

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

В.Ф. Мышкин, А.П. Вергун, А.В. Власов

**НАУЧНЫЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ
ОСНОВЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ
РЯДА ЛЕГКИХ ЭЛЕМЕНТОВ**

*Рекомендовано в качестве учебного пособия
Редакционно-издательским советом
Томского политехнического университета*

Издательство
Томского политехнического университета
2008

УДК 621.039.3(075.8)

ББК 31.4я73

М96

Мышкин В.Ф.

М96 Научные и технологические основы разделения изотопов ряда легких элементов: учебное пособие / В.Ф. Мышкин, А.П. Вергун, А.В. Власов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 162 с.

ISBN 5-98298-287-3

Рассматриваются физико-химические (разделение в колоннах, при ионном обмене и электролизе; изотопный обмен; эффекты при сорбции газов и ректификации жидкостей), электромагнитный и плазменные (селективный ионно-циклотронный нагрев, плазменное центрифугирование), лазерные (световое давление, двухступенчатое возбуждение, селективная фотопродиссоциация, изотопный эффект в химических реакциях) методы разделения изотопов. Приводятся теоретические основы и примеры реализации этих методов, анализируются их достоинства и недостатки.

Разработано в рамках реализации Инновационной образовательной программы ТПУ по направлению «Атомная энергетика, ядерный топливный цикл, безопасное обращение с радиоактивными отходами и отработанным ядерным топливом, обеспечение безопасности и противодействие терроризму» и предназначено для студентов, обучающихся по специальности 140303 «Физика кинетических явлений».

УДК 621.039.3(075.8)

ББК 31.4я73

Рецензенты

Доктор технических наук, главный специалист
НОП «Центр современных технологий»

В.А. Хан

Доктор физико-математических наук, профессор ТГУ

В.Г. Бутов

ISBN 5-98298-287-3

© Мышкин В.Ф., Вергун А.П., Власов А.В., 2008

© Томский политехнический университет, 2008

© Оформление. Издательство Томского
политехнического университета, 2008

ГЛАВА 1

МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ

1.1. Разделение изотопов в колоннах

Разделение изотопов физико-химическими методами основано на различии значений нулевой энергии молекул, содержащих разные изотопы одного химического элемента. Нулевой энергией молекулы E^0 называется энергия колебаний ее ядер при абсолютном нуле температуры. Эта энергия зависит от масс атомов, входящих в молекулу, и поэтому зависит от изотопного состава молекулы. Для двухатомной молекулы, образованной атомами с массами m_1 и m_2 , частота ее колебаний ν (в приближении гармонического осциллятора) пропорциональна квадратному корню из величины, обратной приведенной массе. Нулевая энергия входит в виде существенного слагаемого в термодинамические функции, определяющие многие физико-химические свойства веществ. Изменения в ее величине влияют на летучесть, константу равновесия, скорость реакции. Различие этих свойств используют при разделении изотопов химических элементов, входящих в состав веществ, представляющих собой смесь молекул с различным изотопным замещением. Смеси веществ, используемых для разделения, носят названия рабочих систем. Эти рабочие системы двухфазны (жидкость–пар, газ–твердое тело, жидкость–жидкость) и являются многокомпонентными. Например, вода, находящаяся в равновесии со своим паром, содержит 18 молекул, различающихся изотопным составом H^{16}O , D^{16}O , T^{16}O , HD^{16}O , HT^{16}O , DT^{16}O , H^{17}O , D^{17}O , T^{17}O , HD^{17}O , HT^{17}O , DT^{17}O , H^{18}O , D^{18}O , T^{18}O , HD^{18}O , HT^{18}O , DT^{18}O . Также 18 изотопно-различных молекул содержит аммиак ($^{14}\text{NH}_3$, $^{14}\text{NHD}_2$, $^{14}\text{NT}_2\text{D}$, $^{15}\text{NT}_3$, $^{15}\text{ND}_3$ и др.). Среди многообразных физико-химических методов разделения изотопов легких элементов наиболее эффективными являются ректификация и изотопный обмен, занимающие особое место в промышленном производстве изотопов H_2 , Li , B , C , O_2 и N_2 . Достоинства физико-химических методов разделения изотопов следующие:

- относительно высокие значения коэффициента разделения (α);
- простота аппаратного оформления процесса, позволяющая легко умножать однократный эффект разделения в колоннах, являющихся прямоугольными каскадами разделительных элементов;
- обратимость элементарного акта разделения, что позволяет подводить необходимую для процесса разделения энергию только на концах колонны, в узлах обращения потоков (УОП).

Процесс ректификационного разделения изотопов проводят в разделительных колоннах. Разделительная колонна представляет собой корпус (обычно цилиндрической формы), внутри которого размещены контактные устройства, предназначенные для обеспечения оптимальных условий переноса изотопов из одной фазы в другую через межфазную поверхность. Наибольшее распространение получили насадочные и тарельчатые колонны (см. рис. 1.1–1.3).

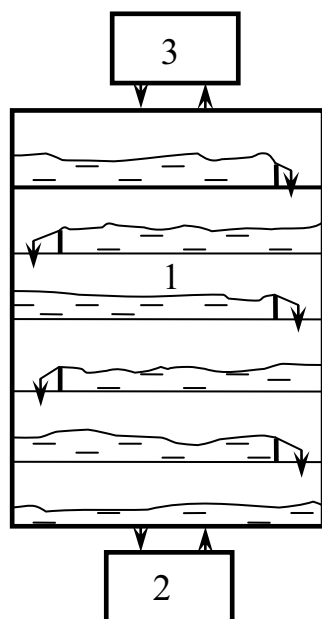


Рис. 1.1. Схема тарельчатой ректификационной колонны:
 1 – разделительная колонна;
 2 – нижний узел обращения потоков (испаритель) (НУОП);
 3 – верхний узел обращения потоков (конденсатор) (ВУОП)

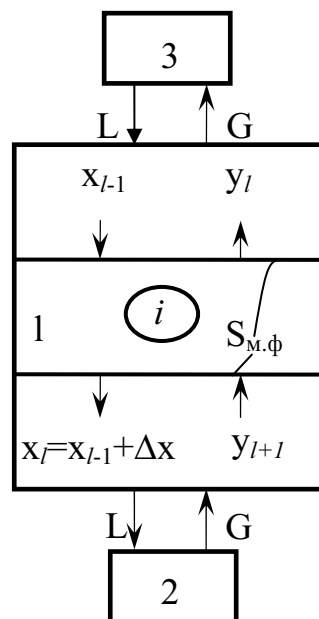


Рис. 1.2. Схема потоков в насадочной колонне:
i – разделительный элемент (РЭ);
 $S_{м.ф.}$ – величина межфазной поверхности в РЭ;
 X_i и Y_i – изотопные концентрации в равновесных фазах, покидающих РЭ

В тарельчатых колоннах газ или пар проходит через слой жидкости, протекающей через тарелку, и поступает на другую (расположенную выше) тарелку. Жидкость сливается через переливное устройство на расположенную ниже тарелку. На рис. 1.3 приведена принципиальная схема движения жидкости и газа на ситчатой тарелке с переливом. Ситчатая тарелка представляет собой сетку с небольшим (0,1...2 мм) размером ячейки или тонкую перфорированную пластину, которая расположена на специальной опоре. Перенос изотопов из жидкости в газ и обратно осуществляется через поверхность раздела фаз пузырьков, образующихся при прохождении газового потока через слой жидкости.

В насадочных колоннах в качестве контактных устройств используют предметы одинакового размера. Насадочные колонны различаются, главным образом, размером и видом используемой насадки: шарики, кольца, спирали, цилиндры из сетки. Жидкость, стекающая вниз по элементам насадки, смачивает их, образуя тонкую пленку, причем форма поверхности пленки близка к форме геометрической поверхности элементов, из которых состоит насадка: чем больше величина этой поверхности, тем эффективнее при прочих равных условиях осуществляется межфазный перенос изотопов. В отличие от тарельчатых колонн, в насадочных колоннах осуществляется непрерывный контакт фаз (см. рис. 1.2). При достаточной высоте колонны и непрерывном противоточном движении потоков жидкой (L) и газовой (G) фазы всегда существует пара таких сечений, покидая которые фазы будут находиться в состоянии термодинамического равновесия. Из-за различия значений констант равновесия, летучестей для различных изотопных модификаций молекул возникает изотопный эффект, приводящий к изменению содержания одного изотопа в разных фазах. Например, при постоянной температуре (20 К) летучесть жидкого протия (H_2) примерно в 1,7 раза больше летучести модифицированного дейтерия (HD). Поэтому газовая фаза, находящаяся в равновесии с жидкостью, будет обогащена более летучими молекулами протия (H_2). Из-за этого эффекта, характеризуемого величиной коэффициента разделения α , содержание изотопа в фазе (L), покидающего сечение

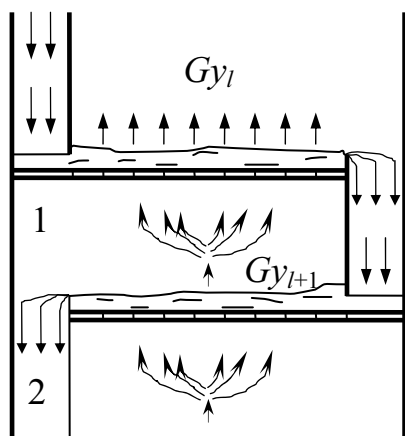


Рис. 1.3. Схема потоков на ситчатой тарелке:
1 – ситчатая тарелка;
2 – переливное устройство

сечение i и обозначенного через (x_i), будет отличаться от содержания этого же изотопа (y_i) в газовой фазе (G), покидающей сечение ($i - 1$). Расстояние между этими сечениями называется высотой эквивалентной теоретической ступени разделения (ВЭТС) h_3 .

Для колонны в стационарном состоянии увеличение количества изотопа в жидкой фазе, равное $L\Delta x$, обусловлено переносом этого количества из газовой фазы в жидкую через границу межфазной поверхности $S_{MФ}$. Величина этого (так называемого поперечного) переноса равна $j_{п} = K_{oy} S_{MФ} \delta$, где K_{oy} – коэффициент массопередачи, а δ – концентрационный напор, или средняя движущая сила процесса. В стационарном состоянии $j_{п} = L\Delta x - G\Delta y$. В области малых значений концентрации изотопа ($x, y \ll 1$) величины h_3 и K_{oy} связаны

простым соотношением. Часть колонны между двумя рассмотренными сечениями является разделительным элементом второго рода, а колонна представляет каскад таких элементов.

1.2. Теоретические основы разделения изотопов в колоннах

Одной из важных особенностей рассматриваемых методов является обратимость элементарного акта разделения и двухфазность рабочей системы. Разделительные элементы для таких систем, в отличие от разделительных элементов для однофазных систем, в которых необходимо подводить энергию к каждому элементу, называют разделительными элементами второго типа (РЭ-2). Однократный эффект разделения в однофазных системах достигается за счет подвода энергии к каждому разделительному элементу. Например, при разделении изотопов методом диффузии через перегородку необходимо создать разность давлений: при центрифугировании необходимо тратить работу на вращение центрифуги. В двухфазных системах подвод энергии (или химических реактивов) необходим для перевода изотопа из одной фазы в другую. Собственно сам процесс разделения (в силу его термодинамической обратимости) идет без совершения внешней работы. На рис. 1.4 приведена схема РЭ-2, а также схема каскада таких элементов.

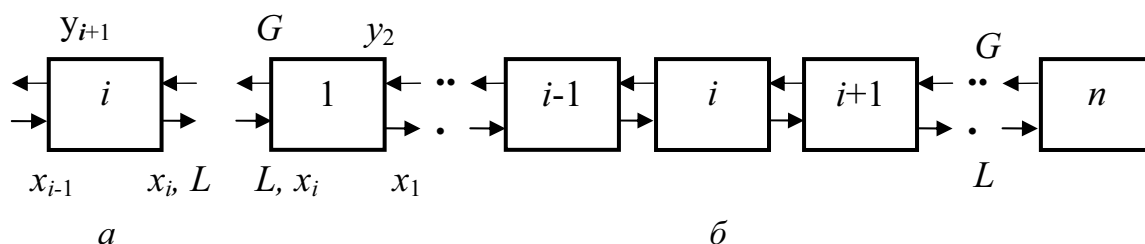


Рис. 1.4. Схема: а – РЭ-2; б – каскад из РЭ-2

Для любого (независимо от конструкции) РЭ-2 справедливо следующее:

$$\alpha_i = \frac{x_i}{1-x_i} \bigg/ \frac{y_i}{1-y_i} = \frac{x_i(1-y_i)}{y_i(1-x_i)}, \quad (1.1)$$

где α_i – коэффициент разделения, количественно характеризующий эффективность элементарного акта разделения в разделительном i -элементе двухфазной системы; x_i, y_i – мольные доли целевого изотопа в равновесных фазах ($x_i/(1-x_i)$); $y_i/(1-y_i)$ – изотопная концентрация в относительных долях в фазе 1 и 2, соответственно).

Если x обозначает содержание изотопов в фазе, обогащаемой в результате элементарного акта этим изотопом, то $\alpha > 1$. Соотношение (1.1) является, по существу, определением РЭ-2, согласно которому фа-

зы вещества, покидающие разделительный элемент, должны находиться в состоянии изотопного и фазового равновесия. Если рабочая смесь содержит только два изотопа, то для i -элемента каскада (см. рис. 1.4), производящего B молей продукта с концентрацией целевого изотопа x_B , справедливы соотношения:

$$L_{i-1} - G_i = B; \quad (1.2)$$

$$L_{i-1}x_{i-1} - G_i y_i = Bx_B; \quad (1.3)$$

$$\Delta x_i = x_i - x_{i-1} = \frac{\varepsilon_i x_i (1 - x_i)}{1 - \varepsilon_i x_i} - \frac{B}{L_{i-1}} \left[x_B - \frac{x_i}{\alpha_i (1 - \varepsilon_i x_i)} \right]. \quad (1.4)$$

В уравнениях (1.2)–(1.4) L и G – количество молей изотопной смеси в фазах, проходящих через разделительный элемент в единицу времени, а $c_i = (\alpha_i - 1) / \alpha_i$.

Выражение (1.4) – фундаментальное уравнение обогащения в каскаде элементов второго типа. Если α_i для всех элементов каскада одинаково, а $\varepsilon_i \ll 1$ и $B \ll L$, то уравнение (1.4) переходит в уравнение каскада элементов для разделения в однофазных системах:

$$\frac{dx}{dn} = \varepsilon x(1 - x) - \frac{B}{L} (x_B - x). \quad (1.5)$$

Интегрирование уравнения (1.5) при заданных ε_i , B и L позволяет найти число разделительных элементов n или число теоретических ступеней разделения (ЧТСР), необходимых для изменения концентрации целевого изотопа от x_1 до x_2 :

$$n = \frac{1}{\varepsilon(Z_1 - Z_2)} \ln \frac{(Z_1 - x_1)(x_2 - Z_2)}{(Z_1 - x_2)(x_1 - Z_2)}; \quad (1.6)$$

$$Z_{1,2} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{B}{\varepsilon L} \right) \pm \sqrt{\frac{1}{4} \left(1 + \frac{B}{\varepsilon L} \right)^2 - \frac{Bx_B}{\varepsilon L}}. \quad (1.7)$$

При $x_B \approx 1$ ($Z_1 = 1$, $Z_2 = Bx_B / (\varepsilon L)$) уравнение (1.6) принимает вид:

$$n = \frac{1}{\varepsilon(1 - \mathcal{G}x_1)} \ln \frac{(1 - x_1)(q - \mathcal{G})}{(1 - x_2)(1 - \mathcal{G})}. \quad (1.8)$$

В последнем уравнении: $q = \frac{x_2}{x_1}$, $\mathcal{G} = \frac{Bx_B}{\varepsilon Lx_1}$.

Величина \mathcal{G} , играющая важную роль в теории разделения изотопов в колоннах, называется относительным отбором ($\mathcal{G} =]0...1[$). В безотборном режиме работы $B = 0$, $\mathcal{G} = 0$ и из уравнения (1.8) следует

$$n = n_{\min} - \frac{1}{\varepsilon} \ln K. \quad (1.9)$$

Учитывая, что при $\varepsilon \ll 1$, $\ln \alpha \approx \varepsilon$, из уравнения (1.9) следует

$$n_{\min} = \frac{\ln K}{\ln \alpha}. \quad (1.10)$$

Последнее уравнение носит название уравнения Фэнске и позволяет рассчитывать для любых процессов разделения минимальное ЧТСР, необходимое для достижения заданной степени разделения:

$$K = \frac{x_2(1-x_1)}{x_1(1-x_2)} = q \frac{1-x_1}{1-x_2} \text{ при } \mathcal{G} = 0. \quad (1.11)$$

Для расчета колонн, работающих в области малых концентраций ($x \ll 0,05$), часто используют следующее уравнение:

$$n = \frac{1}{\alpha/\lambda} \ln \frac{q-\mathcal{G}}{1-\mathcal{G}}, \quad (1.12)$$

которое справедливо для любых значений α . Величина λ носит название мольного отношения потоков и определяется как

$$\lambda = \frac{G}{L} = 1 - \frac{B}{L}. \quad (1.13)$$

Фундаментальное уравнение (1.4) для случая $x \ll x_B$ имеет вид:

$$\Delta x = \varepsilon x - \frac{Bx_B}{L} = \varepsilon x(1-\mathcal{G}). \quad (1.14)$$

Из уравнения (1.14) следует, что при $Bx_B/L \rightarrow \varepsilon x$, $\Delta x \rightarrow 0$, $\mathcal{G} \rightarrow 0$ и, следовательно, $n \rightarrow \infty$ (см. выражение (1.8) и (1.12)). Полученный результат свидетельствует, что существует некоторая критическая величина отношения отбора к величине потока L , при которой размеры разделительной установки неограниченно возрастают. Эта величина, обозначаемая $(B/L)_{\max}$, для рассмотренного случая равна:

$$(B/L)_{\max} = \frac{\varepsilon x}{x_B}. \quad (1.15)$$

Из уравнения (1.15) следует, что максимальный отбор при фиксированном L равен:

$$B_{\max} = \frac{L\varepsilon x}{x_B} = \frac{B}{\mathcal{G}},$$

а минимальный поток L_{\min} при фиксированном отборе B :

$$L_{\min} = \frac{Bx_B}{\varepsilon x} = L\mathcal{G}. \quad (1.16)$$

Таким образом, задавая величину \mathcal{G} , можно рассчитать L и n .

1.3. Оптимизация принципиальной схемы разделения изотопов

Разделяемая бинарная смесь изотопов подается в среднюю часть колонны (см. рис. 1.5), в которой осуществляется противоточное движение фаз. Проходя последовательно ряд разделительных элементов, одна из фаз обогащается легким изотопом, а другая – тяжелым. На концах колонны имеются специальные аппараты, которые предназначены для создания противоточного движения фаз путем перевода смеси изотопов из одной фазы в другую. Эти аппараты называются узлами обращения потоков (УОП). Часть колонны, в которой содержание целевого изотопа x выше содержания этого изотопа в исходной смеси x_f , называют концентрирующей частью, а часть колонны, в которой $x < x_f$, называют исчерпывающей частью. При необходимости вместо одной колонны строят целый каскад колонн. Схема такого (трехступенчатого) каскада колонн приведена на рис. 1.5, б.

Соотношения материального баланса в стационарном режиме работы колонны (см. рис. 1.5, а) можно выразить как

$$Fx_j = Px_p + Bx_B; \quad (1.17)$$

$$F = P + B. \quad (1.18)$$

Степень извлечения Γ – величина, равная отношению числа молей целевого изотопа в продукте (Bx_B) к числу молей этого изотопа в исходной смеси (Fx):

$$\Gamma = \frac{B \cdot x_B}{F \cdot x_f} = \frac{1 - (x_p/x_f)}{1 - (x_p/x_B)}. \quad (1.19)$$

Из уравнений (1.9) и (1.19) следует, что

$$\frac{L}{F} = \frac{\Gamma}{\varepsilon \vartheta}. \quad (1.20)$$

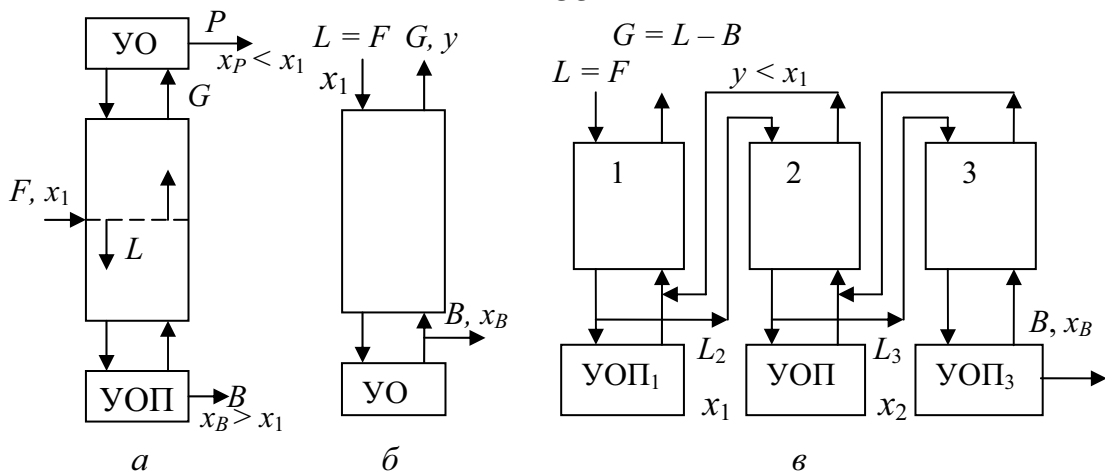


Рис. 1.5. Схема разделения изотопов в двухфазных рабочих системах: а – схема с исчерпыванием; б – открытая схема (схема без исчерпывания); в – схема каскада из 3-х колонн

Если колонна имеет только концентрирующую часть (так называемая открытая схема или схема без исчерпывания), то $L = F$ (см. рис. 1.5, б) и уравнение (1.20) принимает следующий вид:

$$\Gamma = \varepsilon \mathcal{G}. \quad (1.21)$$

Поскольку $\mathcal{G} \in]0...1[$, то максимальная степень извлечения Γ для открытой схемы не может превышать величину ε . Поэтому величина степени извлечения для схемы без исчерпывания:

$$\Gamma = \Gamma^{\infty} \mathcal{G}. \quad (1.22)$$

Из уравнения (1.22) следует, что для получения максимальной степени извлечения (т. е. получения максимально возможного количества продукта) следует эксплуатировать разделительную колонну при значениях \mathcal{G} , близких к единице. Однако, согласно уравнению (1.8), при $\mathcal{G} \gg 1$ будет неограниченно расти число разделительных элементов, необходимых для достижения заданного содержания целевого изотопа в продукте. С другой стороны, при $\mathcal{G} > 0$ ЧТСР стремится к n_{min} , но при этом требуемая величина потока вещества в колонне L неограниченно возрастает. Поскольку $L = L_{min} / \mathcal{G}$, то при $\mathcal{G} \rightarrow 0$, $L \rightarrow \infty$. В теории разделения изотопов в однофазных системах в качестве параметра оптимизации выбирается величина суммарного потока I и доказывається, что энергозатраты на разделение минимальны, если [2, 6]

$$I = \sum_1^n L_i = \min. \quad (1.23)$$

При $\varepsilon < 1$ суммирование по всем элементам заменяют интегралом:

$$I = \int_{x_f}^{x_i} L dn = \int_{x_f}^{x_i} \frac{dx}{\varepsilon x(1-x) - (B/L)(x_B - x)}. \quad (1.24)$$

В этом случае значение интеграла минимально, если его вариация равна нулю ($I = \min$, если $\delta \int L dn = 0$). Из последнего условия вытекает, что в каждом сечении такого каскада справедливы равенства:

$$L = 2L_{min}, \quad \mathcal{G} = \frac{1}{2}, \quad n = 2n_{min}. \quad (1.25)$$

Каскад, для которого выполняются условия (1.25), называется идеальным.

В теории разделения изотопов в двухфазных системах в качестве критерия оптимизации используют минимум удельного объема аппаратуры $V_{y\delta}$. При $x < 0,05$

$$V_{y\delta} \propto \frac{1}{\mathcal{G}} \ln \frac{q - \mathcal{G}}{1 - \mathcal{G}}, \quad (1.26)$$

из условия оптимума можно получить $(\partial V_{y\partial} / \partial \mathcal{G})_q = 0$. Следующее уравнение для определения оптимального значения \mathcal{G}_{opt} :

$$\frac{\mathcal{G}_{opt}}{1 - \mathcal{G}_{opt}} \cdot \frac{q - 1}{q - \mathcal{G}_{opt}} = \ln \frac{q - \mathcal{G}_{opt}}{1 - \mathcal{G}_{opt}}. \quad (1.27)$$

Значение \mathcal{G}_{opt} , полученное из выражения (1.27) зависит от величины q . Причем величина $\mathcal{G}_{opt} > 0,5$ для всех значений $q > 1$ (см. табл. 1.1). Поэтому колонна, работающая при $\mathcal{G} = \mathcal{G}_{opt} > 0,5$ будет иметь большую производительность, чем идеальный каскад. При этом величина суммарного потока в ней будет также больше. Отношение суммарных потоков в идеальном каскаде и колонне (имеющей ту же производительность) называют КПД формы или КПД по разделительной мощности (η).

Таблица 1.1

\mathcal{G}_{opt} , η и q для одноступенчатых каскадов ($x < 0,05$)

q	2	3	5	10	100
\mathcal{G}	0,66	0,71	0,75	0,80	0,87
η	0,96	0,93	0,85	0,73	0,52

На рис. 1.6 приведена диаграмма потоков в идеальном каскаде, прямоугольном каскаде (одна разделительная колонна) и трехступенчатом каскаде (каскад из трех колонн). Площадь под кривой пропорциональна суммарному потоку I . Рассматриваемые каскады имеют одинаковую производительность и степень разделения K . Из табл. 1.1 следует, что наибольшие значения η достигаются при значениях $q = 2 \dots 5$ и $\mathcal{G}_{opt} = 0,65 \dots 0,75$, при больших значениях q величина \mathcal{G}_{opt} возрастает, а КПД снижается ($\eta = 0,52$ при $q = 100$).

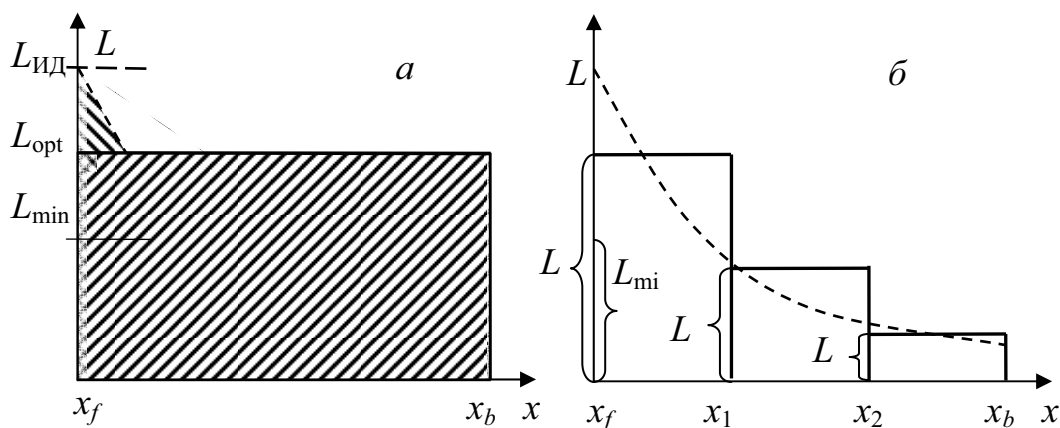


Рис. 1.6. Диаграмма потоков в идеальном каскаде (пунктир) и оптимальной колонне (сплошная), заштрихованная область под кривой пропорциональна суммарному потоку:
а – одна колонна; б – каскад колонн

Согласно теореме Козна величину относительного проигрыша в суммарном потоке $\Delta I/I_{u\partial}$ можно оценить с помощью уравнения:

$$\frac{\Delta I}{I_{u\partial}} = \frac{(I - I_{u\partial})}{I_{u\partial}} = \left(\frac{L - L_{u\partial}}{L_{u\partial}} \right)^2. \quad (1.28)$$

Из уравнения (1.28) следует, что если отклонения реального потока в ступенчатом каскаде не превышают 20 %, то потеря в разделительной мощности составляет не более 4 %. Поэтому при проектировании крупных установок обычно строят ступенчатый каскад, содержащий в концентрирующей и исчерпывающей частях несколько колонн. Первые колонны концентрирующей части каскада обычно работают при значениях $q = 2 \dots 5$. Выдерживаются следующие соотношения $q_1 < q_2 < \dots < q_m$; $\vartheta_1 < \dots < \vartheta_{m-1} < \vartheta_m$. КПД таких каскадов может превышать 85 %.

Весьма удобным способом нахождения величины ϑ_{opt} является графоаналитический метод, использующий « x - y » диаграмму или диаграмму «Мак Кэба-Тиле» (см. рис. 1.7).

Уравнение (1.1), записанное в виде

$$x = \frac{\alpha y}{1 + \alpha \varepsilon y}, \quad (1.29)$$

носит название уравнения линии равновесия (кривая 1, рис. 1.7), а уравнение (1.19), представленное в виде

$$x = \lambda y + (1 - \lambda)x_B, \quad (1.30)$$

называется уравнением рабочей линии колонны (прямая 2, рис. 1.7).

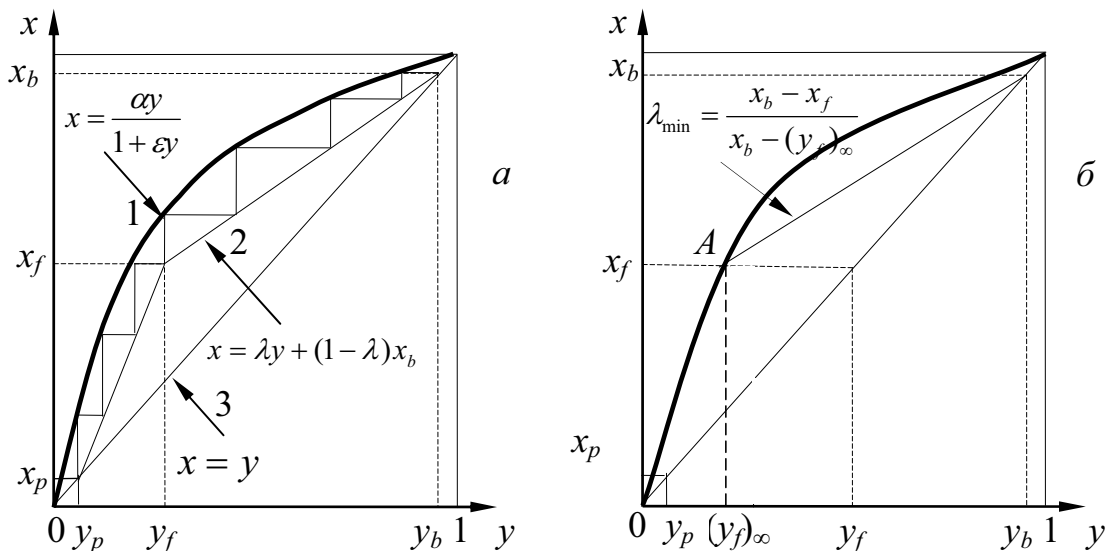


Рис. 1.7. « x - y » диаграмма:

a – для колонны с исчерпыванием; *б* – для определения λ_{min} в укрепляющей части колонны – $(y_f)_{\infty} = x_f/a - \varepsilon x_f$; *A* – точка пересечения равновесной и рабочей линий при $\lambda = \lambda_{min}$

При безотборном режиме $B = 0$, $\lambda = 1$ и рабочая линия совпадает с уравнением диагонали $x = y$ (прямая 3). ЧТСР в колонне равно числу треугольников, которое можно вписать между рабочей и равновесной линиями при заданных x_p , x_f , x_B , и λ . Согласно рис. 1.7 минимальное число треугольников (n_{\min}) вписывается между диагональю ($x = y$; $\lambda = 1$) и равновесной линией. При $\lambda < 1$ ЧТСР в укрепляющей части колонны, необходимое для достижения заданной концентрации x_B , будет возрастать. Из рисунка также следует, что существует некоторое предельное значение λ (λ_{\min}), при котором рабочая и равновесная линии пересекаются. При $\lambda \rightarrow \lambda_{\min}$, $n \rightarrow \infty$, так как изменение концентрации на одной тарелке или теоретической ступени разделения стремится к нулю. Решая совместно уравнения рабочей и равновесной линий при $x = x_f$, получим уравнение для расчета λ_{\min} :

$$\lambda_{\min} = \frac{x_B - x_f}{x_B - x_f / (\alpha - \varepsilon x_f)} = \frac{q - 1}{q - 1 / (\alpha - \varepsilon x_f)}. \quad (1.31)$$

При $\varepsilon x_f \ll 1$, уравнение (1.31) принимает более простой вид:

$$\lambda_{\min} = \frac{(q - 1)\alpha}{\alpha q - 1}. \quad (1.32)$$

Согласно уравнению (1.31), $1 - \lambda = B/L$, а $1 - \lambda_{\min} = (B/L)_{\max} = B/(L\mathcal{G})$, откуда следует, что

$$\mathcal{G} = \frac{1 - \lambda}{1 - \lambda_{\min}}. \quad (1.33)$$

Задаваясь различными значениями λ и графически определяя ЧТСР, находят значение λ_{opt} , при котором произведение $\lambda \cdot n$ минимально. Затем с помощью (1.33) определяют величину \mathcal{G}_{opt} . Такой метод часто используют при расчете ректификационных установок для нахождения оптимального флегмового числа (R_{ϕ}), задающего минимальный объем колонны. Флегмовое число согласно определению равно:

$$R_{\phi} + 1 = \frac{G}{P}. \quad (1.34)$$

1.4. Расчет каскадов из элементов третьего типа

При разделении изотопов физико-химическими методами в качестве узла обращения потоков может быть использован РЭ-2 с другим значением α . Разделительный элемент, состоящий из двух РЭ-2 с разными значениями α , называется разделительным элементом третьего типа (РЭ-3). На рис. 1.8 и 1.9 приведены схемы элемента и каскада из РЭ-3.

