

УДК 544.582.2

РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПНЫХ СМЕСЕЙ ВОДОРОДА, СОДЕРЖАЩИХ ТРИТИЙ, В СИСТЕМЕ ГАЗ–ТВЕРДАЯ ФАЗА. ОБЗОР

© 2022 г. М. Б. Розенкевич^a, *, А. Н. Перевезенцев^b, Н. Н. Кулов^c^aРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия^bЦентр передовых тритиевых технологий, Научный центр Калхам, Великобритания^cИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Россия

*e-mail: rozenkev@mail.ru

Поступила в редакцию 02.04.2022 г.

После доработки 15.04.2022 г.

Принята к публикации 21.04.2022 г.

Проведен анализ различных методов разделения газовой смеси изотопов водорода, в том числе и при высокой концентрации трития в ней, на основе которого делается заключение о круге задач, решение которых целесообразно проводить с использованием разделительных установок, использующих изотопные эффекты в рабочих системах водород–твердая фаза. Рассматриваются термодинамические характеристики для двух типов сорбентов, взаимодействие водорода с которыми происходит по физическому или химическому механизмам. Приводятся экспериментальные данные по эффективности разделения тритий содержащих изотопных смесей водорода методами вытеснительной хроматографии, короткоциклового адсорбции, противоточным гиперсорбционным методом, в том числе в секционированной колонне.

DOI: 10.31857/S0040357122040054

ВВЕДЕНИЕ

Разделение изотопов водорода при высокой концентрации трития в смеси предъявляет особые требования к участвующим в процессе разделения веществам с точки зрения их радиационной устойчивости. С учетом этого наиболее подходящими для этого являются технологии, использующие в процессе разделения в качестве рабочего вещества сам водород или его комбинацию с устойчивой к радиационному воздействию трития твердой фазой. К числу первых относятся низкотемпературная ректификация и термодиффузия водорода, вторые основаны на адсорбционном взаимодействии водорода с материалами, поглощающими водород.

В табл. 1 приведены значения однократных разделительных эффектов, характерные для этих трех методов. Заметим, однако, что масштабы потоков водорода, которые могут быть переработаны по этим технологиям, отличаются на несколько порядков величины.

Первая в мире крупномасштабная установка ректификации водорода была пущена в эксплуатацию в 1954 г. в Советском Союзе в г. Чирчике [3]. Установка была предназначена для получения дейтерия с последующим его превращением в тяжелую воду. При ее создании был решен целый ряд сложнейших технических проблем. Одной из

главных была задача глубокой очистки водорода, прежде всего, от кислорода (до остаточной концентрации 10^{-9} – 10^{-10} об. доли). Впоследствии эта технология стала основной при производстве тяжелой воды для нужд СССР (г. Днепродзержинск). Позднее (1972 г.) во Франции (Гренобль) начала свою работу построенная компанией Зульцер (Швейцария) установка ректификации водорода, предназначенная для детритизации тяжеловодного замедлителя исследовательского ядерного реактора [4]. Установка позволяла извлекать из тяжелой воды около 20 г трития в год, поддерживая его концентрацию в воде реактора около 2 Ки/кг, и для этого поток водорода в разделительной колонне составлял более 40 $\text{нм}^3/\text{ч}$. Наконец, в 1987 г. в г. Дарлингтон (Канада) была пущена в эксплуатацию значительно более крупная установка ректификации, которая при потоке перерабатываемого водорода в несколько сотен $\text{нм}^3/\text{ч}$ позволяла извлекать из тяжелой воды энергетических тяжеловодных реакторов CANDU около 2.5 кг трития [5]. В последующие годы менее масштабных установок ректификации водорода для обращения с тритий содержащим водородом были созданы и эксплуатировались в разных странах мира [6–9]. Отсюда следует, что эта технология достаточно хорошо освоена. Однако ее применение возможно при условии относительно больших потоков

Таблица 1. Значения коэффициентов разделения (α) для изотопных смесей протий–тритий при ректификации водорода, в процессе его термодиффузии и изотопном обмене с твердой фазой

№ пп.	Метод разделения	Диапазон рабочих температур, К	Коэффициент разделения для смеси протий–тритий
1	Ректификация водорода	21–23	1.95 [1]
2	Термодиффузия водорода	278–973	1.15 [2]
3	Обмен с твердой фазой	77–298	1.10–2.50 [1]

водорода, так как даже при небольшом диаметре разделительной колонны (1.5–2.0 см) необходимо использовать поток водорода в несколько сотен литров в час.

Напротив, метод термодиффузии может быть использован для решения задач переработки небольшого (несколько литров в год) количества высокоактивных отходов трития, образующихся, например, при синтезе меченых тритием соединений или при изучении поведения трития в конструкционных материалах. Например, в [10] проведен расчет термодиффузионной колонны диаметром 13 мм и высотой 2 м, которая при величине потока питания 250 см³/ч с концентрацией трития 50 ат. % позволяет получать около 100 см³/ч продукта с концентрацией трития 98 ат. %.

Процессы разделения на основе равновесного взаимодействия водорода с твердой фазой, которые в многоступенчатом варианте реализуются с использованием хроматографических или гиперсорбционных установок, по своей производительности занимают промежуточное положение между ректификацией и термодиффузией, но именно такой масштаб разделительных установок требуется в большинстве лабораторий, имеющих дело с изотопными смесями водорода с большой концентрацией трития. Поэтому основное внимание в этой обзоре будет уделено именно таким системам.

1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА В СИСТЕМАХ С ТВЕРДОЙ ФАЗОЙ

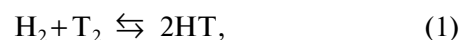
Твердая фаза, участвующая в этих процессах разделения, подразделяется на два типа:

– сорбенты с развитой поверхностью, на которых процесс адсорбции проходит по физическому механизму. К ним относятся оксиды алюминия и кремния, а также различные молекулярные сита. Поскольку химическая связь в молекуле водорода не рвется, изотопный обмен представляет собой процесс фазового изотопного обмена (ФИО) в си-

стеме водород в газовой фазе–водород, сорбированный на поверхности;

– специфические сорбенты на основе палладия, его сплавов и других интерметаллических соединений (ИМС) в виде мелкодисперсных порошков или композитов, на которых происходит процесс хемосорбции. Поскольку в процессе хемосорбции химическая связь в молекуле водорода разрывается, этот обмен относится к процессу химического изотопного обмена (ХИО).

