

# 浓缩硼-10 模拟移动床色谱分离的放大研究

付道贵,王美玲,简敏,王贯春,李刚,刘晓珍,邹从沛

(中国核动力研究设计院反应堆燃料及材料重点实验室,四川成都610213)

**摘要:**为实现 SMB 色谱分离硼-10 的工业化,进行氯型硼特效树脂排代色谱法富集硼-10 的 SMB 放大实验研究。放大研究中色谱柱的内径由原来的  $\phi$  1.0 cm 放大到  $\phi$  8.5 cm,树脂也由原先的均匀小颗粒(平均为 230  $\mu\text{m}$ )改为商用粒度范围颗粒(平均为 780  $\mu\text{m}$ )。SMB 放大色谱分离系统连续运行了约 60 d(129 次端口切换),取得富集度 31.11% ~ 40.31% 的硼-10 酸固体 68 g。根据 Fujii 理论公式,对 SMB 放大分离系统中不同端口切换次数时的富集因子  $\varepsilon$  和理论踏板高度 HETP 进行计算,结果发现  $\varepsilon$  和 HETP 在整个实验过程中均保持常量,其值分别为  $\varepsilon = 0.0092 \pm 0.0007$ ,  $\text{HETP} = 0.83 \pm 0.10$  cm。与前期小型 SMB 分离系统的实验结果相比, $\varepsilon$  变小,HETP 变大,分离效果变差明显。

**关键词:**硼特效树脂;模拟移动床;硼同位素分离;工艺放大

中图分类号:TQ128;TL25

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)02-0136-05

## Scale up of simulated moving bed chromatography separation of enriched boron-10

FU Dao-gui, WANG Mei-ling, JIAN Min, WANG Guan-chun, LI Gang, LIU Xiao-zhen, ZOU Cong-pei

(Science and Technology on Nuclear Fuel and Materials, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610213, China)

**Abstract:** In order to implement the industrial-scale simulated moving bed (SMB) chromatographic separation of enriched boron-10, a scale-up SMB test of boron-10 separation by displacement chromatography using a boron-specific resin XSC-700 in fluoride-form is carried out based on the previous work. The inner diameter of chromatographic column is enlarged from 10 mm to 85 mm, and the size of resin particle from 230  $\mu\text{m}$  to 780  $\mu\text{m}$  (commercial resin). The scale-up SMB test is run continuously for 60 days (129 port-switches) and the amount of enriched boric-10 acid solid for 31.11% ~ 40.31% (B-10 atomic fraction) is 68 g. The enrichment factor  $\varepsilon$  and the height equivalent to a theoretical plate (HETP) are calculated for the scale-up SMB system at various number of port-switch based on Fujii's equation. The values of  $\varepsilon$  and HETP are found to be constant,  $\varepsilon = 0.0092 \pm 0.0007$ ,  $\text{HETP} = 0.83 \pm 0.10$  cm, respectively. Compared with the experimental results from the previous small-scale SMB separation system, the separation results are much less effective due to smaller  $\varepsilon$  value and bigger HETP.

**Key words:** boron-specific resin; simulated moving bed; boron isotope separation; process scale up

硼-10 具有很高的热中子吸收截面,是制造热中子计数管、反应堆控制棒、热中子屏蔽材料以及脑瘤和黑色素癌等的中子俘获治疗中最重要的核素之一<sup>[1]</sup>。随着核工业,尤其是核电的迅猛发展,浓缩硼-10 的需求将大增,因此亟需从天然硼中分离富集硼-10 的生产技术。在已有的硼同位素分离方法中,离子交换色谱法是低成本获得高富集度硼-10 的一个可行方式<sup>[2]</sup>。这种方法与模拟移动床(SMB)技术的结合,不仅可实现连续分离,大大提高分离效率,还可实现自动控制,进一步降低成本。

国外已有利用 SMB 技术色谱分离氢<sup>[3-4]</sup>、氮<sup>[5]</sup>等同位素的报道,但未见有硼同位素的 SMB 色谱分离的报道。国内的中国核动力研究设计院反应堆燃料及材料重点实验室已利用 SMB 色谱技术,在柱内