Предположим для определенности $\alpha_1 > \alpha_2$ и рассмотрим работу такого элемента в безотборном режиме при $x \ll 1$. В стационарном состоянии

$$\frac{x_2}{y_1} = \alpha_1; \quad \frac{x_1}{y_2} = \alpha_2; \quad q_x = \frac{x \cdot x_2}{x_1}; \quad q_y = \frac{x \cdot x_2}{x_1}; \quad q_y = \frac{y_2}{y_1}; \quad q_{xy} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2}. \quad (1.35)$$

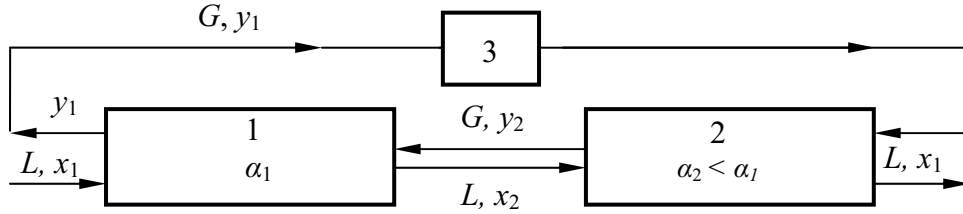


Рис. 1.8. Схема разделительного элемента третьего типа:
1, 2 – разделительные элемента второго типа, имеющие различные значения α ; 3 – устройство для циркуляции потока газа

Назовем оптимальным РЭ-3 такой элемент, для которого

$$q_x = q_y = \sqrt{\alpha_1 / \alpha_2}. \quad (1.36)$$

Из уравнения материального баланса для такого оптимального элемента получим:

$$L(x_2 - x_1) = Lx_1(q - 1) = Gy_1(q - 1); \quad \frac{G}{L} = \lambda_{opt} = \frac{x_1}{x_2} = \sqrt{\alpha_1 \alpha_2}. \quad (1.37)$$

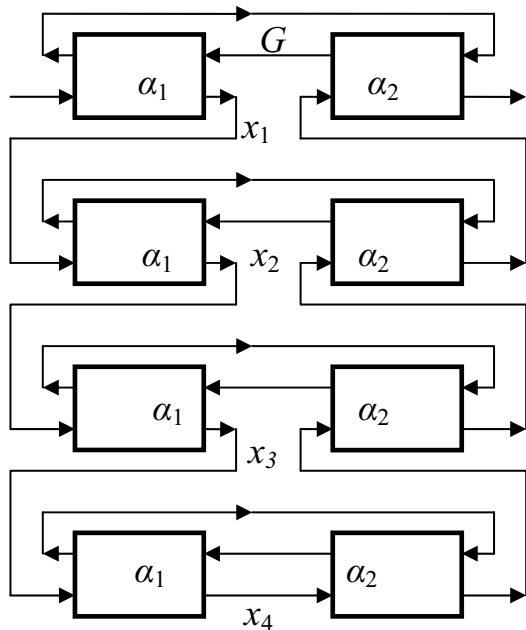


Рис. 1.9. Схема каскада из четырех РЭ-3

Поэтому для оптимального РЭ-3 величина λ зависит от коэффициента разделения в каждом из РЭ-3 и может существенно отличаться от единицы. На рис. 1.10 приведена « x - y » диаграмма каскада элементов третьего типа для безотборного режима. Степень разделения на одном элементе равна $\sqrt{\alpha_1 / \alpha_2}$. Поэтому общая степень разделения в каскаде, содержащем n таких сдвоенных элементов, будет равна в безотборном режиме $(\alpha_1 / \alpha_2)^{n/2}$:

$$K = q = (\alpha_1 / \alpha_2)^{n/2}. \quad (1.38)$$

Логарифмируя уравнение (1.38), получим выражение, аналогичное уравнению Фэнске (1.10):

$$n = \frac{2 \ln K}{\ln(\alpha_1 / \alpha_2)}. \quad (1.39)$$

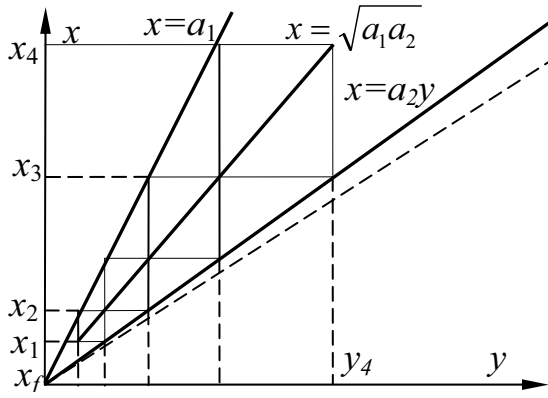


Рис 1.10. «x–y» диаграмма каскада из оптимальных РЭ-3 в безотборном режиме

В отборном режиме (отбор второго рода) справедливо уравнение:

$$n = \frac{2}{\ln(\alpha_1/\alpha_2)} \ln \frac{q - \mathcal{G}}{1 - \mathcal{G}}. \quad (1.40)$$

Количество отбираемого изотопа j (по определению) равно $j = Bx_B$. Отбор продукта может быть осуществлен двумя способами. При первом из них (наиболее распространенном) в процессе отбора из системы отводится B моль смеси с концентрацией целевого изотопа x_B .

Этот способ носит название отбора первого рода. При отборе второго рода из системы отводится некоторое количество смеси ΔL с концентрацией x_B , а вместо нее вводится такое же количество смеси, в которой содержание целевого изотопа $x'_B < x_B$. При этом количество отобранного целевого изотопа по-прежнему равно j , причем в данном случае $j = \Delta L (x_B - x'_B) = B x_B$. Такой способ отбора называют отбором второго рода. При отборе второго рода (см. рис. 1.11) величина мольного отношения потоков (λ) одинакова для отборного и безотборного режимов работы разделительной установки.

Величина θ в рассматриваемом случае определяется равенством:

$$\Gamma = \frac{Bx_B}{Lx_f} = \mathcal{G} \left(1 - \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \right). \quad (1.41)$$

Величина Γ^∞ в уравнении (1.41) –

$$\Gamma^\infty = 1 - \alpha_2 : \alpha_1 - \quad (1.42)$$

называется максимальной степенью извлечения и достигается при $n \rightarrow \infty$ (см. выражения (1.40) и (1.41)).

Практическое применение элементы третьего типа нашли при производстве тяжелой воды методом химического изотопного обмена по, так называемой, двухтемпературной схеме (см. рис. 1.11).

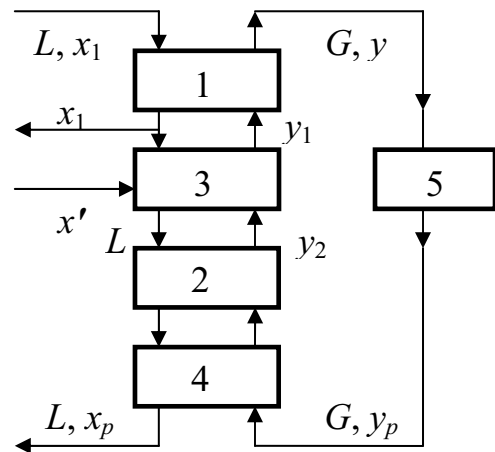


Рис. 1.11. Схема двухтемпературного процесса:

- 1, 2 – колонны изотопного обмена;
- 3, 4 – система теплообмена;
- 5 – циркуляционная газодувка

Поскольку константа равновесия химической реакции зависит от температуры, то ее численные значения в колоннах с разной температурой будут отличаться. Колонну с более низкой температурой (T_1) называют холодной, а колонну, работающую при температуре $T_2 > T_1$, называют горячей. Обогащенная целевым изотопом жидкость, выходящая из холодной колонны и находящаяся в изотопном равновесии с газом при температуре T_1 (соответствующее значение константы равновесия K_p^1), пройдя систему теплообмена, нагревается до температуры T_2 и поступает в горячую колонну. Поскольку соответствующее этой температуре (T_2) значение константы равновесия $K_p^{11} < K_p^1$, то при достижении термодинамического равновесия часть целевого изотопа переходит из жидкости в газ. Таким образом, горячая колонна выполняет роль УОП, переводя смесь изотопов из одной фазы в другую. Циркуляция замкнутого потока газа осуществляется с помощью газодувки. Отбор продукта осуществляется в точке между холодной и горячей колоннами (см. рис. 1.11). Отбор может быть реализован двумя способами, первый из которых носит название отбора первого рода и заключается в том, что часть жидкости, выходящей из холодной колонны, выводится из системы. При отборе первого рода величина λ в колоннах различна. При отборе второго рода также отводится часть вытекающей из холодной колонны воды, а вместо нее в систему подается равное по объему количество воды с природным изотопным составом. При этом величина λ в обеих колоннах одинакова и равна $\sqrt{\alpha_1 / \alpha_2}$, а поступающая в горячую колонну вода имеет концентрацию x_B^1 меньшую, чем вода, вытекающая из холодной колонны (см. « x - y » диаграмму на рис. 1.10).

Основным достоинством двухтемпературных схем является отсутствие классических узлов обращения потоков, что приводит к существенному снижению расхода энергии и химических реактивов, необходимых для создания противоточного движения фаз. К сожалению, наличие двух колонн и систем теплообмена заметно увеличивает объем и стоимость аппаратуры по сравнению с однотемпературными схемами.

1.5. Время достижения стационарного состояния

Рассмотрим стационарное состояние колонны, имеющей n разделительных элементов и работающей по открытой схеме (см. рис. 1.6, б) при $B = 0$. Для такой колонны справедливо уравнение Фэнске (1.10) и вытекающее из него распределение изотопных концентраций, которое называется равновесным распределением:

$$x_i = \frac{R_f(\alpha)^i}{1 + R_f(\alpha)^i}. \quad (1.43)$$

В уравнении (1.43) $R_f = x_f / (1 - x_f)$, f – номер разделительного элемента ($f = 1, \dots, n$). Поскольку в момент пуска вся колонна и УОП были заполнены исходной смесью, в которой содержание целевого изотопа равнялось x_f , то к моменту установления равновесного распределения в них находится некоторое количество изотопа, равное M^∞ :

$$M^\infty = \sum_{i=1}^n H_i(x_i - x_f) + H_{yo}(x_B - x_f). \quad (1.44)$$

В уравнении (1.44) H_i и H_{yo} – количество молей изотопной смеси в разделительном i -элементе и узле обращения, соответственно:

$$x_B = \frac{R_f \alpha^n}{i + R_f \alpha^n}. \quad (1.45)$$

Если величина H_i одинакова для всех элементов и равна H (величина H называется задержкой), то, принимая во внимание уравнение (1.43), получим для расчета M^∞ следующее выражение:

$$M^\infty = Hx_f \left[\sum_{i=1}^{i=n} \frac{\alpha^i - 1}{1 + R_f \alpha^i} + \frac{H_{yo}(\alpha^n - 1)}{H(1 + R_f \alpha^n)} \right]. \quad (1.46)$$

Величина M^∞ характеризует максимально возможное количество целевого компонента, которое может быть накоплено в установке, содержащей n разделительных элементов. Если суммарная задержка в колонне меньше, чем задержка в УОП, то уравнение (1.46) принимает вид:

$$M^\infty \approx (My^\infty)_\infty = H_{yo} \frac{x_f(1 - x_f)(\alpha^n - 1)}{1 + x_f(\alpha^n - 1)}. \quad (1.47)$$

При работе с отбором ($B = \mathcal{G}B_{\max}$) распределение концентраций целевого изотопа описывается следующим уравнением:

$$x_i = \frac{(1 - \mathcal{G})R_f e^{i(1 - \mathcal{G}x_f)}}{1 + (1 - \mathcal{G})R_f e^{i(1 - \mathcal{G}x_f)}}, \quad (1.48)$$

которое вытекает из уравнения (1.8) и при $\mathcal{G} = 0$ переходит в (1.10). Таким образом, накопление в УОП при стационарной работе (M_{yo}) равно:

$$M_{yo} = H_{yo}(x_B - x_f) = \frac{H_{yo}x_f(1 - x_f)(1 - \mathcal{G})e^{\varepsilon n(1 - \mathcal{G}x_f)}}{1 + x_f[(1 - \mathcal{G})e^{\varepsilon n(1 - \mathcal{G}x_f)} + 1]}. \quad (1.49)$$

Для определения времени накопления необходимо знать скорость поступления целевого изотопа в УОП. Из материального баланса колонны в стационарном режиме при отборе продукта ($B = \mathcal{G}B_{\max}$) следует

$$L(x_f - y_f) = B(x_B - y_f). \quad (1.50)$$

Величина $L(x_f - y_f)$ носит название переноса и обозначается j :

$$j = L(x_f - y_f). \quad (1.51)$$

Для случая, когда $y_f < x_B$, величина переноса численно совпадает с производительностью колонны по целевому изотопу:

$$j = L(x_f - y_f) = B(x_B - y_f) = Bx_B = \mathcal{G}L\varepsilon x_f. \quad (1.52)$$

При $\mathcal{G} = 1$, $Bx_B = (Bx_B)_{\max}$, и следовательно, изменение концентрации на первом разделительном элементе $\Delta x_1 = x_i - x_f$ равно нулю (см. (1.14)). Поскольку уравнение (1.1) справедливо для любого разделительного элемента, то для рассматриваемого случая справедливы:

$$x_f = \frac{x_1}{\alpha - \varepsilon x_1} = \frac{x_f}{\alpha - \varepsilon x_f}; \quad x_f - y_f = \frac{\varepsilon x_f (1 - x_f)}{1 - \varepsilon x_f}; \quad (1.53)$$

$$j = j_{\max} = L(x_f - y_f) = \frac{L\varepsilon (1 - x_f)}{1 - \varepsilon x_f}.$$

Скорость поступления целевого изотопа в колонну при заданном значении потока L определяется разностью концентраций, которая изменяется от величины $\varepsilon x_f (1 - x_f)/(1 - \varepsilon x_f)$ до 0, при $B = 0$ и $L = Gx_f = y_f$. При отсутствии внешнего отбора $B = 0$ значение j может быть близко к j_{\max} только в начальный период работы колонны, поскольку по мере накопления целевого изотопа в колонне $x_n \rightarrow x_B$, $y_f \rightarrow x_f$ и $j \rightarrow 0$.

Нахождение закона изменения переноса во времени является весьма трудной задачей, решение которой дано только для некоторых частных случаев. Одно из таких решений основано на вычислении времени релаксации (t_γ) и определении степени приближения к равновесию (ϕ). По определению время релаксации равно отношению равновесного накопления M^∞ к величине максимального переноса:

$$t_\gamma = M^\infty : j_{\max}. \quad (1.54)$$

Величина ϕ определяется равенством:

$$\phi = \frac{K - 1}{K_{\bar{\sigma}_0} - 1}, \quad (1.55)$$

в котором K и $K_{\bar{\sigma}_0}$ – степени разделения, достигаемые на заданном числе элементов (n) в отборном и безотборном режимах. Время достижения стационарного состояния (t) рассчитывают по следующему уравнению:

$$t = t_\gamma \ln \frac{1}{1-\varphi}. \quad (1.56)$$

Можно показать (см. формулы (1.8) и (1.51)), что при $x < 1$

$$\frac{q-1}{q_{60}-1} \approx 1-\mathcal{G}, \quad (1.57)$$

и для рассматриваемого случая формула (1.56) преобразуется в уравнение:

$$t = t_\gamma \ln \frac{1}{\mathcal{G}}. \quad (1.58)$$

При практических расчетах для оценки величины t пользуются понятием среднего переноса j_{cp} , величина которого равна:

$$j_{cp} = \frac{Bx_b + j_{max}}{2} \approx \frac{1}{2}(1+\mathcal{G})\varepsilon Lx_f. \quad (1.59)$$

В этом случае

$$t = \frac{M + M_{yo}}{j_{cp}}, \quad (1.60)$$

где M – количество изотопов в колонне (величина накопления), наблюдаемая из распределения концентраций в стационарном состоянии колонны при $B = \mathcal{G}B_{max}$ (см. формулу (1.8)). Время накопления колонн, работающих по двухтемпературной схеме в области малых концентраций:

$$\left\{ [(\alpha_1/\alpha_2)^{n/2} - 1] \left(4\Delta H_x \sqrt{\alpha_1\alpha_2} + \Delta H_K \ln \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \right) - 2n\Delta H_x \ln \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \right\} \ln \frac{1}{\mathcal{G}}, \quad (1.61)$$

где L – поток жидкости для разделения (см. рис. 1.11); ΔH_x – задержка жидкости на одной теоретической ступени разделения (ТСР); ΔH_K – задержка жидкости в емкостях на богатом конце колонны; n – ЧТСР в колонне. Уравнение (1.61) справедливо при $n_1 - n_2 = n$, $\lambda = \sqrt{\alpha_1 \alpha_2}$ и условии, что задержкой вещества в газовой фазе можно пренебречь.

1.6. Химический изотопный обмен в системах газ–жидкость

1.6.1. Термодинамическое обоснование изотопного обмена

При разделении изотопов легких элементов используются гетерогенные реакции химического изотопного обмена (ХИО). Если константа равновесия ХИО отличается от величины, отвечающей равновесному распределению изотопов между обменивающимися молекулами, то в этой реакции наблюдается термодинамический изотопный эффект.

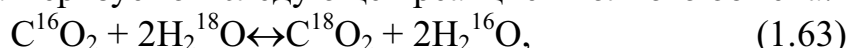
Величины коэффициента разделения и константы равновесия совпадают лишь при изотопном обмене между молекулами, имеющими

лишь по одному атому элемента, изотопный обмен которого происходит, а также для реакций ХИО одного атома, если равны произведения чисел симметрии исходных молекул и продуктов реакции.

В общем случае если молекулы одного из веществ химобменной системы содержат n одинаковых обменивающихся атомов, а молекулы другого вещества – m , то коэффициент разделения связан с константой равновесия полной реакции изотопного обмена K :

$$\alpha = \sqrt[m]{K}. \quad (1.62)$$

Например, при кислородном изотопном обмене между углекислым газом и водой, характеризуемом следующей реакцией полного обмена:



а связь коэффициента разделения с константой равновесия реакции (1.63) следующая: $\alpha = \sqrt{K}$.

Если молекулы вещества содержат два или более изотопов одного элемента, то возможен изотопный обмен между молекулярными формами этого химического соединения, называемый реакцией гомомолекулярного изотопного обмена (ГМИО). Например, в системе $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$, помимо реакции (1.63), будет протекать реакция ГМИО $\text{C}^{16}\text{O}_2 + \text{C}^{18}\text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ с константой равновесия K^∞ . Они отвечают за равновесное распределение изотопов: $K = K^\infty$. Практически для изотопов всех элементов, кроме H_2 , это условие выполняется.

В частном случае (при $n = m$) связь между коэффициентом разделения и константы равновесия реакции полного изотопного обмена равна:

$$\alpha = \sqrt[n]{K}. \quad (1.64)$$

В практике разделения изотопов из-за наиболее простой возможности создания в колонне противотока фаз, как правило, используются системы газ–жидкость. В то же время константы равновесия реакций ХИО зачастую известны лишь для гомогенных реакций (в основном, для газовых реакций). Например, для реакций ХИО в системах газ–жидкость при расчете коэффициента разделения $\alpha_{\text{ГЖ}}$ из значения, полученного для газовой реакции $\alpha_{\text{Г}}$, необходимо учитывать коэффициент разделения при фазовом равновесии жидкость–пар $\alpha_{\text{Ф}}$ для вещества, находящегося в жидком состоянии. Если таковым является вещество, в котором концентрируется изотоп, то связь между коэффициентами разделения равна:

$$\alpha_{\text{ГЖ}} = \alpha_{\text{Г}} \alpha_{\text{Ф}}. \quad (1.65)$$

Аналогичным образом можно учесть протекание последовательных процессов изотопного обмена, когда целевой изотоп концентрируется в газообразном веществе.

Во многих случаях также приходится принимать во внимание и параллельно протекающие процессы изотопного обмена. В результате таких процессов в равновесных фазах устанавливаются изотопные концентрации, зависящие от коэффициентов разделения каждого конкретного вида изотопного обмена (реакций химического изотопного обмена и фазового изотопного обмена). Рассчитываемый с использованием этих концентраций коэффициент разделения называется *эффективным коэффициентом разделения* $\bar{\alpha}$. На практике чаще всего приходится сталкиваться с ситуацией, когда единственное химическое соединение в одной из фаз обменивается с несколькими химическими формами элемента в другой фазе (в частности, в число этих форм может входить и химическое соединение, из которого состоит первая фаза). Поэтому эффективный коэффициент может быть найден из коэффициентов разделения α_i всех протекающих в системе параллельных процессов обмена по правилу аддитивности, учитывающему вклад каждого процесса в общее изменение изотопных концентраций в равновесных фазах:

$$\alpha = \sum M_i \alpha_i \quad \text{или} \quad \varepsilon = \sum M_i \varepsilon_i, \quad (1.66)$$

где M_i – атомная доля элемента в молекуле, участвующей в i -процессе изотопного обмена и находящейся в фазе сложного химсостава.

Выражение (1.66) справедливо для случая, когда фаза, в которой концентрируется целевой изотоп, состоит лишь из одного химического соединения. В противном случае необходимо учитывать аддитивный вклад величин, обратных коэффициентам разделения α_i .

Очевидно, что при изотопном обмене между двумя веществами, находящимися в жидком и газообразном состоянии, в общем случае каждая из фаз может содержать два вещества. Поэтому необходимо учитывать как растворимость газа в жидкости, так и насыщение газовой фазы парами жидкости. Например, широко используемая при производстве тяжелой воды система вода–сероводород при температуре и давлении, принятых в промышленности за оптимальные, характеризуется значительной растворимостью одного вещества в другом.

Как правило, целевой изотоп концентрируется в жидкости. В этом случае эффективный коэффициент разделения в области малого содержания этого изотопа определяется следующим образом:

$$\bar{\alpha} = \frac{\alpha_r + s\alpha_p}{1 + h\alpha_r/\alpha_\phi} \frac{1 + h}{1 + s}, \quad (1.67)$$

где α_ϕ – коэффициент разделения при равновесии газообразного вещества с его раствором в жидкости; s – растворимость газа в жидкости, (моль газа)/(моль жидкости); h – содержание паров жидкости в газовой

фазе, (моль пара)/(моль газа). Если вещества химобменной системы содержат различное число обменивающихся атомов, то s и h необходимо выразить через отношение грамм-атомов в соответствующих веществах. Отметим, что в отличие от коэффициента разделения как гомогенной, так и гетерогенной реакции ХИО, эффективный коэффициент разделения зависит от давления из-за влияния последнего на химический состав равновесных фаз.

Наиболее сильно на константу равновесия процесса изотопного обмена, а следовательно, и на коэффициент разделения в химобменной системе влияет температура, хотя тепловые эффекты процессов изотопного обмена незначительны (они в сотни и тысячи раз меньше тепловых эффектов химических процессов и фазовых переходов). Однако из-за малых значений коэффициентов обогащения даже сравнительно слабая температурная зависимость будет оказывать существенное влияние на эффективность разделения. Более того, характерной является такая ситуация, когда изменение температуры влияет на направление процесса разделения (приводит к инверсии коэффициента обогащения).

Уравнение для температурной зависимости (в узком интервале температур) коэффициента разделения (константы равновесия) следующее:

$$\ln \alpha = a + \frac{B}{T} \quad \text{или} \quad \alpha = A \exp \frac{B}{T}; \quad a = \ln A. \quad (1.68)$$

Учитывая связь константы равновесия реакции с изменением изобарно-изотермического потенциала:

$$RT \ln K = -\Delta G^0 = -\Delta H + T\Delta S, \quad (1.69)$$

а также рассмотренную выше связь константы равновесия с коэффициентом разделения, получим:

$$\ln \alpha = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}, \quad (1.70)$$

где ΔH и ΔS – изменения энтальпии и энтропии при изотопном замещении одного атома в тех реакциях ХИО, в которых равны произведения чисел симметрии молекул исходных веществ и продуктов реакции.

Если в реакции химического изотопного обмена одного атома $K^\infty \neq 1$, то изменение энтропии будет связано с константой уравнения (1.68) формулой:

$$\Delta S = (\alpha + \ln K^\infty)R. \quad (1.71)$$

Таким образом, соотношение (1.68) выполняется в том температурном интервале, где постоянными остаются теплота процесса изотопного обмена и изменение энтропии в нем.

Экспериментально коэффициенты разделения определяют методами однократного уравнивания, сокращения остатка, многократного уравнивания, а также по степени разделения в противоточной колонне [9]. Не менее широко используется и квантово-статистический метод расчета коэффициентов разделения (констант равновесия) из спектральных данных, полученных для моноизотопных молекул обоих веществ химобменной системы. Степень термодинамической неравновесности двух изотопов в молекулах вещества удобно характеризовать величиной, так называемого, β -фактора, предложенного Варшавским и Вайсбергом [10] и являющегося константой равновесия реакции ХИО молекулы с атомом. Без учета поправки на ангармоничность для вещества X , состоящего из молекул A_nX и B_nX (n – число обменивающихся атомов), β -фактора выражается уравнением:

$$\beta = \left[\prod \frac{U_{B_nX,i}}{U_{A_nX,i}} \cdot \frac{1 - \exp(-U_{A_nX,i})}{1 - \exp(-U_{B_nX,i})} \cdot \frac{\exp(-U_{B_nX,i}/2)}{\exp(-U_{A_nX,i}/2)} \right]^{1/n} = \left[\frac{U_{B_nX,i} \operatorname{sh}(U_{A_nX,i}/2)}{U_{A_nX,i} \operatorname{sh}(U_{B_nX,i}/2)} \right]^{1/n}, \quad (1.72)$$

где $U_i = hv_i/kT$; A и B – обменивающиеся изотопы химического элемента (B – тяжелый изотоп); X – различные атомы или группы атомов, т. е. части молекул без атомов элемента, изотопный обмен которого рассматривается; h и k – постоянные Планка и Больцмана.

Перемножение ведется по всем частотам ν_i нормальных колебаний в молекулах вещества. В это выражение входят частоты полностью замещенных по изотопу (моноизотопных) форм молекул вещества. Очевидно, что такие соединения более доступны, а их спектры, как правило, более надежны. Однако β -фактор может быть рассчитан и из основных частот колебательного спектра частично замещенных изотопных форм.

Отношением β -факторов двух веществ определяет коэффициент разделения в смеси. Если β -факторы определены по спектрам моноизотопных форм молекул обоих веществ смеси, каждое из которых имеет несколько форм изотопного замещения, то отношение β -факторов равно коэффициенту разделения реакции полного изотопного замещения.

1.6.2. Кинетика и массоперенос в противоточных колоннах

Для практического использования реакций ХИО, помимо заметного термодинамического изотопного эффекта, необходимо, чтобы между веществами химобменной системы изотопный обмен протекал достаточно быстро. Характерной особенностью реакций ХИО, отличающей их от обычных химических реакций, является то, что молярные концентрации реагирующих веществ остаются неизменными, а результатом процесса является перераспределение изотопов между компонентами. Другая особенность реакций ХИО – все они являются обратимыми.

Формально общий порядок или молекулярность реакции ХИО равен двум. Однако если реакция ХИО протекает через ряд промежуточных стадий, то ее порядок может быть иным, в том числе и дробным. Промежуточные стадии в большинстве случаев неизвестны и предвидеть порядок по каждому из обменивающихся веществ невозможно, поэтому их определяют экспериментально.

Если можно пренебречь термодинамическим изотопным эффектом, кинетика изотопного обмена подчиняется уравнению:

$$-\ln(1-F) = RS \left(\frac{1}{n_x} + \frac{1}{n_y} \right) \tau = r\tau, \quad (1.73)$$

где R – константа, характеризующая скорость обмена, моль/(м²с); S – поверхность контакта фаз в гетерогенной системе, м²; n_x и n_y – число молей обменивающихся веществ; τ – время (с); r – константа скорости обмена, определяемая экспериментально; F – степень обмена.

Степень обмена изменяется в пределах от 0 до 1:

$$F = \frac{x - x_0}{x_\infty - x_0}, \quad (1.74)$$

где x_0 , x и x_∞ – исходная, текущая и равновесная концентрация изотопа в одном из веществ химобменной системы.

Это уравнение «идеального» обмена справедливо для изотопного обмена практически всех элементов, за исключением H₂. Таким же простым экспоненциальным кинетическим уравнением будет описываться изотопный обмен и в реакциях изотопного обмена водорода со значительным термодинамическим изотопным эффектом, если проводить их в области малой концентрации одного из изотопов или при малом содержании в системе одного из обменивающихся веществ. При этом

а) в области малой концентрации изотопа

$$-\ln(1-F) = RS \left(\frac{1}{\alpha n_x} + \frac{1}{n_y} \right) \tau = r\tau; \quad (1.75)$$

б) при малом содержании одного из обменивающихся веществ

$$-\ln(1-F) = \bar{R}S \frac{\varepsilon y_0 + 1}{\alpha n_x} \tau = r\tau, \quad (1.76)$$

где \bar{R} – начальная скорость прямой реакции изотопного обмена ($\bar{R}/R = \alpha$); y_0 – начальная концентрация изотопа, содержащегося в веществе в большом количестве (изменением изотопного состава можно пренебречь); n_x – число молей вещества, содержащегося в малом количестве (когда $n_x \ll n_y$).

Приведенные соотношения справедливы только для химической кинетики обмена, т. е. в условиях, когда транспорт изотопов в каждой из фаз не является доминирующей стадией изотопного обмена.

Для разделения изотопов применимы системы, в которых скорость реакции ХИО является достаточно высокой. Поэтому массообмен в противоточной колонне можно представить складывающимся из следующих стадий: 1) транспорт изотопа в каждой из фаз; 2) перенос изотопа из одной фазы в другую, обусловленный реакцией ХИО. Поэтому уравнение аддитивности сопротивлений массопереносу имеет вид

$$\frac{1}{K_{0y}} = \frac{1}{\beta_y} + \frac{1}{m\beta_x} + \frac{1}{m'\beta_{ио}}, \quad (1.77)$$

или

$$\frac{1}{K_{0y}} = \frac{1}{\beta_y} + \frac{m}{\beta_x} + \frac{m}{m'\beta_{ио}}, \quad (1.78)$$

где K_{0y} и K_{0x} – коэффициенты массопередачи по фазам веществ Y и X, моль/м²с; β_y и β_x – диффузионные коэффициенты массоотдачи в фазах вещества Y и X, соответственно, моль/м² с; $\beta_{ио}$ – химическая составляющая коэффициента массопередачи, обусловленная протеканием реакции ХИО; m – тангенс угла наклона равновесной линии, принимаемый постоянным в узком интервале концентраций изотопов.

