

低温精馏在稳定同位素分离中的应用进展

刘振兴*, 张福星, 陈鸿峰, 熊 伟

(安徽中核桐源科技有限公司, 安徽 安庆 231400)

摘要: 稳定同位素由于其固有的稳定性和安全性, 在核技术应用领域中的优势逐渐突显。发展稳定同位素已成为我国产业转型升级的需要, 建立一种可靠的稳定同位素分离方法刻不容缓。概述了目前国内外低温精馏技术分离氢、氧、碳稳定同位素的水平, 简要介绍了低温精馏工艺在仿真模拟、原料纯化、监测控制等方面需开展的关键技术研究, 展望了我国稳定同位素开发的前景和趋势。

关键词: 低温精馏; 稳定同位素; 分离

中图分类号: TH3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)S-0110-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.S.022

Progress on application of cryogenic distillation in stable isotope separation

LIU Zhen-xing*, ZHANG Fu-xing, CHEN Hong-feng, XIONG Wei

(Anhui CNNC Tongyuan Technology Co., Ltd., Anqing 231400, China)

Abstract: Because of its inherent safety and stability, the advantages of stable isotopes in nuclear technology application field have gradually become prominent. The development of stable isotopes has become the need of industrial transformation and upgrading in China. It is urgent to establish a reliable stable method to separate isotopes. Global present level in separating stable isotopes of hydrogen, oxygen, carbon by cryogenic distillation technology is summarized. Achievements on key technologies in the aspects of simulation, raw material purification, monitoring and control of cryogenic distillation process are briefly introduced. The prospects and trends of development of stable isotopes in China are predicted.

Key words: cryogenic distillation; stable isotopes; separation

稳定同位素是天然同位素或非放射性同位素, 不发生或极不易发生放射性衰变。相比于放射性同位素, 稳定同位素具有安全、经济、环保的优势。随着现代高效分离和分析技术的发展, 稳定同位素在医学、科研、环境科学、食品安全等领域逐渐发挥出不可替代的作用。氧、碳和氮等轻质稳定同位素从发现之初起就用于地质年代的测定与考古、重建气候和海洋的历史变化^[1]。钼、锆、硒等重质稳定同位素则多用于无中微子双 β 衰变实验^[2-5]。目前生产稳定同位素的主要方法有化学交换法、激光法、低温精馏法、热扩散法、离心法等。低温精馏技术工艺由于处理量大、分离因子高, 是工业分离、生产轻质稳定同位素广泛采用的方法。本文介绍了几种低温精馏工艺分离稳定同位素的应用, 重点对低温精馏分离稳定同位素的技术特点和急需研发优化的关键技术进行阐述。

1 低温精馏工艺的应用

低温精馏应用于稳定同位素的分离在国外已有较长的时间。世界领先的稳定同位素公司有美国剑

桥同位素有限公司(CIL)、德国默克集团(MERCK)和俄罗斯优仁可有限公司(URENCO)。但目前低温精馏的工业化生产主要集中于氢-2同位素、碳-13同位素、氧-18同位素、氮-15同位素等轻质稳定同位素领域, 而重质稳定同位素的分离多用离心法进行分离。轻质稳定同位素低温精馏分离工艺的原理示意图如图1所示。

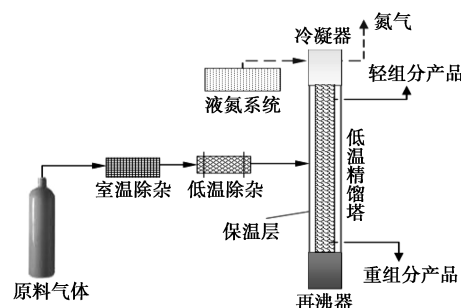


图1 低温精馏分离工艺原理示意图

1.1 氢-2同位素分离

氢-2同位素(氘)的主要生产方法有热扩散法、色谱法和低温精馏法等。由于氢同位素的沸点特别低, 液氢的低温精馏是在20 K温度下进行的,

为了实现精馏所需的热流量和回流,必须采用深冷技术。在低温精馏氢同位素的分离过程中,通常涉及到氢-2(氘)和氢-3(氚)的多组分浓集分离,为了保障浓集效果,往往需要多塔级联分离的方式加以实现。由于液氢和液氘在 20 K 下的蒸汽压之比较大,采用低温精馏法较易分离。氢同位素低温精馏分离流程发展到现在主要有 4 种:四塔流程、三塔流程、二塔流程和带有侧线返回进料平衡装置的二塔流程^[6-7]。 H_2/HD 低温精馏分离三塔模型见图 2。

