

以二氧化碳为介质扩散分离碳同位素的可行性研究

李俊杰, 潘建雄, 周明胜, 姜东君

(清华大学 工程物理系, 北京 100084)

摘要: 为进一步提高气体扩散法分离 ^{13}C 同位素的效率, 在前期初步实验的基础上, 开展单级扩散分离参数优化实验研究, 并进行高丰度 ^{13}C 同位素制备的级联方案初步设计。在相对优化的实验参数条件下, 气体扩散分离二氧化碳的基本全分离系数可以达到 1.01 以上。对单级分离实验数据进行计算, 初步拟合出供料流量与膜前后压强的函数关系。采用多元分离理论对扩散分离二氧化碳进行级联分析计算, 以天然二氧化碳为原料, 可通过两次级联分离获得高丰度 ^{13}C 同位素。第一次阶梯级联分离的重馏分 ^{13}C 同位素丰度大于 42%, 并将其作为第二次阶梯级联分离的供料, 第二次阶梯级联分离的轻馏分 ^{13}C 同位素丰度大于 90%。

关键词: 碳同位素; 气体扩散法; 二氧化碳; 基本全分离系数; 阶梯级联

中图分类号: TL25+1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-7512(2022)04-0348-08

doi: 10.7538/tws.2021.youxian.043

Feasibility Study on Diffusion Separation of Carbon Isotope Using Carbon Dioxide as Processing Gas

LI Junjie, PAN Jianxiong, ZHOU Mingsheng, JIANG Dongjun

(Department of Engineering Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: In order to further improve the separation effect of ^{13}C isotope by gas diffusion method, on the basis of preliminary experiments, the single-stage diffusion separation parameter optimization experimental study and the preliminary design of the cascade scheme for the production of high-abundance ^{13}C isotope are carried out. Under relatively optimized experimental parameters, the overall separation factor of gas diffusion separation of carbon dioxide can reach more than 1.01. Calculate the experimental data of single-stage separation and initially fit the function relationship between the feed flow rate and the pressure before and after the membrane. The multivariate separation theory is used to carry out cascade analysis and calculation for the diffusion separation of carbon dioxide. With natural carbon dioxide as the feed, high abundance ^{13}C isotope can be obtained through two cascade separations. The ^{13}C isotope abundance of the heavy fraction in the first squared-off cascade separation is greater than 42%, and it is used as the

feed for the second squared-off cascade separation, and the ^{13}C isotope abundance of the light fraction in the second squared-off cascade separation is greater than 90%.

Key words: carbon isotopes; gas diffusion method; carbon dioxide; overall separation factor; squared-off cascade

^{13}C 同位素在医疗诊断、食品安全、生物农业、地质环境等多个领域具有广泛的应用^[1-4],其典型应用为幽门螺旋杆菌诊断^[5]。为获得 ^{13}C 同位素产品,需要对其进行富集。目前能用于 ^{13}C 同位素富集的方法有激光法、气体离心法、低温精馏法、气体扩散法、化学交换法、热扩散法等,其中仅有低温精馏法实现了高丰度 ^{13}C 同位素的工业化生产,目前国内尚不具备生产能力^[5-12]。在实验研究方面,上海化工研究院从2005年开始,完成了一氧化碳低温精馏法分离 ^{13}C 同位素的小试和中试研究^[5];清华大学工程物理系从2012年开始,进行了气体离心法和气体扩散法分离 ^{13}C 同位素的研究^[8-11]。在实验研究的基础上,上海化工研究院进行了低温精馏法的数值模拟工作^[5],清华大学工程物理系也开展了气体离心级联的设计和计算^[11],为 ^{13}C 同位素的工业化生产提供理论支持和方案设计。气体扩散法单级流量大、运营成本低^[13],随着膜科学技术的发展、分离装置及配套设备的改进,以二氧化碳为介质扩散分离碳同位素有可能产生经济效益,具有研究意义。气体扩散法制备高丰度 ^{13}C 同位素的分离级数较多,需要设计合理的生产流程和分离级联结构,以提高分离效率,降低生产成本^[10]。因此,本文在单级扩散分离参数优化实验的基础上,进一步开展分离级联和流程的设计,探究以二氧化碳为介质扩散分离碳同位素的可行性。