Тангенс угла наклонной равновесной линии в соответствии с уравнением (1.1) составляет $m = dx/dy = (\alpha - \varepsilon x)^2/\alpha$. Отсюда m изменяется от α при малых концентрациях тяжелого изотопа до $1/\alpha$ при высокой его концентрации. Реакции ХИО между жидкостью и газом, как правило, протекают между молекулами вещества жидкой фазы и растворенного газа. Коэффициент m' учитывает изотопный эффект при растворении газа (α_p). Для реакций ХИО в системах с твердой фазой $m' = 1$.

В применении к системам газ–жидкость уравнения (1.77) и (1.78) описывают случай, когда тяжелым изотопом обогащается жидкая фаза, состоящая из вещества X. В соответствии с этими уравнениями, высота единицы переноса (ВЕП) может быть представлена в виде

$$h_{0y} = h_y + \frac{\lambda}{m} h_x + \frac{\lambda}{m'} h_{ио}, \quad (1.79)$$

или

$$h_{0x} = h_x + \frac{m}{\lambda} h_y + \frac{m}{m'} h_{ио}, \quad (1.80)$$

где $h_{0y} = \frac{G}{K_{0y} \alpha_K}$; $h_{0x} = \frac{L}{K_{0x} \alpha_K}$; $h_y = \frac{G}{\beta_y \alpha_K}$; $h_x = \frac{L}{\beta_x \alpha_K}$; $h_{ио} = \frac{G}{\beta_{ио} \alpha_K}$,

G, L – потоки веществ Y и X, соответственно, моль/м²с; $\lambda = G/L$ – соотношение потоков; α_K – удельная поверхность контакта фаз, м²/м.

Как правило, в системах газ–жидкость массопередача ограничивается процессами в жидкой фазе. Поэтому величина h_{0x} (ВЭП, выраженная через коэффициент массопередачи K_{0x}), согласно формуле (1.80), практически не зависит от соотношения потоков λ в разделительной колонне.

Поскольку β_{H_2O} не зависит от нагрузки, в колонне наблюдается линейный рост h_{H_2O} при увеличении потоков. При турбулентном течении газа и жидкости в колонне величины h_y и h_x практически не зависят от нагрузки (при $\alpha_k = \text{const}$). Поэтому зависимости ВЭП от нагрузки будут описываться прямыми в координатах ВЭП = $f(G)$ или ВЭП = $a(L)$.

Таким образом, эффективность массообмена в колонне характеризуется коэффициентами массопередачи ($K_{0y} = m K_{0x}$), величинами ВЭП ($h_{0x} = (\alpha/\lambda)h_{0y}$, а также высотой эквивалентной теоретической ступени разделения (ВЭТС), которая в области малых концентраций тяжелого изотопа связана с ВЭП следующим образом:

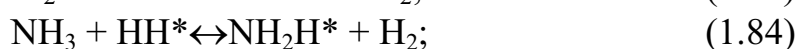
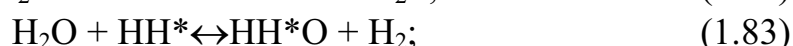
$$h_{\theta} = h_{0x} \frac{\ln(\alpha/\lambda)}{1 - \lambda/\alpha} = h_{0x} \frac{\ln(\alpha/\lambda)}{\alpha/\lambda - 1}. \quad (1.81)$$

Если для изотопной смеси коэффициент разделения незначительно отличается от единицы, то обычно пользуются величиной ВЭТС (h_{θ}), которая практически совпадает со значениями ВЭП ($h_{0x} \approx h_{0y} \approx h_{\theta}$).

1.7. Разделение изотопов методом химического обмена

1.7.1. Разделение изотопов водорода

Среди множества реакций изотопного обмена водорода практическое применение нашли только приведенные ниже реакции, в которых тяжелый изотоп (дейтерий или тритий) помечен звездочкой:



Реакция (1.82) быстро протекает без катализатора, для реакций (1.83)–(1.85) требуется применение катализаторов. Для ускорения реакции (1.84) используют амиды щелочных металлов (предпочтительно KNH_2). Эффективным катализатором реакции (1.85) является метиламид калия (CH_3NHK). Реакция (1.83), протекающая в паровой фазе (система газ–пар) была первой реакцией изотопного обмена, осуществленной в промышленном масштабе для получения тяжелой воды. В качестве катализатора были использованы гетерогенные катализаторы (платина на активированном угле, никель-хромовый катализатор). При

проведении реакции в системе жидкость–газ были использованы суспензия платины на угле и гидрофобные платиновые катализаторы.

Основными достоинствами приведенных выше реакций являются доступность рабочих веществ, большие значения коэффициента разделения и его достаточно резкая зависимость от температуры. Последнее позволяет использовать для получения D₂O двухтемпературные схемы.

Основное количество тяжелой воды, произведенное мировым сообществом, было получено с помощью реакции (1.82), причем производительность установок составляла 400...800 тонн D₂O в год. Реакции (1.84) и (1.85), также как и реакция (1.82), были реализованы в промышленном масштабе на стадии начального концентрирования (концентрирование от природного содержания до 5...15 % (молекулярный)). В табл. 1.2 приведены значения коэффициентов разделения для рассматриваемых реакций, а также оценочные значения величины ВЭТС.

Кроме реакций (1.82)–(1.85), которые преобладают в рабочей системе при малых содержаниях тяжелых изотопов, в общем случае имеют место и другие реакции изотопного обмена, в частности, так называемые, реакции гомомолекулярного изотопного обмена:

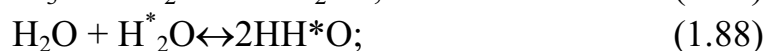
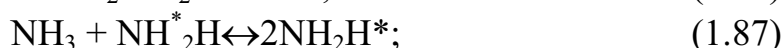


Таблица 1.2

Некоторые характеристики реакций (1.82)–(1.85)

Реакция	T, К	α	h_3 , м	Примечание
$\text{H}_2\text{O} + \text{HDS} \leftrightarrow \text{HDO} + \text{H}_2\text{S}$	303	2,34	0,6	Сетчатые тарелки, диаметр колонн 5 м. $P_{\text{H}_2\text{S}} = 2,0$ МПа
$\text{H}_2\text{O} + \text{HD} \leftrightarrow \text{HDO} + \text{H}_2$	333	3,14	0,2	Гидрофобный платиновый катализатор. $P_{\text{H}_2} = 0,1$ МПа; $U = 0,15$ м/с
$\text{NH}_3 + \text{HD} \leftrightarrow \text{NH}_2\text{D} + \text{H}_2$	248	5,3	1,2	Катализатор – амид калия, инжекторная тарелка. $P_{\text{H}_2} = 10$ МПа; $U = 0,02$ м/с
$\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{HD} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{NHD} + \text{H}_2$	223	7,9	0,9	Катализатор – метиламид калия, сетчатая тарелка. $P = 8$ МПа; $U = 0,02$ м/с

Наличие этих реакций приводит к существенной зависимости величины α от концентрации тяжелого изотопа. Так, например, для реакции изотопного обмена водорода с жидким аммиаком эта зависимость описывается следующим полуэмпирическим уравнением:

$$\ln \alpha = \frac{(234 \pm 6)}{T} - 0,243 + \ln \left(\frac{\delta \cdot y}{1 - \delta \cdot y^2} \right), \quad (1.90)$$

где y – концентрация дейтерия в водороде; $\delta = (4 - K)/K$ (K – константа равновесия реакции $\text{H}_2 + \text{D}_2 = 2\text{HD}$).

Зависимость коэффициента разделения от концентрации, обусловленная большим числом параллельно протекающих реакций изотопного обмена, приводит к различной зависимости α от температуры. Например, зависимость коэффициента разделения от температуры для



описывается следующим уравнением:

$$\ln \alpha = \frac{368,9}{T} + \frac{27870}{T^2} - 0,2143, \quad (1.92)$$

а для реакции $\text{D}_2 + \text{HDO} \leftrightarrow \text{D}_2\text{O} + \text{HD}$ – уравнением

$$\ln \alpha = \frac{413,8}{T} + \frac{15465}{T^2} - 0,36. \quad (1.93)$$

Реакция (1.83) широко используется на стадии конечного концентрирования при получении высококондиционной тяжелой воды (содержание дейтерия более 99,95 %). Эта реакция эффективна при очистке оборотных вод заводов по переработке топливных элементов атомных электростанций. Зависимость α_{HT} от температуры для этой реакции следующая:



протекающей в системе газ–жидкость подчиняется уравнению:

$$\ln \alpha_{\text{HT}} = 774/T + 0,292 \ln T - 2,426. \quad (1.95)$$

При очистке воды от трития используется следующая реакция:



с температурной зависимостью: $\ln \alpha_{\text{DT}} = 191,5/T - 0,1474$.

На рис. 1.12 приведена схема универсального модуля, позволяющего очищать содержащую дейтерий воду и получать одновременно тритиевый концентрат и воду, содержание дейтерия в которой выше 99,9 %, а концентрация трития меньше $1 \cdot 10^{-6}$ Ки/л.

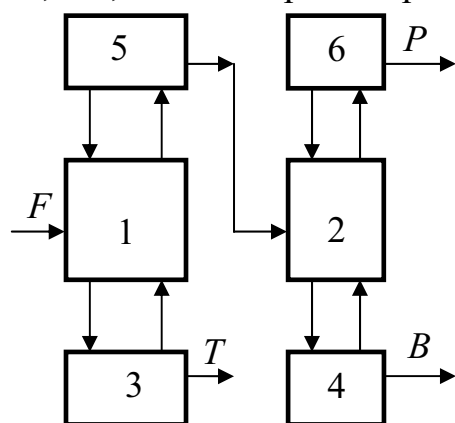
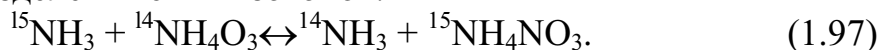


Рис. 1.12. Схема модуля для очистки содержащей дейтерий воды от трития:
F – исходная вода; *T* – тритиевый концентрат; *B* – кондиционная тяжелая вода;
P – противевая вода; 1, 2 – колонны каталитического изотопного обмена;
 3, 4 – электролизеры (нижние УОП);
 5, 6 – верхние УОП (пламенные горелки или каталитическое окисление водорода кислородом)

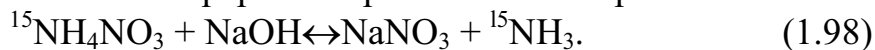
В этой установке очищенный поток воды вступает в среднюю часть колонны изотопного обмена, в которой находится смесь гидрофобного катализатора и гидрофильной насадки. Стекающая по колонне вода обогащается тритием и дейтерием в соответствии с реакцией (1.83) и поступает в электролизер, где почти полностью разлагается на O_2 и H_2 . Небольшая часть неразложившейся воды отводится в виде тритиевого и дейтериевого концентрата и может быть использована для переработки в чистый тритий (например, методом изотопного обмена водорода с гидридом твердой фазы). Водород, выходящий из электролизера, поступает в колонну изотопного обмена, где он движется противотоком к воде и поступает в узел окисления. Образовавшаяся в УОП вода практически не содержит трития (содержание трития меньше 10^6 Ки/л) и поступает во вторую колонну, в которой происходит разделение дейтерия и протия. Конечным результатом этого процесса является получение D_2O с содержанием дейтерия более 99,9 % (моль) и протиевой воды, содержание дейтерия в которой меньше природного (поток P на рис. 1.12).

1.7.2. Разделение изотопов бора, углерода, азота и кислорода

Азот имеет два стабильных изотопа с массовыми числами 14 и 15. Содержание тяжелого изотопа в природной смеси равно 0,36 атомных процента. Приведенная ниже реакция изотопного обмена азота, содержащегося в аммиаке, с азотом иона аммония впервые была использована Г. Юри для разделения этих изотопов:

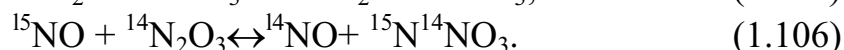
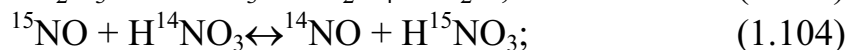
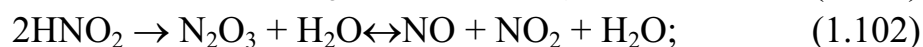
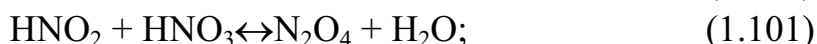


При установившемся равновесии относительное содержание тяжелого изотопа в ионе аммония больше, чем относительная концентрация в газообразном аммиаке. Величина коэффициента разделения зависит от концентрации реагентов и растворимости аммиака в водном растворе нитрата аммония; азот нитрата в реакции обмена практически не участвует. В качестве верхнего УОП использовалась абсорбционная колонна, в которой происходило поглощение аммиака азотной кислотой. В нижнем УОП осуществлялось непрерывное разложение нитрата аммония:



Образовавшийся в результате реакции (1.98) нитрат натрия, являющийся отходом процесса разделения, выводится из системы. При температуре 298 К величина эффективного коэффициента разделения равна 1,023, а величина ВЭТС составляет 28 см при удельной нагрузке $1,12 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$.

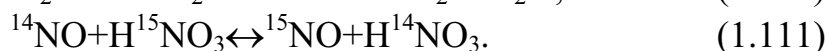
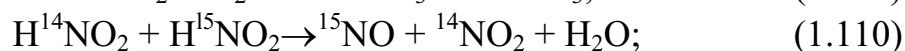
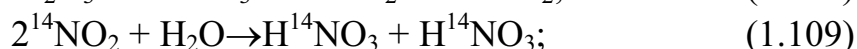
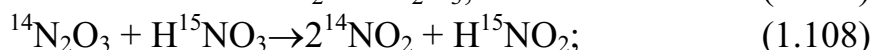
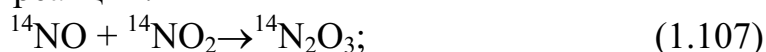
Изотопный обмен оксидов азота с азотной кислотой характеризуется наибольшим из известных коэффициентов разделения ($\alpha \approx 1,05$). Значение α зависит от условий фазового и химического равновесия в системе азотная кислота–оксиды азота, в которой протекают реакции:



Равновесие реакций (1.104)–(1.106) сдвинуто вправо так, что ^{15}N концентрируется в кислоте.

Условия равновесия в рассматриваемой системе зависят не только от температуры, но и от концентрации азотной кислоты, что приводит к соответствующим изменениям α (см. табл. 1.3).

Скорость реакции изотопного обмена прямо пропорциональна квадрату концентрации азотной кислоты и парциальному давлению оксида азота (NO), а весь процесс удовлетворительно описывает следующая последовательность реакций:



Согласно этой схеме в системе всегда присутствует некоторое количество диоксида азота, который быстро реагирует с оксидом, образуя N_2O_3 . Последнее соединение восстанавливает азотную кислоту в азотистую по схеме (1.108), которая ограничивает стадию обмена.

Таблица 1.3

Зависимость экспериментальных значений α в системе оксиды азота– HNO_3 от температуры и концентрации кислоты

T, К	298				313			328			343		
	[HNO ₃], моль/л	0,98	6,0	9,9	4,8	6,0	9,9	11,8	6,0	9,9	11,8	0,98	6,6
α	1,063	1,063	1,057	1,047	1,62	1,053	1,043	1,053	1,059	1,037	1,045	1,054	1,031

В табл. 1.4 приведены значения ВЭТС, полученные экспериментально при эксплуатации каскада колонн, производящего около 6 кг/год азота, содержащего 99 % тяжелого изотопа.

Таблица 1.4

Значения ВЭТС при $T = 300\text{ K}$ и удельной* нагрузке по газу на первой колонне каскада $0,08\text{ м/с}$

Диаметр колонны, мм	200	150	56	27
ВЭТС, см	20	15	7	5
Доля ^{15}N на конце колонн с высоким содержанием изотопа, %	1,0	10	25	99

Примечание: * удельной нагрузкой (G_{vd}) называют отношение мольного потока газа G [моль/с] к сечению колонны S [м^2]. Соответственно, размерность величины G_{vd} [моль/м·с]. Если число молей газа выразить через объем газа при нормальных условиях ($P = 0,1\text{ МПа}$, $T = 273\text{ K}$), то размерность G будет равна [$\text{Н}\cdot\text{м}^3/\text{с}$], а размерность G_{vd} [$\text{Н}\cdot\text{м}/\text{с}$].

Рассматриваемый метод является одним из наиболее эффективных способов получения высококонцентрированного продукта. Нижним узлом обращения потоков является кварцевый реактор, в котором осуществляется перевод азота из жидкой фазы (азотная кислота) в газовую:



Реакция сопровождается выделением $207,4\text{ кДж/моль}$ тепла. Образовавшаяся серная кислота является отходом производства.

Верхнее обращение потоков реализуют в абсорбере, в котором газ орошают водой, а противотоком к ней движется смесь оксида азота с воздухом (или с чистым O_2). В абсорбере протекают реакции:



Для работы описанного выше каскада были получены следующие величины потребления материалов и энергии, необходимые для получения одного грамма атома тяжелого изотопа: вода в нижний УОП – 176 кг , диоксид серы (SO_2) – 600 кг , азотная кислота (десятимолярная) – 1024 кг , охлаждающая вода – 40 м^3 , электроэнергия – 60 кВт/ч . Производство сопровождается получением $639\text{ кг H}_2\text{SO}_4$ и около 280 кг оксидов азота. Приведенные результаты подчеркивают основной недостаток рабочей системы, заключающийся в большом расходе SO_2 .

Стабильные изотопы бора имеют массовые числа 10 (в природной смеси содержится 19 %) и 11. Расчеты констант равновесия, выполненные для большого числа реакций изотопного обмена бора, показали, что есть немало систем, для которых величина $\alpha =]1,13...1,15[$. Однако требования термодинамической устойчивости систем и совместимости рабочих веществ, а также необходимость простого и надежного способа обращения потоков оставляют для практического использования не-

большое число подходящих рабочих систем. Одной из таких систем является система трехфтористый бор – органический компонент, в которой протекает следующая реакция изотопного обмена:



где символом *s* обозначен жидкий органический реагент, способный образовывать с BF_3 молекулярный комплекс. Парциальное давление органического компонента мало и газовая фаза состоит практически только из фторида бора. В жидкой фазе находятся растворенный газ (BF_3) и молекулярный комплекс. Поскольку растворимость фторида пренебрежимо мала, то можно считать, что в условиях фазового равновесия имеются только по одному компоненту в каждой фазе. Состав молекулярного комплекса может быть охарактеризован величиной *R*, равной числу молей BF_3 , приходящихся на один моль органического компонента: $R = (\text{моли } \text{BF}_3) / (\text{моли } s)$. Величина *R* зависит от температуры и природы *s*, изменяясь от 1 до 10^{-5} при температуре кипения органического компонента. Это обстоятельство используется для обращения потоков по реакции:



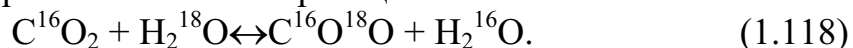
При повышении температуры равновесие почти полностью сдвинуто вправо. Поэтому вытекающая из колонны жидкость (*s*– BF_3) направляется в нагреватель, выполняющий роль нижнего УОП. Образовавшийся по реакции (1.116) BF_3 возвращается в колонну изотопного обмена и, пройдя ряд РЭ-2, поступает в другой (холодный) теплообменник, в котором он взаимодействует с компонентом *s*, который был выделен в нижнем УОП. При использовании в качестве органического компонента анизол-метилового эфира фенола ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$) величина коэффициента разделения равна 1,031 при $T = 298 \text{ K}$, а зависимость от температуры равна:

$$\ln \alpha = 10,5/T - 0,022. \quad (1.117)$$

Время полуобмена при комнатной температуре по реакции (1.115) составляет порядка нескольких секунд. Величина ВЭТС для колонны диаметром 40 мм при удельной нагрузке по жидкости, равной 1200 л анизола/($\text{м}^2\text{ч}$), равнялась 5,6 см. Приведенное значение ВЭТС получено на спирально-призматической насадке с размерами элемента $1,5 \times 1,5 \times 0,1 \text{ мм}$.

При практической реализации процесса необходимо тщательное удаление примеси воды. Присутствие воды приводит к образованию фтористого водорода, вызывающего коррозию аппаратуры и разрушающего органический компонент. Для обеспечения надежной работы очищенные реагенты должны содержать воды не более 0,005 %.

При разделении изотопов кислорода наибольшее значение величины α достигается при использовании реакции:

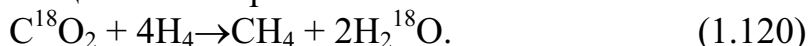


В диапазоне 278...373 К зависимость от температуры дается уравнением (1.117). Тяжелый изотоп кислорода (^{16}O) накапливается в CO_2 :

$$\ln \alpha = 8,247/T - 0,00969. \quad (1.119)$$

В соответствии с уравнением (1.119) при $T = 298$ К $\alpha = 1,042$. К сожалению, скорость обмена для этой реакции очень мала. По оценкам время полуобмена составляет около 1000 с. Для экспериментально определяемой величины ВЭТС при удельном расходе жидкости $0,5 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ и давлении диоксида углерода $0,6 \dots 1,2$ МПа значения h_3 находится в интервале $0,2 \dots 24$ м при изменении температуры от 400 до 300 К. Позднее было показано, что введение в жидкую фазу некоторых добавок снижает величину ВЭТС. Так, например, при совместном добавлении моноэтаноламина и Na_2SeO_3 величина ВЭТС оказалась равной 10 см при $T = 323$ К и удельной нагрузке $3600 \text{ дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$. В качестве насадки были использованы призматические спирали размером $2,5 \times 2,5 \times 0,2$ мм. Реакция (1.118) может получить промышленное значение, если будут найдены эффективные катализаторы.

Тяжелый изотоп кислорода концентрируется в газовой фазе, поэтому накопление продукта происходит в верхнем УОП. Для обращения потоков используют реакцию метанирования:



Эта реакция при температуре 673 К, быстро протекает на никелевом катализаторе, практически полностью сдвинута вправо. Получаемая по реакции вода, содержащая тяжелый кислород, частично отбирается, а ее большая часть возвращается в колонну изотопного обмена. Необходима тщательная очистка водорода от воды природного состава, чтобы избежать разбавления тяжелоокислородной воды. Отводимый из УОП метан также должен быть тщательно осушен от H_2^{18}O . Нижнее обращение потоков может проводиться с помощью реакции:



Реакция (1.111) может быть использована как для разделения изотопов N_2 , так и одновременного для получения ^{18}O , который концентрируется в газовой фазе. Величина коэффициента разделения зависит от температуры и концентрации азотной кислоты (см. табл. 1.5). Значения ВЭТС в таблице соответствуют нагрузке $5 \cdot 10^4$ (грамм-атомов O_2)/($\text{м}^2 \cdot \text{ч}$).

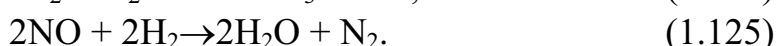
Экспериментально установлено, что при эксплуатации крупных установок целесообразно использовать азотную кислоту с концентрацией 8 моль/л. Получение на одной установке тяжелых изотопов ^{18}O и азота существенно снижает стоимость их производства.

Таблица 1.5

*Влияние температуры и концентрации HNO₃
на величину коэффициента разделения и ВЭТС [6]*

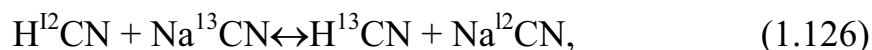
HNO ₃ , моль/л	T, K	α	ВЭТС, см
4	298	1,028	13,7
6	273	1,020	7,0
6	333	1,020	5,2
8	298	1,018	6,2
8	343	1,018	3,4 (при нагрузке $2,5 \cdot 10^4$ грамм-атомов/(м ² ·ч))

При получении ¹⁸O по реакции (1.111) он концентрируется в газовой фазе и требует верхнего обращения потоков, которое проводят в несколько стадий. При этом используют следующие реакции:



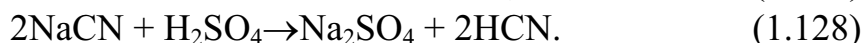
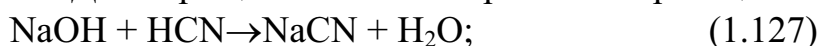
Обычно процесс разложения NO ведут при температуре 973...1273 К, хотя в литературе описаны и другие методы, такие как разложение электрическим разрядом на платиновых электродах или на платиновом катализаторе. При разложении оксида получается смесь газов, включающая и неразложившуюся часть NO, которая реагирует с выделяющимся в результате реакции (1.22) кислородом, образуя диоксид азота. Часть оксида азота не разлагают, направляя ее в реактор, где происходит его восстановление водородом (см. реакцию (1.125)). Образовавшаяся вода направляется на орошение абсорбента, в котором происходит поглощение NO₂ и образуется HNO₃. Концентрация HNO₃ регулируется изменением количества оксида азота, который используется для разложения и восстановления. Сложная схема узла обращения потоков и затраты энергии существенно снижают конкурентоспособность этого метода.

Для получения стабильного изотопа углерода с массовым числом 13, содержание которого в природной смеси с легким изотопом (массовое число 12) равно 1,11 % (атомарный), была использована реакция:



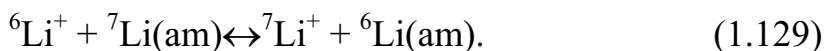
в результате которой тяжелый изотоп концентрируется в газовой фазе (HCN). Расчетное значение константы равновесия этой реакции равно 1,030 при $T = 298$ К. Однако значения эффективного коэффициента разделения меньше. Это уменьшение обусловлено, с одной стороны, высокой растворимостью цианистого водорода в водном растворе цианида натрия, а с другой – заметной величиной изотопного эффекта при рас-

творении. Например, при $T = 298$ К и давлении $0,11 \cdot 10^5$ МПа (эти условия являются оптимальными) величина эффективного коэффициента разделения равна 1,025. Процесс изотопного обмена протекает быстро. Экспериментально было установлено, что для насадочных колонн диаметром 12...37 мм (насадка – стеклянные спирали) величина ВЭТС равна 5...10 см при нагрузке $1,2 \cdot 10^3$ (грамм-атом С)/(м²·ч) и оптимальных температуре и давлении. Для обращения потоков применяют реакции:



Осуществление этих реакций требует расхода серной кислоты и гидроксида натрия высокой чистоты. Ион цианида является активным лигандом, легко образующим комплексы с тяжелыми металлами, которые содержатся в техническом гидроксиде. Образовавшиеся амидные комплексы практически не участвуют в изотопном обмене углерода. Это обстоятельство приводит к тому, что образовавшийся в верхнем узле цианидный комплекс (напомним, что ¹³С концентрируется в HCN) переносит тяжелый изотоп вниз по колонне изотопного обмена, что приводит к снижению эффективности разделения, обусловленному изотопным разбавлением. Недостатком этой рабочей системы является ее высокая токсичность. Тем не менее, в США долгое время работал четырехступенчатый каскад, который производил около 1 г углерода в сутки, содержащего 60 % (атомарный) тяжелого изотопа.

Рассмотрим разделение изотопов лития (содержание легкого изотопа около 7,5 % (атомарный)) методом изотопного обмена. Реакция изотопного обмена, лежащая в основе промышленного получения изотопов лития, протекает в системе жидкость–жидкость и описывается уравнением:

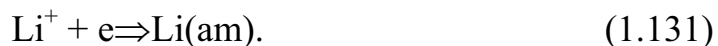


В соответствии с этой реакцией ион легкого изотопа, находящегося в растворе, концентрируется в амальгаме Li(am). Коэффициент разделения для этой реакции зависит от растворителя, температуры и природы растворенной соли. Например, для хлорида лития, растворенного в диметилсульфоксиде (DMCO) $\alpha = 1,049$, а для иодида в том же растворителе и при той же температуре ($T = 303$ К) $\alpha = 1,056$. При обмене водного гидроксида лития зависимость от температуры равна:

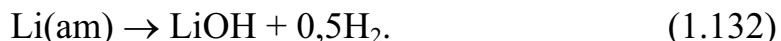
$$\alpha - 1 = 7455/T^2 - 0,803/T, \quad (1.130)$$

из которого следует, что при $T = 299,5$ $\alpha = 1,050$. Использование водных растворов весьма удобно для практического использования.

Верхнее обращение потоков проводят в электролизере с ртутным катодом, на котором протекает реакция:



Образовавшаяся в электролизере амальгама поступает в колонну изотопного обмена, где она движется противотоком к раствору гидроксида. В нижнем УОП происходит реакция разложения амальгамы:



Для быстрого и удобного протекания реакции (1.132) применяют катализаторы (графит, соли тяжелых металлов). Процесс разделения характеризуется большими затратами энергии и пара. Другим существенным недостатком является токсичность ртути.

1.8. Изотопный обмен в системах, содержащих твердую фазу

1.8.1. Изотопный обмен водорода с гидридами металлов и ИМС

При разделении изотопов легких элементов широкое распространение получили противоточные процессы, основанные на гетерогенных реакциях изотопного обмена в системах газ–жидкость. Однако значительные термодинамические изотопные эффекты наблюдаются и в системах с твердой фазой. Они могут быть обусловлены как реакцией химического изотопного обмена между двумя веществами (газообразным и твердым), так и сорбцией, приводящей к термодинамической неравноценности изотопов в молекулах газа и таких же молекулах на поверхности твердой фазы. Первый случай характерен для водородного изотопного обмена в системах, состоящих из молекулярного H_2 и гидридообразующих металлов или их интерметаллических соединений с переходными металлами (ИМС). При этом обычно тяжелым изотопом обогащается твердая фаза. Исключение составляют некоторые металлы (Pd, Ti) и интерметаллидные соединения (TiCo, TiFe, TiNi, Mg_2Ni).

Независимо от природы изотопного эффекта являются общими пути создания противоточного разделения изотопов в системах с твердой фазой и факторы, определяющие эффективность разделения установки.

При разделении смесей изотопов водорода, содержащих тритий, необходимо использовать рабочие вещества, которые не подвержены радиолизу под действием излучения трития. Выбор газовой фазы для таких систем очевиден – это молекулярный водород, который характеризуется высокой радиационной стойкостью, а также наибольшей относительной разностью масс изотопных разновидностей.

Для систем с молекулярным водородом в качестве другого рабочего вещества наибольший интерес представляют обратимо поглощающие водород твердые фазы, устойчивые к радиолизу. К таким веществам, прежде всего, относятся гидридообразующие металлы и ИМС.

Процесс образования гидридной фазы металла или ИМС обычно сопровождается диссоциацией молекул водорода на поверхности и внедрением атомов в междоузлия кристаллической решетки. При этом на поверхности как металлов, так и ИМС протекает реакция гомомолекулярного изотопного обмена (ГМИО) водорода со скоростью, превышающей на несколько порядков скорость межфазного изотопного обмена между водородом газовой и твердой фазы.

В этом случае для описания изотопного равновесия в бинарной смеси изотопов водорода (например, H-D) достаточно значения одного коэффициента разделения. Газовая фаза может состоять из трех видов молекул, например H₂, HD и D₂, однако их концентрации связаны константой равновесия (K_{HD}) реакции ГМИО.

Особенностью реакций ГМИО водорода является значительное отклонение константы равновесия K_{AB} от величины, отвечающей равновесному распределению изотопов водорода между всеми разновидностями его молекул ($K_{AB} = 4$), что приводит к концентрационной зависимости коэффициента разделения:

$$\alpha_{A-B} = \alpha_{AB} \frac{1 + 2[A_2]/[AB]}{4/K_{AB} + 2[A_2]/[AB]}, \quad (1.133)$$

где $[A_2]$, $[AB]$ – концентрация молекул A_2 и AB в газовой фазе; α_{AB} – коэффициент разделения области малого содержания тяжелого изотопа.