Следует обратить внимание на одно принципиальное различие процессов разделения на этих сорбентах. На сорбентах первого типа реакция гомолекулярного изотопного обмена (ГМИО) молекул водорода, записанная, например, для смеси протия и трития следующим образом



не протекает и, следовательно, в ходе разделительного процесса не изменяется молекулярный состав газовой смеси. Вследствие отсутствия диссоциации молекул водорода при физической адсорбции на поверхности сорбента из бинарной смеси протия и трития в зависимости от ее состава может происходить сорбция трех видов пар молекул: H₂ и HT, HT и T₂, H₂ и T₂, и, следовательно, изотопное равновесие будут характеризовать три коэффициента разделения – $\alpha_{\text{H}_2\text{-HT}}$, $\alpha_{\text{HT-HT}}$, $\alpha_{\text{H}_2\text{-T}_2}$, связь между которыми может быть записана следующим образом:

$$\alpha_{\text{H}_2\text{-T}_2} = \alpha_{\text{H}_2\text{-HT}} \cdot \alpha_{\text{HT-T}_2}. \quad (2)$$

Еще одна особенность изотопного обмена при физической сорбции водорода заключается в том, что, в отличие от металлов и ИМС, в таких системах на поверхности сорбента, как правило, не протекает процесс орто-пара-конверсии водорода и поэтому наблюдается селективность сорбента по отношению к спиновым изомерам водорода. При этом следует отметить, что для трития и дейтерия разница между нормальным при комнатной температуре и равновесным при данной температуре орто-пара-составом становится заметной при температуре ниже 50 К, а у протия равновесное содержание орто-формы уменьша-

Таблица 2. Значения коэффициентов разделения для изотопной смеси H_2-D_2 (в скобках – H_2-T_2) нормального орто-пара состава на разных адсорбентах при температуре 77 К

Сорбент	Давление, МПа	Коэффициент разделения
Цеолит NaX	0.1	2.07 (2.57)
Al_2O_3	0.026	1.54
SiO_2	0.040	1.36
Активированный уголь	0.1	1.20

ется примерно на 50% (от 75%) уже при азотной температуре. Для примера приведем значение коэффициента разделения для пары пара-орто-против, полученный на цеолите NaX при температуре 77 К – 1.28 [11], причем пара-против концентрируется в газовой фазе. Это является причиной того, что однократные разделительные эффекты в изотопных смесях с пара-водородом больше, чем с орто. Например, для смеси H_2-T_2 коэффициенты разделения при адсорбции на оксиде алюминия при температуре 77 К и давлении около 0.03 МПа для орто-формы $\alpha = 2.81$, а для пара-формы – $\alpha = 3.86$ [12].

Отечественные синтетические цеолиты, как правило, содержат добавки оксида железа, на котором может протекать орто-пара конверсия. Поэтому при изотопном обмене молекул противя с любыми другими молекулярными формами молекул водорода, которые всегда являются более тяжелыми и лучше сорбируются, использование таких сорбентов приводит к увеличению α , особенно при температуре ниже 77 К. Наоборот, при обмене несимметричных молекул с молекулой трития орто-пара-конверсия будет снижать α , особенно при температуре ниже 50 К. Наиболее отчетливо это показано в обзоре работ по определению коэффициентов разделения изотопов водорода на цеолитах [13]: при определении коэффициента разделения при адсорбции на цеолите NaA при температуре 48 К для смеси H_2-HT и D_2-DT определены коэффициента разделения 4.7 и 1.9, а при температуре 22–25 К – 69 и 4.3 соответственно.

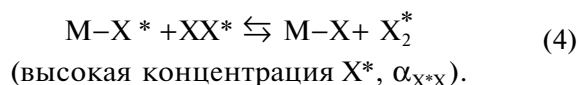
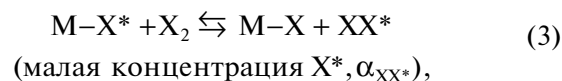
Следует отметить, что величины коэффициентов разделения изотопов водорода при адсорбции на цеолитах при сопоставимых температурах значительно превышают значения, характерные для адсорбции на Al_2O_3 , SiO_2 , активированном угле (табл. 2, [12]).

Отметим, что при указанном в таблице давлении достигается такое заполнение сорбента, при котором дальнейшее увеличение давления не оказывает влияния на коэффициент разделения.

Из сравнения значения коэффициента разделения для системы противий–третий для цеолита

NaX с аналогичной величиной для низкотемпературной ректификации водорода (см. табл. 1) следует, что с термодинамической точки зрения даже при более высокой температуре цеолиты имеют преимущество по сравнению с ректификацией. При этом, разумеется, следует иметь в виду, что процесс разделения с использованием сорбентов, как правило, периодический, а емкость сорбентов по отношению к водороду не превышает сотен cm^3/g .

Для адсорбентов второго типа, у которых сорбция водорода сопровождается разрывом химической связи в молекуле и образованием гидридов, этот процесс можно представить уравнениями химических реакций



В этих уравнениях M – гидридообразующий металл или ИМС, X , X^* – пара отличающихся изотопов водорода (в отличие от других металлов и ИМС, для палладия и титана X^* – более тяжелый изотоп водорода, так как при равновесии гидридообразования тяжелый изотоп водорода концентрируется в газовой фазе).