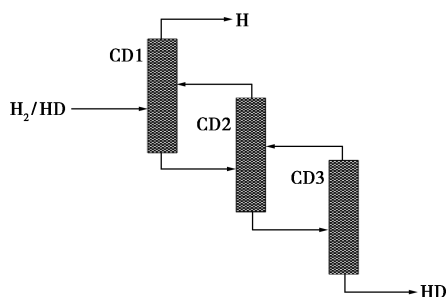


图 2 H_2/HD 低温精馏分离三塔模型图

氢-2 同位素的分离研究主要应用于反应堆重水的分离。重水是一种良好的液体中子慢化剂,主要被用作重水反应堆的慢化剂和冷却剂。由于其中子吸收截面小、慢化比较大,在国外研究和运用的时间已较长。几十年前,加拿大、美国、印度等国就建成了多套低温精馏重水生产装置^[8]。重水的生产主要有 H_2S/H_2O 双温交换法、 NH_3/H_2 交换法、液氢精馏法和水电解 H_2/H_2O 交换法^[9]。2003 年,中国和加拿大合作建成了我国第一座重水核电站秦山三期核电站,装有两台 7 280 MW 核电机组。目前,中国原子能科学研究所和中国工程物理研究院在重水分离领域都开展了大量细致的研究工作。国际上,在聚变堆的研究中,同位素分离系统一般采用多根精馏柱级联组成,采用低温精馏方法处理上下游系统汇集的不同含量的氢同位素气体,分离后形成氘产品气、氚产品气及氘氚混合产品气,送到储存和运输系统进行储存^[10]。

1.2 碳-13 同位素分离

目前,低温精馏法是国际上大规模分离及生产高丰度碳-13 同位素的唯一方法。碳-13 同位素气体生产的体系主要有 CO 和 CH_4 ^[11-12]。美国 Los Alamos 实验室于 1969 年建立了一座年产 3.6 kg 90% 碳-13 的 CO 低温精馏工厂,并于 1978 年设计并建立了一座年产 8.0 kg 99% 碳-13 的 Cola-Colita 装置^[13],装置示意图见图 3。该装置主塔由两级塔

垂直排列连接,每根塔的直径均为 5.0 cm,总长度为 200 m。第一级塔由 6 根长 100 m 的塔并列组成,6 根塔底部汇至第二级塔顶;第二级塔由一根长为 100 m 的塔组成。装置内使用的填料为 Propak,理论塔板高度(HETP)为 7 cm,平衡时间为 5 个月。为了进一步提高同位素的转化效率,主塔出料粗产品还将进行高温同位素转化反应,然后,粗产品气体再进入一根塔高 55 m 的副塔进行最终的精馏,产品气碳-13 浓度可达 99%。国内上海化工研究院也于 2010 年建成了首套年产 5 kg、丰度为 50% 的碳-13 医用同位素生产装置。

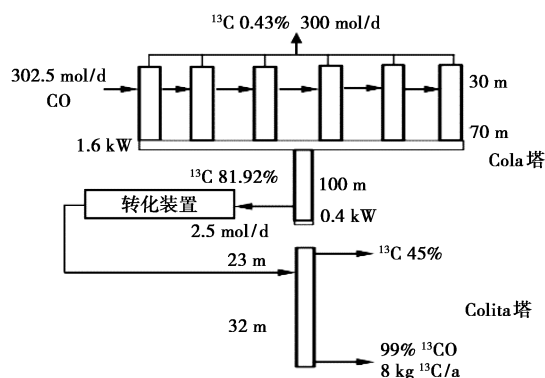


图 3 美国 Cola-Colita 装置示意图

碳-13 同位素由于性质稳定、无放射性,被广泛应用于农学、医学及临床诊断等领域。近年来,由于碳-13 呼气试剂检测准确度高,可完全免除患者的痛苦,呼气实验大规模应用于临床诊断患者消化系统代谢产物的转化状态,市场需求呈快速增长趋势,逐渐取代放射性的碳-14。