Согласно этому выражению, относящемуся к системам, в которых твердая фаза обогащается тяжелым изотопом, коэффициент разделения падает с ростом концентрации тяжелого изотопа. Его предельные значения связаны соотношением: $\alpha_{BA} = \alpha_{AB} K_{AB} / 4$. При концентрировании тяжелого изотопа в газовой фазе с ростом его концентрации изотопный эффект возрастает. Однако и в этом случае концентрационная зависимость может быть рассчитана по уравнению (1.133).

В соответствии с определением коэффициента разделения можно по известным значениям α для двух изотопных пар определить величину изотопного эффекта для третьей пары. При протекании реакции ГМИО эта связь выражается уравнением:

$$\alpha_{HT} = \alpha_{HD} \alpha_{DT} \sqrt{\frac{K_{HD} K_{DT}}{4K_{HT}}}. \quad (1.134)$$

Экспериментально концентрационная зависимость α была изучена на смеси H-D в системах H₂-Pd и H₂-LaNi₃, характеризующихся различными направлениями изотопного эффекта.

Сравнение зависимости α_{AB} от концентрации для LaNi₃ и Pd показывает, что в случае, когда тяжелый изотоп концентрируется в твердой

фазе, с ростом его концентрации величина α падает, приближаясь к 1. При этом может наблюдаться инверсия изотопного эффекта (например, на LaNi_5 при 273 К). При концентрировании тяжелого изотопа в газовой фазе (например, для Pd) повышение его концентрации приводит к заметному росту изотопного эффекта, что является важным преимуществом таких систем (прежде всего, системы $\text{H}_2\text{-Pd}$) при использовании их на стадии конечного концентрирования тяжелого изотопа.

Наблюдается удовлетворительное совпадение экспериментальных величин коэффициентов разделения, полученных в интервале температур 195...323 К, со значениями, рассчитанными квантостатистическим методом с использованием модели трехмерного гармонического осциллятора. Большинство имеющихся в литературе данных относится к области малых концентраций тяжелого изотопа, для которой α_{AB} может быть определена в следующем виде:

$$\alpha_{AB} = \frac{\varepsilon_{A_2} \left[1 - \exp(-\varepsilon_A/kT) \right]^3 / \left[1 - \exp(-\varepsilon_B/kT) \right]^3 \exp \left[1,5(\varepsilon_A - \varepsilon_B)/kT \right]}{\varepsilon_{AB} \left[1 - \exp(-\varepsilon_{A_2}/kT) \right]^3 / \left[1 - \exp(-\varepsilon_{AB}/kT) \right]^3 \exp \left[0,5(\varepsilon_{A_2} - \varepsilon_B)/kT \right]}, \quad (1.135)$$

где $\varepsilon_A = h\nu_A$; $\varepsilon_B = h\nu_B$; $\varepsilon_{A_2} = h\nu_{A_2}$; $\varepsilon_{x,y} = h\nu_{x,y}$; ν_A и ν_B – частоты колебания атомов изотопов водорода в кристаллической решетке металла; ν_{A_2} , ν_{AB} – частоты нормальных колебаний изотопных разновидностей молекул водорода. Первый множитель является постоянной величиной, а два других зависят от температуры. Температурную зависимость второго множителя необходимо учитывать только при повышенной температуре (при низкой температуре этот множитель равен 1). Таким образом, температурную зависимость α_{AB} будет определять третий множитель, отражающий влияние на α изменения нулевой энергии ΔE_0 молекул и атомов водорода при протекании изотопного обмена. Это позволяет упростить выражение (1.135) и записать его в виде рассмотренной ранее зависимости α от температуры согласно формуле (1.68).

Анализ модели гармонического осциллятора показал, что наиболее резкая температурная зависимость наблюдается у металлов и ИМС, имеющих частоту колебаний атомов водорода с энергией более 150 мэВ, что, как правило, соответствует локализации атомов водорода в тетраэдрических междоузлиях, а менее выраженная температурная зависимость наблюдается, если $\omega_H < 75$ мэВ. Эта область соответствует локализации атомов водорода в октаэдрических междоузлиях. В области от 90 до 130 мэВ наблюдается более сложная картина. По рассматриваемой модели при низких температурах зависимость от T может быть аномальной, т. е. с ростом температуры α возрастает.

Как известно, процесс образования гидридов может сопровождаться одним из следующих структурных изменений:

- 1) изменение параметров кристаллической решетки;
- 2) искажение металлической решетки (ОЦК-ОЦТ, ГЦК-ГЦТ);
- 3) превращение кристаллических структур (ГПУ-ОЦКТЦЛ).

Случаи 1 и 2 встречаются чаще при образовании гидридов металлов и ИМС в «мягких» условиях. Случай 3 характерен для металлов, образующих гидриды (Cr, Mn, Fe, Co) при давлениях выше 2000 атм.

В большинстве гидридообразующих металлов (кроме Pd) H_2 занимает тетраэдрические междоузлия, что существенно упрощает сравнение различных гидридов металлов между собой. Сравнение ИМС показывает, что наибольшие значения α могут быть у соединений фаз Лавенса AB_2 . У соединений типа AB , AB_5 из-за роста вероятности занятия октаэдрических междоузлий наблюдаемое значение α будет меньше.

Рассмотренные уравнения формальной кинетики (1.73)–(1.75) описывают кинетику изотопного обмена водорода с гидридными фазами металлов и ИМС. Они характерны для кинетики неосложненного изотопного обмена, когда все атомы водорода в гидридной фазе (так же как и в молекуле H_2) являются равноценными и скорость подвода в зону реакции (и отвода из нее) участников обмена достаточно высока, чтобы не влиять на кинетику изотопного обмена. Во многих системах с гидридными фазами металлов или ИМС из-за низких коэффициентов диффузия атомов водорода в твердой фазе кинетика гетерогенного изотопного обмена полностью определяется диффузионными процессами, закономерности которых отличаются от химической кинетики. Наиболее сложным является случай, когда необходимо совместно решать диффузионные уравнения химической кинетики и диффузии вещества.

Интерметаллические соединения, полученные из исходных компонентов в порошкообразном или кусковом виде, для перевода в активное состояние, при котором они способны сорбировать / десорбировать H_2 , требуют первоначальной активации. В процессе такой активации происходит постепенное уменьшение размеров частиц ИМС и возрастание величины удельной поверхности до некоторых постоянных значений.

В табл. 1.6 приведены кинетические характеристики активированных гидридов ИМС, имеющих наиболее высокие скорости изотопного обмена. Зависимость скорости обмена от температуры и давления следующая:

$$R = R_0 e^{-E/RT} P^m, \quad (1.136)$$

где E – энергия активации обмена изотопов; R_0 – предэкспоненциальный множитель.

Таблица 1.6

Термодинамические и кинетические характеристики межфазового изотопного обмена водорода с гидридами ИМС

Гидрид ИМС	α_{HT} (195 К)	$R^{*}_{HT} \cdot 10^4$, моль/г·мин (195 К)	E , кДж/моль	$\ln R_0$	m
LaNi ₅ H _{6,6}	2,12	6,5	17	3,4	0,3
LaNi ₄ CuH _{5,5}	2,12	1,4	28	11,5	0,4
LaNi ₄ CrH _{5,0}	2,12	2,6	27	10,1	0,4
TiMn _{1,5} H _{2,5}	3,10	4,1	9,4	-2,0	0,5
TiMn _{1,4} Ni _{0,1} H _{2,3}	2,80	8,1	8,5	-1,9	0,5
TiCrMnH _{3,0}	3,20	2,1	8,5	-0,9	0,5
Ti _{0,8} Zr _{0,2} CrMnH _{2,5}	3,20	2,1	8,5	-0,9	0,5
Ti _{0,8} Zr _{0,2} Cr _{1,8} H _{2,8}	3,17	5,3	9,1	-1,9	0,4
ZrMn ₂ H ₃	1,75*	27,1*	15	0,7	0,4
ZrCr ₂ H ₃	2,32*	10,6*	17	0,64	0,5
ZrV ₂ H _{4,3}	1,77*	13,3*	12	-1,2	0,5

Примечания: * – при $T = 273$ К;

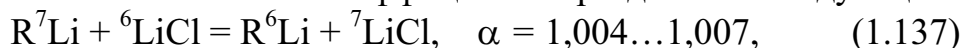
** – при $P = 0,5$ МПа.

Наиболее детально изучалась кинетика изотопного обмена в системе H₂–Pd. Поскольку изотопный обмен в этой системе протекает быстро, данные по скорости обмена были получены в интервале температур 167...196 К. Лимитирующей стадией изотопного обмена во всех этих системах является внедрение атомов водорода с поверхности в кристаллическую решетку гидридной фазы (переход атомов водорода из адсорбированного в абсорбированное состояние).

Практическое применение при разделении содержащих тритий изотопных смесей нашла система H₂–Pd, как в хроматографическом варианте, так и путем создания непрерывного противоточного процесса посредством перемещения слоя твердой фазы или разделительных секций относительно узлов обращения потоков. Из-за мелкодисперсности черни палладий наносят на Al₂O₃ или таблетуют со связующим веществом. В гранулированных сорбентах (размер гранул 1...2 мм) при температуре ниже 300 К лимитирующей является рассмотренная выше стадия. Ввиду сравнительно большого значения энергии активации этой стадии (для Pd и LaNi₅ $E = 18...25$ кДж/моль) с повышением температуры ее вклад в общее сопротивление массопереносу уменьшается и лимитирующей становится диффузия в порах гранул твердой фазы. Поскольку эта составляющая не зависит от гидродинамических условий в колонне, то наблюдается линейная зависимость ВЕП от нагрузки, согласно соотношениям (1.79) и (1.80).

1.8.2. Разделение изотопов при ионном обмене

Заметные изотопные эффекты наблюдаются, как правило, при равновесии водных растворов солей, щелочей или кислот с твердым катионитом (или анионитом) R . Обычно процесс протекает при комнатной температуре и атмосферном давлении. Наиболее изученные реакции изотопного обмена и величины коэффициентов разделения следующие:



где R – катионит КУ-2.

Ионный обмен имеет высокую скорость. В этих системах также проявляется линейная зависимость ВЕП от нагрузки из-за определяющего влияния внутренней массоотдачи в гранулах ионообменника.

1.8.3. Изотопные эффекты при сорбции газов

Процессы разделения изотопов, основанные на физической сорбции газов цеолитами, силикагелем, активными углями представляют интерес лишь при низких температурах, когда твердая фаза содержит большое количество сорбированного газа. При физической сорбции независимо от природы сорбента и сорбируемого газа (сорбата) процесс не сопровождается диссоциацией молекул сорбата, реакция гомомолекулярного обмена (ГМИО) не протекает. Также не наблюдается рассмотренной концентрационной зависимости коэффициента разделения. Другой особенностью сорбционных систем являются меньшие значения изотопных эффектов по сравнению с реакциями химического изотопного обмена.

Наибольшие коэффициенты разделения наблюдаются при использовании в качестве твердой фазы цеолитов.

Для бинарной изотопной смеси (A и B) следует рассматривать сорбцию трех видов молекул (A_2 , AB , и B_2) и три коэффициента разделения α_{A_2-AB} , α_{AB-B_2} , $\alpha_{A_2-B_2}$, которые связаны соотношением:

$$\alpha_{A_2-B_2} = \alpha_{A_2-AB} \times \alpha_{AB-B_2}. \quad (1.138)$$

В свою очередь связь между двумя последними коэффициентами разделения можно выразить так [25]:

$$\alpha_{AB-B_2} = \alpha_{A_2-AB} \frac{K_{AB}}{K_{AB}^{TB}}, \quad (1.139)$$

где K_{AB}^{TB} – константа ГМИО водорода, сорбированного твердой фазой.

Поскольку в рассматриваемых сорбционных системах ни в одной из фаз (газовой или твердой) не протекает реакция ГМИО, то на практике реализуются лишь предельные значения α . Поэтому для полного описания изотопного равновесия в бинарной смеси изотопов A и B дос-

точно определить любые два коэффициента разделения из входящих в выражение (1.138). Кроме того, надо иметь в виду, что для обогащения в широком интервале изотопных концентраций (например, для извлечения дейтерия D_2 из природной изотопной смеси, содержащей молекулы H_2 и HD) необходимо проводить реакцию ГМИО.

Процесс осложняется тем, что (в отличие от металлов и ИМС) в сорбционных системах наблюдается селективность твердой фазы по отношению к спиновым изомерам водорода (например, на цеолите NaX при 77,5 К $\alpha_{n-H_2-O-H_2} = 1,28 \pm 0,09$, а на цеолите NaA при 50 К $\alpha_{n-H_2-O-H_2} = 1,68$ и $\alpha_{n-H_2-O-H_2} = 1,51$). Поэтому на коэффициент разделения изотопных смесей, содержащих симметричные молекулы, влияет их орто-пара-состав. Нормальный водород (протий) и тритий на 75 %, а дейтерий на 66,7 % состоит из ортомодификации. При понижении температуры для протия и трития более устойчивыми становятся пара-модификации, а для дейтерия – ортомодификация. Для трития и дейтерия различия между нормальными и равновесными орто-пара-составами становятся существенными лишь при температуре ниже 50 К, а у протия равновесное содержание о- H_2 падает до 50 % при 75 К.

При изотопном обмене молекул H_2 с любыми другими формами молекул водорода, которые всегда являются более тяжелыми и лучше сорбируются, использование сорбентов, содержащих добавки, катализирующие о-п-конверсию водорода, будет приводить к увеличению α , особенно при температуре ниже 75 К.

Наоборот, при обмене несимметричных молекул с молекулой T_2 о-п-конверсия будет снижать α , особенно при $T < 50$ К. Наконец, при обмене молекул D_2 с несимметричными молекулами о-п-конверсия будет слабо влиять на изотопный эффект, поскольку снижение температуры даже до 20 от 273 К приведет к увеличению хуже сорбируемых молекул о- D_2 от 66,7 до 80 %. Наибольшие изотопные эффекты наблюдаются в системах с синтетическими цеолитами, которые являются микропористыми сорбентами. Помимо природы цеолита коэффициент разделения зависит от степени его заполнения водородом (давления) и температуры. Большинство экспериментальных данных по изотопным эффектам получено на цеолитах А и X при $T = 77$ К и $P > 0,2$ МПа, т. е. при высокой степени заполнения, когда α не зависит от давления (при разделении смесей H_2 -HT, D_2 -DT и H_2 -HD- D_2 на цеолитах NaA и NaX, при изменении давления от 0,1 до 2,7 МПа коэффициенты разделения оставались неизменными).

Цеолиты типа А характеризуются высокими значениями α , в то время как цеолиты типа X имеют большую емкость по H_2 (см. табл. 1.7).

Таблица 1.7

Коэффициенты разделения изотопных форм водорода при 77,6 К
на цеолитах NaA и NaX

Смеси изотопов		H ₂ -HD	HD-D ₂	H ₂ -D ₂	H ₂ -HT	D ₂ -DT
α на цеолите	NaA*	1,43 1,47	1,70	2,46 2,50 2,55	1,80 1,84	1,29
	NaX**	1,32	1,51	2,10 2,12	1,95 1,70	1,14

Примечания: * – при $T = 77$ К и $P = 0,1$ МПа емкость по водороду равна ~ 90 Н·см³/г;

** – при $T = 77$ К и $P = 0,1$ МПа емкость по водороду равна 120 Н·см³/г.

Значительные изотопные эффекты наблюдаются при температуре ниже 77 К для смесей H₂-HD, HD-D₂ и H₂-D₂, H₂-HT и D₂-DT. Наиболее высокие значения α, полученные на цеолитах NaA и NaX (см. в табл. 1.8), а коэффициенты a и B для уравнения $\ln \alpha = a + B/T$ температурной зависимости α в этих системах приведены в табл. 1.9.

На отечественных синтетических цеолитах из-за добавки оксида железа может протекать реакция о-п-конверсии водорода, что, как было отмечено выше, должно приводить к увеличению α при обмене молекул H₂ с несимметричными молекулами. Действительно, из приведенных в табл. 1.8. данных следует, что при низкой температуре наиболее резко возрастает α при обмене H₂-HD, H₂-HT, и сравнительно слабо при обмене HD-D₂ и D₂-DT. Если при 77 К всегда $\alpha_{HD-D} > \alpha_{H-HD}$, то, согласно табл. 1.8, при 48 К эти коэффициенты оказываются почти одинаковыми, а при 35 К (когда концентрация о-H₂ превышает 90 %) $\alpha_{HD-D} < \alpha_{H-HD}$.

На цеолите NaX для смеси H₂-HT температурная зависимость коэффициентов оказывается почти одинаковой, а при 35 К (когда концентрация о-H₂ превышает 90 %) α не описывается единой прямой в координатах ($\ln \alpha - 1/T$). Если в интервале 77...90 К, когда о-п-состав водорода изменяется лишь на 7 %, экспериментальные данные имеют линейную зависимость, которой соответствует теплота реакции изотопного обмена, равная 430 Дж/моль, то при понижении температуры от 77 до 22 К, когда концентрация п-H₂ возрастает от 50 до 90 %, угол наклона прямой увеличивается более, чем в два раза (коэффициенты уравнения приведены в табл. 1.9). При изотопном обмене H₂-HD на цеолитах NaA и NaX наблюдается аналогичная картина; слабая зависимость a от температуры в интервале 77...99 К и намного более резкая, но также описываемая уравнением $\ln \alpha = a + B/T$ при более низкой температуре (см. табл. 1.8).

Таблица 1.8

Изотопные эффекты на цеолитах NaA и NaX

Цеолит	Температура, К	Коэффициент разделения смеси			
		H ₂ -HD	HD-D ₂	H ₂ -HT	D ₂ -DT
NaA	48	2,5 ± 0,2	2,6 ± 0,2	4,7 ± 0,2	1,85 ± 0,06
NaX	35	3,7 ± 0,2	2,9 ± 0,2		
NaX	22,5			69 ± 7	4,3 ± 0,1

Таблица 1.9

Коэффициенты a и B в уравнении температурной зависимости для цеолитов NaA и NaX

Цеолит	Изотопная смесь	Интервал температуры, К	Коэффициенты	
			a	B
NaA	H ₂ ...HD	48...60	-0,83	85,3
	HD...D ₂	48...60	0,32	29,5
	H ₂ ...HD	35...60	-0,44	51,7
NaX	HD...D ₂	35...60	-0,25	30,3
	H ₂ ...HT	22...77	-0,95	120,1
	D ₂ ...DT	25...77	-0,31	44,3

Из приведенных выше данных следует, что коэффициенты разделения изотопов водорода на цеолитах значительно выше, чем при низкотемпературной ректификации H₂, требующей сложного оборудования и больших энергетических затрат на разделение.

Рассмотрим изотопные эффекты для углерода, азота, кислорода и инертных газов. В описываемых ниже системах независимо от числа в сорбируемой молекуле атомов элемента, изотопный обмен которого рассматривается, отсутствует концентрационная зависимость коэффициента разделения. Связано это с тем, что для молекул, содержащих два и более обменивающихся атома любого элемента, кроме водорода, константы ГМИО практически равны предельным значениям, отвечающим равновероятностному распределению изотопов.

В рассматриваемых системах с понижением температуры возрастают изотопные эффекты. Однако нижний ее предел ограничен опасностью конденсации газа в порах твердого сорбента. Так же как при сорбции водорода наибольшие значения α наблюдаются в системах с синтетическими цеолитами (см. табл. 1.10).

В таблице приведены коэффициенты разделения изотопов углерода, азота, кислорода, аргона, неона на наиболее эффективных цеолитах NaX, NaA и CaA. Изотопные эффекты на ряде других цеолитов практически совпадают с приведенными в табл. 1.10. Так, при сорбции метана

коэффициент разделения на цеолитах NaA и CaA в пределах ошибки эксперимента ($\pm 0,02$) совпадает со значением, приведенным в табл. 1.10. Изотопные эффекты при сорбции молекулярного азота на цеолитах NaX, CaA (емкость $\sim 130 \text{ Н}\cdot\text{см}^3\text{N}_2/\text{г}$) также одинаковы, в то время как изотопный эффект на силикагеле, имеющего большую емкость по газу ($\sim 200 \text{ Н}\cdot\text{см}^3\text{N}_2/\text{г}$) значительно ниже (при 78 К $\alpha = 1,008$).

Ни в одной из приведенных в табл. 1.10 систем не было обнаружено влияния давления на коэффициент разделения. Наиболее детально влияние давления (в интервале от 4 до 95 кПа) изучалось при сорбции молекулярного азота на цеолите NaX и на цеолите CaA.

Таблица 1.10

Экспериментальные значения коэффициентов разделения изотопов легких элементов

Разделяемая изотопная смесь	Сорбент	Т, К	α	Ректификация	
				Т, К	α [19]
$^{12}\text{CH}_4\text{-}^{13}\text{CH}_4$	NaX	145 193	1,050 1,035	81,6	1,0067*
$^{14}\text{N}_2\text{-}^{14}\text{N}^{15}\text{N}$	NaX CaA	77,3 78 78	1,021 1,016 1,016	78	1,004
$^{14}\text{NO}\text{-}^{15}\text{NO}$	NaX	121 146	1,043 1,029	121	1,027
$^{16}\text{O}_2\text{-}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	NaX CaA NaX	77,3 77,3 77,3	1,030 1,020 1,018	83,2	1,0065
$\text{C}^{16}\text{O}_2\text{-C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	NaA	195	1,01		
$^{36}\text{Ar}\text{-}^{40}\text{Ar}$	NaX	78	1,019	84,4	1,0068
$^{20}\text{Ne}\text{-}^{22}\text{Ne}$	NaX	78	1,003	27	1,040

Примечание: * – при ректификации оксида углерода.

Температурная зависимость α в интервале 143...273 К изучалась на цеолите при сорбции CH_4 (коэффициент разделения 1,050...1,011) и CO (селективности при сорбции смеси $^{12}\text{CO}\text{-}^{13}\text{CO}$ обнаружить не удалось).

При сорбции молекулярного азота на цеолите NaX, кроме температуры 77,3 К (см. табл. 1.10), были определены значения α при 90 и 100 К, которые равны 1,016 и 1,010, соответственно.

Зависимость α для $^{14}\text{N}^{16}\text{O}\text{-}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ на цеолите NaX от температуры в интервале 118...195 К характеризуется уравнением:

$$\ln \alpha + \frac{1035}{T^2} - \frac{2,90}{T}. \quad (1.140)$$

В условиях физической адсорбции газа фазовый изотопный обмен протекает быстро и в уравнение аддитивности фазовых сопротивлений массопереносу входят только коэффициенты массопередачи в газовой и твердой фазах. Как правило, массоотдача в газовой фазе дает небольшой вклад в величину ВЕП, и зависимость ВЕП от нагрузки определяется массоотдачей в твердой фазе для гранулированных сорбентов, т. е. определяется диффузионными процессами в порах гранул сорбента.

1.9. Разделение изотопов методом ректификации

При ректификация в качестве нижнего УОП используется испаритель (куб колонны), а верхним УОП является конденсатор (дефлегматор). Пар из испарителя поднимается по колонне, контактируя со стекающей по колонне жидкостью (флегмовый поток), которая образуется в верхнем УОП из поступающего в него пара. Для улучшения условий массообмена между жидкостью и паром в колонне размещают контактные (массообменные) устройства. В качестве этих устройств, увеличивающих поверхность массообмена и влияющих на величину коэффициента массопередачи, используют различные типы насадок (кольца, спирали, рулоны из сетки) и тарелок (ситчатые тарелки, колпачковые, инжекционные). В зависимости от типа массообменного устройства колонны называются насадочными или тарельчатыми.

Однократный эффект разделения при ректификации основан на отличии парциальных давлений (летучестей) разных жидкостей. Для идеальных смесей величина коэффициента разделения при постоянной температуре равна отношению упругостей паров чистых компонентов:

$$\alpha_o = \frac{p_1^o}{p_2^o}. \quad (1.141)$$

В выражении (1.141) p_1^o – давление пара первого компонента, находящегося в равновесии (при заданной температуре T) с жидкостью, содержащей только первый компонент; p_2^o – аналогичное давление второго компонента над жидкостью, содержащей только второй компонент. Жидкость, находящаяся в равновесии со своим паром, обогащена менее летучим (как правило, более тяжелым компонентом), а пар обогащается более летучим компонентом. В общем случае величина коэффициента разделения может быть определена из следующего уравнения:

$$\alpha = \alpha_o \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \cdot \frac{f_2}{f_1}. \quad (1.142)$$

В уравнении (1.142) γ_1 и γ_2 – коэффициенты активности, учитывающие отклонение от идеала в жидкой фазе; f_1 и f_2 – летучести компонента

в смеси (величины, заменяющие парциальное давление в термодинамических уравнениях). Наибольшие отклонения от идеала наблюдаются при ректификации водорода, для которого относительная ошибка в величине коэффициента разделения достигает 5...7 %. Так при температуре 23 К величина α_0 для смеси D₂-DT равна 1,248, а экспериментальное значение равно $1,185 \pm 0,014$. При ректификации других водородсодержащих веществ (H₂O, NH₃) эта ошибка снижается до 1 %. При разделении изотопов других элементов поправка на неидеальность незначительна.

Ректификация жидкого водорода при температуре 20...23 К была использована для производства тяжелой воды в ряде стран (Россия, Индия, ФРГ, Франция). Важным подготовительным этапом процесса разделения этим методом является глубокая очистка водорода от примесных газов. Например, остаточное содержание O₂ в водороде не должно превышать одной миллиардной объемной доли. Недостаточная очистка от O₂ приводит к взрывам на установке ректификации, обусловленным накоплением O₂ и образованием взрывоопасной смеси O₂-H₂.

В качестве исходного сырья может быть использован электролитический водород или азот-водородная смесь (АВС). При использовании в качестве сырьевого потока АВС необходимо удалять, кроме кислорода, азот, примеси оксида углерода, метана, аргона, диоксида углерода, а также пары воды и смазочного масла. Очистку от азота осуществляют его конденсацией при температуре 65...70 К и давлении 2,5...2,8 МПа с последующей очисткой водорода сорбционным методом (на активированном угле при температуре 78...80 К). Удаление следов водорода проводят с помощью реакции водорода с кислородом на никель-хромовом катализаторе. Очищенный от примесей водород поступает на питание ректификационной установки, которая работает по схеме с испарением, обеспечивающей высокую (~ 90 %) степень извлечения.

Из табл. 1.11 следует, что процесс ректификации H₂ характеризуется большими коэффициентами разделения. Причем величина α_0 зависит как от температуры, так и от изотопного состава молекул H₂.

Таблица 1.11

*Значения α_0 при разделении бинарных смесей
(протий-дейтерий, дейтерий-тритий, протий-тритий)*

T, К	Разделяемая смесь					
	HD-D ₂	H ₂ -HD	H ₂ -HT	HT-T ₂	D ₂ -DT	DT-T ₂
21	1,66	1,69	2,19	2,18	1,30	1,30
22	1,60	1,625	2,06	2,05	1,27	1,27
23	1,55	1,57	1,95	1,94	1,25	1,25
24	1,51	1,52	1,86	1,85	1,23	1,23

Важной особенностью ректификации водорода является химическая инертность молекулярного водорода. Выше (см. раздел 6.7.1) отмечалось, что реакции изотопного обмена с участием молекулярного водорода требуют применения катализаторов. Поэтому и реакции гомомолекулярного обмена водорода ($\text{H}_2^* + \text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{HH}^*$) также не происходят без катализаторов. Это обстоятельство приводит к тому, что в кубе колонны, где накапливается более тяжелый компонент, будет преобладать компонент HH^* . Для того, чтобы выделить молекулы H_2^* необходимо провести на катализаторе реакцию гомомолекулярного изотопного обмена и подвергнуть ректификации трехкомпонентную смесь, содержащую изотопные разновидности молекул в соотношении, удовлетворяющем условиям изотопного равновесия при температуре реактора. Все это усложняет технологическую схему и увеличивает число разделительных колонн. Тем не менее, благодаря высоким значениям коэффициентов разделения, удовлетворительной кинетике массообмена и относительной простоте процесса ректификации, этот метод был использован для получения тяжелой воды в промышленном масштабе.

Необходимо отметить, что единственным методом, реализованным в промышленном масштабе для извлечения трития из тяжеловодных реакторов и получения товарного трития, является метод ректификации водорода. Для перевода трития из воды в водород используют каталитическую реакцию, которую проводят в системе пар–газ. В результате этого обмена тритий из молекул DTO и протий из молекул HDO переходят в водород, который поступает в середину ректификационной колонны первой ступени. Из верха колонны отводятся HD и D_2 , которые сжигаются, образуя воду, содержание дейтерия в которой около 60 % (атомарный). Снизу колонны первой ступени выводится смесь молекул DT и D_2 , которая поступает в колонну второй ступени. Из верхней части этой колонны отводится D_2 , который поступает в узел каталитического изотопного обмена. В средней части колонны второй ступени образуется смесь с высоким содержанием молекул DT . Эта смесь поступает в конвертор, где идет реакция гомомолекулярного обмена и образуется смесь, содержащая 22 % T_2 . Эта смесь поступает в нижнюю часть колонны, из куба которой выводится газ, содержащий T_2 (99 % (атомарный)).

В Дарлингтоне (Канада) с 1987 г. действовала установка для извлечения трития из тяжелой воды (потребность в которой составляла 350 кг/ч) и производила 1,7...2,5 кг ($630 \cdot 10^3 \dots 925 \cdot 10^5$ ТБк) трития в год.

Метод ректификации успешно использовался для конечного концентрирования (от 10 до 99,8 % (атомарный)) при производстве тяжелой воды. Процесс проводили как в тарельчатых (завод в Саванна-Ривер,

США), так и в насадочных колоннах. Особенно эффективным является использование колонн с мелкой насадкой, что позволяет реализовать необходимое для конечного концентрирования число теоретических ступеней разделения (250...300) в одной колонне высотой 15...20 м. Для сравнения: на заводе в Саванна-Ривер общая высота тарельчатых колонн составляла 122 м (5 колонн по 24,4 м каждая).

Зависимость коэффициента разделения от температуры при ректификации смеси НДО-Н₂О может быть записана в виде уравнения:

$$\ln \alpha = \frac{26398,8}{T^2} - \frac{89,6065}{T} + 0,075802. \quad (1.143)$$

Согласно этому уравнению (справедливому в интервале температур 273...400 К) величина коэффициента разделения при $T = 373,15$ К ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,1$ МПа) равна 1,0256, а при $T = 333$ К ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,02$ МПа) она составляет 1,046. Величина ВЭТС зависит от типа насадки, диаметра колонны и удельной нагрузки. Так, например, при использовании насадки в виде колец из металлической сетки величина ВЭТС при удельной нагрузке 900 кг/м² воды в час равна 2,5...3 см для колонны диаметром 100 мм и с насадочными элементами размером 2...3 мм. Поскольку при понижении температуры процесса ректификации снижается и рабочее давление в системе, то удельная нагрузка при заданном диаметре колонны будет уменьшаться, вызывая увеличение ВЭТС. С другой стороны, с понижением температуры растет величина коэффициента разделения и, следовательно, уменьшается ЧТСР, необходимое для достижения заданной степени разделения. Оптимальной областью температур является 330...335 К, если в качестве критерия оптимизации выбран минимальный удельный объем аппаратуры.

Процесс ректификации воды требует больших затрат на испарение (свыше 2230 кДж/кг). Этот существенный недостаток метода, так же как и малая величина коэффициента разделения, делает его экономически неэффективным для начального концентрирования тяжелой воды.

При получении тяжелого изотопа кислорода (¹⁸О) этот метод оказался одним из основных путей получения тяжелоокислородной воды (Н₂¹⁸О). Значения ВЭТС при одинаковых условиях такие же, как и при ректификации смеси Н₂О-НДО. Зависимость коэффициента разделения от температуры (в интервале 273...373 К) для смеси Н₂¹⁶О-Н₂¹⁸О:

$$\ln \alpha = \frac{1137}{T_2} - \frac{0,4156}{T} - 0,00207. \quad (1.144)$$

Из-за малой величины коэффициента разделения установки, производящие тяжелоокислородную воду, содержат большое число колонн. Так, например, одна из первых установок, которая производила около

4 кг/год тяжелоокислородной воды с концентрацией ^{18}O выше 90 % (атомарный), представляла собой четырехступенчатый каскад. Первая ступень этого каскада имела 10 параллельно работающих по открытой схеме колонн (каждая колонна имела диаметр 100 мм и высоту насадочного слоя 10 м), общая производительность которых составляла 10^8 л в сутки концентрата, содержащего 1,6 % (атомарный) H_2^{18}O и 0,12 % (атомарный) H_2^{17}O . Этот концентрат является потоком питания для трехступенчатого каскада, работающего по схеме с исчерпыванием. Исчерпывание осуществлялось до природного содержания, что освобождало трехступенчатый каскад (три последовательно включенных колонны диаметром 100; 62 и 35,8 мм) от обратной связи с 10 колоннами первой ступени.