В ряде работ [11, 14–16] показано, что значения коэффициентов разделения изотопов водорода при использовании металлов и ИМС в широком диапазоне температур удовлетворительно согласуются с результатами расчета квантостатистическим методом с использованием для гидрида модели гармонического осциллятора. Для этого расчета необходимо иметь значения частот колебания связи $M-X$ в гидридной фазе хотя бы для одного из изотопов водорода. Тогда значение коэффициента разделения, например, для реакции (3) можно рассчитать по уравнению:

Таблица 3. Расчетные и экспериментальные значения коэффициентов разделения α_{HT} для разных гидридообразующих сорбентов

Гидрид металла или ИМС	$\omega_{\text{M-H}}, \text{см}^{-1}$	α_{HT} расчетное		α_{HT} экспериментальное	
		$T = 173 \text{ К}$	$T = 273 \text{ К}$	T	α_{HT}
$\text{PdH}_{0.4}^*$	476	6.67	—	273	2.93
TiH_2^*	828	1.32	1.67	623	1.49
VH_2	1217	5.64	—	273	1.91
$\text{LaNi}_5\text{H}_{6.6}$	1070	2.62	1.21	195	2.04
ZrNiH_3	1056	2.43	1.16	300	1.05
NiMnH_2	1172	4.48	1.66	313	1.37
$\text{TiVH}_{4.5}$	1115	3.31	1.39	313	1.18

* Выше уже указано, что в этих системах тяжелый изотоп концентрируется в газовой фазе.

$$\alpha_i = \frac{\left[\frac{U_{\text{XX}^*} (1 - \exp - U_{\text{XX}})}{U_{\text{XX}} (1 - \exp - U_{\text{XX}^*})} \exp[-1/2(U_{\text{XX}^*} - U_{\text{XX}})] \right]}{\left[\frac{(1 - \exp - U_{\text{M-X}})}{(1 - \exp - U_{\text{M-X}^*})} \right]^3 \exp[-1/2(U_{\text{M-X}} - U_{\text{M-X}^*})]^3}, \quad (5)$$

в котором величина U_i — приведенная температура — определяется по уравнению $U_i = \frac{h c \omega_i}{k T}$, в котором h и k — постоянные Планка и Больцмана, c и T — скорость света и температура, ω_i — собственная частота колебания соответствующих молекул, см^{-1} .

Из уравнения (5) следует, что для оценки величины коэффициента разделения необходимо знать только величины частот колебания молекул. В табл. 3 приведены значения коэффициентов разделения для изотопной смеси протий-третий в области малых концентраций трития (α_{HT}) для ряда металлов и ИМС.

Из приведенных в таблице данных следует, что использование в качестве адсорбентов металлов и ИМС уже при температуре 173 К обеспечивает значительно более высокие значения коэффициентов разделения по сравнению с сорбентами первого типа. Важно заметить также, что вследствие того, что образование гидридов сопровождается протеканием реакции ГМИО водорода, это обуславливает концентрационную зависимость коэффициента разделения. При этом предельные значения коэффициентов разделения, например, изотопной смеси протий-третий для областей малого (α_{HT}) и высокого (α_{TH}) содержания трития в соответствии с уравнениями реакций (3), (4) связаны между собой простым выражением:

$$\alpha_{\text{TH}} = \alpha_{\text{HT}} \frac{4}{K_{\text{HT}}}, \quad (6)$$

в котором величина K_{HT} представляет собой константу равновесия реакции (1) гомолекулярного изотопного обмена. При температуре 300 К константа равновесия этой реакции равна 2.579¹. Это означает, что при 300 К коэффициент разделения для области высокой концентрации трития в 1.55 раза будет выше коэффициента разделения в области малой его концентрации. Таким образом, для системы водород-палладий в многоступенчатом процессе разделения изотопной смеси протий-третий коэффициент разделения будет увеличиваться по мере увеличения концентрации трития в смеси. Значение коэффициента разделения при любой концентрации трития $\alpha_{\text{H-T}}$ можно определить по уравнению

$$\alpha_{\text{H-T}} = \frac{4}{K_{\text{HT}}} + 2 \frac{[\text{H}_2]}{[\text{HT}]} \alpha_{\text{HT}}, \quad (7)$$

рассчитывая отношение концентраций H_2 и HT с использованием следующего уравнения:

¹ Температурную зависимость константы равновесия реакции ГМИО для тритий содержащей смеси изотопов водорода можно рассчитать по уравнению $\ln K_{\text{XX}^*} =$

$$= \sum_{n=0}^4 a_n \left(\frac{300}{T}\right)^n \quad [16, \text{с. 35}] \text{ со следующими коэффициентами } a_n:$$

Изотопная смесь	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4
$\text{H}_2\text{-T}_2, K_{\text{HT}}$	1.47751	-0.36356	-0.33119	0.20811	-0.04410

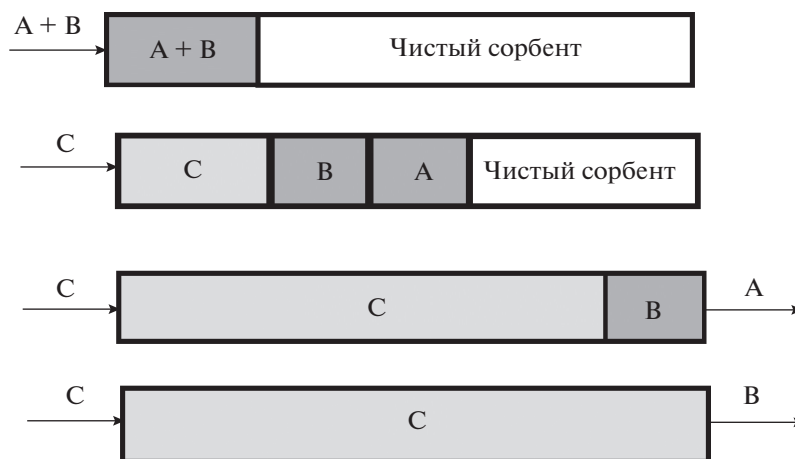


Рис. 1. Принципиальная схема процесса вытеснительной хроматографии.

$$[T] \cdot \left(\frac{[H_2]}{[HT]} \right)^2 - (0.5 - [T]) \cdot \frac{[H_2]}{[HT]} - \frac{1 - [T]}{K_{HT}} = 0, \quad (8)$$

в котором $[T]$ – концентрация трития в газовой фазе, ат. доля.

2. РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПНЫХ СМЕСЕЙ ВОДОРОДА МЕТОДОМ ХРОМАТОГРАФИИ

Изотермы адсорбции протия и дейтерия на палладии были измерены уже в конце 30-х годов прошлого столетия, а в 50-х годах Е. Глюкауф, очевидно, впервые применил метод газовой хроматографии для разделения протия и дейтерия используя гидрид палладия характеризующийся большим термодинамическим изотопным эффектом сорбции водорода [17]. В колонке диаметром 8 мм и высотой 44 см, заполненной асбестом с нанесенным на него палладиевой чернью, при использовании в качестве вытеснителя протия из смеси примерно 50 об. % протия с дейтерием был получен практически чистый (99.5%) дейтерий. Начиная с этого момента хроматографический метод начали использовать для разделения изотопных смесей водорода в различных вариантах его проведения (фронтальном, проявительном, вытеснительном) как для получения изотопно обогащенных продуктов, так и для аналитических целей. Наибольшее распространение для разделения изотопных смесей водорода получил вытеснительный метод, суть которого поясняет рис. 1.

В этом методе разделение компонентов бинарной газовой смеси А + В осуществляется за счет движения компонентов смеси вдоль колонки в условиях их многоступенчатого вытеснения из адсорбента веществом с большей сорбционной способностью (компонентом С, см. рисунок). В ходе этого процесса компонент с меньшей сорбцион-

ной способностью опережает партнера смеси и первым выходит из колонки.

Систематическое исследование хроматографического разделения изотопной смеси протия и дейтерия с целью сравнения эффективности процесса разделения при использовании двух методов – вытеснительной (в том числе и самовытеснительной, т.е. без использования дополнительного вытеснителя) и фронтальной хроматографии - проведено в работе [18]. В составе экспериментальной установки четыре хроматографические колонки. Внутренний диаметр каждой из них 3.0 мм, длина 70 см, в качестве адсорбента использован порошок палладия со средним размером гранулы 350 мкм в количестве 10 г. Максимальная адсорбционная емкость каждой колонки по водороду – 720 нсм³. Перед началом экспериментов сорбент в колонках активировали путем выдерживания при температуре 220°C в течение 1 ч в токе аргона и затем при той же температуре в течение 1 ч в вакууме. Затем исходная смесь изотопов водорода подается в первую колонку. В работе использовали четыре исходные смеси протия с дейтерием с разной концентрацией дейтерия – от природной до 50 ат. %.

Для пояснения принципа работы установки на рис. 2 приведена упрощенная схема, в состав которой включены две последовательно работающие колонки.

В режиме самовытеснительной хроматографии методика работы была следующей. Нужно количество исходной изотопной смеси из емкости 1 при температуре 30°C вводили в первую колонку при закрытом кране на выходе из нее. При этом из-за предпочтительной адсорбции на Pd протия на выходе из колонки образуется зона, обогащенная дейтерием (затемненная зона на рис. 2а). После полного заполнения колонки водородом ее нагревали до температуры 220°C, кра-

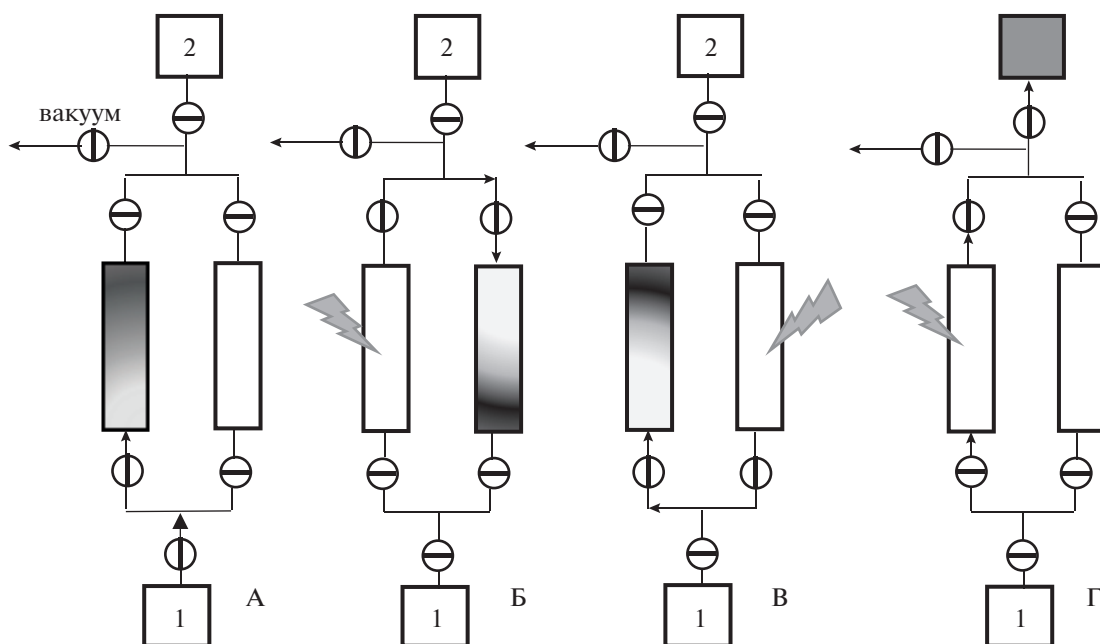


Рис. 2. Принципиальная схема установки для разделения смеси изотопов водорода в системе протий–дейтерий вытеснительным и фронтальным методами хроматографии.

ны на выходе колонки устанавливали в положение, позволяющее направить десорбирующийся газ в находящуюся при температуре 30°C соседнюю колонку. При этом степень разделения исходной смеси увеличивается (рис. 2б).

Эту процедуру повторяли до тех пор, пока концентрация дейтерия в головной фракции десорбирующегося газа не достигнет заданной величины (рис. 2в). После достижения заданной степени разделения смеси обогащенный продукт перепускают в емкость 2 (рис. 2г), а колонку готовят к повторной процедуре разделения изотопной смеси. Полученные экспериментальные данные показали, что при исходной концентрации дейтерия 5 ат. % концентрация дейтерия в максимуме десорбционного пика достигает 50 ат. % при шестикратном цикле сорбция десорбция и не изменяется, если число циклов увеличено до 12.