1 扩散分离介质

综合考虑相对分子质量、操作可行性和质谱分析等条件,选取二氧化碳作为气体扩散分离介质。天然碳元素有 ^{12}C 、 ^{13}C 两种同位素,丰度分别为98.89%和1.11%,天然氧元素有 ^{16}O 、 ^{17}O 、 ^{18}O 三种同位素,丰度分别为99.76%、0.04%和0.20%。通过计算可以得到二氧化碳不同分子组成的组分所占的摩尔百分比,以及不同相对分子质量的组分中 ^{13}C 同位素的丰度,结果列于表1,其中丰度低于0.001%的组

分可忽略不计。

在前期初步的单级扩散分离实验中,探究了不同实验条件,例如膜前压强,以及装置结构,例如多孔膜层数,对于分离系数的影响^[10],在此基础上,进一步优化实验参数,选择合适的实验条件,并且完善装置结构,提升装置的密封可靠性,开展了一系列单级扩散分离实验。

表1 天然二氧化碳的分子组成和摩尔百分比
Table 1 Molecular composition and mole percentage of natural carbon dioxide

分子组成	摩尔百分比	相对分子质量	^{13}C 同位素丰度
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$	98.41%	44	0
$^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$	1.11%	45	93.80%
$^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$	0.07%		
$^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$	0.40%	46	0.20%
$^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{17}\text{O}$	—		
$^{13}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$	—		
$^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$	0.005%	47	96.80%
$^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{17}\text{O}$	—		
$^{13}\text{C}^{17}\text{O}^{17}\text{O}$	—		

2 单级扩散分离实验

2.1 实验结果

调节分流比为0.5,膜前后压强比为5,选择一合适的膜前压强作为基准压强 P_0 ,通过调整膜前压强 P_m ,改变 P_m/P_0 的比值,开展单级扩散分离实验,结果如图1所示。其中,将膜前压强为基准压强 P_0 时测得的供料流量 G_0 定义为基准流量。气体扩散分离中,理想浓化分离系数为重、轻两种组分相对分子质量之比的平方根,实际浓化分离系数可通过计算轻馏分中轻、重两种组分的摩尔百分比之比与供料中轻、重两种组分的摩尔百分比之比之比值得出。

从实验结果中可以得知:(1)单级扩散分离实验的浓化分离系数最大可达1.0052;(2)在膜前压强为 $P_0 \sim 2P_0$ 的范围内,浓化分离系数 ≥ 1.004 。

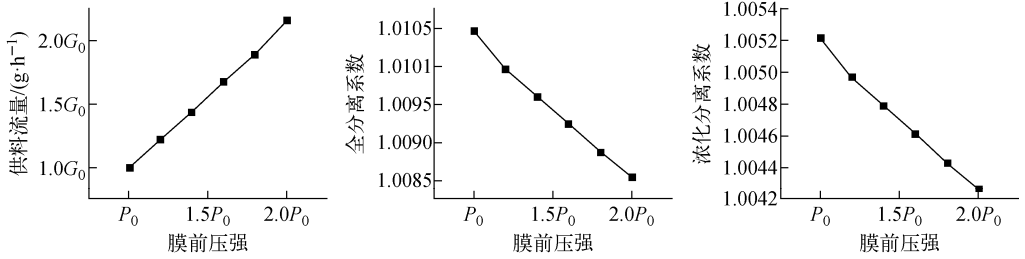


图1 单级扩散分离实验结果

Fig. 1 The results of single-stage diffusion separation experiment

2.2 供料流量与膜前后压强的关系

扩散分离的过程中,气体通过分离膜的流量由两部分组成:分子流和粘性流,也称为克努森流和泊氏流动,分子流的流量 G_1 和粘性流的流量 G_2 与膜前压强 P_m 、膜后压强 P_v 的函数关系为^[14-15]:

