感;随着 Pt 含量增加,氢同位素平衡压增大,坪宽变窄,坪斜增大,但氢氘坪压比不变,也就是同位素效应基本不变;因此依据不同的操作条件,任何一种 Pd-Pt 合金都可用作不同情况下的分离材料。

Jin 等<sup>[31]</sup>研究了 Pd-4%Pt 合金的吸氢动力学特性,该实验选用的合金粉末为 200 目以下(制备方法同文献<sup>[26,28]</sup>)。该研究用一个动力学模型很好地解释了该合金的吸氢行为,模型假设合金吸收氢同位素包括合金表面的原子态吸附和分子态解吸,以及合金内部的扩散 3 个步骤;该模型的计算结果与试验吸氢曲线吻合得很好,同时还得到了大量活化能等数据。

考虑到 D-T 之间的同位素效应不及 H-D,即 D-T 比 H-D 体系难分离,Morimoto 等<sup>[32]</sup>用 Pd-4%Pt 合金替代 H-D 分离中使用的 Pd-8%Pt 合金。这是因为 Pd-4%Pt 合金的氘平衡压力与 Pd-8%Pt 合金的氢平衡压力相当。该实验所用 Pd-4%Pt 合金制备方法同文献<sup>[26,28]</sup>。实验分离了 50% $\text{D}_2$ -50% $\text{T}_2$  混合物,得到氘回收率为 50% 和 70% 时的氘浓度分别为 80% 和 75%。

由于 Pd、Pt 同样都是贵金属,因此将 Pd、Pt 沉积在惰性载体上更加经济、有效(多孔惰性载体将更有利于气体流通)。Minsoo Lee 等<sup>[33]</sup>将  $\text{Al}_2\text{O}_3$  浸泡在  $\text{PdCl}_2$ 、 $\text{PtCl}_2$  溶液中,然后经干燥、氢还原及热处理等过程制得钯含量分别为 17% 和 29% 的 Pd-Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Pd-Pt Alloy on Alumina, PPA)。将该材料应用于氢同位素分离实验取得了较好的结果。

Pd-Pt 合金作为置换色谱分离材料的最大

的优点是其在室温下优良的吸放氢性质,具有很好的应用前景。

### 3 结 语

置换色谱法与其他方法相比具有原理简单、设备简单、分离因子高、不需低温操作、能耗低等优点,因此,研究置换色谱法非常有意义,而其中核心内容之一就是分离材料的研究。纯钯材料价格昂贵,不可能大规模使用,且纯钯材料还存在气阻过大的问题;从目前 Pd-Pt 合金的研究成果来看,Pd-Pt 合金是一种非常有潜力的分离材料,但 Pd、Pt 同样都是贵金属, $\text{Al}_2\text{O}_3$  或其他惰性物质载钯铂合金的分离效果有待更进一步研究确认;对于 Pd- $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 Pd/K,二者都是常用的分离材料,由于单位体积的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载钯量比硅藻土高,并且 Pd- $\text{Al}_2\text{O}_3$  的抗粉化性能优于 Pd/K, Pd- $\text{Al}_2\text{O}_3$  比 Pd/K 有更广阔的应用前景。比如目前正在发展的较新的双柱周期逆流法 (Twin-bed Periodically Counter-current Flow, TB-PCCF) 中,提馏柱分离材料用的就是 Pd- $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[33]</sup>。未来置换色谱分离材料将继续向高同位素效应、温和的实验条件及低廉的原料价格的方向发展。随着分离技术的改进和高性能低成本填充材料的开发,氢同位素置换色谱分离技术将得到进一步发展,应用也将会更广泛,完全有可能应用于如聚变能源开发等大规模的氘工业领域。

### 参考文献:

- [1] 李赣,陆光达,蒋国强. 钯-氢体系中氘的排代研究[J]. 核化学与放射化学,2000,22(4):200-206.
- [2] 陆光达. 氢同位素的交换与置换[J]. 同位素,2003,16(3-4):231-235.
- [3] 陆光达,蒋国强,李赣,等. 金属氢化物柱内氢同位素的快速排代[J]. 原子能科学技术,2003,37(增刊):176-180.
- [4] 陆光达,李赣,蒋国强. 金属氢化物柱内气氘间的排代[J]. 核科学与工程,2001,21(4):356-362.
- [5] 李赣,陆光达,蒋国强. 高流速下钯上氘的排代研究[J]. 核化学与放射化学,2003,25(1):18-21.
- [6] 李赣,陆光达,蒋国强. 钯床排代回收和装载氘的性能研究[J]. 稀有金属材料与工程,2003,32(5):383-386.
- [7] Sazonov AB, Magomedbekov ÉP. Estimate of the efficiency of hydrogen-metal hydride (intermetallic compound) systems in the separation of the three isotope mixtures H-D-T [J]. Atomic Energy, 2000, 89 (3): 736-744.
- [8] 蒋国强,罗德礼,陆光达,等. 氘和氚的工程技术