1.3 氧-18 同位素分离

氧-18 的主要生产方法有热扩散法、化学交换法、激光法、膜分离法、色谱法和精馏法等。目前,工业大规模应用的方法只有精馏法,包括 NO 低温精馏法、水精馏法和 O_2 低温精馏法。2001 年 Nippon Sanson Co.建立了世界上第一座工业化低温精馏制备高丰度氧-18 的工厂^[14]。该低温精馏装置由 2 座深度净化塔和 13 座精馏塔组成,每根精馏塔高 60 m,塔径为 37 mm。前 6 根塔为规整填料,后 7 根塔填充散堆填料,装置生产规模为 100 kg/a,最终产品气氧-18 丰度为 97%。为了保障精馏塔的长期稳定运行,级联塔之间没有使用传动设备。前级塔底部的气体通过压差推动到后级塔顶部,后级塔顶部的气体经塔顶冷凝器冷凝后依靠重力作用流到前级塔底部回流。

美国 CIL 公司 2002 年建立了一套年产 250 kg

的氧-18 生产装置,成为当今世界上最大的氧-18 供应商^[15]。2007 年,上海化工研究院建立了国内首套 60 kg/a 的重氧水(氧-18 水)生产装置。该装置采用蒸馏水精馏分离稳定同位素氧-18,目标产物是含量为 98% 左右的高纯度重氧水。装置填料层高 20 m,塔径为 0.1 m,塔内装填自主开发的 PAC-¹⁸O 专用填料^[16]。目前,氧-18 水作为原料合成的标记化合物品种已达几百种,市场前景乐观。根据 PET 检测中心初步统计,过去几年,全球高丰度氧-18 水总需求量以每年 25% 以上的幅度增长。2016 年我国国内医院用于 PET 检测的高丰度氧-18 水需求量已经超过 500 kg,市场规模超过 5 亿元。

2 低温精馏工艺关键技术

低温精馏工艺应用于稳定同位素的分离已有几十年的历史,但由于同位素之间的物理化学性质极其相近,对分离条件的要求比较苛刻。因此,要实现稳定同位素大规模安全生产,须在现有的技术基础上突破或优化仿真模拟、原料纯化、测量与控制等几方面的关键技术。

2.1 仿真模拟

仿真模拟能揭示影响低温精馏分离性能的关键因素,作为认识分离过程规律的重要手段,仿真模拟在国外一直很受重视^[17-18]。国内研究院及生产单位需基于低温精馏系统的结构模型设计,开展关键系统模拟仿真技术研究,并建立低温精馏系统仿真软件平台,为低温精馏的优化设计提供基础。目前,针对低温精馏百公斤量级规模化生产的能力,可开展低温精馏的模拟仿真与分析,揭示分离过程各组分浓度、温度和压力等参量的变化规律,为精馏柱设计和系统操作运行提供理论指导。

同时,通过优化低温精馏仿真软件,可将低温精馏装置按照系统流程进行分割,实现模块化设计,减少系统冗余、降低系统滞留量和增强分离能力,并为低温精馏装置的模块化安装提供依据。这样能显著提高系统运行效率、优化系统设计并节约工程化成本,有利于低温精馏工艺的广泛应用。

2.2 原料纯化

为了降低企业生产成本,稳定同位素生产公司采购的原料气体纯度都不高。原料气中通常含有大量的氮、水汽、二氧化碳等杂质。这些杂质气体如果不在前端纯化系统去除的话,会在低温精馏温度条件下阻塞管道、阀门和精馏塔部件,使系统设备失

效,甚至引发安全事故。因此,在原料气进入低温精馏系统前,须通过多级净化系统将原料气中的杂质去除。一般净化系统在常温条件下通过硅胶或分子筛材料吸附原料气中的水分及部分杂质,再在低温条件下(一般为液氮温度)利用分子筛的高吸附能力,去除绝大部分的氮、水、二氧化碳等杂质。最终,纯化后的原料气纯度一般需优于 99.999%。随着色谱分析技术及水分析仪的更新换代,各类杂质的检测限已达到 10^{-6} ~ 10^{-9} 量级,这都为提高检验原料气纯化工艺的效率、优化工艺条件提供了很好的基础。