径  $\phi = 1.0$  cm 的小型 SMB 上进行了硼同位素的实验研究,走通了工艺路线,并已从天然硼酸中分离出毫克量富集度 90% 以上的浓缩硼-10<sup>[6]</sup>。为实现浓缩硼-10 工业化生产(年产几十到几百千克),该实验室开展了逐级放大实验研究,交换柱内径由  $\phi = 1.0$  cm 逐步放大到  $\phi 4.5$ 、 $\phi 8.5$ 、 $\phi 30$  cm。在逐级放大过程中的主要变化是<sup>[7]</sup>: ①由于进样量的增大,非线性效应增大;②由于柱径的增大,柱效下降,非理想效应增大。这些效应对 SMB 色谱分离硼同位素的影响到底有多大,相应的系统参数、操作条件如何确定,均是在进一步放大研究中要涉及的问题。

对于理想双组分情况,利用三角理论可以较好地确定 SMB 参数,但对于非线性条件,以及非理想

因素的影响,仍然利用三角理论来确定 SMB 参数就显得不那么适用了。而采用实验方法则比较现实,得出的结论更直观、更符合实际。本文中将在之前的小型 SMB 色谱分离经验<sup>[6,8]</sup>基础上,利用 SMB 放大实验装置进行硼-10 的分离富集,获得相应的实验数据并加以适当分析,获得柱径、树脂颗粒放大后的 SMB 系统的色谱特性,为 SMB 色谱分离硼同位素的工业化生产提供技术支持。

## 1 实验部分

### 1.1 SMB 放大实验装置

图1是SMB放大实验装置示意图。系统的主要部件是5根带夹套的玻璃柱,每根柱子内径 $\phi$  8.5 cm,长100 cm,柱中装填XSC-700型硼特效树脂(树脂规格参数见表1)。与小型SMB分离系统相比<sup>[6,8]</sup>,交换柱内径由 $\phi$  1.0 cm放大到 $\phi$  8.5 cm,树脂也由原先的小颗粒(平均为230  $\mu\text{m}$ )改为商用粒度范围(平均为780  $\mu\text{m}$ )。每根柱下端的流出管路上安装一个在线电导池(池体积约4.0 mL)装置,池中的一对铂电极与电导监视仪相连,用于监测记录柱下端管路中的电导率。通过柱子夹套中的循环水调节使色谱温度保持在333 K。

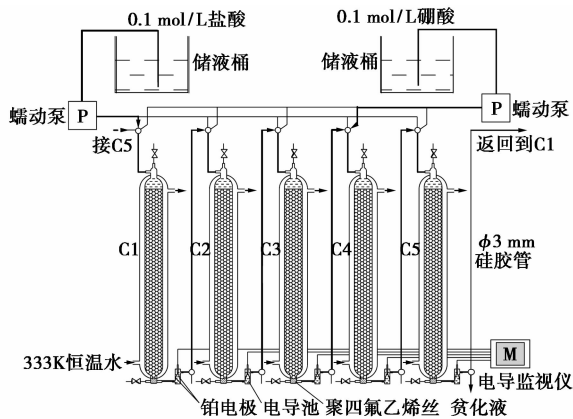


图1 SMB放大实验装置示意图

表1 XSC-700型硼特效树脂规格参数

聚合物母体结构	大孔苯乙烯-二乙烯苯共聚物
功能基团	$-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-(\text{CHOH})_4-\text{CH}_2\text{OH}$
交联度	6% DVB
颗粒直径/mm	0.315 ~ 1.25 (平均0.78)
全交换容量/( $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$\geq 2.6$
理论硼交换容量/( $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	$\geq 5.0 \text{ mg}/\text{cm}^3$ -湿树脂
最高工作温度/K	373