В варианте вытеснительной хроматографии в качестве газа-вытеснителя использовали водород. Нужно количество изотопной смеси вводили в колонку с чистым подготовленным сорбентом при температуре 30°C. Затем в колонку начинали подачу природного водорода, а выход колонки соединяли с продуктовой линией. Головная фракция выходящего из колонки газа, обогащенная дейтерием, поступает на анализ. В этом режиме при исходном содержании дейтерия в смеси 5 ат. % на выходе колонки удается получить изотопную смесь с концентрацией дейтерия около 65 ат. %, а при исходной концентрации дейтерия 55 ат. % – получить практически чистый дейтерий.

При исследовании эффективности разделения методом фронтальной хроматографии в первую колонку при температуре 30°C непрерывно подают газовую смесь с известным изотопным составом. Когда давление в колонке начинает расти, поток выходящего газа направляется по циркуляционной линии в следующую колонку. Обогащенный дейтерием продукт отбирают на выходе после всех четырех колонок. Выходные концентрационные зависимости для этого метода хроматографического разделения качественно повторяют данные, получаемые в варианте вытеснительной хроматографии.

Учитывая, что на палладии как сорбенте эффективно проходит реакция ГМИО, во всех исследованных вариантах разделения в выходящей после колонок газовой смеси распределение изотопологов водорода было равновесным. Для сравнения методов использовали величины степени разделения K :

$$K = \frac{(X_D/X_H)_{\text{ВЫХ}}}{(X_D/X_H)_{\text{ВХ}}} \quad (9)$$

и степени извлечения R , рассчитанной как отношение количества дейтерия во фракции, собранной как продукт, к его количеству в первоначально введенной смеси. При этом продуктом считали изотопную смесь при условии

$$\frac{x_{D,\text{ВЫХ}} - x_{D,\text{ВХ}}}{x_{D,\text{ВЫХ}}} \geq 0.05. \quad (10)$$

Таблица 4. Сравнение значений K и R при разделении смеси протий-дейтерий $x_{D,вх} = 5$ ат. % в одной колонке при температуре сорбции 30°C

Метод разделения	$[D]_{\max}$ в продукте, ат. доля	Степень разделения, K	Степень извлечения, R , %
Самовытеснительный	0.227	5.6	14.0
Вытеснительный	0.652	35.6	83.7
Фронтальный	0.683	40.9	41.7

Таблица 5. Качество продуктов хроматографического разделения на установке тритиевого завода реактора JET

Изотоп как продукт	Протий	Дейтерий	Тритий
Концентрации примесей: норматив/достигнуто			
Дейтерий	<1*/0.17	>98/99.7	<0.25/0.13
Тритий	<0.5/0.03	<1/0.01	>98/99.96

* Первая величина показывает требования к продукту, вторая – качество полученного продукта.

В табл. 4 проведено сравнение параметров процесса разделения при использовании одной хроматографической колонки и величине $x_{D,вх} = 5$ ат. % .

Из приведенных данных следует преимущества метода вытеснительной хроматографии для выделения небольших количеств дейтерия (с точки зрения авторов – и трития) из газовой смеси изотопов водорода.

Наиболее масштабное практическое применение для разделения тритий содержащих газовых смесей вытеснительная хроматография нашла в тритиевом заводе реактора JET (JET Active Gas Handling System, AGHS) [19]. Основными элементами установки являются четыре хроматографические колонки, каждая из которых состоит из двух термостатируемых трубок длиной 2.7 м с внутренним диаметром 3.4 см. В колонки в качестве сорбента загружен порошок палладия, нанесенный на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (18–20 мас. % Pd). Емкость всех четырех колонок по протию составляет около 14 кПа м³, а по дейтерию – около 13 кПа м³ (при температуре 50°C и давлении 0.1 МПа). Для сорбции и хранения изотопов водорода, включая протия как газа-вытеснителя, используются четыре урановых контейнера. Контроль за получаемыми продуктами процесса разделения проводится с использованием комбинации в качестве детекторов катарометра и ионизационной камеры. Подготовка колонок для проведения разделения смеси изотопов водорода проводится за счет их продувки потоком гелия при температуре 320 К. Присутствие водорода в потоке гелия контролируется с использованием термопар, которые фиксируют повышенные температуры, возникающие за счет теплоты сорбции водорода на палладию.

После заполнения подготовленной колонки разделяемой изотопной смесью (объем сорбируемой порции составляет 20–25 ндм³) проводят

цикл ее разделения путем подачи в колонку с сорбированной смесью потока протия в качестве газа вытеснителя. Разделение продолжается до тех пор пока промежуточные фракции и продукты не выйдут из колонны в следующей последовательности:

- “чистый гелий”,
- промежуточная фракция He + T₂,
- “чистый тритий” (T₂),
- промежуточная фракция T₂ + DT + D₂,
- “чистый дейтерий” (D₂),
- промежуточная фракция D₂ + DH + H₂,
- “чистый протий”.

Полный цикл разделения, включающий последующую регенерацию колонки, занимает около 8 ч. Четыре хроматографические колонки системы разделения позволяют за 24 ч переработать около 250 литров изотопной смеси.

Описанная хроматографическая система разделения тритий содержащих изотопных смесей водорода в ходе проведения на реакторе JET экспериментов DTE1 с дейтерий- тритиевой плазмой и последующей детритизации плазменной камеры была использована более 160 раз при этом тритий, пригодный для повторного использования в реакторе, был получен не менее 40 раз. В ходе всех этих экспериментов качество полученных трития и дейтерия значительно превышало установленные требования (табл. 5).