Известен также четырехступенчатый каскад, имеющий производительность 9 кг/год воды, содержащей 92...95 % (атомарный) H_2^{18}O . Первая ступень этого каскада состоит из 8 параллельно работающих колонн диаметром 100 мм с высотой насадочной части 16 м. Вторая ступень состоит из четырех колонн (также работающих параллельно) диаметром 80 мм и высотой 12 м. Третья ступень имеет две колонны диаметром 50 мм. Диаметр одной колонны четвертой ступени – 30 мм, а высота – 12 м (как и колонн второй и третьей ступеней). Потребляемая электрическая мощность каскада – 105 кВт. В качестве насадки использованы трехгранные призматические проволочные спирали с размерами элементов $3,5 \times 3,5 \times 0,2$ мм (первая ступень) и $2 \times 2 \times 0,2$ мм (вторая, третья и четвертая ступени). Кроме ректификации воды, для получения ^{18}O были использованы другие рабочие вещества. Наиболее полно изучалась ректификация NO и кислорода. Зависимость коэффициента разделения от температуры при ректификации смеси $^{16}\text{O}_2$ - $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$:

$$\ln \alpha = \frac{45,7}{T^2} - \frac{0,088}{T}, \quad (1.145)$$

которое экспериментально подтверждено в интервале температур 77...89 К. Величина коэффициентов разделения невелика (1,0065 при $E = 83,2$), однако низкие значения ВЭТС (2,3 см при нагрузке 1150 кг/м·ч и колонне диаметром 40 мм) и возможность совместить процесс выделения тяжелого изотопа кислорода с масштабным производством жидкого воздуха и азота делают этот процесс весьма привлекательным. Недостатком этого метода является невозможность получения концентрата с высоким содержанием ^{18}O , обусловленная тем, что реакция гомомолекулярного обмена кислорода:



не идет при низких температурах и требует применения катализаторов. Другим недостатком метода является необходимость глубокой очистки сырьевого потока от примесей.

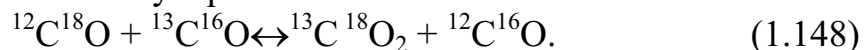
Более удобной для получения ^{18}O является ректификация NO. Величина коэффициента разделения при давлении, близком к атмосферному и $T = 121\text{ K}$, равна 1,037 (для смеси $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ - $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$), причем ^{18}O концентрируется в жидкой фазе. Недостатком системы являются высокая стоимость чистого NO, близость точек кипения и плавления, что затрудняет устойчивую работу верхнего УОП, так как требуются промежуточные хладоагенты. Несмотря на недостатки, установка в Лос-Аламос (США) производила 36 кг ^{18}O в год с концентрацией 20 % (атомарный).

При ректификации NO одновременно с ^{18}O можно получать и тяжелый изотоп азота ^{15}N . Величина α для смеси $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ - $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ равна 1,027 ($T = 121\text{ K}$). Изотоп ^{15}N , так же как и изотоп ^{18}O , конденсируется в жидкой фазе. На упомянутой выше установке в Лос-Аламосе производилось 32 кг/год азота с концентрацией ^{15}N 40 % (атомарный).

Метод ректификации оказался весьма эффективным при разделении изотопов углерода. Величина коэффициента разделения для смеси $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ - $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ при температуре 79 К равна 1,0075. В интервале температур 68,2...81,2 К зависимость α от температуры подчиняется уравнению:

$$\alpha - 1 = \frac{78,2}{T^2} - \frac{0,394}{T}. \quad (1.147)$$

Содержащиеся в окиси углерода природного изотопного состава молекулы $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ менее летучи, чем молекулы $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$, поэтому в процессе ректификации в жидкой фазе накапливаются не только молекулы $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$, но и молекулы $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, что приводит к изотопному разбавлению. В результате этого разбавления эффективность разделения изотопов ^{13}C и ^{12}C уменьшается. В этом случае, как и в рассмотренных выше, для повышения эффективности разделения необходимо проводить каталитическую реакцию гомомолекулярного изотопного обмена:



Эту реакцию проводят при повышенных температурах (400 К на рутениевом катализаторе – рутений, нанесенный на Al_2O_3). Осуществление этой реакции позволяет избежать изотопного разбавления и получать высококонцентрированный продукт, содержание ^{13}C в котором выше 99 % (атомарный). Если в установке ректификации нет реактора изотопного обмена, то концентрация ^{13}C в продукте не превышает 90...91 % (атомарный). Действующая установка в Лос-Аламосе (LASL) производила в двухступенчатом каскаде продукт с концентрацией ^{13}C 91,1 % (атомарный) (производительность – 2,2 моля CO в сутки). Пер-

вая ступень этой установки состояла из шести параллельно работающих колонн (диаметр 50 мм, высота 100 м, ВЭТС – 70 мм). Вторая ступень содержала одну колонну. Продукт второй колонны (содержание ^{13}C 91,1 % (атомарный)) направлялся в реактор для осуществления реакции (1.148). Образовавшаяся после реакции смесь поступала в небольшую колонну (общая высота 51 м), которая производила продукт в количестве 1,7 молей в сутки с концентрацией ^{13}C , равной 99,1 % (атомарный), и отвальный поток (0,8 молей в сутки, концентрация ^{13}C 45 % (атомарный)). Отвал возвращался во вторую ступень установки ректификации.

Разделение изотопов бора методом ректификации BF_3 было реализовано в ряде стран. В Англии работал двухступенчатый каскад, который производил 25 кг/год ^{10}B с концентрацией 95 % (атомарный). Общая высота колонн составляла 35 м, диаметр 1 ступени – 56 мм, 2 ступени – 44 мм.

В СССР успешно эксплуатировался одноступенчатый каскад, производящий 20...25 кг бора с 85 % (атомарный) ^{10}B . Высота колонны – 50 м, диаметр – 57 мм, в качестве насадки использовались спирали призматической формы с размерами $2,6 \times 2,7 \times 0,2$ мм. Величина ВЭТС около 6 см. Ректификация BF_3 была использована также для получения 99,5 % (атомарный) ^{11}B .

1.10. Электрохимический метод получения изотопов водорода

Потребность в тяжелой воде и изотопах водорода впервые возникла с созданием ядерного реактора, в котором тяжелая вода используется в качестве замедлителя для медленных и быстрых нейтронов (у дейтерия малое сечение захвата и высокий коэффициент замедления). Использование тяжелой воды как замедлителя нейтронов приводит к уменьшению вклада топливного составляющего в конечную стоимость электроэнергии, получаемой на атомной станции. Каждый реактор потребляет огромное количество тяжелой воды (от 5 до 200 т). Поэтому для выделения дейтерия необходимо использовать экономически выгодный процесс переработки большого количества воды.

Тритий, являясь радиоактивным долгоживущим изотопом, образуется в ядерном топливе, в теплоносителе, замедлителе и в конструкционных материалах. Количество образующегося трития зависит от типа ядерного реактора и составляет от 10^3 до $5,94 \cdot 10^5$ Ки/ГВт в год. Выбросы трития для завода по переработке облученного ядерного горючего производительностью 1500 т/год могут достигать 1 МКи/год. Создание энергетических термоядерных установок обостряет проблему локализации трития. Выбросы трития могут в $10^4 \dots 10^6$ раз превышать выбросы АЭС эквивалентной мощности.

Тяжелую воду и тяжелый изотоп водорода выделяют главным образом из воды. Содержание дейтерия в природных соединениях составляет около 0,015 % (атомарный), при этом отклонение в величине концентрации обычно не превышает 0,001 % (атомарный). Трития на Земле всего несколько килограммов. Наибольшее применение получили методы:

- химический изотопный обмен между водой и H_2 , водой и HS , аммиаком и H_2 или аналогичными системами;
- ректификация (низкотемпературная, воды, аммиака и других водородосодержащих соединений);
- электролизный метод концентрирования дейтерия и трития.

Электролиз H_2O был первым методом, который стали использовать для получения тяжелой воды в значительных количествах. Впервые он был реализован в Норвегии на заводе электролиза воды фирмы «Норск-Гидро» в Рьюкане. В 1942 г. эта установка производила 1,54 т тяжелой воды год в качестве побочного продукта производимого электролитического водорода для химического синтеза аммиака.

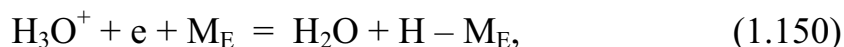
Однако высокая энергоемкость процесса (~ 100 кВт·ч на 1 г D_2O) привела к интенсивному поиску альтернативных решений, и уже в конце войны были созданы установки ректификации и каталитического изотопного обмена, где электролиз применялся лишь на отдельных стадиях процесса (обращение потоков и конечное концентрирование).

1.10.1. Основы электролизного метода разделения изотопов

Электролиз воды в общем виде можно описать уравнением:



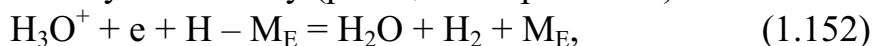
При этом на катоде выделяется водород (обедненный по сравнению с электролитом тяжелым изотопом), на аноде – кислород. При электролизе в кислых средах на катоде (так называемая, реакция Фольмера):



где M_E – материал электрода. Происходит разряд ионов водорода с образованием атомарного водорода, который после этого рекомбинирует в молекулу по каталитическому механизму (реакция Таселя):



или электрохимическому механизму (реакция Гейровского):



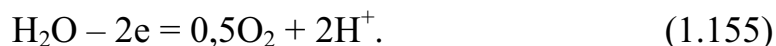
в зависимости от материала катода и условий протекания электролиза. В случае электролиза в щелочных растворах на катоде происходит прямое восстановление молекул воды по уравнению:



При электролизе щелочных растворов выделение на аноде кислорода является следствием разряда ионов гидроксила:



В кислых средах на аноде выделяется кислород в результате окисления молекул воды:



Напряжение на ячейке в общем виде можно выразить как

$$U = IR + \eta_A + \eta_K, \quad (1.156)$$

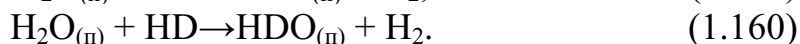
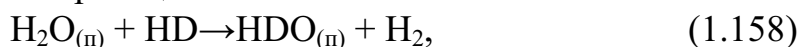
где IR – омические потери (в электролите, на контактах); η_A , η_K – перенапряжения при выделении O_2 на аноде и H_2 – на катоде. Зависимость перенапряжения на ячейке η от плотности тока (уравнение Тафеля) следующее:

$$\eta = a + b \lg i, \quad (1.157)$$

где a и b зависят от материала электрода и его поверхности.

Разделение изотопов можно объяснить действием факторов:

1. Различие в скорости диффузии этих ионов или молекул воды через раствор электролита (при щелочном электролизе) или мембрану (в случае с твердополимерным электролитом – ТПЭ).
2. Различие в скорости разряда H^+ , D^+ , T^+ на катоде.
3. Скорости протекания реакций изотопного обмена:



При электрохимическом разделении изотопов водорода основной величиной, характеризующей эффективность процесса разделения, является коэффициент разделения α , который выражается в виде

$$\alpha = \frac{x(1-y)}{y(1-x)}, \quad (1.161)$$

где x и y – концентрации тяжелого изотопа в воде и водороде, соответственно, ат. доли. При $x \ll 1$ выражение (1.161) принимает вид:

$$\alpha = x/y. \quad (1.162)$$

Принципиальная схема электролиза и процессов, происходящих при электролизе в щелочных средах, представлена на рис. 1.13.

Коэффициент разделения при диффузии равен:

$$\alpha = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}, \quad (1.163)$$

где M_2 , M_1 – молекулярные массы тяжелого и легкого изотопов.

Исходя из выражения (1.163), в случае диффузии через электролит при электролизе для протия и дейтерия, коэффициент разделения дол-

жен быть на уровне 1,4. На практике же наблюдаются более высокие значения α , в диапазоне примерно от 2,5 до 15 и выше. Отсюда следует, что скорость диффузии ионов или молекул воды через электролит не является основным фактором, определяющим эффект разделения.

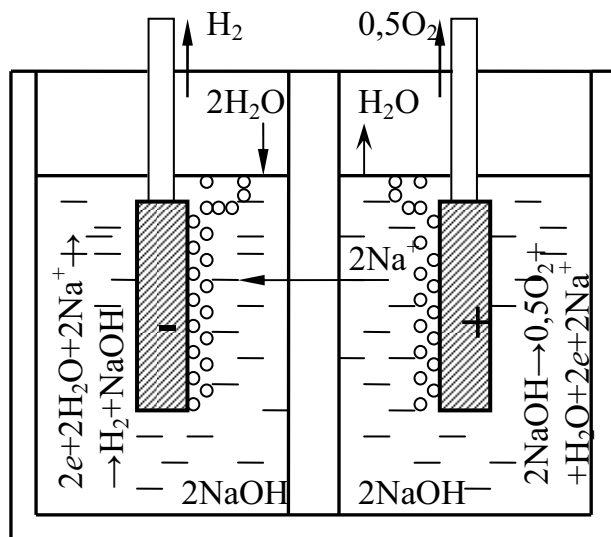


Рис. 1.13. Принципиальная схема водно-щелочного электролиза

вещества; z – переносимый заряд; F – постоянная Фарадея; R – газовая постоянная; T – температура.

Считая k и C постоянными для обеих реакций, получим:

$$\alpha \approx \frac{i}{i^D} \approx \exp \frac{(E_A + \alpha_K z F \eta) - (E_A^D + \alpha_K^D z F \eta^D)}{RT}. \quad (1.165)$$

Здесь величины с индексом «D» относятся к дейтерию. Отсюда следует, что для получения больших коэффициентов разделения необходимым является смешение процесса электролиза в максимально неравновесные условия. Это, в частности, достигается при больших плотностях тока, пониженных температурах и при использовании электродных материалов, не катализирующих реакцию изотопного обмена.

Экспериментально установлено, что коэффициент разделения зависит от материала и состояния поверхности катода, его потенциала, состава электролита, наличия добавок, плотности тока (см. рис. 1.14), температуры, давления. В табл. 1.12 приведены зависимости α от материала катода, а в табл. 1.13 и 1.14 – типичные примеры температурной зависимости коэффициента разделения. Увеличение температуры на 1 °С для большинства материалов катода приводит к понижению α примерно на 1 %.

Поскольку для малых степеней разложения коэффициент α пропорционален отношению скоростей рекомбинации атомов протия и дейтерия, то с учетом скорости i электрохимической реакции:

$$i = kC \exp \frac{\Delta \varepsilon + \alpha_K z F \eta}{RT}, \quad (1.164)$$

где $\Delta \varepsilon$ – энергия активации; α_K – коэффициент переноса катодной реакции; η – перенапряжение на катоде; k – константа равновесия катодной реакции; C – концентрация окисленного

Таблица 1.12

Коэффициенты разделения изотопов H^+ и D^+
для различных материалов катода при $75^\circ C$

катод	Fe	Pb	Cu	Ag	Ni	Pt	Hg
α	6,6...7,6	6,3...7,4	5,5...7,8	5,3...6,0	4,0...6,5	4,7...7,6	2,8...2,9

Таблица 1.13

Температурная зависимость коэффициента разделения
в бездиафрагменном электролизере со стальным катодом,
электролит – KOH, система H-D

$t, ^\circ C$	-19	1	6	15	25	50	75	97
α	17,5	14,4	13,2	12,7	10,6	8,6	7,1	5,8

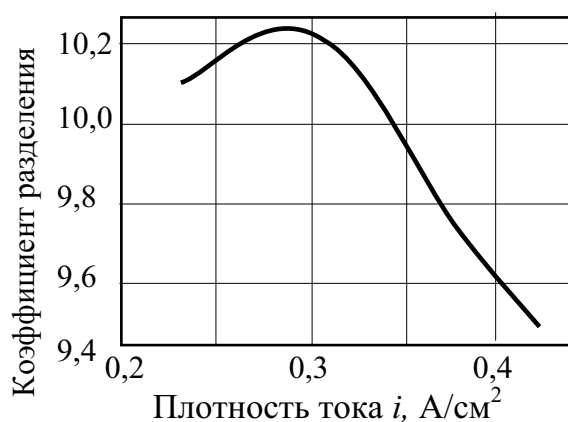


Рис. 1.14. Зависимость α
для системы H-D от плотности
тока при $30^\circ C$ (стальной катод)

При электролизе воды H_2 и O_2 практически всегда получаются влажными. Концентрация дейтерия во влажных газах, отводимых от электролизера, всегда выше, чем в сухих, так как концентрация тяжелого изотопа водорода в парах воды, насыщающих газы, близка к концентрации дейтерия в электролите. В зависимости от содержания паров воды в газах, отходящих из электролизера, величина эффективного коэффициента

разделения изотопов водорода $\alpha_{эф}$ снижается по сравнению с его величиной, получаемой из выражения (1.165).

Таблица 1.14

Температурная зависимость коэффициента разделения
для систем H-T и D-T. Электроды – сплав из 75 % Pd и 25 % Ag

$t, ^\circ C$	α	
	Система H-T	Система D-T
27	2,09	2,13
55	2,02	2,09
90	9,4	2,02

Если G – общий расход воды на получение $1\text{ м}^3 H_2$ и $0,5\text{ м}^3 O_2$ влажных газов при данных условиях; G_1 – расход воды на разложение; G_2 – унос паров воды с $1\text{ м}^3 H_2$ и $0,5\text{ м}^3 O_2$, то после преобразования (1.61) получим:

$$\alpha_{\text{эф}} = \frac{1}{1-x} \left(\frac{G[\alpha - x(\alpha - 1)]}{G_1 + G_2[\alpha - x(\alpha - 1)]} - x \right). \quad (1.166)$$

При малых значениях x можно пользоваться выражением:

$$\alpha_{\text{эф}} = \frac{G \alpha}{G_1 + G_2 \alpha}. \quad (1.167)$$

Для предотвращения снижения $\alpha_{\text{эф}}$ необходимо охлаждать выходящие из электролизера газы (дополнительные энергозатраты).

В табл. 1.15 приведены данные для сравнения методов разделения изотопов водорода.

Таблица 1.15

Методы получения тяжелых изотопов водорода

Метод	Преимущества	Недостатки
Электролиз воды	Большая величина коэффициента разделения	Большая энергоемкость процесса
Ректификация воды	Простота и безопасность метода	Малая величина α
Ректификация водорода	Относительно большое значение коэффициента разделения	Энергоемкость процесса – необходимость сжижения водорода
Двухтемпературный метод: а) система $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{S}$; б) система $\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$	Высокая скорость реакции изотопного обмена, наличие опыта эксплуатации промышленных установок. Больше (по сравнению с системой $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{S}$) значение коэффициента разделения	Высокая токсичность и коррозионная активность H_2S . Необходимость использования дорогостоящих катализаторов
Изотопная очистка в системе: а) H_2-Pd ; б) H_2 -цеолит; H_2 -ИМС	Процесс протекает в области нормальных условий. Возможность конечного концентрирования без стадии каталитического разложения ДТ, небольшие затраты энергии. Процесс проводится при температуре кипения азота (преимущества по сравнению с низкотемпературной ректификацией)	Высокая стоимость палладия, трудность осуществления противотока. Накопление трития в десорбере и радиационная опасность при транспортировке цеолита в адсорбер

1.10.2. Успехи метода электролизного разделения изотопов

Известны результаты исследований влияния материала катода на величину коэффициента разделения. Работа по разделению изотопов водорода проводилась в U-образном стеклянном электролизере, заполненном 30 % (массовые), раствором каустической соды.

В ходе работы исследовались катоды из разного материала. Наибольшее значение коэффициента разделения ($\alpha = 7,9$) было получено на железном катоде при плотности тока 84 мА/см^2 (см. табл. 1.16).

Таблица 1.16

*Коэффициент разделения H-D при электролизе
с использованием разных материалов катода
(электролит – 30 % (массовые) KOH в 0,1 % D₂O)*

Катод	α	j , мА/см ²	Катод	α	j , мА/см ²
Fe	7,9	84	V-Mo-Fe	5,0	105
Ni	7,6	24	Ni-V (70...30 %)	4,7	75
Ti-Pt	6,9	400	Pd 24,8 %-Ta	4,5	730
V-W-Mo-Fe	6,2	92	Ti/W-Mo-Co-2(Pt)/	4,4	65
V-Fe	5,4	89	Fe-Mo (70...30 %)	4,2	83
Ni-W (70-30 %)	5,4	89	Ti/Co-Mo-Pt/	4,1	65
Ni-Mo (70-30 %)	5,2	92	Fe-Mo (60...40 %)	4,0	83
Co-Mo (70-30 %)	5,1	90	Ti/W-Co-2 (Pt)/	4,0	66

Исследовался процесс разделения в системе H–D на платиновом электроде. Электролит представлял собой раствор серной кислоты в 82,6 % (мольных) H₂O и 17,4 % (мольных) D₂. Были получены температурные зависимости коэффициента разделения, которые можно с достаточной точностью описать уравнением:

$$\alpha = \alpha_0 \exp \frac{\Delta \varepsilon}{k_B T}, \quad (1.168)$$

где α_0 – отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат (см. рис. 1.15); $\Delta \varepsilon$ – энергия активации, кДж/моль; k_B – постоянная Больцмана; T – температура, К.

При этом значение энергии активации процесса $\Delta \varepsilon = \varepsilon_D - \varepsilon_H$ составило 7,2 кДж/моль. Полученная температурная зависимость коэффициента разделения описывается уравнением (1.168) (см. рис. 1.15).

Особый интерес представляет применение для получения изотопов новых электролизных систем, в частности, систем с твердым полимерным электролитом (ТПЭ). В таких системах в качестве электролита используется мембрана из перфторполимера (мембрана марки МФ-4СК, ионная проводимость в которой обеспечивается переносом гидратированных ионов водорода при помощи ионогенных сульфогрупп). К достоинствам этого метода относятся:

- 1) низкое удельное сопротивление электролита (10...20 Ом·см);
- 2) отсутствие дополнительного сепаратора газов;
- 3) организация отвода газов с «тыльной» стороны электрода;
- 4) малое расстояние между электродами (толщина мембраны 150...300 мкм) и, как следствие, низкие омические потери между электродами. Это обуславливает более высокую энергетическую эффективность электролизного метода и позволяет вести процесс при плотностях

тока $1 \dots 2 \text{ А/см}^2$, т. е. с более высокой удельной производительностью, обеспечивающей низкие массогабаритные характеристики электролизеров этого типа.

Одновременно электролизеры с ТПЭ имеют относительно низкие значения напряжения на электродах – параметра, характеризующего энергозатраты, которые вносят основной вклад в стоимость продукции.

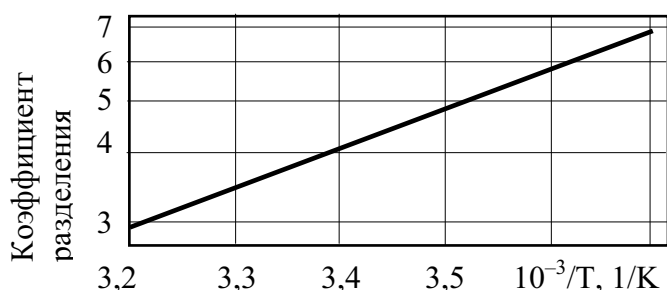


Рис. 1.15. Температурная зависимость коэффициента разделения

При температуре $95 \text{ }^\circ\text{C}$ и плотности тока 1 А/см^2 напряжение на ячейке составляет $1,78 \text{ В}$, расход электроэнергии – $4,3 \text{ кВт}\cdot\text{ч}$ на $1 \text{ м}^3 \text{ Н}_2$ при нормальных условиях. В электролизерах, работающих под давлением $30 \dots 40 \text{ атм}$ при $120 \text{ }^\circ\text{C}$,

напряжение на ячейке при $j = 1 \text{ А/см}^2$ составляет всего $1,60 \dots 1,65 \text{ В}$, что близко к термонеutralному потенциалу ($1,56$ при 35 атм и $120 \text{ }^\circ\text{C}$). Расход энергии снижается до $3,85 \text{ кВт}\cdot\text{ч}$. Процессы, происходящие при электролизе с ТПЭ, и его принципиальная схема даны на рис. 1.16.

Отсутствие раствора электролита, использование воды с удельным сопротивлением и $1 \text{ МОм}\cdot\text{см}$ и низкая газопроницаемость мембраны из ТПЭ обеспечивают практически 100% чистоту водорода и чистоту кислорода более $99,5 \%$. По ряду свойств мембрана близка к тефлону, однако набухшая в воде мембрана эквивалентна $10 \dots 12\%$ -й серной кислоте. На величину суммарного изотопного эффекта определенное влияние оказывает селективность мембраны, электрическое сопротивление которой в D_2O на 20% выше, чем в H_2O .

В случае разделения в системе H-D с использованием электролиза с ТПЭ, $\alpha = 6 \dots 9$ при затратах энергии $3,8 \dots 4,3 \text{ кВт}\cdot\text{ч}$ на $1 \text{ м}^3 \text{ Н}_2$. При проведении электролиза в системе H-D в электрохимической ячейке с ТПЭ вода может подводиться как в анодное, так и в катодное пространство. С точки зрения энергетики более выгоден вариант с анодной подачей воды. При этом на поверхности анодного электрокатализатора происходит разложение молекул воды. Образующийся при этом кислород в газообразном состоянии выделяется в анодное пространство, а гидратированные ионы водорода переносятся через мембрану из ТПЭ к поверхности катодного электрокатализатора. Там происходит его восстановление и выделение в газообразном состоянии в катодное пространство ячейки. В качестве электрокатализаторов для анода применяются композиции на основе металлов платиновой группы (Ir , платиновая чернь, Pt-Pd композиции, WC).

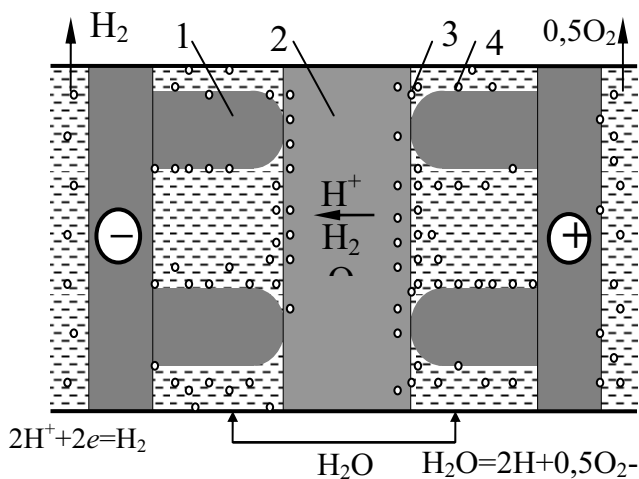


Рис. 1.16. Принципиальная схема электролиза с ТПЭ:

1 – коллектор тока; 2 – ТПЭ;

3 – электрокатализатор; 4 – пузырьки газа

полнительно была использована ячейка с более высокими омическими потерями и большей температурой реакционной зоны (115 и 160 °С при плотности тока $j = 1 \text{ A/cm}^2$ и температуре термостатирующей жидкости 30 и 90 °С, соответственно). При этом наблюдалось смещение максимума в сторону меньших плотностей тока, что указывает на существенную роль температуры зоны реакции, сопровождающуюся изменением величины $\alpha_{\text{эф}}$.

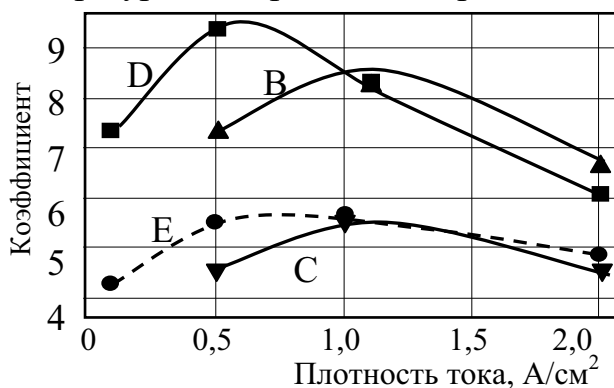


Рис. 1.17. Зависимость коэффициента разделения в системе H-D от плотности тока электролиза (ячейка на основе ТПЭ: анод – Ir, катод – Pt: B – при 30 °С; C – при 90 °С; ячейка на основе ТПЭ с повышенным омическим сопротивлением: D – при 30 °С, E – при 90 °С)

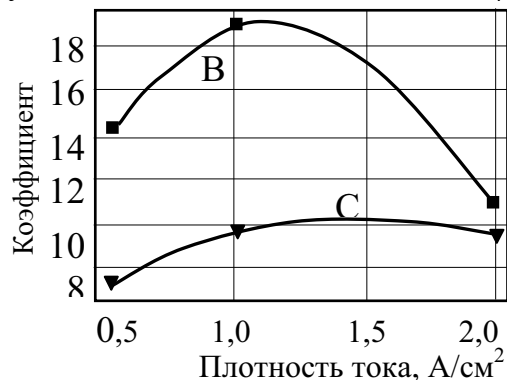
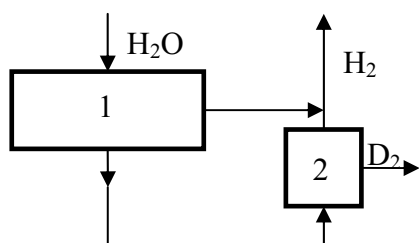


Рис. 1.18. Зависимость коэффициента разделения в системе H-T от плотности тока электролизной ячейки с ТПЭ (анод – Ir, катод – Pt): B – при 30 °С; C – при 90 °С

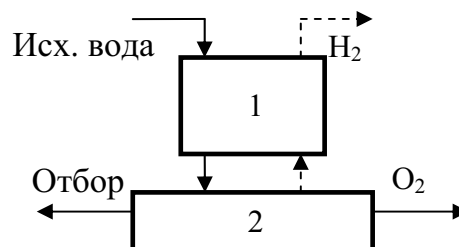
Наряду с температурными эффектами имеют место также и кинетические явления (отклонения от линейной зависимости в тафельских координатах), обусловленные, вероятно, диффузионными ограничениями по отводу образующихся газов при больших плотностях тока.

Следует отметить, что с экономической точки зрения эксплуатация электролизеров с твердым полимерным электролитом наиболее выгодна при плотностях тока $j = 1 \dots 2 \text{ А/см}^2$, что соответствует области максимальных значений α . Существенным моментом также является то, что конструктивные особенности электролизеров с ТПЭ позволяют свести к минимуму объем воды в анодной и катодной камерах и поэтому сократить значений α . Существенным моментом также является то, что конструктивные особенности электролизеров с ТПЭ позволяют свести к минимуму объем воды в анодной и катодной камерах, и поэтому сократить время накопления концентрата (снизить инерционность установки).

Представляет интерес комбинирование электролизного производства водорода и низкотемпературной ректификации водорода. При этом электролиз может использоваться не только для получения водорода, но также для первоначального концентрирования дейтерия (см. рис. 1.19).



*Рис. 1.19. Схема низкотемпературной ректификации H_2 с электролизом воды:
1 – ступень электролиза;
2 – низкотемпературная ректификация жидкого водорода*



*Рис. 1.20. Схема СЕСЕ-процесса:
1 – колонна каталитического изотопного обмена;
2 – электролизер на основе ТПЭ*

Перспективным методом является двухтемпературный сероводородный метод, который является основным способом получения тяжелой воды во многих странах (Канада, США). Но главный недостаток данного метода – высокая токсичность сероводорода. Поэтому сегодня альтернативой сероводородному методу может быть процесс производства изотопов водорода и тяжелой воды комбинированием химического изотопного обмена с электролизом (так называемый, СЕСЕ-процесс). При этом наиболее предпочтительным является электролиз с использованием ТПЭ.