$$G_1 = \frac{8r}{3l}(P_m - P_v) \sqrt{\frac{1}{2\pi MRT}} \quad (1)$$

$$G_2 = \frac{r^2}{8l\mu RT}(P_m^2 - P_v^2) \quad (2)$$

其中 r 为膜孔孔径, l 为膜孔长度, M 为气体分子的相对分子质量, R 为摩尔气体常数, T 为绝对温度, μ 为气体粘滞系数。由式(1)和式(2)可知,分子流流量与膜前后压强的差成正比,粘性流流量与膜前后压强的平方差成正比,在扩散分离实验中,分子流流量和粘性流流量各占一定的比例,可以将实验中分子流的实际流量 G_{10} 和粘性流的实际流量 G_{20} 简化为式(3)和式(4),其中 A 和 B 均为与膜前后压强无关的系数。

$$G_{10} = A(P_m - P_v) \quad (3)$$

$$G_{20} = B(P_m^2 - P_v^2) \quad (4)$$

气体扩散分离实验中的供料流量 G 可以表示为:

$$G = G_{10} + G_{20} = A(P_m - P_v) + B(P_m^2 - P_v^2) \quad (5)$$

将式(5)的两侧同时除以 $(P_m - P_v)$,可以得到:

$$\frac{G}{P_m - P_v} = A + B(P_m + P_v) \quad (6)$$

由式(6)可知,对供料流量与膜前后压差之比和膜前后压强之和进行线性拟合,可以得到供料流量与膜前后压强的函数关系,拟合结果如图2所示。

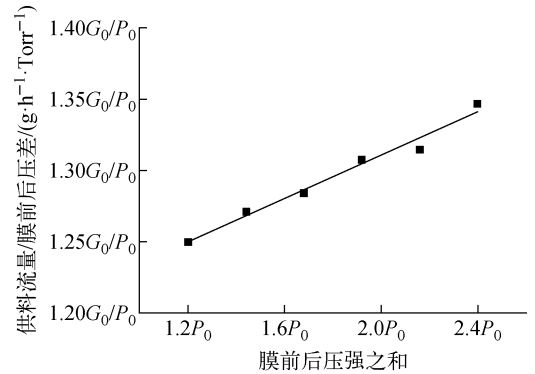


图2 供料流量与膜前后压强的关系

Fig. 2 The relationship between the feed flow rate and the pressure before and after the membrane

拟合得到的函数表达式为:

$$\frac{G}{P_m - P_v} = 1.15923 \frac{G_0}{P_0} + 0.07585(P_m + P_v) \quad (7)$$

通过式(7)可以计算得到不同膜前压强下的分子流和粘性流流量的占比,结果列于表2。从拟合函数和计算结果中可以得知:(1)随着膜前压强上升,分子流流量和粘性流流量均上升;(2)在扩散分离实验中,气体的过膜形式以

表2 不同膜前压强下分子流和粘性流流量的占比
Table 2 The proportion of the flow rate of molecular flow and viscous flow under different pressures before the membrane

膜前压强	分子流占比	粘性流占比
P_0	92.72%	8.28%
$1.2P_0$	91.39%	8.61%
$1.4P_0$	90.09%	9.91%
$1.6P_0$	88.83%	11.17%
$1.8P_0$	87.61%	12.39%
$2P_0$	86.42%	13.58%

分子流为主,但随着膜前压强的上升,粘性流流量的占比逐渐增大;(3)粘性流流量占比增大,能够产生同位素分离效应的分子流流量占比减小,导致浓化分离系数随着膜前压强的上升而下降。

3 扩散分离级联设计

3.1 基本全分离系数

以二氧化碳为介质进行扩散分离为多元分离,在多元分离中采用 Kai 提出的多元分离系数的定义^[16],任意两种组分 i 和 j 之间的全分离系数 γ_{ij} 定义为:

$$\gamma_{ij} = \frac{C'_i/C'_j}{C''_i/C''_j} \quad (8)$$

式中, C'_i 和 C''_i 分别为 i 组分在轻馏分和重馏分中的丰度, C'_j 和 C''_j 分别为 j 组分在轻馏分和重馏分中的丰度。基本全分离系数 γ_0 与全分离系数 γ_{ij} 之间的关系为:

$$\gamma_{ij} = \gamma^{\Delta M_{i,j}} \quad (9)$$

式中, $\Delta M_{i,j} = M_j - M_i$, M_j 和 M_i 分别为 j 组分和 i 组分的相对分子质量。

根据单级扩散分离实验的结果,浓化分离系数可以达到 1.005,基本全分离系数 γ_0 取 1.01 进行级联计算。

3.2 扩散分离的流程

由表 1 可知,相对分子质量为 45 和 47 的组分中 ^{13}C 同位素丰度较高,但相对分子质量为 47 的组分的摩尔百分比仅为 0.005%,所以扩散级联的设计应当以富集相对分子质量为 45 的组分为目标。但由于 ^{18}O 同位素的存在,相对