### 1.2 实验方法

(1)装入柱中的硼特效树脂用1.0 mol/L盐酸进行处理,一则去除杂质,二则使柱中树脂完全转型成氯型,通过增减树脂将树脂床高度调成86.5 cm,最后用去离子水冲洗至pH 2~3。

(2)所有柱子都加入0.1 mol/L的硼酸溶液,加入量约5 BV (BV为树脂床体积),加料速率为40.0 cm/h(空柱线流速),放掉硼-10贫化料。首次加入硼酸完成后,把柱子分成洗脱和加料2个区,洗脱区3根柱子(C1~C3),加料区2根柱子(C4、C5),区内柱子用硅胶管(内径0.3 cm)串连起来。洗脱区的出口管通过四通接入加料区,洗脱区和加料区的入口处都装上蠕动泵。

(3)将0.1 mol/L的洗脱剂盐酸以20 cm/h的空柱线流速加入柱C1中。这样的加料速率,硼(吸附)带被洗脱并以约7.81 cm/h的带速移动。当带边界通过装在树脂柱底部的装有铂电极的电导池后,夹住柱子下部的硅胶管,重新布置柱子的连接,即实施进出口的整体切换,切换规则是柱C1与洗脱区分离,连在加料区的柱C5后面,柱C2连在洗脱泵上,柱C5连在加料泵上,柱C3与柱C4连接,柱C4的流出管通过四通接入柱C5。此时,C2~C4为洗脱区,C5、C1为加料区。端口的周期切换程序见图2。通过这种周期性的端口切换,实现了树脂相与硼吸附带的相向逆流,也就实现了硼带的长距离连续移动。加料区出来的残余液通过这种操作被废弃,硼带后边界的硼-10得到富集。整个分离装置工作时的连接布置参见图1。该实验连续运行60 d,进行了129次的端口切换,收集了3次富集硼-10产品。

分析样品取自实验过程中柱下端少量流出液(约5 mL),用加甘露醇酸碱滴定的方法测定样品硼浓度,用固体同位素质谱仪Finnigan MAT 262测定流出液样品的硼同位素比,计算出样品的硼-10富集度。

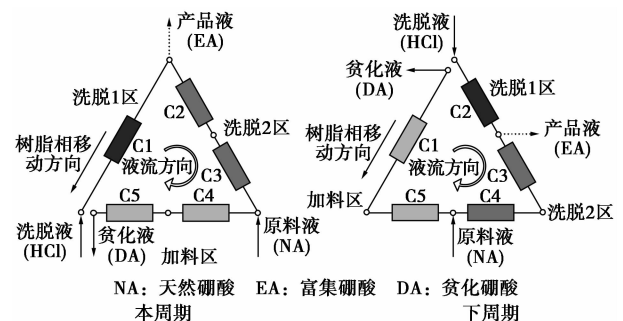


图2 三区SMB的周期切换程序

## 2 结果和讨论

### 2.1 硼带边界位置的监测

之前的研究表明<sup>[6,8]</sup>, 氯型硼特效树脂分离系统的单级分离因子  $\alpha$  约 1.020, 很接近于 1, 因此, 要取得较高富集度的浓缩硼-10, 硼吸附带需要移动相当长的距离。为完成硼吸附带的长距离移动, 需要知道柱中带边界的位置。当硼酸被树脂吸附, 或者被盐酸洗脱后, 一般很难用肉眼看出树脂柱的变化。但是, 树脂吸附硼酸后的电导率远远小于被盐酸洗脱后的电导率, 这是因为硼酸溶液是弱电解质, 而盐酸是强电解质。利用这一事实, 测量树脂床下端管路中的电导率就可以监测带边界的位置。这项技术在工作中的应用很成功, 图 3 是监测到的后边界。监测仪中记录到的边界形状比树脂柱中的要宽一些, 这是由于电导池及树脂柱下端与电导池间管路中的死体积造成的。