Подводя итог рассмотренному в этом разделе материалу, отметим, что приведенные данные свидетельствуют о том, что метод вытеснительной хроматографии с использованием сорбентов на основе палладия, с одной стороны, является эффективным методом разделения изотопных смесей водорода, в том числе и при высокой концентрации трития в них, однако, с другой стороны обладает недостатком, связанным с периодично-

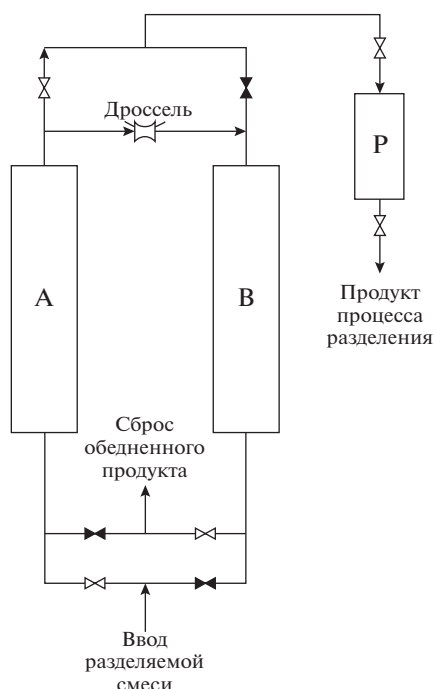


Рис. 3. Принципиальная схема разделительной установки по методу циклической адсорбции.

стью процесса разделения, ограничивающей его производительность.

3. РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПНЫХ СМЕСЕЙ ВОДОРОДА МЕТОДАМИ КОРОТКОЦИКЛОВОЙ АДСОРБЦИИ

В качестве возможного варианта увеличения производительности методов разделения изотопов водорода в системе газ–твёрдое тело заслуживают внимания работы, направленные на использование для этого методов короткоциклового адсорбции [20–23]. Эти методы уже достаточно давно начали использоваться для разделения газовых смесей, в частности, для выделения азота или кислорода из воздуха. Работы по использованию этого метода для разделения изотопов водорода наиболее активно проводятся в Национальной лаборатории в Саванна–Ривер [21]. При этом рассматриваются возможности использования для этого двух разновидностей метода: адсорбции при переменном давлении (Pressure Swing Adsorption, PSA) и адсорбции при циклировании температуры (Thermal Cycling Adsorption Process, TCAP). Принципиальная схема установки с использованием этих методов на примере разделения смеси азот-кислород приведена на рис. 3.

В состав установки входят два адсорбера А и В, заполненные селективным для одного из компонентов сорбентом, ресивер Р, дроссель, соединяющий адсорберы, и система запорной арматуры.

PSA процесс проводится следующим образом. На первой стадии в адсорбер А напускают при повышенном давлении воздух. Газ, покидающий этот адсорбер, обогащён плохо сорбируемым компонентом, собирается в ресивере. В это же время давление в адсорбере В понижается, и газ, обеднённый целевым компонентом, сбрасывается. При этом одновременно в него через дроссель частично перепускается газ из адсорбера А и дополнительно вытесняет сорбированный компонент.

На второй стадии разделяемая газовая смесь напускается при повышенном давлении в адсорбер В, а в адсорбере А давление понижается, обеднённый газ десорбируется и сбрасывается. Операционный цикл занимает время от 5–10 с до нескольких минут и многократно повторяется.

Разделение газовой смеси методом ТСАР проводится аналогичным образом, но переключение режимов сорбция-десорбция осуществляется за счёт изменения температуры, а не давления. При этом, однако, длительность разделительного цикла значительно увеличивается вследствие тепловой инерционности колонн. С этой точки зрения метод PSA имеет преимущество. Тем не менее, при разделении изотопных смесей водорода, содержащих тритий, необходимость дополнительной очистки газа из регенерируемого адсорбера накладывает ограничения на применение метода PSA. Поэтому большее распространение для решения таких задач получил метод ТСАР. При этом большое внимание уделяется механической прочности адсорбента при многократных циклах сорбции и десорбции водорода и резких изменениях температуры [22, 23].

Принципиальная схема, приведенная на рис. 3, пригодна только для разделения бинарной изотопной смеси водорода. Разделение смесей, содержащих все три изотопа, требует использования каскадной схемы, состоящей из двух или нескольких разделительных ступеней. Различные варианты реализации таких процессов приведены в [24, 25]. Заметим, однако, что использование метода короткоциклового адсорбции в практике разделения тритий содержащих изотопных смесей водорода в настоящее время все еще находятся на стадии разработки, а не широкого применения.

4. РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПНЫХ СМЕСЕЙ ВОДОРОДА ГИПЕРСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ

Недостатком рассмотренных выше хроматографических методов является периодический режим процесса разделения. Непрерывный противоточный процесс разделения в системе твёрдое тело–водород можно реализовать при использовании противоточных установок, в которых противоток обменивающихся фаз осуществляется за счёт пере-

Таблица 6. Разделение изотопов водорода в гипersedорбционных колоннах [15]

Адсорбент	Изотопная смесь	T, °C	Поток H ₂ кмоль/м ² ·ч	Размеры колонны, м		Степень разделения
				высота	диаметр	
Pd	H ₂ –HD	21	1.8	0.2	0.015	>122
SiO ₂	H ₂ –D ₂	–196	3.0	2.0	0.02	56
C	H ₂ –D ₂	–187	2.5–12.6	0.46	0.038	42

мещения твердой фазы под действием силы тяжести вниз по колонне навстречу потоку водорода. В качестве узлов обращения потоков в таких установках используются внизу – обогреваемый десорбер водорода, вверху – охлаждаемый адсорбер. Такой противоточный процесс разделения в литературе называют гипersedорбционным. Основные трудности в его реализации заключаются, во-первых, в организации равномерного перемещения твердой фазы в колонне и, во-вторых, в возврате твердого сорбента из десорбера в адсорбер. При этом при длительной непрерывной работе установки неизбежно возникают проблемы, связанные с истиранием движущегося в колонне сорбента.

В литературе имеется информация о практической реализации такого процесса при разделении изотопной смеси протий–дейтерий с использованием в качестве сорбентов активированного угля [26], силикагеля [27], и, наконец, гранулированного палладиевого сорбента [28]. Сравнение эффективности процесса разделения, достигнутого в этих работах, проведено в таблице 6. Из приведенных данных видно, что наиболее эффективно разделения изотопной смеси в противоточной колонне проходит при использовании в качестве сорбента гранулированного палладия: процесс протекает при комнатной температуре и

характеризуется достижением максимальной степени разделения.