分子质量为 45 和 46 的组分的摩尔百分比分别为 1.178% 和 0.403%,且相对分子质量为 46 的组分中 ^{13}C 同位素丰度很低。以天然二氧化碳为原料,进行一次级联分离之后,相对分子质量为 45 和 46 的组分均会被富集,因此需要第二次级联分离来降低相对分子质量为 46 的组分的摩尔百分比^[17]。

3.3 级联计算

综合考虑级联效率、生产可行性和设备成本等条件,分别进行二机型、三机型和四机型的阶梯级联计算。其中,每种机型分别代表一种单级流量。以天然二氧化碳为原料,第一次级联分离的供料流量为 F_1 ,第二次级联分离的供料流量为 F_2 。使用定常态迭代法进行分离级联的计算,目标是在级联总级数相同、级联分流比相同、四种机型单级流量确定的条件下,使得第一次级联分离的重馏分 ^{13}C 同位素丰度大于 42%,将其作为第二次级联分离的供料,使得第二次级联分离的轻馏分 ^{13}C 同位素丰度大于 90%。四种机型的单级流量 N_1 、 N_2 、 N_3 、 N_4 分别为供料流量的 80、120、160、240 倍。

3.3.1 二机型阶梯级联 第一次和第二次二机型阶梯级联分离的级数均为 900 级,两种机型的流量为供料流量的 120 倍和 240 倍。经过计算,级联的流量分布如图 3 所示, ^{13}C 同位素丰度随级联级数的变化如图 4 所示。

第一次级联分离的总流量为 $132\ 000F_1$,重馏分中相对分子质量为 44、45、46、47 的组分的摩尔百分比分别为 1.12%、44.15%、54.10%、0.63%,重馏分中 ^{13}C 同位素丰度为 42.14%。