Изотопный обмен в этом случае проводится в колонне изотопного обмена. На нижнем конце колонны вода подвергается электролизу, а образовавшийся при этом водород возвращается в колонну (см. рис. 1.20). В процессе электролиза воды происходит разделение изотопов водорода, причем, как и в случае химического изотопного обмена, тяжелый изотоп концентрируется в воде.

ГЛАВА 2

ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЙ И ПЛАЗМЕННЫЙ МЕТОДЫ

2.1. Электромагнитный метод. Основные принципы

2.1.1. Физические принципы метода

Разделение по массам в электромагнитном методе происходит при движении предварительно ускоренных в электрическом поле заряженных частиц (ионов) через магнитное поле. Если все частицы прошли одну и ту же разность потенциалов U , то для простейшего случая однородного магнитного поля H их движение, очевидно, описывается уравнением:

$$M \frac{v^2}{R} = \nu H \frac{e}{c}. \quad (2.1)$$

Здесь M , e – масса и заряд частицы; ν – компонента вектора ее скорости, перпендикулярная магнитному полю. Если электрическое поле, ускоряющее ионы, и магнитное поле взаимно перпендикулярны, то, как следует из формулы (2.1), радиус траектории частицы

$$R = \sqrt{\frac{2MU}{e}} \cdot \frac{c}{H} \quad (2.2)$$

будет определяться отношением M/e . Поэтому можно создать условия, при которых ионы, прошедшие через магнитное поле, будут разделены по массам. Из выражения (2.2) следует, что если ионы повернули в магнитном поле на 180° и пришли на коллектор (ионный приемник), то расстояние между ионами с массами M и $(M + \Delta M)$ на коллекторе (дисперсия по массам d) равно:

$$d = 2\Delta R = R \frac{\Delta M}{M}. \quad (2.3)$$

Чтобы осуществить в электромагнитном сепараторе реальное разделение ионов по массам, необходимо выполнить следующие условия:

1. Разделяемый поток заряженных частиц должен быть достаточно моноэнергетичен, так как из формулы (2.2) следует, что

$$\frac{\Delta R}{R} = 0,5 \cdot \frac{\Delta M}{M} + 0,5 \cdot \frac{\Delta U}{U} - \frac{\Delta H}{H}. \quad (2.4)$$

Если, например, $M = 200$ а.е.м., $\Delta M = 1$ и считается приемлемым отклонение ионов одной массы на 10 % дисперсии, т. е. $\Delta U/U = 0,1 \Delta M/M$, то тогда допустимые пределы $\Delta U/U = 0,05$ %.

2. Тем или иным способом необходимо фокусировать разделенные по массам ионные пучки на коллекторе (приемнике). Требования к остроте фокусировки тем сильнее, чем меньше дисперсия и выше необходимая кратность обогащения изотопов.

3. Необходимо иметь возможность сфокусировать пучки ионов каждой массы (или, по крайней мере, части масс) собрать в отдельные коллекторы, минимально загрязняемые другими ионами или нейтральными частицами разделяемого вещества. Этому требованию трудно удовлетворить на практике, если дисперсия $d < 4...5$ мм. Для изотопов $M \sim 100...200$ а.е.м. и $\Delta M = 1$ реальное разделение в однородном магнитном поле затруднительно, если $R < 0,5$ м (следует из выражения (2.3)).

4. Ионы на пути от источника до приемника должны иметь малую вероятность рассеяния и перезарядки, отклоняющих их от траекторий, определяемых M/e и начальной скоростью ионов.

5. В ионном пучке должны отсутствовать значительные силы кулоновского расталкивания: воздействие собственного электрического поля пучка на ионы должно быть меньше, чем воздействие магнитного поля. Объемный заряд в ионном пучке должен быть достаточно полно скомпенсирован. Это одно из основных условий успешного разделения изотопов электромагнитным методом.

2.1.2. Схема электромагнитной сепарационной установки

Источник ионов. Для электромагнитной сепарации исходное вещество (смесь изотопов) необходимо испарить, а полученный пар возможно полнее ионизовать, стремясь получить ионы преимущественно одной зарядности (обычно однозарядные). Максимально возможную часть образующихся ионов необходимо ускорить электрическим полем и сформировать ионный пучок, удовлетворяющий по своим углам горизонтальной и вертикальной расходимости (сходимости), по высоте – требованиям данной установки. Все эти функции выполняет источник ионов – ключевой узел электромагнитного сепаратора. Создано множество типов источников ионов, подавляющее большинство из них используют ионизацию в плазме. Элементы ионно-оптической схемы электромагнитного сепаратора приведены на рис. 2.1. Между газоразрядной камерой 2 источника 1 и электродом 5 прикладывают необходимую для ускорения ионов разность потенциалов U .

Распределение электрического поля, формирующего ионный пучок, определяется геометрией электродов ионно-оптической системы.

При выборе энергии ионов (разности потенциалов в источнике) учитывают множество факторов. Высокие напряжения связаны с:

- достаточно сильным электрическим полем в ускоряющем промежутке для формирования ионного пучка;
- минимальным рассеянием и перезарядкой ионов при движении;
- высокой моноэнергетичностью ионов в пучке: приходится учитывать, что требуемое $\Delta U/U < 0,05$ % трудно получить при $U < 10$ кВ;

- достаточной ионизацией остаточного газа ударом ионов.
- К уменьшению U ведет необходимость:
- уменьшить затраты энергии на ускорение ионов и создание магнитного поля;
- снизить тепловую нагрузку на коллектор и его разрушение ионами;
- упростить конструкцию источника ионов и блока его электропитания.

Чаще ускоряющее напряжение выбирают в интервале 25...45 кВ.

Возможная величина ионного тока из источника определяется площадью S щели в газоразрядной камере (ГРК), предназначенной для формирования пучка, и плотностью тока j на щель, которую можно достигнуть в данном источнике при данной массе ионов.

Обе эти величины имеют жесткие пределы. Величину j , главным образом, ограничивает электрическое поле в ускоряющем зазоре. Если в зазоре давления плазмы и электрического поля уравновешены, и мениск плазмы находится в плоскости электрода 3 (см. рис. 2.1), можно воспользоваться для оценки j уравнением:

$$j = 5,4 \cdot 10^{-8} U^{1,5} a^{-2} M^{-0,5} . \quad (2.5)$$

Здесь a – величина ускоряющего зазора, см; j выражается в А/см².

Поскольку практически невозможно поддерживать в источнике ионов электрическое поле больше 10⁵ В/см и довольно трудно сделать $a < 0,3...0,4$ см, то нельзя надеяться на $j > 2,7 \cdot M^{0,5}$ А/см². При этом формула (2.5) описывает идеальный случай плоских электродов, а практически j еще меньше. Что касается площади щели, то она ограничена, прежде всего, длиной разрядной камеры. В мировой практике неизвестны источники ионов с длиной дугового разряда, превышающей 20 см. Увеличение ширины щели больше, чем до 0,3 см связано с проблемой фокусировки пучка. Поэтому значение S составляет максимум 3...5 см².

Приемник ионов. Разделенные по массам (точнее по M/e) и сфокусированные ионные пучки необходимо принять каждый в отдельный, по возможности замкнутый, объем (приемный карман 6, 7 на рис. 2.1), вход в который размещен в фокусе соответствующего ионного пучка. От приемных карманов должно отводиться выделяющееся тепло, необходима возможность контроля качества фокусировки ионных пучков, точности наводки масс-спектра на соответствующие карманы и его удержания в оптимальном положении в течение всего процесса накопления. Карманы должны быть сделаны с учетом интенсивного катодного распыления поверхностей, принимающих ионы, и защищены от загрязнения другими изотопами или неразделенным веществом. Все эти функции выполняет ионный приемник – второй важный узел сепаратора. Приемник обычно представляет жесткий

блок изолированных друг от друга (или не изолированных) «карманов» (коробок), смонтированный на платформе, способной перемещаться в направлении

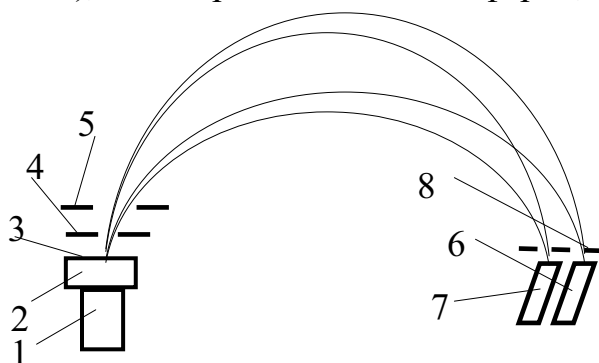


Рис. 2.1. Схема электромагнитного сепаратора: 1 – источник; 2 – газоразрядная камера; 3, 4, 5 – электроды; 6, 7 – приемники; 8 – реперные электроды

продольной оси прибора (указано стрелкой на рис. 2.1) для совмещения входов в карманы с фокусами ионных пучков. Реперные электроды 8 позволяют контролировать положение спектра, качество фокусировки, правильность наводки.

Сепарационная камера и магнит. Источники и приемники ионов называют сменным оборудованием сепаратора. Их устройство меняют применительно к

свойствам разделяемого элемента, числу изотопов. Источник и приемник ионов устанавливают в сепарационную камеру, полностью или частично находящуюся между полюсами магнита. В камере создают разрежение в пределах $(2...10) \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. Магнит должен обеспечить в довольно большом объеме поле с заданным пространственным распределением и стабильностью во времени не ниже $(2...5) \cdot 10^{-2}$ %. Величина H довольно значительна: если $U = 30$ кВ, $M = 150$ а.е.м. и $R = 70$ см, то $H \approx 0,4$ Т. Схема траекторий ионов в установке с квазиоднородным магнитным полем показана на рис. 2.1.

После накопления в приемнике нужного количества изотопов разделяемого элемента следует химический этап: растворение с приемных карманов накопленных изотопно-обогащенных продуктов и их глубокая очистка от примесей конструкционных материалов и других элементов.

2.1.3. Основные характеристики электромагнитного метода

Разделяемые элементы. Уже отмечалось, что принципиально на электромагнитной установке можно разделить изотопы любого элемента. Но исходное вещество в источнике ионов необходимо испарить и создать в газоразрядном узле давление $10^{-2}...10^{-3}$ мм рт. ст. Это накладывает на возможности метода определенные ограничения.

В числе полиизотопных элементов, если исключить газы, едва наберется полтора десятка имеющих указанное давление насыщенных паров при температуре ниже $900...1000$ °С, а нагрев газоразрядного узла источника до более высоких температур вызывает ряд технических трудностей. В табл. 2.1 приведены необходимые температуры (°С) газоразрядного узла источника

ионов для некоторых элементов, изотопы которых получали электромагнитным методом, используя исходные вещества в виде металлов.

Таблица 2.1

Температуры, необходимые для работы источников ионов

Rb	Zn	Mg	Yb	Sr	Sb	Ca	Tl	Eu	Ba	Sm
165	360	430	470	525	540	585	600	600	610	720

Для разделения изотопов большинства других элементов нужны высокотемпературные источники ионов, но чаще предпочитают использовать в качестве исходных веществ химические соединения, например хлориды, многие из которых имеют требуемое давление паров при 500...700 °С. Ими часто пользуются несмотря на то, что применение химических соединений создает ряд дополнительных трудностей, в том числе:

- увеличение давления в сепарационной камере, как правило, выше оптимального, рост нагрузки на средства откачки;
- необходимость иметь дополнительные коллекторы в сепарационной камере для образующихся «побочных» ионов обоих знаков;
- снижение полезного тока из источника, ибо объемный заряд в ускоряющем промежутке создают все ионы – и полезные, и «побочные». Как правило, последних в несколько раз больше, и они значительно увеличивают нагрузку на высоковольтный выпрямитель.

Вместе с тем, есть и одна позитивная сторона в применении хлористых (или фтористых) соединений в качестве исходных веществ: присутствие хлора (фтора) оказывает положительное воздействие на процесс прохождения ионного пучка по сепарационной камере, так как отрицательные ионы хлора или фтора улучшают компенсацию пространственного заряда ионов.

С применением хлоридов (или фторидов) успешно производилось разделение изотопов почти всех редкоземельных элементов (у которых они есть), а также Cr, Cu, Ag, Ni, V, Ga, Rb и некоторых других элементов. Разработаны и другие технологии получения требуемого для работы источника давления паров трудно испаряемых элементов, например, фторирование непосредственно в тигле источника ионов с применением газообразного фтора. По данной технологии можно разделять изотопы всех элементов платино-палладиевой группы. В настоящее время эта технология не применяется по экологическим соображениям.

Производительность метода. Производительность определяется, прежде всего, током из источника (для одного источника ионов и одного приемника изотопных пучков), на ограниченность которого уже обращалось внимание. Общий вес всех разделенных изотопов P (мг), которые можно получить за сутки работы установки, равен:

$P = 0,0373 I_{np} M_{cp} t_d \mu_x \mu_y$, где M_{cp} – среднее массовое число для данного элемента; $t_d = 24k$ – время работы установки в режиме деления в течение суток; k – коэффициент использования времени (показатель совершенства установки и данной технологии разделения); μ_x – коэффициент, учитывающий потери при извлечении накопленного вещества и очистке изотопно-обогащенного препарата; μ_y – коэффициент улавливания, т. е. доля частиц, осевших в кармане приемника из числа пришедших.

На рис. 2.2 показана зависимость производительности по сумме всех изотопов от массовых чисел для ряда элементов на промышленной установке. Приведены расчетные зависимости от массы $P(M)$ (кривая 2), нормированной к «практической» при $M = 100$. Поскольку $I \sim M^{0,5}$, то $P(M) \sim M^{0,5}$. «Практическая» кривая (см. рис. 2.2) примерно следует этой закономерности. Несколько более медленный рост связан с тем, что при $M > 100$, как правило, приходится уменьшать площадь щели в источнике для достижения оптимальной фокусировки. Скорость накопления изотопа с массой M_i определяется выражением

$$P_i = 0,0373 \frac{I_{np} M_i C_{0i}}{C_i \mu_{xi} \mu_{yi}} 24k, \text{ где } C_{0i} \text{ – исходная концентрация (обычно при}$$

родная) изотопа с массой M_i , а C_i – достигнутая его концентрация в результате обогащения.

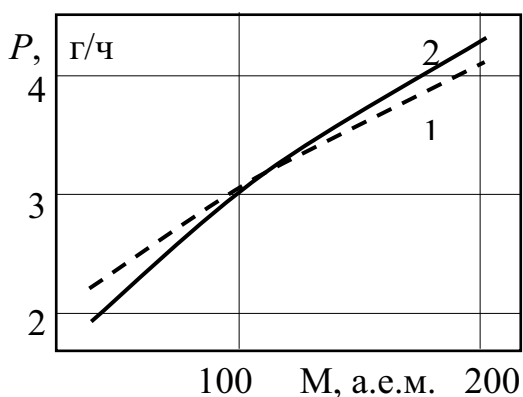


Рис. 2.2. Производительность сепаратора (по всем изотопам)

Достижимые обогащения. Кратность обогащения изотопов K определяется выражением $K = C_i \frac{100 - C_{0i}}{C_{0i}(100 - C_i)}$,

где C_{0i} – исходная, C_i – достигнутая концентрации. При электромагнитной сепарации возможно почти полное разрешение изотопов, а кратность обогащения в одном цикле разделения может достигать десятков тысяч.

Величина K для конкретного изотопа

во многом зависит от характеристик установки, режима ее работы и массового числа. Несколько групп факторов изотопного загрязнения снижают величину K : присутствие нейтральных паров разделяемого вещества в сепарационной камере, несовершенство фокусировки, рассеяние и перезарядка ионов, их разброс по энергии, пробой в источнике ионов, сходы спектра с оптимального положения на приемнике.

При изучении воздействия факторов изотопного загрязнения часто пользуются величинами ε_{ij} – относительными загрязнениями изотопа i изотопом j , обычно выражаемыми в процентах: $\varepsilon_{ij} = C_j C_{oi} / C_i C_{oj}$, где C_{oi} , C_{oj} – исходные концентрации этих изотопов, а C_j – примесь изотопа j в изотопе i . Обычно под индексом j имеют в виду числа, равные $\pm \Delta M = M_i - M_j$. Исследование зависимости $\varepsilon_{ij}(j)$ во многих случаях позволяет оценивать действие различных факторов изотопного загрязнения и найти главный из них для данного процесса разделения. Набор величин ε_{ij} позволяет прогнозировать качество обогащения изотопов ранее не делившегося на данной установке элемента с похожими физическими свойствами, но с другой атомной массой.

Действие большинства факторов изотопного загрязнения в электромагнитном сепараторе может быть снижено или подавлено конструктивными или технологическими мерами. При этом изотопные загрязнения могут быть доведены до тысячных долей процента. Во многих случаях для достижения весьма высоких обогащений можно обойтись и без экстраординарных мер: в частности, почти не снижать производительность. Хорошие возможности здесь дают высокодисперсионные сепараторы. В табл. 2.2 и 2.3 приведены результаты разделений на установках РНЦ «КИ».

Таблица 2.2

Достигнутые обогащения на установках РНЦ «КИ»

Изотоп	C_0 , %	C_p . обог., %	j , мА/см ²	K , макс.
⁶⁷ Zn	4,11	95,1	100	754
⁶⁸ Zn	18,56	99,5	100	873
⁷⁰ Zn	27,81	99,5	100	517
¹⁰² Pd	1,02	95,5	55	2060
²⁰³ Tl	29,5	99,37	40	329
¹⁶⁸ Yb	0,14	82,4	55	3460
¹⁷⁰ Yb	3,03	94,12	55	512
¹⁷¹ Yb	14,31	97,35	55	220
¹⁷² Yb	21,82	98,16	55	191
¹⁵¹ Eu	47,77	99,87	10	1214
¹⁵³ Eu	52,23	99,97	10	3048

Энергоемкость производства изотопов. Необходимо рассматривать следующие основные статьи затрат электроэнергии в процессе разделения изотопов электромагнитным методом:

- поддержание магнитного поля W_M ;
- образование ионов (на работу источника ионов) $W_{И}$;
- ускорение ионов W_U ;
- создание вакуума в сепарационной камере $W_{ВАК}$;
- обеспечение отвода тепла (циркуляцию воды, воздуха) $W_{ОХЛ}$.

Таблица 2.3

Достигнутые обогачения на установке Sidonie в Orsay

Изотоп	C_0 , %	Обогащ., %	J , мА/см ²	K
⁸⁵ Rb	72,85	99,996	~ 5	11000
⁸⁷ Rb	27,85	99,987	~ 5	20700

Затраты энергии значительно зависят от конструкции установки и, безусловно, от разделяемого элемента: W_M и W_Y сильно изменяются с массовым числом ионов $W_M \sim I^2 \sim H^2 \sim M$ (I – ток в обмотке магнита); $W_Y \sim 1 / M$. Остальные статьи затрат зависят от M слабо. Для определения энергозатрат на производство 1 мг изотопного препарата в некотором диапазоне масс оценим потребляемую установкой мощность в кВт и ее производительность $P_{\text{вд}}$ (мг/ч) в том же диапазоне масс для элементов с близкими свойствами.

Определив $\omega_{\text{уд}}$ как $(W_M + W_Y + W_{\text{И}} + W_{\text{ВАК}} + W_{\text{ОХЛ}})/P_{\text{вд}}$, оценим энергозатраты на единицу веса полученных изотопно-обогащенных препаратов. Для примера рассмотрим однолучевую установку средней производительности С-2, действующую в РИЦ «Курчатовский институт». Она работает при токах ионного пучка от 5 до 15 мА в зависимости от элемента. Когда $M = 200$ а.е.м., ее производительность составляет около 50 мг/ч. При имеющемся оборудовании энергозатраты следующие:

- W_M – 14 кВт с учетом потерь в мотор-генераторе;
- W_Y – 0,9 кВт с учетом потерь во вспомогательных цепях;
- $W_{\text{И}}$ – 1,3 кВт в режиме, «типичном» для Т1, Уб;
- $W_{\text{ВАК}}$ – 7,8 кВт при коэффициенте использования времени 0,9;
- $W_{\text{ОХЛ}} \sim 1$ кВт.

Всего получается $\omega_{\text{уд}} = 25$ кВт, или $\omega_{\text{вк}} = 0,5$ кВт·мг/ч. Здесь затраты «разложены» на все изотопы разделяемого элемента. Несколько иная картина получается, если товарной продукцией является только один изотоп, особенно малораспространенный, например ¹⁶⁸Уб. Для него энергозатраты составят ~ 76 кВт·мг/ч. Эта величина составляет несколько процентов рыночной стоимости препарата.

Эффективность использования исходного вещества. Стоимость исходного вещества чаще всего составляет небольшую часть затрат на производство изотопно-обогащенного препарата. Тем не менее, повышение эффективности использования вещества снимает целый ряд проблем и улучшает работу установки: снижается необходимый запас вещества в источнике ионов, легче оптимизируется давление в сепарационной камере, снижается вероятность перезарядки ионов пучка, уменьшается загрязнение карманов приемника нейтральными и рассеянными частицами. Особое место занимают случаи, когда исходное вещество

представляет значительную ценность: при повторном обогащении, при разделении радионуклидов. Для этих случаев разработаны специальные источники ионов и установки.

2.1.4. Компенсация объемного заряда ионного пучка

Компенсация объемного заряда ионов в пучке – основное условие успешного разделения изотопов в электромагнитном сепараторе.

Основную роль в образовании квазинейтральной плазмы ионного пучка (синтезированной плазмы) играют электроны, появляющиеся в ионном пучке при ионизации остаточного газа быстрыми ионами. Образующиеся вторичные ионы выталкиваются из пучка электрическим полем, а электроны остаются в пучке, если для этого созданы условия. Одним из главных условий является наличие потенциального барьера для электронов между пучком и газоразрядным узлом источника 1 (см. рис. 2.1). Этот барьер создают, прикладывая к ускоряющему электроду 4 отрицательный относительно «земли» (т. е. электрода 5) потенциал.

Ион пучка, проходя через газ с плотностью n_0 путь L (от источника до приемника), создает число электронов (пар) $N_0 = n_0 \sigma_0 L$; σ_0 – эффективное сечение ионизации ударом иона. Эта величина для ионов с типичными для сепараторов скоростями $(1...3) \cdot 10^7$ см/с близка к $5 \cdot 10^{-16}$ см². Обычное значение $n_0 = (1...5) \cdot 10^{11}$ см⁻³, а $L \sim 300...600$ см, т. е. среднее значение $N_0 = (2...5) \cdot 10^{-2}$. Таким образом, минимальное время накопления электронов в пучке $\tau_e \approx (n_0 \sigma_0 v_i)^{-1} \approx (1...20) \cdot 10^{-4}$ с. Эта оценка приближительна, она сделана при условии, что электроны из пучка за это время не теряются, а вторичные ионы из пучка уходят.

Распространенная причина нарушения компенсации и роста потенциала пучка выше допустимого – возникновение колебаний плотности объемного заряда. Их первопричина – колебания в дуговом разряде в источнике ионов. Как следствие возникших колебаний в пучке развивается динамическая декомпенсация объемного заряда, которая может привести к полному исчезновению разрешения масс-спектра на приемнике. Динамическая декомпенсация – еще одно (и существенное) ограничение токов ионных пучков. Но даже при отсутствии колебательных процессов слишком большое τ_e (при малых $n_0 = 10^{10}$ см⁻³) приводит к росту потенциала пучка и ухудшению разрешения изотопных линий. Потому требуется поддержание давления в сепарационной камере в интервале $(2...10) \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст.

2.1.5. Ионно-оптические схемы электромагнитных сепараторов

Под ионно-оптической схемой (ИОС) подразумевают часть пространства, в котором задано распределение напряженности магнитного и электрического полей (стационарных или нестационарных), семейства траекторий и их фокусы. Физически траектории представляют собой изображение пути заряженных частиц (ионов) в заданных полях. В одном из фокусов размещается источник частиц (ионов), в остальных размещаются коллекторы.

В электромагнитных сепараторах в подавляющем большинстве случаев используются ИОС с магнитными полями, обладающими определенной симметрией: осевой (аксиальной) или декартовой. В пространстве ИОС существует плоскость, называемая медианой, или средней плоскостью, или плоскостью антисимметрии, относительно которой компоненты вектора напряженности магнитного поля, записанные в цилиндрической системе координат, удовлетворяют следующим условиям: $H_r(r, z) = -H_r(r, -z)$, $H_z(r, z) = H_z(r, -z)$. Для поля с декартовой симметрией $H_y(y, z) = -H_y(y, -z)$, $H_z(y, z) = H_z(y, -z)$, если изменение поля происходит в направлении координаты Y .

ИОС накладывают определенные требования на источники ионов с точки зрения формирования пучков в пространстве: они, как правило, должны иметь биклиновидную форму, т. е. быть расходящимися в проекции на медианную плоскость и сходящимися в проекции на вертикальную (перпендикулярную медианной) плоскость.

Геометрические параметры, характеризующие формируемый в источнике ионов пучок: α_1, α_2 углы, под которыми частица выходит из источника ионов по отношению к оси пучка в проекции на медианную и вертикальную плоскости, соответственно; α_3, α_4 – линейные смещения точки вылета частицы от оси пучка, выраженные в единицах r_0 , в горизонтальной и вертикальной плоскостях, соответственно. Аналогично определяются параметры $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4$ на входе пучка ионов в приемные устройства. Хроматические параметры $\alpha_6 = \varepsilon$ и $\alpha_5 = \gamma \Delta M/M_0$ характеризуют разброс в пучке по энергии и по массе, соответственно, при заданных фиксированных значениях r_0 (энергии) и M_0 (массы). Основные характеристики ИОС: геометрия спектральной линии в плоскости, перпендикулярной осевому лучу; величина дисперсии, т. е. расстояние между фокусами изотопов, отличающимися на 1 % $\Delta M/M_0$, вдоль линии, перпендикулярной осевому лучу; угол наклона линии фокусов, т. е. угол между перпендикуляром к осевому лучу в точке фокусировки основной массы M_0 и касательной к линии фокусов в этой точке.

Практически во всех ИОС с осесимметричными магнитными полями траекторией однозарядной частицы (иона) с массой M_0 и $\alpha_1 = 0$ является окружность радиуса r_0 . При решении уравнений движения в полях с осевой симметрией естественно пользоваться цилиндрической системой координат. Плоскость (r, φ) системы координат совпадает с медианной плоскостью, а ось Z совпадает с осью симметрии магнитного поля и направлена по вектору напряженности магнитного поля. Если r – радиальная координата некоторой точки пространства, то при теоретических исследованиях ИОС в параксиальном приближении ($|\alpha_1| \ll 1$) вводится безразмерная координата $\eta = (r - r_0) / r_0$, для которой $|\eta| \ll 1$. При выполнении исследований с помощью ЭВМ вводится безразмерная координата $\eta = r / r_0$, использование которой более удобно при вычислениях в широком диапазоне углов α_1 . В направлении z вводится безразмерная координата $\xi = z / r_0$. При исследовании ИОС с вынесенными из магнитного поля фокусами вводятся, кроме того, безразмерные параметры $\lambda_1 = L_1 / r_0$ и $\lambda_2 = L_2 / r_0$, где L_1 и L_2 – расстояния от первого (источник ионов) и второго фокусов (приемник ионов) до края магнитного поля, соответственно. Эти величины называют входным и выходным плечами ионно-оптической схемы.

В ИОС с однородным магнитным полем ширина кроссовера траекторий (т. е. наиболее узкой зоны в области фокусировки пучка) пропорциональна α_1^2 , а эта величина непосредственно связана с производительностью электромагнитного сепаратора: практически всегда величина тока, извлекаемого из источника ионов, пропорциональна α_1 . Увеличение α_1 приводит к увеличению ширины кроссовера, что в сепараторе приводит к увеличению загрязнения изотопов друг другом. Этот недостаток ИОС с однородным магнитным полем был устранен разработкой безабберационных («квазиоднородных», т. е. скорректированных однородных) магнитных полей. Но и такие ИОС не позволяют создать электромагнитный сепаратор, на котором можно достигнуть высокой кратности обогащения получаемых изотопов с массой $M > 100$ а.е.м. из-за малой величины дисперсии на 1 % относительной массы.

Метод расчета в параксиальном приближении ИОС со скрещенными осесимметричными электрическим и магнитным полями секторного типа позволяет рассчитать параметры ИОС: 1) для фокусировки любого порядка в медианной плоскости при рассеянном магнитном поле; 2) фокусировки первого порядка в вертикальной плоскости с учетом рассеянного магнитного поля. В параксиальном приближении изменения параметров ИОС в медианной плоскости с учетом рассеянного магнитного поля проявляются лишь в 3-м порядке.

Для исследования траекторий в ИОС используется система геометризованных уравнений, являющихся следствием уравнений движения.

Дисперсия по массе в ИОС с радиальной границей магнитного поля в первом приближении по γ записывается в виде:

$$D_m = \left(\frac{1 - \cos \omega \psi}{2\omega^2} + \frac{\lambda_2 \sin \omega \psi}{2\omega} \right) r_0 \alpha_s, \quad (2.6)$$

где λ_2 – безразмерное расстояние от края магнитного поля до точки фокуса траекторий основной массы M_0 ; ψ – полный угол поворота центральной траектории в магнитном поле.

Из формулы (2.6) следует, что для ИОС с однородным магнитным полем дисперсия $D_m = r_0 \gamma$; ИОС с неоднородными магнитными полями ($A_1 \neq 0$) обладают большими дисперсионными возможностями по сравнению с ИОС с однородным магнитным полем при одном и том же значении радиуса центральной траектории r_0 . Кроме того, они создают более удобную для приема разделенных изотопов геометрию спектральных изотопных линий: изображение в вертикальной плоскости практически прямое, и поэтому в сепараторах с неоднородными магнитными полями можно использовать простую конструкцию приемных устройств.

2.1.6. Сепаратор с неоднородным магнитным полем

В первых сепараторах, использующих различные ИОС с неоднородными осесимметричными магнитными полями (США, ORNL), источник и приемник ионов были расположены в магнитном поле и полный угол разворота центральной траектории в магнитном поле равен 255° . Коэффициент спада магнитного поля в медианной плоскости в окрестности центральной траектории равен $n = 0,5$ ($A_1 = 0,5$) и дисперсия по массам $D_m = 2 r_0 \gamma$ (уравнение (2.6)).

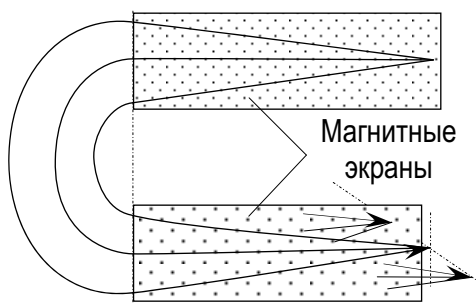


Рис. 2.3. ИОС сепаратора с $n = 0,8$ (ORNL)

Во Франции в Orsay в середине 60-х годов было начато строительство электромагнитного сепаратора с коэффициентом спада магнитного поля в медианной плоскости $n = 0,5$ и полным углом разворота центральной траектории в магнитном поле $\psi = 135^\circ$. Применена равноплечная схема с $\lambda_1 = \lambda_2 = 1,26$ при $r_0 = 85$ см. Межполюсной зазор на центральной траектории – около 15 см. Расчетная величина дисперсии равна $D_m = 1700\gamma$ мм, $2\alpha = 6^\circ$. После проведения коррекции магнитного поля показатель спада магнитного поля n

оказался больше – 0,523, а измеренная величина дисперсии – $D_m = 2000\gamma$ мм. На этом сепараторе были проведены разделения изотопов Rb, Xe, Hg с высокой кратностью обогащения (см. табл. 2.3).

В Оак-Риджской Национальной лаборатории в США в 60-х гг. XX в. был построен электромагнитный сепаратор на основе ИОС с фокусирующим сильно неоднородным магнитным полем, спадающим в медианной плоскости по закону $H = H_0(r_0/r)^{0,8}$. Полный угол разворота центральной траектории в медианной плоскости равен $\psi = 180^\circ$. Расчетная апертура пучка ускоренных ионов при выходе из источника составляла $\alpha_1 = \pm 1^\circ$, однако после проведения коррекции магнитного поля реальная ширина кроссовера пучка оказалась = 1,2 мм для $\alpha_1 = \pm 2,5^\circ$. Приемник и источник ионов вынесены из магнитного поля.