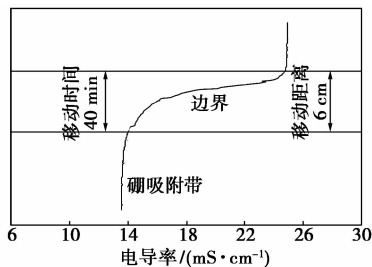


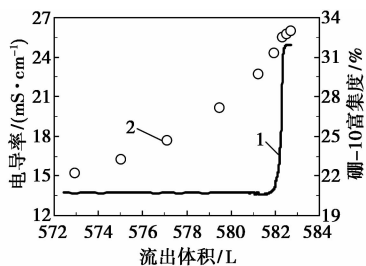
图 3 电导监测仪监测到的色谱带后边界情况

### 2.2 同位素富集及富集硼-10 的收集

整个实验运行了约 60 d, 端口切换 129 次, 硼带的平均带速为 7.81 cm/h。图 4 ~ 图 8 分别给出了端口切换 52、68、84、113、129 次后的硼带后端色谱及硼-10 富集曲线, 并且在端口切换 68、113、129 次的硼带后边界进行富集硼-10 的收集(收集区域分别见图 5、图 7 和图 8 的斜纹区), 收集到的富集硼-10 产品情况见表 2。

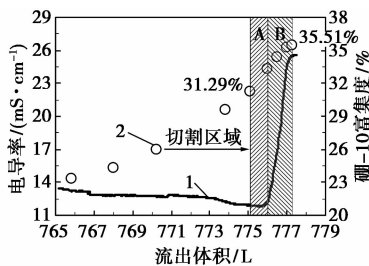
表 2 富集硼-10 产品情况

产品编号	硼-10 富集度区间/%	富集硼-10 酸溶液体积/L	富集硼-10 酸浓度/(mol·L <sup>-1</sup> )	富集硼-10 酸质量/g
A	31.29 ~ 33.28	0.91	0.120	6.75
B	33.28 ~ 35.51	1.21	0.105	7.85
C	34.48 ~ 40.31	2.71	0.108	18.10
D	31.11 ~ 34.38	2.89	0.112	20.01
E	34.38 ~ 36.02	1.11	0.111	7.62
F	36.02 ~ 38.22	1.21	0.098	7.33
合计	31.11 ~ 40.31	10.04		≈68



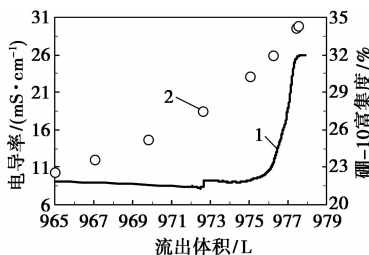
1—电导率;2—硼-10 富集度

图 4 实验运行 52 次切换后的色谱及硼-10 富集曲线



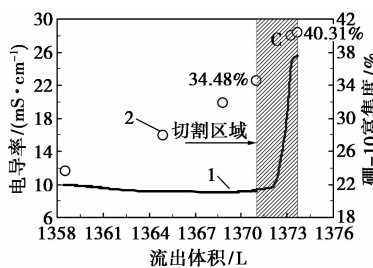
1—电导率;2—硼-10 富集度

图 5 实验运行 68 次切换后的色谱及硼-10 富集曲线



1—电导率;2—硼-10 富集度

图 6 实验运行 84 次切换后的色谱及硼-10 富集曲线



1—电导率;2—硼-10 富集度

图 7 实验运行 113 次切换后的色谱及硼-10 富集曲线

从图 4 ~ 图 8 以及表 2 可以看出, 在整个放大 SMB 实验中, 即使在富集区后端切割取出硼-10 产品后, 硼的流出曲线(以流出液电导率间接反映)基本保持稳定, 并且富集区(洗脱 1 区)的硼酸浓度保