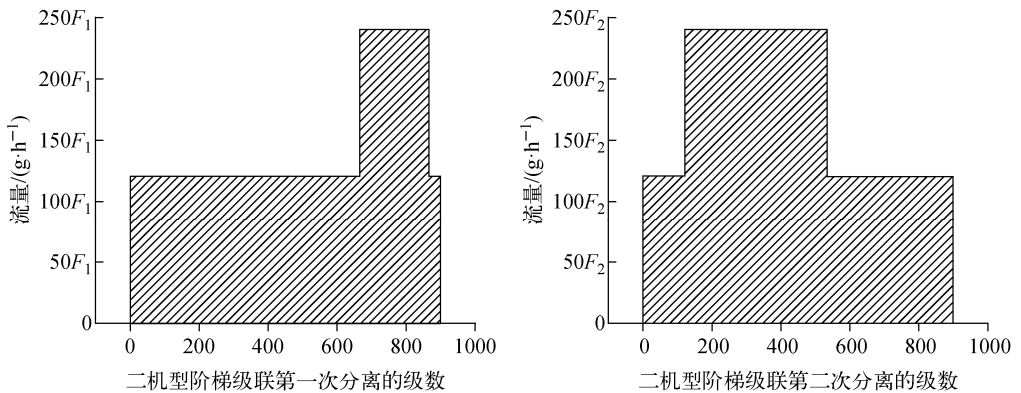


图 3 二机型阶梯级联两次分离的流量分布

Fig. 3 Flow distribution of two separations of two-machine squared-off cascade

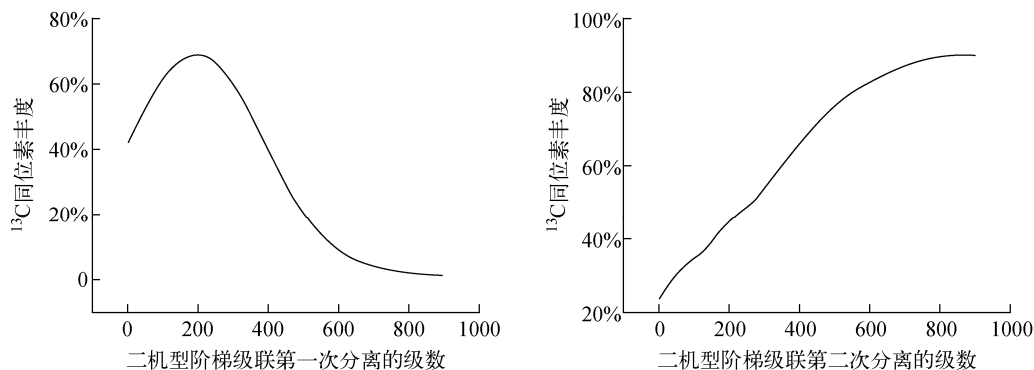


图4 二机型阶梯级联两次分离的 ^{13}C 同位素丰度变化

Fig. 4 The abundance of ^{13}C isotope in two separations of two-machine squared-off cascade

第二次级联分离的总流量为 $157\,200F_2$ ，轻馏分中相对分子质量为 44、45、46 的组分的摩尔百分比分别为 2.65%、96.05%、1.30%，轻馏分中 ^{13}C 同位素丰度为 90.09%。

3.3.2 三机型阶梯级联 第一次和第二次三机型阶梯级联分离的级数均为 900 级，三种机

型的流量为供料流量的 80、160、240 倍。经过计算，级联的流量分布如图 5 所示， ^{13}C 同位素丰度随级联级数的变化如图 6 所示。

第一次级联分离的总流量为 $106\,000F_1$ ，重馏分中相对分子质量为 44、45、46、47 的组分的摩尔百分比分别为 1.12%、44.11%、54.14%、

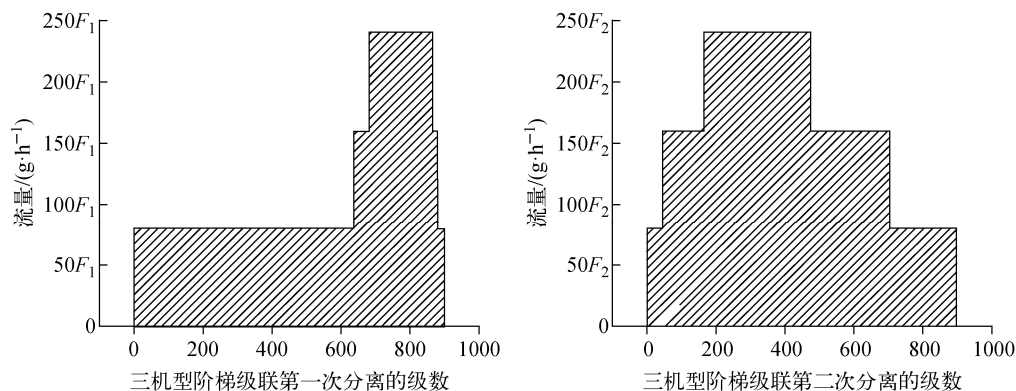


图5 三机型阶梯级联两次分离的流量分布

Fig. 5 Flow distribution of two separations of three-machine squared-off cascade

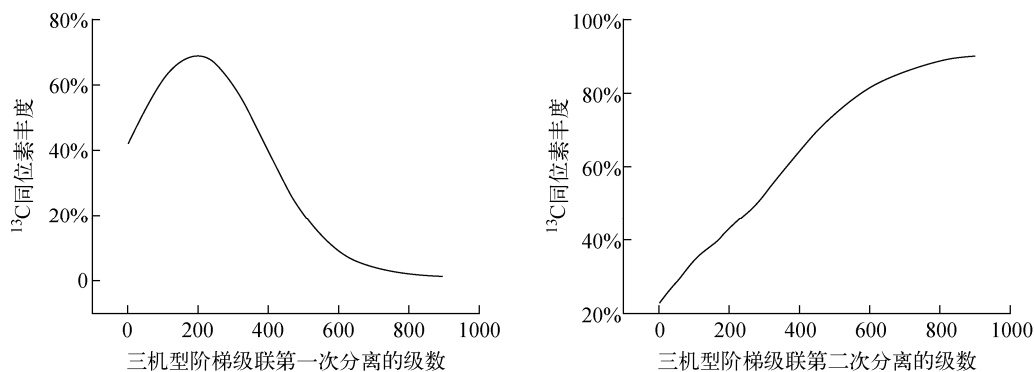


图6 三机型阶梯级联两次分离的 ^{13}C 同位素丰度变化

Fig. 6 The abundance of ^{13}C isotope in two separations of three-machine squared-off cascade