ИОС этого сепаратора в медианной плоскости показана на рис. 2.3. Схема симметрична, центральная траектория на входе и выходе магнитного поля не перпендикулярна его границе (при условии скачкообразного обрыва магнитного поля до нуля вне магнитного полюса). В сепараторе перед входом пучка в магнитное поле и после его выхода из поля установлены магнитные экраны для подавления рассеянного магнитного поля. К сожалению, в настоящее время влияние рассеянного магнитного поля на параметры схемы для неоднородных магнитных полей можно рассчитать только для малых α_1 . Для случая широкоапертурных ИОС с неоднородными магнитными полями процедура предварительного учета влияния рассеянного магнитного поля на параметры ИОС не разработана. Расчетная величина дисперсии в Оак-Риджском сепараторе $D_m = 3980\gamma$ мм, а реальная ее величина оказалась 4270 γ мм. Расхождение

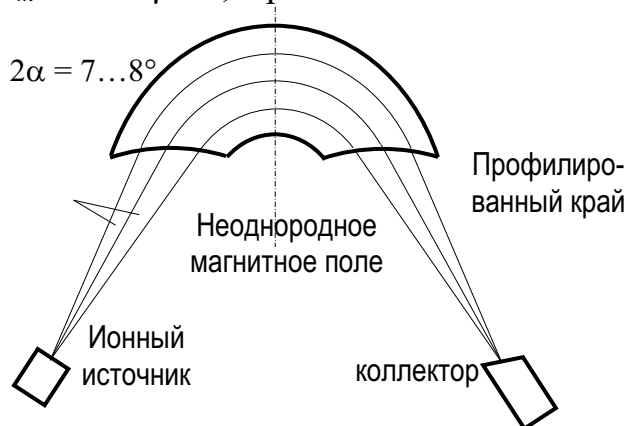


Рис. 2.4. Односекторная ИОС с $n = 1$

в численном значении обусловлено тем, что при расчете учитывался только первый порядок по γ и реальный спад магнитного поля в окрестности центральной траектории $n \gg 0,8$ за счет рассеяния магнитного поля.

Неоднородное магнитное поле, спадающее в медианной плоскости по закону $H_0 r_0 = H(r)(r) r$, не является

фокусирующим. Фокусировку пучка ионов можно организовать входной и выходной границами, имеющими форму окружности (односекторный вариант). В трехсекторном варианте на входе и выходе маг-

нитного поля пучка ионов размещают секторы с однородным магнитным полем с расчетными границами сопряжения. Были рассчитаны и построены электромагнитные сепараторы с показателем спада магнитного поля $n = 1$ с обоими способами фокусировки. Односекторный вариант схематически изображен на рис. 2.4 (РНИЦ «Курчатовский институт»).

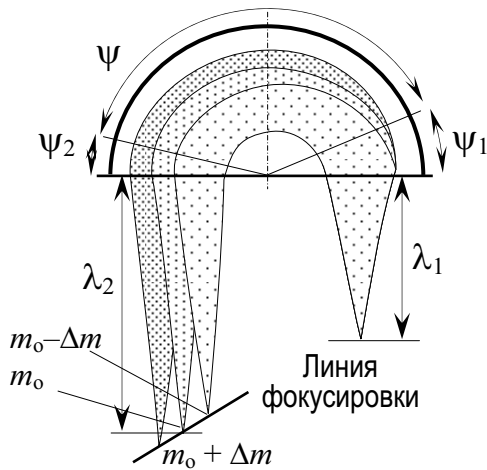


Рис. 2.5. Трехсекторная ИОС ($n = 1$)

$$D_m = \frac{\pi + (\sin \psi_1 - \psi_1) + (\sin \psi_2 - \psi_2)}{2 \sin \psi_2} r_0 \frac{\Delta m}{m_0}, \quad (2.7)$$

где $\psi_1 = \arctg(1/\lambda_1)$, $\psi_2 = \arctg(1/\lambda_2)$.

Радиус центральной траектории равен $r_0 = 70$ см. Величина дисперсии, вычисленная по формуле (2.7), равна $D_m = 3500\gamma$. После проведения коррекции магнитного поля ее измеренная величина оказалась

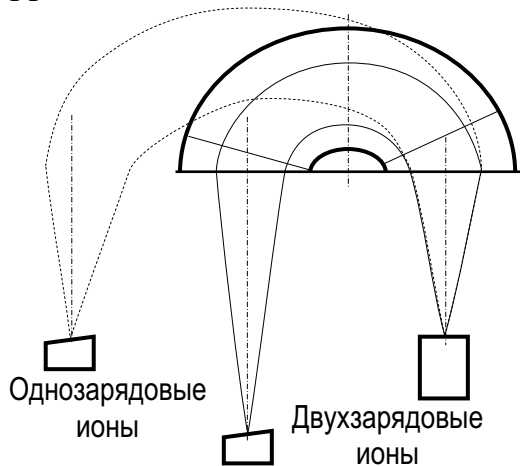


Рис. 2.6. Принципиальная схема «двухлучевой» установки

Дисперсия $D_m = 2000\gamma$ мм при $r_0 = 100$ см, расчетное значение угла наклона линии фокусов около 26° , но после проведения коррекции магнитного поля измеренное его значение оказалось близким к 45° .

Трехсекторная ИОС электромагнитного сепаратора в медианной плоскости изображена на рис. 2.5 (РНИЦ «Курчатовский институт»). Формула для дисперсии этой ИОС –

Для повышения эффективности использования сырья при сепарации, что особенно актуально для разделения изотопов с использованием дорогостоящих исходных веществ. В РНИЦ «Курчатовский институт» был разработан метод расчета специальных ИОС с неоднородным магнитным полем, в которых одновременно могут фокусироваться пучки заряженных частиц с разными значениями e/m при задан-

ной величине дисперсии по массам. Этим методом был выполнен расчет и построен электромагнитный сепаратор, в котором осуществляется одновременная фокусировка пучков однозарядных и двухзарядных ионов (см. рис. 2.6.) (РНИЦ «Курчатовский институт»). На этой установке выполнялись исследования с целью определения максимально возможного значения эффективности использования рабочего вещества. При хорошо разрешенных изотопных линиях одно- и двухзарядных ионов свинца и суммарном токе на приемники $I_n = 40$ мА было получено среднее значение коэффициента использования рабочего вещества по ионному току на приемники 63 %.

2.1.7. Значение электромагнитного метода

Несмотря на развитие других методов, разделение изотопов электромагнитным методом находит широкое применение. Изотопы некоторых элементов, например Zn, Hg можно получать несколькими методами. Для Hg это электромагнитный и фотохимический методы. Имеют только «электромагнитное» происхождение такие нуклиды, как Tl, применяемый как стартовый материал для получения на циклотронах радионуклида ^{201}Tl , широко используемого в кардиологии; ^{168}Yb , требующийся для получения радионуклида ^{169}Yb медицинского и технологического (γ -дефектоскопия) назначения (разработана лазерная AVLIS-технология для получения нуклида ^{168}Yb). Электромагнитным методом можно разделять изотопы практически всех редкоземельных, щелочноземельных и щелочных элементов, а также элементов платино-палладиевой группы. Среди них также такие изотопы, как ^{48}Ca – для физических исследований, $^{43,44}\text{Ca}$ – для изготовления фармпрепаратов, K – для кардиологии, $^{40,41}\text{K}$ – для агрохимических и фармакологических исследований; ^{87}Rb , ^{148}Nd , ^{54}Sm – для геофизических исследований (определение возраста горных пород), ^{84}Sr – для изготовления фармпрепарата ^{85}Sr , применяемого при диагностике заболеваний костей, ^{151}Eu , ^{152}Gd – для выработки радионуклида ^{153}Gd технологического применения.

В электромагнитных сепараторах с нетрадиционным решением задачи существенного повышения производительности электромагнитного метода предлагается использовать в качестве источников ионов плазменные ускорители ионов с замкнутым электронным дрейфом. Ускоряющий потенциал ионов в этих источниках значительно меньше соответствующих величин для традиционно используемых в действующих в настоящее время электромагнитных сепараторах. В связи с этим одним из важных вопросов является вопрос о влиянии рассеяния ионов на остаточном газе при этих энергиях на качество фокусировки пучков.

Наименьшие затраты энергии будут при использовании установок с минимально необходимым для требуемой производительности объемом магнитного поля и наименьшим объемом сепарационной камеры.

Заметный резерв снижения себестоимости – улучшение использования рабочего времени установок, т. е. сокращение технологических пауз. Весьма важно также уменьшение трудозатрат на эксплуатацию сепараторов. В автоматизации работы установок, особенно многоцелевых, т. е. применяемых для разделения изотопов многих элементов, есть немалые трудности. При этом уменьшение трудоемкости ведения процесса разделения (сокращение времени работы операторов) в большой степени сводится к нудю ростом трудозатрат на эксплуатацию систем автоматизации, устранение их неисправностей.

2.2. Селективный ионно-циклотронный нагрев изотопов

Метод разделения изотопов, использующий селективный по изотопам ионно-циклотронный резонансный нагрев (ИЦР-нагрев), занял в числе плазменных методов разделения особое место, поскольку мог обеспечить одноступенчатое получение продукта с высокой степенью обогащения. Для других устройств такая перспектива была менее реальной. В этом методе последовательно осуществляются следующие операции: 1) ионизация паров элемента, изотопы которого разделяются, и создание потока плазмы с замагниченными ионами вдоль постоянного магнитного поля; 2) селективный ИЦР-нагрев ионов выделяемого изотопа; 3) осаждение нагретых частиц на коллекторах.

Результаты исследований Шмитта, изучавшего распространение волн Бернштейна в калиевой плазме и затухание на циклотронных частотах, двух изотопных ионов ($^{39}\text{K}^+$ и $^{41}\text{K}^+$) стимулировали работы по ИЦР-методу. Предложение использовать для сепарации ИЦР в плазме было сделано в 1975 г. Аскарьяном [53]. В США в это время работы уже проводились, и в конце 1976 г. были опубликованы результаты успешных экспериментов по разделению изотопов калия (Доусон), выполненных в фирме Thompson-Ramo-Wooldridge, Inc. (TRW, Inc.).

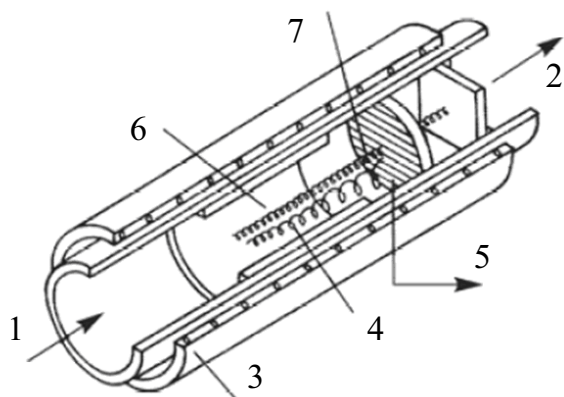
В работе Доусона, кроме физических основ метода, представлена также и принципиальная схема разделительного процесса, обеспечиваемого:

- а) созданием в вакууме постоянного однородного магнитного поля;
- б) работой источника плазмы, создающего вдоль магнитного поля поток ионизированной смеси изотопов;
- в) селективным нагревом ионов изотопа с помощью ВЧ-антенны;
- г) применением отборника нагретых ионов.

В 1982 г. появилось сообщение, что Министерство энергетики США в качестве перспективной технологии разделения изотопов урана выбрало метод AVLIS. Такое решение изменило направленность PSP, и областью его применения в США стало разделение стабильных изотопов. Название Plasma Separation Process до настоящего времени сохраняется за ИЦР-методом.

В дальнейшем были созданы крупные сверхпроводящие магнитные системы, в частности соленоид длиной 8 м с «теплым» отверстием диаметром 1 м и магнитным полем до 2 Тл. Разработана конструкция источника плазмы, способного создавать потоки ионизованных паров металлов (в том числе и тугоплавких), по площади сечения сравнимые с отверстием в соленоиде. Сообщалось об экспериментах по разделению изотопов Ni, In и Pb. Был получен изотоп ^{58}Ni 97 %. В более поздних экспериментах никель обогащался изотопом Ni до 40 %, причем производилось 13 г продукта за десятичасовой цикл работы установки.

После завершения исследований в TRW, Inc. самая крупная ИЦР-установка была перевезена в Оак-Ридж (Oak Ridge National Laboratory, TN) на завод по электромагнитному разделению изотопов. Предполага-



*Рис. 2.7. Схема ИЦР-метода разделения изотопов в плазме [56]:
1 – ионы металла; 2 – обедненный металл; 3 – соленоид; 4 – резонансный ион; 5 – обогащенный металл; 6 – область селективного нагрева ионов; 7 – нерезонансный ион*

лось, что комбинация ИЦР-метода с электромагнитным позволит решить проблему получения редких изотопов. ИЦР-установка как обладающая большей производительностью в этой комбинации должна была использоваться для предварительного обогащения. На рис. 2.7 приведена иллюстрация к описанию плазменного метода разделения изотопов (PSP).

2.2.1. Основы ИЦР-метода разделения изотопов

Необходимые сведения об ИЦР в плазме были получены уже к началу шестидесятых годов. К тому же именно в шестидесятые годы стала развиваться спектроскопия ионного циклотронного резонанса, дополнявшая электромагнитную масс-спектрометрию.

В настоящее время на основе имеющегося опыта по разделению изотопов с помощью ИЦР можно определенно утверждать, что замагниченная и сравнительно холодная плазма, образованная в результате ионизации паров металлов, весьма устойчива. Факт разделения изотопов является лучшим доказательством устойчивости плазмы. Поэтому близки к действительности некоторые представления о движении, нагреве и сборе ионов на основе одночастичной модели.

Ионный циклотронный резонанс в замагниченной плазме происходит, когда на основное магнитное поле B накладывается переменная составляющая с амплитудой $\tilde{B} \ll B$ и частоты ω , равной ларморовской частоте вращения ионов с массой M_i в поле B :

$$\omega = \omega_{ci} = \frac{eB}{M_i}. \quad (2.8)$$

Переменное магнитное поле индуцирует электрическое поле, ускоряющее ионы. Существуют также способы непосредственного создания электрических полей с помощью электродов.

Для движущегося вдоль магнитного поля иона условие резонанса записывается с учетом доплеровского смещения $k_z v_z$:

$$\omega - k_z v_z = \omega_{ci}. \quad (2.9)$$

Энергия иона, который вращается в фазе с электрическим полем и находится в резонансе в течение времени t , равна:

$$W_{\perp} = \frac{E^2 e^2 t^2}{2M_i}, \quad (2.10)$$

где E – напряженность поляризованного по кругу электрического поля.

Нагрев происходит быстро. За время 0,5 мс (время пролета ионов через нагревающую антенну) в ИЦР-установках ($\tau = L/v_z$), в электрическом поле $E = 30$ В/м энергия иона $^{60}\text{Ni}^+$ составит 180 эВ. Формула (2.10) относится к случаю, когда начальная поперечная энергия иона $W_{\perp 0} = 0$.

В реальных условиях нагрев ионов производится в плазме, имеющей некоторую начальную температуру, т. е. $W_{\perp 0} \neq 0$ и $v_{\perp 0} \neq 0$. Это приводит к тому, что возникает разброс поперечных энергий нагретых ионов. Границы интервала, в котором находятся величины энергии:

$$\Delta W_{\perp} = \pm E e v_{\pm} v_{\perp} t. \quad (2.11)$$

Причина такого разброса связана с тем, что в начальный момент часть резонансных ионов находится не в фазе с ВЧ-полем. Крайние значения, вычисленные по формуле (2.11), соответствуют экстремальным значениям фазы ($\cos\psi = \pm 1$). Для ионов $^{60}\text{Ni}^+$ при величине начальной скорости $v_{\perp 0} = 6 \cdot 10^3$ м/с ($W_{\perp 0} = 10$ эВ) разброс составит ± 90 эВ.

Радиус ларморовского вращения иона равен:

$$r_L = \frac{v_{\perp}}{\omega_{ci}}. \quad (2.12)$$

При циклотронном резонансе ларморовский радиус увеличивается:

$$r_L = \frac{E}{B} t. \quad (2.13)$$

В магнитном поле с индукцией $B = 1$ Тл ларморовский радиус иона $^{60}\text{Ni}^+$ при $W_{\perp} = 180$ эВ равен 1,5 см.

Циклотронный нагрев ионов в бесстолкновительном режиме описывается уравнением незатухающих вынужденных колебаний. Как известно, в этом случае при небольшом различии частоты собственной и частоты внешнего воздействия ($\Delta\omega \ll \omega_{ci}$) возникают биения с периодом $T = 2\pi/\Delta\omega$. Это обстоятельство существенно при ИЦР-разделении изотопов. Если, например, внешний генератор настроен на циклотронную частоту иона $^{60}\text{Ni}^+$, то этот ион за время пролета зоны нагрева будет непрерывно увеличивать свою энергию. В то же время на пути пролета иона $^{62}\text{Ni}^+$ ($\tau = 5 \cdot 10^{-4}$ с) окажутся около пяти узлов биений, а его максимальная энергия не будет превышать следующей доли максимальной энергии резонансного иона: $(T/2\tau)^2$. Если же время пролета зоны нагрева $\tau = T/2$, то оба иона приобретут энергию одного порядка. Интервал частот, в котором нагрев неселективен, равен

$$\Delta\omega_{\tau} = \frac{\pi v_z}{L}. \quad (2.14)$$

Приведенные выше соображения позволяют перейти к вопросу о селективности нагрева изотопных ионов. Очевидно, требование к однородности постоянного магнитного поля следующее:

$$\frac{\Delta B}{B} < \frac{\Delta M_i}{M_i}. \quad (2.15)$$

Здесь ΔM_i – разница масс изотопов выделяемого и соседнего с ним.

Для разделения изотопов ^{60}Ni , ^{58}Ni , ^{61}Ni величина $\Delta B/B$ должна быть не больше 10^{-2} . Для разрешения линий ИЦР и получения изотопов редкоземельных металлов требуются более однородные поля ($\Delta B/B \leq 10^{-3}$).

Величина магнитного поля в ИЦР-установках выбирается соответственно массе разделяемых изотопов с учетом скорости нагрева, величины ларморовского радиуса и влияния деселектирующих процессов. Роль последних ослабевает с увеличением магнитного поля и ω_{ci} .

Другим фактором, влияющим на селективность нагрева изотопического компонента в плазме, являются соударения между ионами. Речь

идет о столкновениях различных изотопов, т. е. о таких столкновениях, в которых происходит перенос импульса. Нагрев селективен, если

$$\frac{\nu_{ii}}{\omega} < \frac{\Delta M_i}{M_i}. \quad (2.16)$$

Здесь ν_{ii} – частота ион-ионных соударений. Ее удобно оценивать по следующей приближенной формуле: $\nu_{ii} \approx 5 \cdot 10^{-7} n_i / \theta^{1,5} A^{0,5}$, где n_i – плотность ионов, см^{-3} ; θ – температура ионов (эВ), обозначение которой следует отличать от температуры в кельвинах (T); A – массовое число. Величина кулоновского логарифма принята равной десяти. Обычно в результате оценок по формуле (2.16) получается довольно очевидное требование: за время пролета зоны нагрева частица должна испытать не более одного соударения. Это можно проиллюстрировать на уже использовавшемся нами примере никелевой плазмы: при $n_i = 10^{12} \text{ см}^{-3}$ и $\theta = 10$ эВ – параметрах, представляющих практический интерес, частота соударений ионов никеля $\nu_{ii} = 2$ кГц. Соответствующее время между соударениями $\tau_{ii} = 1/\nu_{ii}$ равно времени пролета ионом зоны нагрева, длиной 3 м. Относительно влияния соударений необходимо сделать два замечания. Во-первых, нет необходимости усиливать неравенство (2.16), поскольку частота соударений уменьшается в процессе нагрева (эффект «убегания» ионов). Во-вторых, не следует учитывать соударения между частицами одного изотопного компонента плазмы, поскольку они не приводят к переносу импульса.

Такое же влияние, что и соударения ионов, оказывает их перезарядка и упругое рассеяние на нейтралах: соответствующая частота $\nu^* = n_0 \sigma \nu_I$, где n_0 – плотность нейтралов; σ – сумма сечений перезарядки и упругого рассеяния; ν_I – скорость иона.

Следующее условие селективности нагрева следует из выражения (2.14):

$$\frac{\Delta \omega_\tau}{\omega} = \frac{\pi \nu_z}{L \omega} < \frac{\Delta M_i}{M_i}. \quad (2.17)$$

При его выполнении обеспечивается различие энергий двух изотопов на выходе из зоны нагрева, длиной L .

На селективность нагрева, вследствие разброса продольных скоростей ионов $\Delta \nu_z$ в потоке плазмы, влияет эффект Доплера:

$$\Delta \omega_D = k_z \Delta \nu_z. \quad (2.18)$$

Обычно разброс продольных скоростей ионов в потоках плазмы порядка средней скорости: $\Delta \nu_z \sim \nu_z$, поэтому $\Delta \omega_D \sim k_z \nu_z$. Условие изотопической селективности при наличии доплеровского уширения следующее:

$$\frac{\Delta\omega_D}{\omega} < \frac{\Delta M_i}{M_i}. \quad (2.19)$$

Для эффективности разделительного процесса важно не только выполнение неравенств (2.17) и (2.19), но и определенное соотношение между $\Delta\omega_T$ и $\Delta\omega_D$, от которого зависит доля нагретых частиц. В итоге коэффициент извлечения получаемого изотопа равен $\gamma = m_p c_p / m_f c_f$. Здесь m_p и m_f – массы продукта и питания, а c_p и c_f – концентрации в них выделяемого изотопа. Необходимое условие нагрева большей части ионов следующее: $\Delta\omega_T > \Delta\omega_D$. При $\Delta v_z \sim \Delta v_z$ указанное условие начинает выполняться, если применить полуволновую антенну ($L = \lambda / 2$). В рамках данных рассуждений не представляется целесообразным использовать антенны, на длине которых укладывается несколько длин волн тока: $L = n \cdot \lambda$, $n = 2, 3, \dots$

Рассматривая волновые свойства плазмы в ИЦР-установках уместно представить два вида волн, с помощью которых можно осуществить селективный нагрев изотопных ионов. Во-первых, это электромагнитная волна левой поляризации, называемая обыкновенной. Вектор электрического поля вращается в ней в том же направлении, в котором происходит ларморовское вращение. Этой волне при $\omega = \omega_{ci}$ сопутствует аномальная дисперсия, и ее фазовая скорость падает. В диапазоне частот вблизи ω_{ci} волна испытывает влияние ионного циклотронного резонанса, затухает, ее называют ионно-циклотронной. Дисперсионное уравнение электромагнитных волн в этой области исследовал Стикс. В резонансе длина циклотронной волны минимальна ($[\lambda] = \text{см}$):

$$\lambda_{\min} = \frac{2,18 \cdot 10^6 A^{1/2} \mathcal{G}^{1/6}}{(n_i B)^{1/3}}, \quad (2.20)$$

где B – магнитное поле, Гс.

Для никелевой плазмы с плотностью $n = 10^{12} \text{ см}^{-3}$, температурой $\mathcal{G} = 10 \text{ эВ}$ в поле с индукцией 10^4 Гс величина $\lambda_{\min} = 120 \text{ см}$. Когда частота и длина волны тока в возбуждающей антенне становятся равными частоте и длине циклотронной волны в плазме, амплитуда циклотронной волны резонансно возрастает. В отличие от ИЦР, суть которого заключается во взаимодействии волны с частицами плазмы, последний резонанс называется резонансом раскачки. Он позволяет усиливать внешнее поле.

При возбуждении циклотронных волн в изотопической смеси, верхней граничной частотой является циклотронная частота изотопа, имеющего максимальную концентрацию (его называют основным). Поэтому при нагреве изотопических ионов, меньших по массе, чем основ-

ной, циклотронная волна не будет возбуждаться. Такова ситуация при выделении, например, изотопов ${}^6\text{Li}$, ${}^{50}\text{V}$ и ${}^{50}\text{Cr}$. В этом случае для селективного нагрева используется электрическое поле, непосредственно индуцируемое антенной. Вместе с тем при выделении всех изотопов кальция и никеля возможно возбуждение циклотронных волн: у этих элементов основными являются самые легкие изотопы (${}^{40}\text{Ca}$ и ${}^{58}\text{Ni}$).

Другим типом волн, способных осуществить селективный нагрев ионов на частотах, близких к ионной циклотронной частоте и ее гармоникам, являются электростатические ионные циклотронные волны. В отличие от электромагнитных волн, у них $k \parallel E$. Эти волны распространяются поперек магнитного поля. Непосредственно возбудить их можно только контактным способом, в частности, подавая переменный потенциал на металлическую нить, натянутую вдоль магнитного поля по оси плазменного столба.

Есть способ опосредствованного возбуждения электростатических ионных циклотронных волн, когда возбуждаемые индукционно электромагнитные волны трансформируются в электростатические.

При селективном по изотопам циклотронном нагреве ионов наблюдается уменьшение среднего k_z и сужение k_z -спектра в кальциевой плазме по сравнению со спектром электрического поля, создаваемого антенной в вакууме. При учете влияния нагрева ионов на проникновение внешнего поля в «пролетную» плазму (этот термин подчеркивает главную особенность плазмы в разделительной ИЦР-установке), нагрев ионов на начальном участке зоны нагрева может привести к экранированию внешнего поля на остальной ее части.

Приведенные выше оценки (2.15)–(2.19) определяют условия селективного нагрева изотопических составляющих ионного компонента плазмы. Выбор на их основе параметров плазмы (n , \mathcal{S} , v_z , Δv_z) и параметров установки (B , L , k_z) является необходимым условием эффективности селективного нагрева – основного процесса в ИЦР-методе разделения изотопов. В свою очередь эффективный нагрев является лишь необходимым условием эффективности самого метода. После получения плазмы, двухтемпературной по ионному компоненту, решается задача отделения нагретых ионов от холодных.

Очевидно, что ограничения на величины n и v_z являются ограничениями на удельный разделяемый поток $g = M_i n_i v_z$. Полный поток $G = gS$, где S – площадь сечения плазменного столба. Приведем в качестве иллюстрации потенциальную производительность ИЦР-установки при обогащении никеля упоминавшимся изотопом ${}^{60}\text{Ni}$ (природная концентрация $c = 0,26$ и, вероятно, будет достигнут уровень $c = 0,9$). До-

пустимые значения основных величин, определяющих производительность $n_i = 10^{12} \text{ см}^{-3}$, $v_z \leq 6 \cdot 10^5 \text{ см/с}$, $B = 1 \text{ Тл}$, $\lambda = L = 300 \text{ см}$. Удельный разделяемый поток $g = M_i n_i v_z \approx 6 \cdot 10^{-5} \text{ г/с} \cdot \text{см}^2$, а удельный поток выделяемого изотопа $g' = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ г/с} \cdot \text{см}^2$. Следует ожидать, что доля нагретых частиц будет меньше единицы и не все они будут собраны на коллектор. Примем значение коэффициента извлечения $\gamma = 0,5$. В соответствии с перечисленными параметрами, можно предполагать, что в крупной установке ($S = 0,1 \text{ м}^2$) годовое производство обогащенного никеля составит около 200 кг.

2.2.2. Источники плазмы для разделительных ИЦР-установок

Рассмотрим способы получения паров металлов. Их два: испарение при нагреве и распыление путем бомбардировки поверхности металла быстрыми (1...50 кэВ) ионами или нейтралами. Последнее явление обнаружено в газовых разрядах, и поэтому получило название катодного распыления (падающие на катод ионы вызывают распыление катодного вещества). Легко испаряемых металлов немало, в их числе – щелочные и щелочно-земельные, в некоторых изотопах которых имеется постоянная потребность. Испаренные атомы имеют температуру нагревателя (0,1...0,2) эВ, поэтому требуется не только ионизовать пары, но и дополнительно нагреть полученные ионы.

Данные по катодному распылению получены при бомбардировке мишеней пучками ускоренных ионов. Здесь коэффициент распыления Y , как правило, превышает единицу. Для некоторых элементов $Y > 10$ (Zn, Ag, Cd, Sb, Au, Tl, Bi, Pb). Большинство экспериментов по катодному распылению проведено при энергиях падающих ионов в несколько десятков килоэлектронвольт, соответствующих максимуму коэффициента распыления. Однако характер зависимости $Y(Z)$ сохраняется и при меньших энергиях распыляющих частиц. Благоприятная ситуация с коэффициентами распыления иногда не может быть использована на практике в разделительной ИЦР-установке, поскольку слишком велика энергия распыленных частиц. Так, при разделении изотопов Cu, Pd, In, Sb, Pt, Ni возникает проблема выбора между величинами коэффициента распыления и энергии распыленных частиц. В результате ионизации распыленных частиц образуется плазма с достаточной начальной энергией ионов.

Известны 3 вида источников для создания «металлической» плазмы в ИЦР-установках. В первом из использованных источников применялась ионизация испаренных атомов на поверхности горячей вольфрамовой (рениевой) пластины (Q-machine). Этот способ создания плазмы, по-

видимому, не имеет практического значения. В большинстве установок создаваемая таким образом плазма не имела плотности выше 10^{11} см^{-3} , температура же равнялась температуре пластины ($\sim 0,2 \text{ эВ}$).

Следующий источник, наоборот, пригоден для промышленной ИЦР-установки; площадь создаваемого им потока плазмы $S > 800 \text{ см}^2$. Пластина из металла, изотопы которого следует разделить, помещается на конце соленоида. На пластину подается отрицательный потенциал $|U| \geq 0,5 \text{ кВ}$, а к ее поверхности направляется СВЧ-излучение. Частота СВЧ-колебаний и величина магнитного поля в месте расположения распыляемой металлической пластины согласовываются, чтобы на расстоянии в несколько сантиметров от ее поверхности выполнялось условие для электронного циклотронного резонанса (ЭЦР). При использовании в качестве генераторов СВЧ-излучения гиротрона (28 ГГц) необходимо разместить распыляемую пластину в области сильного спада магнитного поля, поскольку ЭЦР соответствует поле $B = 1 \text{ Тл}$.

Работа источника начинается с ионизации ЭЦР-разрядом специально напускаемого инертного газа. Затем, в зависимости от величины коэффициента распыления, подача инертного газа либо прекращается, либо уменьшается. В некоторых случаях вместо инертного газа можно использовать пары другого, легко испаряемого металла, полученные вблизи распыляемой пластины. Электронный компонент образующейся плазмы находится в комбинированной ловушке между магнитной пробкой и отрицательно заряженной пластиной. Поток плазмы в установку, который начинает формироваться за счет ухода электронов в конус потерь, в стационарном состоянии является амбиполярным процессом. Принято считать, что вдоль магнитного поля плазма распространяется с ионно-звуковой скоростью: $v_{iz} \sim \sqrt{T_e/M_i}$. Достигнута величина плотности эквивалентного ионного тока в потоке плазмы порядка 10 мА/см^2 . СВЧ-разряд был применен и для ионизации паров кальция, полученных обычным испарением. Вероятно, что при таком варианте работы источника температура ионов оказывается низкой ($\sim 1 \text{ эВ}$). В ЭЦР-разряде быстро нагреваются электроны, ионы же приобретают энергию только за счет электрон-ионных соударений.

Третий тип источника был использован в экспериментах по селективному нагреву изотопных ионов Li. Плазма создавалась в разряде (75 А, 20...30 В), возбуждаемом в парах лития вдоль магнитного поля между накаливаемым вольфрамовым катодом диаметром 36 мм и анодом в виде сетки, изготовленной из вольфрамовой проволоки диаметром 2,5 мм. Мощность подогревателя катода составляла 1,5 кВт. Плазма свободно распространялась по магнитному полю через ячейки сетки и поступала

в зону высокочастотного нагрева. Площадь потока плазмы составляла 20...30 см², плотность частиц – около 10¹² см⁻³, температура ионов 5...10 эВ. Атомарные пары Li подавались в разряд через катод, при этом подача вещества не превышала 10⁻³ г/с. Была снижена энергетическая цена иона до 0,5...1,0 кэВ.