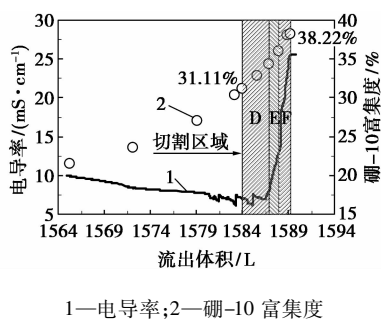


图8 实验运行129次切换后的色谱及硼-10富集曲线

持一个稳定值  $C_p = 0.111 \text{ mol/L}$ 。样品同位素分析结果表明,硼-10在硼带后边界区富集,在不同切换次数后的硼带终端,硼-10得到最大程度的富集。若不断开管路收集硼带后端的富集硼-10,硼带后终端的最大富集度随循环次数的增加而增加(比如切换52次,硼带后终端的最大富集度为32.95%,切换68次则为35.51%),即硼带后边界区的硼-10将随循环次数的增加而连续进行,富集区也随循环次数的增加而逐步增宽。从图5、图6可以看出,富集硼-10产品从富集区的后端取出后,经历16次的切换,富集区后端最高富集度由切割后的31.29%提升到34.20%,继续运行29次切换后(见图7),富集度进一步提高到40.31%。可以看出,从富集区后端取出高段富集硼-10产品后,系统继续运转一定切换次数后,硼-10富集区将恢复到切割前的富集水平。

### 2.3 斜率系数 $k$ 、富集因子 $\varepsilon$ 和 HETP

富集因子  $\varepsilon$  ( $=\alpha-1$ ) 和理论塔板高度(HETP)是表征分离系统效能的2个主要参数,而斜率系数  $k$  在一定程度上反映了硼-10富集区的宽度,宽度越小,表明色谱分离越接近于理想排代色谱。这3个色谱参数从不同侧面反映了一个分离系统色谱分离硼-10的特性。根据图4~图8中给出的硼带后边界的色谱数据,利用 Fujii 公式<sup>[9]</sup>计算出不同端口、切换次数本分离系统的上述3个色谱参数值。这些值与端口切换次数关系绘制在图9中。

从图9可看出,在整个实验运行过程中,尽管3次从硼带后边界取去富集硼-10,但  $\varepsilon$  维持于一个常数值  $0.0092 \pm 0.0007$ ,该值明显小于小型SMB分离系统的测定值  $\varepsilon = 0.020$ <sup>[8]</sup>。同样,HETP在整个实验过程中也基本维持一个常数值  $0.83 \pm 0.10 \text{ cm}$ ,该值也大于小型SMB分离系统的  $0.16 \text{ cm}$ <sup>[8]</sup>,即放大SMB系统的柱效明显变差。另外, $k$ 随着切换次数逐步减小,这表明硼-10富集区

的宽度逐步变宽。在整个实验范围内, $k$ 值处于  $0.0184 \sim 0.0215 \text{ cm}^{-1}$ ,而在小型SMB系统中则约为  $0.144 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[8]</sup>,相差1个数量级,可见放大SMB系统的富集区宽度要宽得多。这主要是由于柱径的放大以及树脂颗粒的变大及粒度不均匀造成液相在固相中的流动难以形成活塞流,非线性及非理想效应增大所致。