Тем не менее, проблемы в организации противоточного движения твердого тела и газа в условиях гипersedорбционного процесса ограничивают возможные перспективы использования этого метода. Поэтому в качестве альтернативного метода было предложено оригинальное техническое решение, в соответствии с которым разделительная колонна разбивается на секции определенной высоты, сорбент в секциях неподвижен, а для имитации противоточного движения газа и твердой фазы узлы обращения потоков последовательно перемещаются относительно разделительных секций колонны [29, 30]. Схема одной из реализованных установок, работающей с использованием этого принципа организации противотока, представлена на рис. 4.

Установка может работать как в непрерывном, так и периодическом режимах. В разных вариантах такой установки число разделительных секций, заполненных таблетированной палладиевой чернью с размером элемента 0.5–1 мм, изменялось от 5 до 12. В табл. 7 приведены данные по эффективности разделения различных изотопных смесей водорода с использованием секциониро-

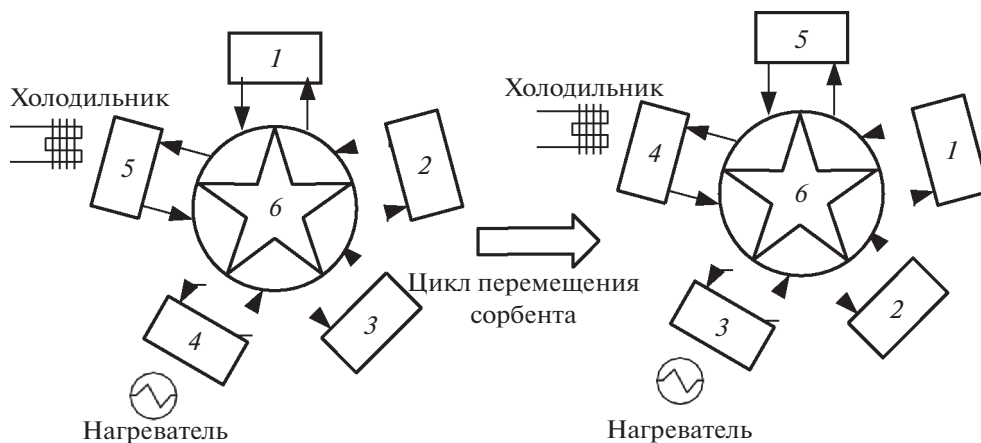


Рис. 4. Принципиальная схема секционированной разделительной установки 1–5 – секции колонки с сорбентом, 6 – распределительное устройство.

Таблица 7. Характеристики установок с секционированной колонной для разделения изотопов в системах газ–твердая фаза

Число секций	Размер секции, см		Общая высота разделительной части, см	Изотопная смесь	Степень разделения	Поток газа, л/ч
	Диаметр	Высота				
8	0.4	3	18	H–D	1050	6
5	1.1	1–10.6	3–31.8	H–D	>15600	до 20
			3	H–T	1660	4
			3	D–T*	10	6
12	1.5	6	54	D–T	774**	16.4
					112**	1.0
					41.7**	5.2

* Эксперименты проводились в области микроконцентраций трития.

ванных колонн, заполненный палладиевым сорбентом [31].

Емкость каждой секции установки по водороду составляла 0.87 л. Установка работала в периодическом режиме. На богатом и бедном ее концах были установлены накопительные емкости, объем которых изменялся в соответствии с поставленной задачей разделения (концентрации трития в продукте и степени его извлечения из исходного сырья).

Следует обратить внимание на эксперименты с 12 разделительными секциями в разделительной установке, которые были проведены на изотопной смеси дейтерий–тритий. Эта установка длительное время эксплуатировалась в РФЯЦ ВНИИЭФ (г. Саров) для разделения дейтерий–тритиевых смесей [32, 33]. Для опыта со степенью разделения 112 стационарная ее величина не была достигнута даже после 50 ч работы, но при этом из 130 литров исходной смеси с концентрацией трития 23 ат. % было получено 40 литров обогащенного продукта с концентрацией трития 80 ат. %, а в емкости с обедненным газом концентрация трития составила 3.45 ат. %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из изложенного выше материала следует, что адсорбционные методы разделения изотопных смесей водорода достаточно хорошо разработаны и используются, в том числе, для выделения из газовой смеси трития. Каждый из рассмотренных методов имеет свои преимущества и недостатки, а также области применения. При этом весьма перспективным представляется опыт использования комбинации методов разделения, реализованная на тритиевом заводе реактора JET [8]. Созданная здесь система разделения изотопов (Isotopic Separation System, ISS) состоит из двух связанных между собой подсистем: газовой хроматографии (GC) и

криогенной дистилляции водорода (CD). Система GC выполняет задачу получения дейтерия и трития высокой чистоты в периодическом режиме работы установки при начальной концентрации трития в несколько процентов. Система CD, напротив, предназначена для работы в непрерывном режиме с относительно большими потоками водорода с низкой концентрацией трития в нем с целью предварительного концентрирования трития и передачей полученного концентрата на установку GC. Таким образом, системы GC и CD удачно дополняют друг друга.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Райтман А.А. и др. Разделение изотопов биогенных элементов в двухфазных системах. 2003, М., ИздАТ, 376 с.
2. Рабинович Г.Д. Разделение изотопов и других смесей термодиффузией. 1982, М., Атомиздат., 144 с.
3. Буянов Р.А. Три жизни в одной. Я и среда обитания. Новосибирск, 2005, 394 с.
4. Pautrot G.P. The Tritium Extraction Facility at the Institute Laue-Langevin Experience of Operation with Tritium // Fusion Science and Technology, 1988. V. 14. № 2P2A. P. 480–483.
5. Davidson R.B., Von Hatten P., Schaub M., Ulrich D. Commissioning and First Operating Experience at Darlington Tritium Removal Facility // Fusion Science and Technology, 1988. V. 14. № 2P2A. P. 472–479.
6. Ana G., Cristescu I., Draghia M. et al. Construction and commissioning of a hydrogen cryogenic distillationsystem for tritium recovery at ICIT Rm. Valcea // Fusion Engineering and Design, 2016. V. 106. P. 51–55.
7. Embury M.C., Watkins R.A., Hinkley R, et al. A Low Temperature Distillation System for Separating Mixtures of Protium, Deuterium, and Tritium Isotopes // Fusion Science and Technology, 1985. V. 8. P. 2168–2174.
8. Bainbridge N., Bell A.C., Brennan P.D. et al. Operational experience with the JET AGHS cryodistillation sys-