2.3 监测与控制

由于稳定同位素之间的物性参数差异极其微小,因此对分离过程中的温度、压力等参数的监控精度要求很高。为保障低温精馏工艺系统的稳定运行,监测和控制系统尤为重要^[19]。只有对工艺系统中的温度、压力、液位等关键参数进行精准监测,才能通过控制系统对各个部件实时控制与调节,保障系统分离效率与稳定同位素的安全生产。

监控人员需关注精馏系统运行的主要技术参数,明确各系统中需进行气体分析的取样检测/监测点,通过监测与控制系统全程跟踪各工艺流程中的物料参数,对工艺气体进行分析及监测。为了提高低温精馏工艺过程中气体监测的精度,应结合最新的分析手段与实验结果,优化设计低温精馏的工艺流程。监测与控制系统贯穿低温精馏的全过程,为低温精馏工厂的安全运行提供了有力的保障。所以,现代化高效的稳定同位素分离生产企业应重视并优化其监测与控制系统。

3 我国稳定同位素发展前景

虽然现阶段低温精馏技术还存在一定的缺陷和不足,但它已在氢-2 同位素、碳-13 同位素、氧-18 同位素等分离方面取得了工业应用,且在其他诸多稳定同位素分离中皆有良好的应用前景,随着工艺的不断发展和优化,低温精馏技术必将在稳定同位素分离领域中发挥更为重要的作用。我国应在稳定同位素的自主化生产、开发新型稳定同位素制品方面加大研发力度。同时继续加大分离工艺及方法的深入研究,开展关键系统模拟仿真技术研究,建立低温精馏关键系统仿真软件平台,优化纯化和精馏工艺,提高对低温精馏工艺过程监测和控制的精度,实现稳定同位素的工业化稳定生产。