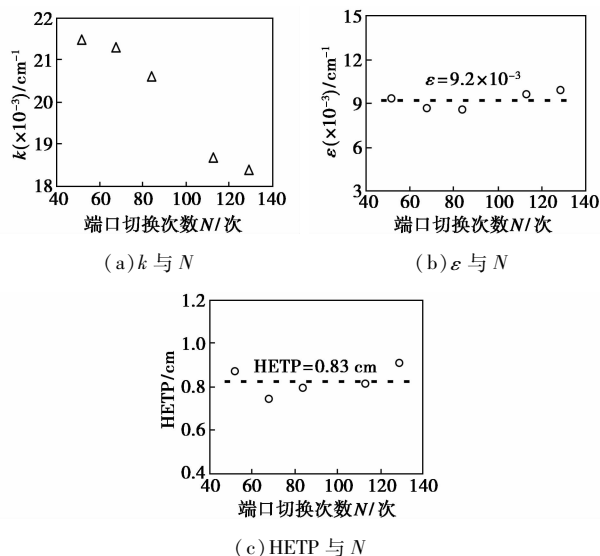


图9  $k$ 、 $\varepsilon$  和 HETP 与端口切换次数  $N$  的关系

### 2.4 切割宽度 $\Delta d$ 对产率的影响

前述可知,从富集区后端切割收集富集硼-10后,系统保持原来的操作参数继续运行一定次数后,富集度将恢复切割取样前的水平。这里就涉及从后端切割得到的富集硼-10量与再运行次数(或时间)的关系问题。很明显,若切割取得的量越多,则留在系统尾端最高富集度就越低,要重新恢复到切割前的水平就需要更多的运行次数(或时间),反之亦然。

对于目前的这种SMB操作方式,尽管流动相(硼酸原料液及盐酸洗脱液)是连续注入的,根据上面的分析,富集硼-10产品只能间隔一定时间进行收集而获得,而不是从萃取口连续接取。这样单次的切割量(以洗脱流出液体积或者硼吸附带宽度  $\Delta d$  来表示)多少一定影响着一定时间内收集到的预定富集度的硼-10产品量。这里就涉及单次切割量与产率  $\eta$  的关系。

对于SMB色谱分离硼-10系统而言,硼吸附带移动一定距离后,硼-10在柱中的浓度分布可以用 Fujii 公式表示:

$$R = 1 - \{ (1 - R_0) / [1 + (e^{kR_0L_m} - 1)e^{kd}] \} \quad (1)$$

式中, $L_m$ 为吸附带移动距离,定义为参考边界所走

过的距离, cm;  $d$  为相对于  $L_m$  的内距离, cm;  $R$  为由参考边界至取样位置的距离  $d$  处的硼-10 的富集度, %;  $R_0$  为原料溶液的硼-10 富集度, %;  $k$  为斜率系数, 当参考边界为前边界时  $d$  为正, 为后边界时  $d$  为负;  $R_m$  为当  $d = 0$  时, 硼吸附带后边界的最大富集度, %。

若要在硼吸附带紧靠  $R_m$  附近切割接取富集度为  $R_p$  的富集硼-10 产品, 则  $R_p$  应满足:

$$R_q < R_p < R_m \quad (2)$$

式中,  $R_q$  为切割位置的富集度, %。

对于有限的切割硼吸附带宽度  $\Delta d$  (比如  $< 30$  cm), 可以认为在这个宽度上富集度是线性的, 则:

$$R_p = (R_q + R_m)/2 \quad (3)$$

根据式(1),  $R_q$  和  $R_m$  分别为:

$$R_m = 1 - [(1 - R_0)/e^{skR_0L_m}] \quad (4)$$

$$R_q = 1 - \{ (1 - R_0)/[1 + (e^{skR_0L_m} - 1)e^{k(\Delta d)}] \} \quad (5)$$

联合式(3) ~ (5) 就可以确定出  $R_m$ 、 $R_p$  以及  $L_m$ 。

切割后留在柱中的是以  $R_q'$  ( $= R_q$ ) 为最大富集度的富集带。此时的  $R_q'$  根据式(1) 可以表达为:

$$R_q' = 1 - (1 - R_0)/e^{skR_0L_q'} \quad (6)$$

根据式(6) 计算出硼吸附带达到最大富集度  $R_q'$  时所移动的距离  $L_q'$ 。

利用  $L_m$  和  $L_q'$ , 就可以确定切割后富集度再次恢复到  $R_m$  的时间  $\Delta t$  (d), 即:

$$\Delta t = (L_m - L_q')/24u_B \quad (7)$$

式中,  $u_B$  为硼吸附带的带速, cm/h。

由此可以计算出单次切割  $\Delta d$  硼吸附带时的产率, 用下式表示:

$$\eta = [61.83SuC_p(\Delta d/u_B)]/\Delta t \quad (8)$$

式中,  $\eta$  为产率, g/d;  $S$  为交换柱截面积,  $\text{cm}^3$ ;  $u$  为盐酸空柱线性流速, cm/h;  $C_p$  为富集硼-10 产品液浓度, mol/L。