0.63%,重馏分中 ^{13}C 同位素丰度为42.10%。

第二次级联分离的总流量为 $149\,600F_2$,轻馏分中相对分子质量为44、45、46的组分的摩尔百分比分别为2.09%、95.95%、1.96%,轻馏分中 ^{13}C 同位素丰度为90.00%。

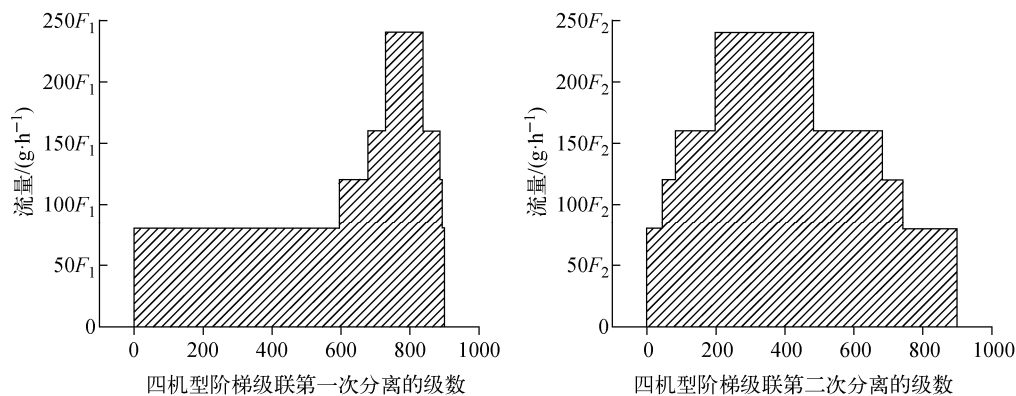


图7 四机型阶梯级联两次分离的流量分布

Fig. 7 Flow distribution of two separations of four-machine squared-off cascade

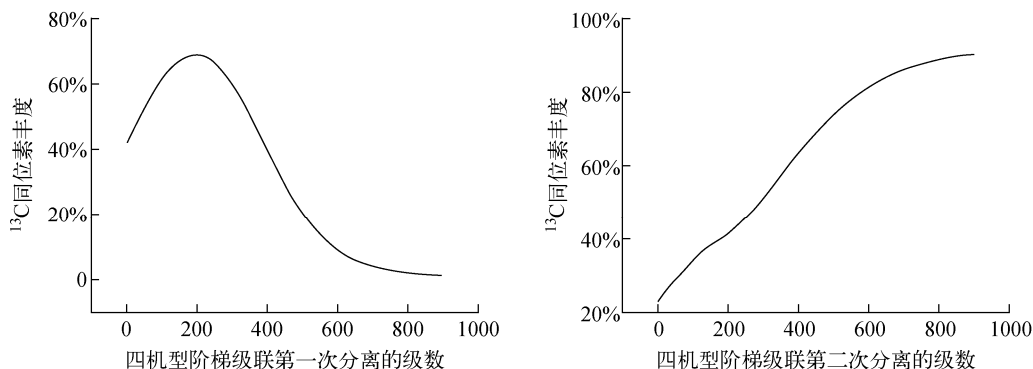


图8 四机型阶梯级联两次分离的 ^{13}C 同位素丰度变化

Fig. 8 The abundance of ^{13}C isotope in two separations of four-machine squared-off cascade

第一次级联分离的总流量为 $100\,960F_1$,重馏分中相对分子质量为44、45、46、47的组分的摩尔百分比分别为1.11%、44.07%、54.18%、0.64%,重馏分中 ^{13}C 同位素丰度为42.05%。

第二次级联分离的总流量为 $146\,800F_2$,轻馏分中相对分子质量为44、45、46的组分的摩尔百分比分别为2.05%、95.98%、1.97%,轻馏分中 ^{13}C 同位素丰度为90.03%。