- tem during and after DTE1 // Fusion Engineering and Design, 1999. V. 47. P. 321–332.
9. *Busigin A., Robins J.R., Fong C. et al.* Installation and early operation of a complex low inventory cryogenic distillation system for Princeton TFTR // Fusion Technology, 1995. V. 28. P. 1312–1316.
 10. *Пью Пью Аунг.* Разделение изотопов легких элементов методом газовой термодиффузии. Дисс. канд. техн. наук, 2011, М., РХТУ им. Д.И. Менделеева, 135 с.
 11. *Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Полевой А.С.* Изотопные эффекты водорода в в системе газ-твердое тело // Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1984. Вып. 130. С. 45–69.
 12. *Андреев Б.М., Катальников С.Г., Зельвенский Я.Д.* Тяжелые изотопы водорода в ядерной технике. 2000. М., ИздАТ, С. 143–144.
 13. *Алексеев И.А.* Использование синтетических цеолитов для криоадсорбции и разделения изотопов водорода. Дисс. канд. техн. наук., 2001, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 160 с.
 14. *Andreev B.M., Sicking G.H.* Hydrogen equilibrium separation factors in metal/hydrogen systems, a synopsis on the basis of the localized harmonic oscillator model // Berichte der Bunsengesellschaft/Physical Chemistry Chemical Physics, 1987. B. 91(3). S. 177–184.
 15. *Andreev B.M., Magomedbekov E.P., Sicking G.H.* Interaction of Hydrogen Isotopes with Transition Metals and Intermetallic Compounds. 1996, Springer-Verlag, 165 p.
 16. *Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Розенкевич М.Б., Сахаровский Ю.А.* Гетерогенные реакции изотопного обмена трития. 1999. М., Эдиториал УРСС, 208 с.
 17. *Gluekauf E., Kitt A.* Hydrogen isotope separation by chromatograph // Proceedings of the international symposium on isotope separation. North-Holland Amsterdam, 1957. New York: Wiley-Interscience; 1958. P. 210–226.
 18. *Satoshi Fukada, Hiroshi Fujiwara.* Comparison of chromatographic methods for hydrogen isotope separation by Pd beds // J. Chromatography A, 2000. V. 898. P. 125–131.
 19. *Lässer R., Bell A.C., Bainbridge N. et al.* The Preparative Gas Chromatographic System for Jet Active Gas Handling System – Tritium Commissioning and Use During and After DTE1 // Fusion Engineering and Design, 1999. V. 47. P. 301–309.
 20. *Wong Y.W., Hill F.B.* Separation of hydrogen isotopes via single column pressure swing adsorption // 2nd World Congress on Chemical Engineering, Montreal, Canada, 1981. 8 p.
 21. *Lee M.W.* Metal hydrides for hydrogen isotope separation // Metal-hydrogen system Symposium, Stuttgart, Germany, 1988. 5 p.
 22. *Yang Lei, Xiaopeng Liu and Shuo Li.* High stability of palladium/kieselguhr composites during absorption/desorption cycling for hydrogen isotope separation // Fusion Engineering and Design, 2016. V. 113. P. 260–264.
 23. *Laquerbe C., Contreras S., Baudouin O.* Modelling Aging Effects On A Thermal Cycling Absorption Process Column // Fusion Science and Technology, 2008. V. 54. P. 403–406.
 24. *Horen A.S., Lee M.W.* Metal hydride based isotope separation-large-scale operations // Fusion Technology. 1992. V. 21. P. 282–286.
 25. *Scogin J.H., Poore A.S.* Startup and operation of a metal hydride based isotope separation process // Fusion Technology 1995. V. 28. P. 736–741.
 26. *Basmadjian D.* The separation of H₂ and D₂ by moving bed adsorption: Corroboration of Adsorber Design Equations // Can. J. Chem. Eng., 1963. V. 41. № 6. P. 269–272.
 27. *Clayer A., Agneray L., Vandenbussche G., Petel P* Preparation des isotopes l'hydrogene par chromatographie en lit mobile // Z. Anal. Chem., 1968. V. 236. P. 240–249.
 28. *Андреев Б.М., Полевой А.С.* Непрерывное противоточное разделение изотопов водорода в системе водород-палладий // Журн. физической химии, 1982. Т. 56. С. 349–352.
 29. *Andreev B.M., Perevezentsev A.N., Selivanenko I.L. et al.* Hydrogen Isotope Separation Installation for Tritium Facility // Fusion Science and Technology, 1995. V. 28. №. 3P1. P. 505–510.
 30. *Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Селиваненко Э.П.* Разделение бинарной смеси изотопов в противоточной разделительной колонне // Атомная энергия, 1998. Т. 84. С. 242–246.
 31. *Перевезенцев А.Н., Розенкевич М.Б.* Технология трития для термоядерного реактора. 2019, Долгопрудный, ИД “Интеллект”, С. 147.
 32. *Андреев Б.М., Селиваненко И.Л., Голубков А.Н. и др.* Исследование разделения изотопов водорода на установке противоточного типа // Сборник докладов Международного семинара “Потенциал российских ядерных центров и МНТЦ в тритиевых технологиях”, 17–19 мая 1999 г. г. Саров, РФЯЦ ВНИИЭФ, с. 52–57.
 33. *Андреев Б.М., Селиваненко И.Л., Голубков А.Н. и др.* Исследование процесса разделения изотопов водорода противоточным методом в системе водород-палладий // Сборник докладов Международного семинара “Потенциал российских ядерных центров и МНТЦ в тритиевых технологиях”, 17–19 мая 1999 г. г. Саров, РФЯЦ ВНИИЭФ. С. 58–62.