利用前面求出的放大 SMB 分离系统参数  $k$  和  $\varepsilon$  以及实验参数, 再利用式(3) ~ (8) 可以计算出截取

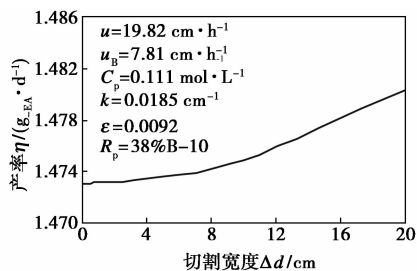


图 10 放大 SMB 分离系统切割宽度与产率的关系

出 38% 富集硼-10 产品的产率与切割宽度  $\Delta d$  的关系。从图 10 中可以看出, 在有限切割范围内 ( $< 30$  cm), 产率随切割宽度而缓慢增加。

### 3 结论

采用内径  $\phi 85$  mm 色谱柱进行了为期约 60 d, 端口 129 次切换的氯型硼特效树脂色谱分离富集硼-10 的 SMB 放大实验研究。获得了约 68 g 富集度 31.11% ~ 40.31% 的硼酸固体。

根据 Fujii 理论公式对不同切换次数的色谱分离系统进行了斜率系数  $k$ 、富集因子  $\varepsilon$  和 HETP 计算, 发现  $\varepsilon$  和 HETP 在整个扩大实验过程中均保持常量, 其值分别为  $\varepsilon = 0.0092 \pm 0.0007$ ,  $\text{HETP} = 0.83 \pm 0.10$  cm。与之前的小型 SMB 实验相比, 放大 SMB 实验系统的  $\varepsilon$  和 HETP 明显变差。  $k$  随着切换次数逐步减小, 总体而言, 也均小于小型 SMB 分离系统。

初步的计算表明, 在有限切割范围内 ( $< 30$  cm), SMB 放大分离系统分离硼-10 的产率随硼吸附带后端的切割宽度增加而缓慢增加。

### 参考文献

- [1] Kakihana H, Kotata M, Satoh S, *et al.* Fundamental studies on the ion-exchange separation of boron isotopes [J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1977, 50(1): 158 - 163.
- [2] Aida M, Fujii Y, Okamoto M. Chromatographic enrichment of  $^{10}\text{B}$  by using weak-base anion-exchange resin [J]. Separation Science and Technology, 1986, 21(6/7): 643 - 654.
- [3] Andreev B M, Kruglov A V, Selivanenko Y L. Continuous isotope separation in systems with solid phase, I. gas-phase separation of isotopes of the light elements [J]. Separation Science and Technology, 1995, 30(16): 3211 - 3227.
- [4] Fujiwara H, Fukada S, Nishikawa M. A study of a new hydrogen isotope separation system using a simulated moving bed [J]. Separation Science and Technology, 2001, 36(3): 337 - 348.
- [5] Kruglov A V, Andreev B M, Pobjadaev Y E. Continuous isotope separation in systems with solid phase, II. Separation of nitrogen isotopes with use of ion-exchange resin [J]. Separation Science and Technology, 1996, 31(4): 471 - 490.
- [6] 王美玲, 刘晓珍, 付道贵, 等. 用硼特效树脂离子交换色谱法分离硼同位素的工艺: CN, 101274217A [P]. 2008 - 10 - 01.
- [7] 林炳昌, 宋峰, 蓝绍鹏, 等. 抗菌素替考拉宁模拟移动床色谱分离的中试研究 [J]. 化学世界, 2003, 44(10): 524 - 528.
- [8] 王美玲, 付道贵, 王贯春, 等. 同位素分离理论在硼同位素分离中的应用 [J]. 化学工程, 2013, 41(12): 39 - 41, 92.
- [9] Fujii Y, Aida M, Okamoto M, *et al.* A theoretical study of isotope separation by displacement chromatography [J]. Separation Science and Technology, 1985, 20(5/6): 377 - 392. ■