3.3.4 结果汇总 第一次和第二次阶梯级联分离的参数列于表3和表4。经过级联计算可以得知,以天然二氧化碳为原料,通过第一次900级的阶梯级联分离可以使得重馏分的 ^{13}C 同

3.3.3 四机型阶梯级联 第一次和第二次四机型阶梯级联分离的级数均为900级,四种机型的流量为供料流量的80、120、160、240倍。经过计算,级联的流量分布如图7所示, ^{13}C 同位素丰度随级联级数的变化如图8所示。

位素丰度大于42%,将其作为第二次900级阶梯级联的供料,通过第二次阶梯级联的分离可以使得轻馏分的 ^{13}C 同位素丰度大于90%。随着阶梯级联机型数量的增加,级联的总流量下降。

4 结论

本研究在前期初步的单级扩散分离实验的基础上^[10],进一步开展单级扩散分离参数优化实验和气体扩散阶梯级联富集 ^{13}C 同位素的计算,得到以下结论。

(1) 单级扩散分离实验的浓化分离系数最大可以达到1.005。

表3 第一次阶梯级联分离的参数

Table 3 The parameters of the first squared-off cascade separation

机型	二机型	三机型	四机型
单机流量	120F ₁ , 240F ₁	80F ₁ , 160F ₁ , 240F ₁	80F ₁ , 120F ₁ , 160F ₁ , 240F ₁
级联总流量	132 000F ₁	106 000F ₁	100 960F ₁
重馏分 ¹³ C同位素丰度	42.14%	42.10%	42.05%

表4 第二次阶梯级联分离的参数

Table 4 The parameters of the second squared-off cascade separation

机型	二机型	三机型	四机型
单机流量	120F ₂ , 240F ₂	80F ₂ , 160F ₂ , 240F ₂	80F ₂ , 120F ₂ , 160F ₂ , 240F ₂
级联总流量	157 200F ₂	149 600F ₂	146 800F ₂
轻馏分 ¹³ C同位素丰度	90.09%	90.00%	90.03%

(2) 通过对膜前压强、膜后压强、供料流量的测量和线性拟合,得到了供料流量和膜前后压强的函数关系,并且通过计算得出了气体过膜流量中分子流和粘性流所占的比例。分子流占据主导,但随着膜前压强的上升,粘性流占比逐渐上升。这也符合随着膜前压强的上升,浓化分离系数逐渐下降的实验结果。

(3) 二氧化碳的级联分离为多元分离,¹³C同位素主要在相对分子质量为45的组分中。由于¹⁸O同位素的存在,相对分子质量为46的组分中¹³C同位素丰度很低,无法通过一次分离直接获得高丰度¹³C同位素,需要进行两次级联分离。根据单级扩散分离实验的结果,气体扩散分离二氧化碳的基本全分离系数为1.01,在此基础上采用多元分离理论,进行气体扩散阶梯级联分离二氧化碳的计算。以天然二氧化碳为原料,通过第一次阶梯级联分离,可以使得重馏分的¹³C同位素丰度大于42%,将¹³C同位素丰度高于42%的二氧化碳作为第二次阶梯级联分离的供料,通过第二次阶梯级联分离,可以使得轻馏分的¹³C同位素丰度大于90%。

以上结论可以为扩散分离二氧化碳制备碳同位素的可行性提供理论依据。

参考文献:

- [1] 杨国华. 稳定同位素(核技术丛书)[M]. 北京:原子能出版社,1988:11-13,67-68.
- [2] 吴浩,谢丽琪,靳保辉,等. 气相色谱-燃烧-同位素比率质谱法测定葡萄酒中5种挥发性组分的

碳同位素比值及其在产地溯源中的应用[J]. 分析化学,2015,43(3):344-349.

Wu Hao, Xie Liqi, Jin Baohui, et al. Gas chromatography-combustion-isotope ratio mass spectrometry for determination of five volatile components in wine and its application in geographical origin traceability[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2015, 43(3): 344-349 (in Chinese).

- [3] 韩琼,王宝利. 浮游植物稳定碳同位素分馏机制及环境应用[J]. 生态学杂志,2017,36(5):1436-1443.