参考文献

- [1] Tiwari M, Singh A K, Sinha D K. Tools for understanding past climatic conditions and their applications in chemostratigraphy[M]// Chemostratigraphy Concepts, Techniques, and Applications. Elsevier, 2015, 65-92.
- [2] Terasaki J. Consistency examinations of calculations of nuclear matrix elements of double- β decay by QRPA[J]. Nuclear Theory, 2018, 37(1): 3-12.
- [3] Zdesenko Y G, Ponkratenko O A, Tretyak V I. High sensitivity GEM experiment on 2β decay of ^{76}Ge [J]. J Phys G, 2001, 27(6): 2129-2146.
- [4] 谢全新, 王黎明. 离心法制备稳定同位素综述[J]. 同位素, 2019, 32(3): 186-194.
- [5] Dafinei I, Nagorny S. Production of ^{82}Se enriched zinc selenide (ZnSe) crystals for study of neutronless double beta decay [J]. Journal of Crystal Growth, 2017, 47(5): 15-31.
- [6] 罗祎青, 袁希钢, 刘春江. 氢同位素的低温精馏分离及模拟技术[J]. 化学工程, 2004, 32(5): 10-15.
- [7] 夏修龙, 熊亮萍. 多柱互联低温精馏分离 H_2/HD 过程理论研究[J]. 原子能科学技术, 2011, 45(4): 407-411.
- [8] 顾树川, 张园茗. 秦山三期 CANDU6 型重水堆核电站[J]. 能源研究与信息, 1996, 12(4): 43-48.
- [9] 杨国华, 曾权兴. 稳定同位素分离[M]. 北京: 原子能出版社, 1989.
- [10] Glugla M. ITER fuel cycle R&D: Consequences for the design [J]. Fusion Engineering and Design, 2006, 81: 733-744.
- [11] Moody D C, Goldblanti M, McInteer B B. Alumina-catalyzed isotope exchange in CO [J]. J Catal, 1981, 67: 240-243.
- [12] Itoh K. Development of carbon isotopes separation by methane cryogenic distillation [J]. Petrotech, 1993, 16(8): 727-729.
- [13] McInteer B B. Isotope separation by distillation: Design of a carbon-13 plant [J]. Separation Science and Technology, 1980, 15(3): 491-508.
- [14] Kihara H, Kanbe T, Hayashida S, et al. Development of oxygen-18 separation process by oxygen distillation [J]. Taiyo Nissan Giho, 2004, 23: 14-19.
- [15] 李虎林. 碳、氮、氧稳定同位素生产技术现状及发展趋势[J]. 同位素, 2011, 24(B12): 7-14.
- [16] 陈玉岩, 秦川江, 肖斌, 等. 减压精馏分离稳定同位素 ^{18}O 的模拟优化研究[J]. 原子能科学技术, 2012, 46(5): 533-536.
- [17] Dumitrache D C, De Schutter B, Huesman A, et al. Modeling, analysis, and simulation of a cryogenic distillation process for ^{13}C isotope separation [J]. Journal of Process Control, 2012, 22: 798-808.
- [18] Mirela M D, Gheorghe P, Florina P. Software development for the simulation and design of the cryogenic distillation cascade used for hydrogen isotope separation [J]. Fusion Engineering and Design, 2016, 109/111: 961-964.
- [19] 李乐斌, 齐鑫, 吕卫星, 等. 低温精馏控制系统设计与实现[J]. 低温与特气, 2019, (6): 45-48. ■
- [15] 杨占彪. 全馏分煤焦油加氢生产实践[J]. 煤炭加工与综合利用, 2014, (6): 31-33.
- [16] 景介辉, 林超群, 张泽宇, 等. 煤沥青中不溶组分对中间相炭微球形成的影响[J]. 炭素, 2019, (1): 15-21.
- [17] 田志强, 杨清程, 毛羽丰, 等. 不同煤沥青对针状焦结构性能的影响[J]. 燃料与化工, 2020, 51(6): 32-34.
- [18] 杨桃, 刘森, 宋燕, 等. 高温煤沥青中间相热转化行为[J]. 新型炭材料, 2019, 34(6): 546-551.
- [19] 骆仲泱, 王少鹏, 方梦祥, 等. 煤焦油沥青的深度利用及发展前景[J]. 化工进展, 2016, 35(2): 611-616.
- [20] 孟星宇. 沥青基超级电容器电极材料的制备及其电化学性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2017.
- [21] 贺磊, 孙钰仁, 王春雷, 等. 钠离子电池负极用高性能沥青基富硫炭材料[J]. 新型炭材料, 2020, 35(4): 1-4.
- [22] 王凯, 高超, 邢欢, 等. 超纯煤沥青基活性炭的制备及其电化学性能的研究[J]. 化工新型材料, 2019, 47(4): 146-150.
- [23] 李晨, 郭永强, 李晗晗, 等. 球磨法制备煤沥青基高性能锂离子电池硅/炭负极材料[J]. 炭素技术, 2020, (5): 1-4.
- [24] Cheng X, Zha Q, Li X, et al. Modified characteristics of mesophase pitch prepared from coal tar pitch by adding waste polystyrene [J]. Fuel Processing Technology, 2008, 89(12): 1436-1441.
- [25] 孟雨辰, 马兆昆, 曹瑞雄, 等. 基于非均相成核理论开展的煤沥青净化研究[J]. 新型炭材料, 2020, 35(1): 20-25.
- [26] 王元骅. 氢化煤沥青基碳纤维的制备与性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2018.
- [27] 徐志珍, 潘鹤林. 萃取精馏法精制萘[J]. 华东理工大学学报: 自然科学版, 1999, 25(1): 29-31.
- [28] 申昌琳. 苯甲腈与萘的汽液平衡及其共沸精馏分离研究[D]. 天津: 天津大学, 2016.
- [29] 白芳, 李静, 杨运国, 等. 用于芳烃分离的低共熔溶剂及其在萃取精馏中的应用; CN107311833A [P]. 2017-11-03.
- [30] 刘文彬, 王军, 宁志强, 等. 从煤焦油洗油中提取喹啉的研究[J]. 化学与粘合, 2002, (1): 14-15.
- [31] 丁一慧, 陈航, 王东飞, 等. 高温煤焦油的超临界萃取分馏研究[J]. 燃料化学学报, 2010, 38(2): 140-143.
- [32] 何选明, 李铁鲁, 王宽强, 等. 煤焦油超临界甲醇抽提反应过程特性的研究[J]. 煤炭转化, 2011, 34(2): 59-63.
- [33] 田兆伟, 张新建, 刘子彦, 等. 从中质洗油提取高纯度 2,6-二甲基萘的工艺研究[J]. 当代化工, 2017, 46(9): 1811-1813.
- [34] 丁肖肖, 叶翠平, 李文英, 等. 吡啶在四种溶剂中的溶解度测定及关联[J]. 太原理工大学学报, 2017, 48(3): 371-375. ■

(上接第 109 页)