- [M]. 北京:国防工业出版社,2007.
- [9] 唐涛. 钯吸放氢同位素的热力学性质研究[D]. 绵阳:中国工程物理研究院,2003.
- [10] Sicking G. Isotope effects in metal-hydrogen system[J]. *Journal of Less-Common Metals*, 1984, (101): 169-190.
- [11] 唐涛,陈虎翅,陆光达,等. 钯氢化物同位素分离因子的理论计算与实验测定[J]. *稀有金属*,2004,28(4):652-656.
- [12] 唐涛,陆光达. 钯-氢体系的物理化学性质[J]. *稀有金属*,2003,27(2):278-285.
- [13] Ortiz TM, Meyer BA, Razani A. Empirical correlation of equilibrium separation factors in the Pd-H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub> system with temperature and composition [J]. *J Chem Eng Data*, 2000, 45: 120-123.
- [14] Charton S, Corriou JP, Schweich D. Modeling of hydrogen isotopes separation in a metal hydride bed [J]. *Chemical Engineering Science*, 1999, (54): 103-113.
- [15] 唐涛. 形态对钯-氢体系热力学性质的影响[J]. *稀有金属材料与工程*,2005,34(5):826-829.
- [16] Satoshi Fukada, Katsuhiko Fuchinoue, Masabumi Nishikawa. Isotope separation factor and isotopic exchange rate between hydrogen and deuterium of palladium[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1995, 226: 311-318.
- [17] Li Meng, Yang Wenfeng. Highly porous palladium bulk: preparation and properties as active metal material for displacement chromatographic process[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, (34): 1 585-1 589.
- [18] 钱晓静,熊义富,黄国强,等. 钯在氢同位素分离和纯化工艺中的应用[J]. *原子能科学与技术*, 2006, 40(2):212-217.
- [19] 雷强华. 氢同位素分离涂钯硅藻土制备及吸-放氢特性研究[D]. 绵阳:中国工程物理研究院,2004.
- [20] Mosley WC. Pd/K for RTF and 232-H TCAP unit (U)[C]//DOE conference on electron microscope, California, US; Westinghouse Savannah River Company Inter-office memorandum, 1991: 23-25.
- [21] Scogin JH, Poore AS. Startup and operation of a metal hydride based isotope separation process[J]. *Fusion Technology*, 1995, 28: 736.
- [22] Ducret D, Ballanger A, Steimetz J, et. al, Hydrogen isotopes separation by thermal cycling absorption process[J]. *Fusion Engineering and Design*, 2001, 58-59: 417-421.
- [23] Samsun BM, Fukada S, Fujiwara H. Hydrogen isotope absorption amount and rate of Pd-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pellets[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2001, (26): 225-229.
- [24] Fukada S, Samsun-Baharina M, Fujiwara H. Hydrogen absorption-desorption cycle experiment of Pd-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pellets[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2002, (27): 177-181.
- [25] La' sser 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.
- [26] Francoise Strzelczyk, Didier Leterq, Wilhelm AM, Alexis steinbrunn gas-solid chromatographic separation of hydrogen isotopes; a comparison between two palladium bearing materials-alumina and kieselguhr[J]. *Journal of Chromatography A*, 1998, (822): 326-331.
- [27] Maeland A, Flanagan TB. Lattice constants and thermodynamic parameters of the Hydrogen-Platinum-Palladium and Deuterium-Platinum-Palladium systems[J]. *J Chem Phys*, 1964, 68(6): 1 419-1 426.
- [28] Kuniaki Watanabe, Masao Matsuyama, Tohru Kobayashi, et al. Gas chromatographic separation of H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> mixtures by Pd-Pt alloy near room temperature [J]. *Journal of Alloy and Compounds*, 1997, 257: 278-284.
- [29] Kuniaki Watanabe, Masao Matsuyama, Tohru Kobayashi, et al. Hydrogen isotope separation by gas chromatography using Pd-Pt alloy[J]. *Fusion Engineering and Design*, 1998, 39-40: 1 001-1 008.
- [30] Yasumatsu T, Wan JL, Matsuyama M, et al. Absorption of hydrogen isotopes by Pd-Pt alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1999, 293-295: 900-907.
- [31] Jin Y, Hara M, Wan JL. Isotope effects on hydrogen absorption by Pd-4at. %Pt alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, 340: 207-213.
- [32] Morimoto Y, Kojima S, Sasaki T, et al. Development of a tritium separation process using SDGC [J]. *Fusion Engineering and Design*, 2006, 81: 821-826.
- [33] Minsoo Lee, Kojima S, Sasaki T. Preparation of a Pd-Pt alloy on alumina and its application for a gas chromatography[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 441: 368-373.