Han Qiong, Wang Baoli. Mechanisms of stable carbon isotope fractionation by phytoplankton and its environmental applications[J]. Chinese Journal of Ecology, 2017, 36(5): 1436-1443 (in Chinese).

- [4] 葛体达,王东东,祝贞科,等. 碳同位素示踪技术及其在陆地生态系统碳循环研究中的应用与展望[J]. 植物生态学报,2020,44(4):360-372.

Ge Tida, Wang Dongdong, Zhu Zhenke, et al. Tracing technology of carbon isotope and its applications to studies of carbon cycling in terrestrial ecosystem[J]. Chinese Journal of Plant Ecology, 2020, 44(4): 360-372 (in Chinese).

- [5] 李虎林,田叶盛,李良君. ¹³C同位素的分离工艺设计与实验研究[J]. 同位素,2019,32(6):403-410.

Li Hulin, Tian Yesheng, Li Liangjun. Process design and experiment study for the separation of isotope ¹³C[J]. Journal of Isotopes, 2019, 32

- (6): 403-410(in Chinese).
- [6] 晓晨. 俄罗斯的碳同位素分离研究[J]. 激光与光电子学进展, 2000(1):37.
Xiao Chen. Research on separation of carbon isotope in Russia[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2000(1): 37(in Chinese).
- [7] 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.
Xie Quanxin, Wang Liming. Review on production of stable isotope by centrifugal method[J]. Journal of Isotopes, 2019, 32(3): 186-194 (in Chinese).
- [8] 周明胜, 李梁, 徐燕博, 等. 以正辛烷为介质离心分离碳同位素[J]. 同位素, 2012, 25(3): 140-143.
Zhou Mingsheng, Li Liang, Xu Yanbo, et al. Centrifugal separation of carbon isotopes using n-octane as processing gas[J]. Journal of Isotopes, 2012, 25(3): 140-143(in Chinese).
- [9] 裴根, 周明胜, 姜东君. 以氟利昂-11 为介质离心分离碳和氯同位素[J]. 同位素, 2017, 30(2): 125-130.
Pei Gen, Zhou Mingsheng, Jiang Dongjun. Centrifugal separation of carbon and chlorine isotopes using freon-11 as processing gas[J]. Journal of Isotopes, 2017, 30(2): 125-130(in Chinese).
- [10] 李俊杰, 潘建雄, 周明胜, 等. 气体扩散法分离二氧化碳实验研究[J]. 同位素, 2021, 34(2): 141-146.
Li Junjie, Pan Jianxiong, Zhou Mingsheng, et al. Experimental study on carbon dioxide separation by gas diffusion[J]. Journal of Isotopes, 2021, 34(2): 141-146(in Chinese).
- [11] 孙启明, 蹇丛徽, 周明胜, 等. 以七氟丙烷为介质离心分离碳同位素[J]. 同位素, 2018, 31(4): 222-227.
Sun Qiming, Jian Conghui, Zhou Mingsheng, et al. Centrifugal separation of carbon isotopes using heptafluoropropane as processing gas[J]. Journal of Isotopes, 2018, 31(4): 222-227 (in Chinese).
- [12] 杨国华. 同位素化学交换 COCO 过程与 CO₂/氨基甲酸酯体系浓集¹³C对比实验[J]. 核技术, 1986(1):32-37, 62.
Yang Guohua. The COCO process of isotope chemical exchange and the concentration of CO₂/carbamate system ¹³C comparative experiment [J]. Nuclear Techniques, 1986(1): 32-37, 62(in Chinese).
- [13] 肖啸菴. 同位素分离[M]. 北京:原子能出版社, 1999:191-196.
- [14] 时钧. 膜技术手册[M]. 北京:化学工业出版社, 2001:1-20.
- [15] 巴朗诺夫 V U. 同位素—性质、制取与应用[M]. 王立军等, 译. 北京:清华大学出版社, 2004:94-104.
- [16] Kai T. Theoretical analysis of ternary UF₆ gas isotope separation by centrifuge[J]. Journal of Nuclear Science and Technology, 1983, 20(6): 491-502.
- [17] 周明胜, 裴根, 李俊杰, 等. 以二氧化碳为介质制备高丰度碳-13 同位素的方法:中国, 201911296985.6 [P]. 2020-03-20.