2.2.3. Способы циклотронного нагрева ионов

В первых экспериментах по ИЦР-методу разделения изотопов, были использованы два способа циклотронного нагрева: индукционный, осуществляемый путем наложения на постоянное однородное магнитное поле слабого переменного, и электростатический, в котором разность потенциалов в плазме создавалась за счет контакта с торцевыми электродами, запитываемыми от источника переменного напряжения.

При индукционном нагреве конструкцией антенны задаются величина продольного волнового вектора k_z и азимутальная мода m нагревающего поля. Вследствие конечной длины антенны существует спектр значений k_z , а конечные поперечные размеры проводников в антенне обуславливают наличие высших азимутальных мод. Главным при выборе конструкции антенны является необходимость обеспечить одновременно и проникновение поля в плазму, и достаточную селективность нагрева. Эти требования противоречивы: для лучшего проникновения поля следует увеличивать k_z , а для большей селективности нагрева, согласно формуле (2.18), – уменьшать.

Контактный способ неудобен для промышленных установок. Потребовалось бы совместить функции антенны и системы сбора продукта в одной конструкции. Имеются и физические проблемы: электростатический принцип создания поля в замагниченной плазме действует лишь при малой концентрации резонансных частиц в смеси двух ионов.

Фактически предпочтение уже отдано индукционному способу нагрева: именно он использовался в экспериментах, ориентированных на демонстрацию практических возможностей ИЦР-метода. В качестве индукционных антенн в экспериментах применялись четырехзаходные винтовые обмотки, создающие нагревающие поля с модой $m = 1$. Этот тип антенн предложен Хиппом и др. В первом приближении математической моделью таких антенн является токовый слой радиуса R , длины $2L$, параметры которого меняются синусоидально с переменными t , z , ϑ . Так, вектор поверхностной плотности тока равен:

$$\begin{cases} i = I(a_z \cos \psi - a_\theta \sin \psi) \cdot \exp \left[j(m\theta + \omega t - k_z z) \right] & \text{для } r = R \\ i = 0 & \text{для } r \neq R, \quad |z| > L. \end{cases} \quad (2.21)$$

Здесь I – амплитуда поверхностной плотности тока; $k_z = 2\pi/\lambda_z$, где λ_z – шаг винта, $\psi = \text{tg}^{-1}(k_z R/m)$.

Конструкцию антенны, изображенной на рис. 2.8 (заявка № 8320093 в Патентное ведомство Нидерландов от 13.01.1983 от фирмы TRW), образуют четырехпроводные винтовые полосы, размещенные по азимуту через 90° . С одной стороны полосы закорочены проводящим кольцом. Противоположные концы полос присоединены к вводам ВЧ-энергии в вакуумной камере. К этим вводам присоединяется четырехфазный генератор. Последовательность фаз токов, возбуждаемых генератором, выбирается такой, чтобы индуцировать в плазменном столбе электрическое поле, вращающееся в направлении ларморовского вращения ионов.

Четырехфазные винтовые антенны обладают направленностью и в них создается поле, бегущее в осевом направлении. Его компонента \tilde{B}_\perp влияет на процесс нагрева ионов, приводя к колебаниям их скорости. При этом изменяется и среднее значение продольной скорости ионов: в зависимости от направления фазовой скорости ($v_{ph} \uparrow \uparrow v_{iz}$ или $v_{ph} \uparrow \downarrow v_{iz}$) ионы внутри антенны либо ускоряются, либо затормаживаются. Наблюдается влияние бегущего поля на смещение резонанса при изменении тока антенны. Благоприятное для ИЦР-метода разделения

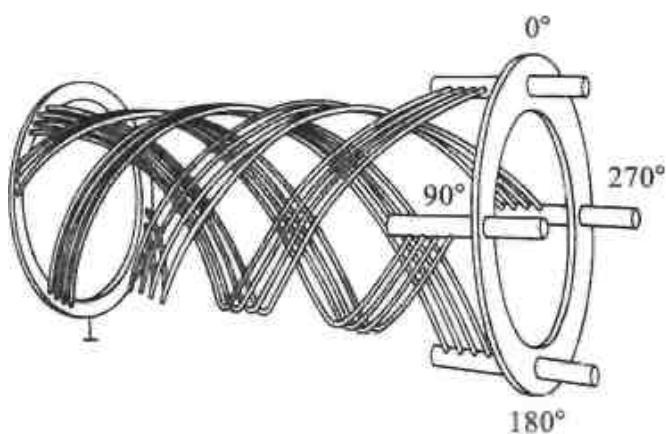


Рис. 2.8. Винтовая антенна для циклотронного нагрева ионов

свойство винтовых антенн с $m = 1$ состоит в том, что они создают электрическое поле по всему сечению плазменного потока. В экспериментах на установке ERIC (Франция) использовались винтовые двухфазные антенны, конструкция которых показана на рис. 2.9. Стрелками указано мгновенное направление тока в антенне I_a .

Предложено использовать для селективного нагрева ионов $^{157}\text{Gd}^+$ индукционную антенну в виде обычного соленоида ($m = 0$). Поле, создаваемое винтовыми антеннами, имеет очень высокое среднее значение k_z . Использование винтовой антенны не обеспечивает высокой селективности нагрева ионов редкоземельных элементов.

Правильный выбор конструкции и параметров антенны позволяет реализовать максимальную производительность установки, задаваемую потоком плазмы из источника: $G = M_i n_i v_{iz} S$. В частности, выбором ан-

тены определяется возможность нагрева ионов по всему сечению S плазмы. Для выбора антенны можно использовать формулы (2.10), (2.17), (2.19). Таким образом, будут определены средний волновой вектор электрического поля k_z , напряженность поля E и длина зоны нагрева L , обеспечивающие селективность нагрева.

При обсуждении вопроса о проникновении поля в плазму на частоте ИЦР обычно указывают на возможность компенсации объемного заряда нагреваемых ионов электронными токами вдоль магнитного поля.

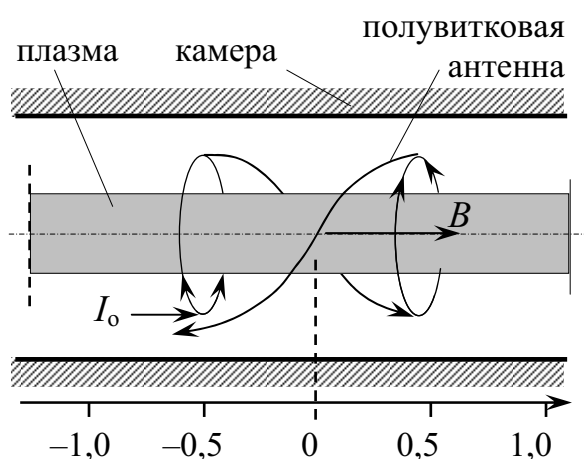


Рис. 2.9. Антенна, применявшаяся на установке ERIC

Такая компенсация происходит как при селективном, так и неселективном нагреве. При селективном нагреве ионов изотопов с низкой концентрацией возможно и другое: компенсация объемного заряда за счет «out-of-phase» движения ионов основного изотопа. В случае нагрева ионов изотопа гадолиния $^{107}\text{Gd}^+$ ионы других изотопов взаимно компенсируют свой вклад в диэлектрическую проницаемость плазмы.

2.2.4. Отборники селективно нагретых частиц

Отбор продукта из потока плазмы производится на открытые проводящие пластины, плоскость которых ориентируется параллельно внешнему магнитному полю (параллельно направлению распространения плазмы). Ионы движутся по винтовой траектории и очевидно, что пластина, ширина которой порядка шага винтовой траектории иона, соберет все частицы, двигавшиеся в слое плазмы, толщиной в два лармовских радиуса ($2r_L$). Если в результате селективного циклотронного нагрева один из изотопных компонентов приобрел большую поперечную энергию, то этот компонент будет осаждаться из слоя большей толщины ($2r_L^*$). Таким образом, поток двухтемпературной плазмы с различной температурой изотопных компонентов создает обогащенный осадок на рассекающей его пластине даже если пластины находятся при потенциале плазмы.

Достигаемая при этом степень разделения

$$q \leq r_L^* / r_L,$$

где $q = c(1 - c_0) / c_0(1 - c)$, где c и c_0 – концентрации выделяемого, целевого изотопа в продукте и исходной смеси. Величину q , полученную при нулевом задерживающем потенциале на пластине ($U_r = 0$), называют «геометрическим» фактором разделения. Его значения могут составить несколько единиц: $r_L^* / r_L = (W_{\perp}^* / W_{\perp 0})^{0,5}$.

Чтобы собирать нагретые ионы по всему сечению плазменного потока, необходим набор пластин в виде решетки (см. рис. 2.7). В таком отборнике интервалы между пластинами должны составлять $r_L^* \dots 2r_L^*$. За пластинами, собирающими обогащенный продукт, устанавливается приемник обедненного целевым изотопом потока («отвал»). Оба узла целесообразно смонтировать в одном блоке. На рис. 2.10 показана схема ячейки отборника. Следует обратить внимание на наличие экрана 1 перед пластинами 2, собирающими продукт. В такой геометрии холодные ионы не достигают собирающей пластины, если их ларморовский радиус меньше высоты экрана (этим данная система подобна ионному электростатическому анализатору). Благодаря экрану увеличивается «геометрический» фактор разделения. При этом уменьшается коэффициент извлечения γ ; площадь сечения плазменного потока, занятая экранами, исключается из процесса разделения (вещество, осажденное на экранах, имеет состав, близкий к исходному).

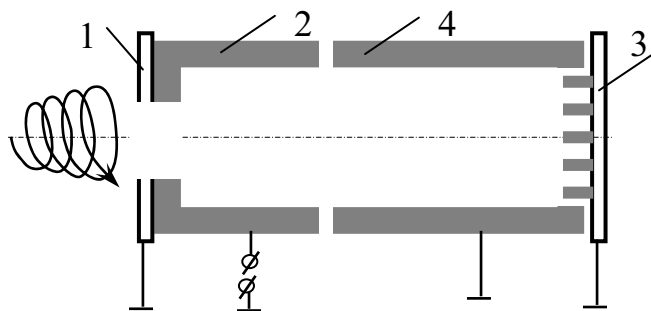


Рис. 2.10. Ячейка отборника для получения обогащенного продукта из плазмы с селективно нагретыми изотопными ионами:
1 – экраны; 2 – пластины для сбора продукта;
3 – приемник обедненного плазменного потока;
4 – пластины для улавливания атомов в случае распыления отвала

В конце ячейки на поперечной пластине 3 конденсируется обедненный поток («отвал»). При распылении сконденсированного вещества его атомы улавливаются набором полос.

Элементы отборника испытывают тепловые нагрузки и должны охлаждаться. Плотность теплового потока на экраны и поперечные пластины может составить десятки ватт на квадратный сантиметр. На пла-

Степень разделения, достигаемая за счет геометрического фактора, в большинстве случаев недостаточна, поэтому в конструкции отборника предусматривается подача на пластины, собирающие продукт, положительного потенциала U_r до нескольких сот вольт. Селекция ионов по энергиям позволяет на порядок повысить степень разделения q , но одновременно уменьшается поток продукта и ко-

стины, собирающие продукт при высоких U_r наряду с ионным течет и электронный ток. Количество ячеек, устанавливаемых в отборнике, определяется размерами сечения плазменного потока, в котором производится селективный нагрев изотопных ионов.

С увеличением магнитного поля в установке из-за уменьшения r потребовалось бы сократить размеры экранов и расстояние между пластинами. Рациональнее выносить отборную систему из области однородного магнитного поля, где производится нагрев, на край соленоида, в спадающее магнитное поле. В результате размеры отборной системы будут в меньшей мере зависеть от величины поля B , выбранной для селективного нагрева. Нет необходимости использовать крупные отборные системы для первоначальной настройки разделительной ИЦР-установки. Для этой цели можно воспользоваться зондами.

Вопросы, связанные со сбором нагретых ионов на коллектор, были предметом нескольких теоретических работ. Расчеты относительного распределения плотности осадка по поверхности коллектора и зависимости средней концентрации выделяемого изотопа от U_r качественно согласуются с результатами измерений. Но в целом проблема отбора, видимо, выходит за рамки одночастичного приближения, использовавшегося в указанных работах. Экспериментально не достигнуты расчетные значения коэффициента извлечения γ . В экспериментах величина $\gamma = 0,3$. Возможно, на сбор нагретых ионов влияет их объемный заряд, возникающий после отрыва от электронов вблизи поверхности коллектора.

На рис. 2.11 схематически изображена Французская установка ERIC (Enrichissement a Paide de Resonance Ionique Cyclotronique). Основным ее элементом является

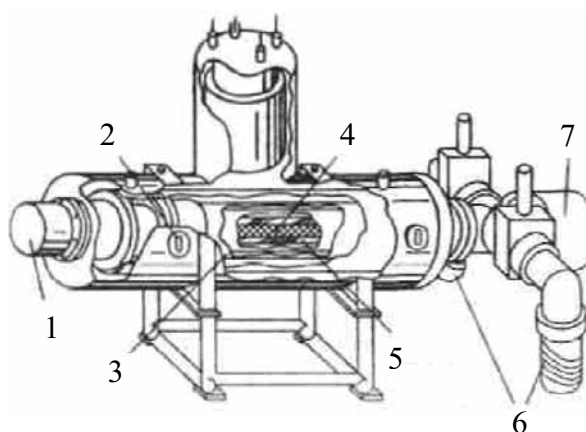


Рис. 2.11. Разделительная ИЦР-установка ERIC (Сакле, Франция:

- 1 – источник; 2 – отверстие для диагностики; 3 – магнит; 4 – плазма; 5 – антенна; 6 – диффузионные насосы; 7 – коллектор

сверхпроводящий соленоид. Его длина – 3,4 м, диаметр «теплого» отверстия – 0,3 м, протяженность области однородного магнитного поля – 2 м, $\Delta B/B = \pm 5 \cdot 10^{13}$, магнитное поле – до 3 Тл. Созданы идеальные условия для диагностики плазмы за счет использования зондовых вводов и оптических окон. При этом пришлось отказаться от более высокой, чем указанная, однородности магнитного поля.

С помощью методик оптического интерферометра и электростатического анализатора бы-

ло установлено, что функция распределения ионов основного изотопа ($^{40}\text{Ca}^+$), нагретых в условиях ИЦР, является максвелловской. Практически совпали и измеренные обоими способами температуры. Наблюдалась линейная зависимость величины $\sqrt{\Delta\theta_i}$, где Δ означает приращение температуры ионов от амплитуды тока в индукционной антенне I_a (см. рис. 2.12).

Линейная зависимость соответствует элементарной модели ускорения ионов (2.10): $W \sim E^2$. Нагревается и нерезонансный изотоп (^{40}Ca).

С помощью электростатического анализатора на установке ERIC были измерены температуры различных изотопных компонентов цинка, достигаемые при их селективном нагреве. В экспериментах ступенчато

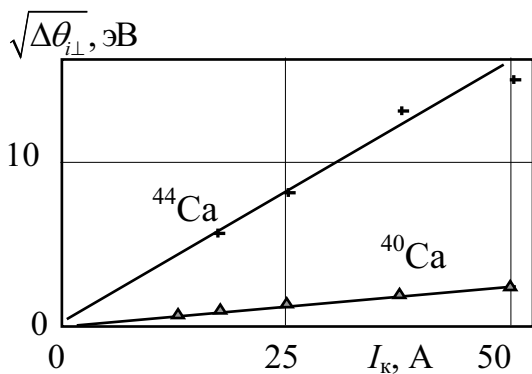


Рис. 2.12. Нагрев резонансных и нерезонансных ионов ($^{44}\text{Ca}^+$ и $^{40}\text{Ca}^+$) в зависимости от тока в индукционной антенне ($f = 246,2 \text{ кГц}$, $B = 0,713 \text{ Тл}$)

изменялась частота нагревающего поля. Полученные результаты показаны на рис. 2.13. Они представляют интерес для уточнения представлений о проникновении внешнего электрического поля в плазму. Природные концентрации изотопов цинка существенно различаются; $c = 0,486$ у изотопа ^{64}Zn и $c = 0,006$ у изотопа ^{70}Zn . Интервал плотности плазмы, используемый во многих экспериментах: $10^{11} \dots 10^{12} \text{ см}^{-3}$.

На французской установке ERIC измерялся изотопический состав вещества, оседаемого в отборнике. За время эксперимента, продолжавшегося обычно несколько часов, накапливалось от нескольких долей грамма до нескольких грамм обогащенного вещества. Проводились эксперименты по обогащению Ca, Zn, Ba.

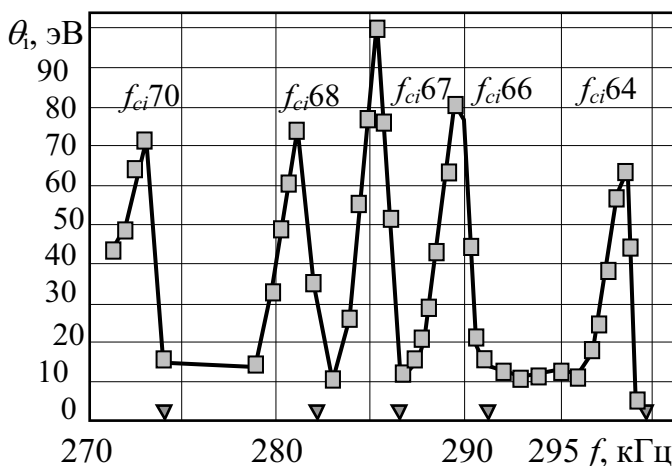


Рис. 2.13. Селективный нагрев изотопов цинка (стрелками указаны резонансные частоты, $B = 1,25 \text{ Тл}$)

При получении кальция, обогащенного изотопом ^{48}Ca , была достигнута степень разделения $q = 24$. При обогащении бария изотопом ^{132}Ba и иттербия изотопом ^{176}Yb степень разделения

ления составила 8,5 и 6. Относительно двух экспериментов известно только локальное значение степени разделения (q_L). Вероятно, оно относится к тому участку площади отборника, где обогащение максимально. Величина $q_L = 13,6$ (^{50}Cr); 33 (^{168}Yb). Наблюдалась существенная зависимость степени разделения от потенциала коллектора U_r . Величина q_L (^{48}Ca) возрастала от 11,5 (при $U_r = 0$) до 133 (при $U_r = 30$ В). Значение $q_L = 133$ в рамках доступной нам информации – рекордное для ИЦР-метода.

Схема установки, использовавшейся в РИЦ «Курчатовский институт» для исследования разделения изотопов лития ИЦР-методом, показана на рис. 2.14. Использовался дуговой разряд в продольном магнитном поле. В катод 2 подавался жидкий литий. Внутри катода Li испарялся и поступал в разряд через отверстия в катоде, концевая часть которого была заполнена отрезками вольфрамовой проволоки диаметром 1,5 мм. Разряд поддерживался между катодом и сеткой 5. При расстоянии от катода до сетки более 30 см, подаче Li $\sim 10^{-3}$ г/с и напряжении до 100 В разрядный промежуток не пробивался. Для поджига требовалось возбудить разряд между катодом и цилиндрическим анодом 3, а затем электрически соединить анод с сеткой.

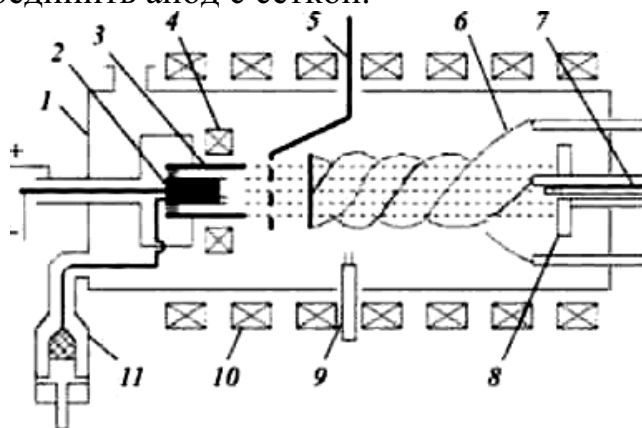


Рис. 2.14. Схема установки для разделения изотопов лития:

- 1 – вакуумная камера; 2 – катод; 3 – анод; 4 – магнитная катушка источника;
 5 – сетка; 6 – ВЧ-антенна; 7 – электростатический анализатор (отборник проб);
 8 – приемник плазменного потока; 9 – электрический зонд; 10 – магнитные катушки основного соленоида; 11 – система подачи лития

Плазма из области разряда распространялась по магнитному полю к противоположному концу установки и литий конденсировался на приемнике плазменного потока 8. Набор магнитных катушек 10 создавал внутри вакуумной камеры 1 магнитное поле с однородным участком ($\Delta B/B \ll 1\%$), длиной около 80 см. Магнитное поле варьировалось в диапазоне 0,1...0,28 Тл. Сечение плазменного столба в области однородного магнитного поля определяется диаметром использованного ка-

тогда и соотношением магнитных полей в источнике и в этой области. В источнике плазмы катушкой 4 создавалось дополнительное магнитное поле, составляющее у среза катода 0,25 Тл. Удвоение поля в источнике, вследствие замагниченности плазмы, обеспечивало удвоение площади сечения плазменного столба в зоне нагрева. Диаметр плазменного столба в области однородного поля составлял 5...6 см. В экспериментах применялись четырехфазные волновая и полуволновая антенны ($L = \lambda$ и $L = \lambda/2$) длиной 65 см с обмоткой диаметром 20 см. Антенна изготавливалась из медных трубок и имела водяное охлаждение. Амплитуда тока в антенне $I_a \leq 150$ А, амплитуда создаваемого ею электрического поля $E_{\phi, r} \leq 0,5$ В/см, диапазон частот возбуждаемых колебаний 300...660 кГц. Поперечная и продольная энергии ионов лития различаются примерно в два раза, их средние величины, соответственно, составляют около 5 и 10 эВ.

Селективный нагрев ВЧ-полем ионов ${}^6\text{Li}^+$ и ${}^7\text{Li}^+$ регистрировался с помощью электростатического анализатора. Так как частота генератора могла устанавливаться только дискретно, настройка на ИЦР осуществлялась изменением магнитного поля. Резонансные кривые (см. рис. 2.15) были получены при различных частотах ВЧ-колебаний.

При частоте 300 кГц и величине магнитного поля от 0,1 до 0,13 Тл резонансные линии изотопных ионов Li не разрешаются. При увеличении магнитного поля от 0,18 до 0,23 Тл наблюдается селективный по изотопам нагрев ионов ${}^6\text{Li}^+$ и ${}^7\text{Li}^+$ на частоте 480 кГц. Наконец, в диапазоне 0,23...0,26 Тл получен изолированный резонансный пик ионов ${}^6\text{Li}^+$, нагретых на частоте 640 кГц.

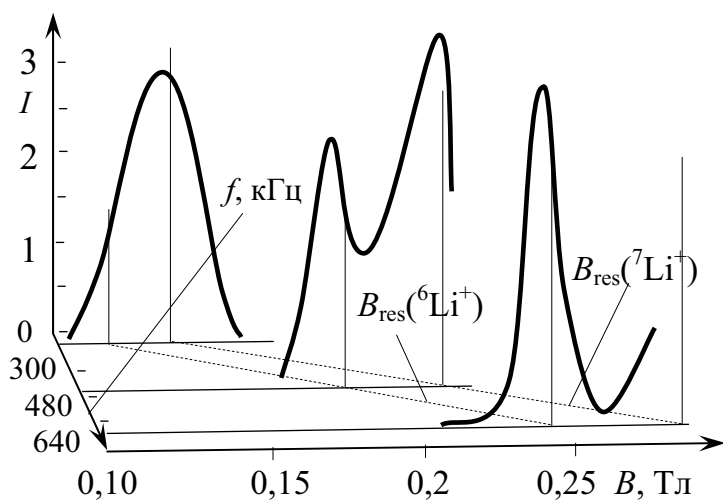


Рис. 2.15. Зависимость ионного тока на коллектор анализатора от величины внешнего магнитного поля при различных частотах генератора ($V_r = 20...40$ В)

В последнем случае ограниченность величины магнитного поля в установке не позволяла наблюдать резонансный нагрев ионов ${}^7\text{Li}^+$. Максимумы резонансных линий, показанных на рис. 2.15, смещены относительно значений резонансного магнитного поля в сторону меньших полей. По знаку такое смещение соответствует эффекту Доплера.

В последнем случае ограниченность величины магнитного поля в установке не позволяла наблюдать резонансный нагрев ионов ${}^7\text{Li}^+$. Максимумы резонансных линий, показанных на рис. 2.15, смещены относительно значений резонансного магнитного поля в сторону меньших полей. По знаку такое смещение соответствует эффекту Доплера.

Полуширина резонансных линий во всех экспериментах в несколько раз превышала величину смещения.

Проводились измерения спектра энергии ионов при настройке на резонансные значения магнитного поля для ${}^6\text{Li}^+$ и ${}^7\text{Li}^+$. Оказалось, что при токе антенны 130 А ($f = 480$ кГц) ионы приобретают, при соответствующем резонансе, энергию 50...60 эВ, несмотря на различие концентраций в исходной смеси. Это указывает, по-видимому, на возможность дополнительного увеличения плотности плазмы. В поле $B = 0,25$ Тл на частоте $f = 640$ кГц зарегистрирован нагрев ионов ${}^6\text{Li}^+$ до 80...90 эВ.

Производился отбор проб обогащенного лития. Эксперименты первоначально проводились с использованием отборников «закрытого» типа: напы-

$C({}^6\text{Li}), \%$

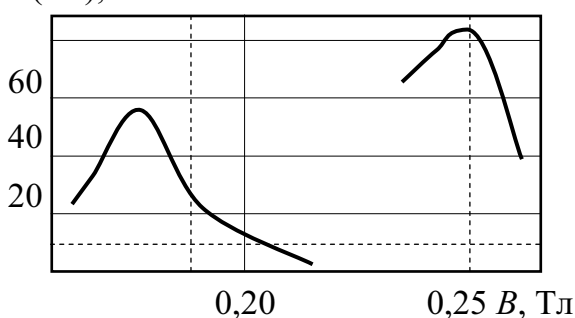


Рис. 2.16. Концентрация изотопа Li в пробах лития в зависимости от величины магнитного поля при частотах ВЧ-колебаний: 1 — $f = 480$ кГц; 2 — $f = 640$ кГц; $\lambda = L$; $U_r = 40$ В

ление вещества на коллектор происходило через отверстие в корпусе зонда, диаметром 2...3 мм. Вещество отбиралось в течение нескольких минут в количестве до 0,01 мг. На рис. 2.16 представлена зависимость состава обогащенной смеси от магнитного поля. Пунктирной горизонтальной линией показана исходная концентрация ${}^6\text{Li}$. Пунктирными вертикальными линиями показаны значения магнитного поля, соответствующие ω_{ci} для иона ${}^6\text{Li}^+$.

На частоте $f = 480$ кГц максимальное значение концентрации изотопа ${}^6\text{Li}$ — 53 % достигается при значении магнитного поля меньшем резонансного, что обусловлено, по-видимому, влиянием нагрева ионов основного изотопа ${}^7\text{Li}^+$. Видно, что настройка на резонанс последнего ($B = 0,22$ Тл) приводит к утяжелению смеси: концентрация изотопа ${}^6\text{Li}$ уменьшается до 2,5 %. В поле $B = 0,25$ Тл при частоте нагревающего поля $f = 640$ кГц было достигнуто обогащение смеси изотопом ${}^6\text{Li}$ до 88 % (степень разделения $q = 84$). В дальнейшем применялись открытые отборники площадью в несколько квадратных сантиметров, изготовленные в виде зондов, которые имитировали фрагмент коллекторных пластин. Подбором высоты экрана и задерживающего потенциала в открытых отборниках были получены пробы вещества, не уступающие по степени разделения пробам в закрытых отборниках.

Завершающий этап экспериментов на установке связан со сбором нагретых ионов по всему сечению плазменного потока, эквивалентный

ток ионов в котором около 5 А. Опробованы отборные конструкции нескольких видов. К настоящему времени оптимизированы размеры и форма собирающих поверхностей и экранов. Не предусматривалось улавливание ионов, отраженных от поверхности коллектора. Не учитывалась возможность распыления осадка нагретыми ионами. Величина коэффициента извлечения η определяется не только конструкцией отборника. Серьезную физическую проблему представляет нагрев в потоке большей части ионов выделяемого изотопа.

Следует отметить активные усилия японских исследователей по проблеме разделения методом ИЦР. Исследуются фундаментальные процессы, протекающие в замагниченной ленточной плазме при селективном ИЦР-нагреве. Проведены эксперименты по разделению изотопов лития и калия. Предложен альтернативный способ выделения нагретых ионов при ИЦР-нагреве в бегущем поле.

В Оак-Ридже была запущена установка, привезенная в 1990 г. из Редондо Бич. Установку арендовала Theragenics Corporation, известная по выпуску медицинских препаратов и, в частности, препарата TheraSeed, в котором используется радиоактивный изотоп ^{103}Pd . В реакторе этот изотоп получают из стабильного изотопа ^{102}Pd . Именно получение изотопа ^{102}Pd в количествах, достаточных для удвоения производства TheraSeed, являлось первоначальной целью Theragenics Corporation при аренде у DOE плазменного метода разделения изотопов (PSP). В 2003 г. получены пробные количества изотопов гадолиния.

Известен ряд запатентованных разработок, касающихся практически всех узлов разделительной ИЦР установки.

2.3. Плазменные центрифуги

Применение газовых механических центрифуг для разделения стабильных изотопов ограничено, как известно, теми химическими элементами, которые имеют газообразные соединения с достаточной упругостью паров при нормальных условиях. Целый ряд элементов, однако, не имеет таких соединений, поэтому экономически выгодный центробежный метод разделения не позволяет получать многие изотопы (например, элементы первой и второй групп периодической таблицы, а также редкоземельные металлы). С другой стороны, практически универсальный электромагнитный метод имеет малую производительность.

Интерес к разделению изотопов во вращающейся плазме был связан с возможностью достижения высоких скоростей вращения ионизованного газа и больших, чем в механической центрифуге, скоростей разделения и коэффициентов обогащения в одной ступени.

Вращение ионизованной смеси происходит за счет взаимодействия радиального электрического тока I_r и осевого магнитного поля B_z . В плазменных центрифугах возможно осуществление разделения изотопов любых элементов, в том числе не имеющих газообразных соединений с достаточно высокой упругостью пара при комнатной температуре.

2.3.1. Импульсные плазменные центрифуги

Возможность использования центробежных эффектов во вращающейся плазме для разделения изотопов впервые была указана Боневье. На основании многих экспериментов по удержанию плазмы в ловушках со скрещенными электрическим и магнитным полями было известно, что скорости вращения ионов в таких устройствах достигали несколько километров в секунду. Это существенно превосходило скорости вращения разделяемой газовой смеси в механических центрифугах.

Первая попытка наблюдения центробежных эффектов во вращающейся плазме была предпринята Боневье (изотопы водорода).

Как известно, равновесный первичный радиальный коэффициент разделения в плазменной центрифуге (α), определяемый для бинарной смеси как отношение относительных концентраций целевого компонента C в периферийной (C_1) и приосевой (C_2) областях –

$$\alpha = \frac{C_2/(1-C_2)}{C_1/(1-C_1)} \quad (2.22)$$

может быть оценен в соответствии с выражением:

$$\alpha = \exp\left(\int_{R_1}^{R_2} \frac{\Delta m V_\varphi^2}{r k T} dr\right), \quad (2.23)$$

где Δm – разность масс изотопов; V_φ – скорость вращения плазмы; T – температура разделяемой смеси изотопов; R_1 и R_2 – радиусы внутреннего и внешнего электродов системы; k – постоянная Больцмана. Поскольку, как следует из выражения (2.23), коэффициент разделения быстро уменьшается с температурой. Ленертом было высказано предположение, что частично ионизованная, относительно холодная плазма окажется предпочтительнее для осуществления процесса разделения. При этом снижаются затраты энергии.

В дальнейшем были выполнены исследования на установках с низкотемпературной, слабоионизованной плазмой, в которой вращение основной нейтральной компоненты смеси осуществлялось за счет увлечения заряженными частицами. Поскольку время вращения плазмы составляло несколько миллисекунд, были разработаны специальные пробоотборники с быстродействием порядка десятых долей миллисекунды.

В этих исследованиях необходимо было учитывать гидродинамические аспекты и инерционные свойства плазмы. При изучении разделения изотопов ^{20}Ne - ^{22}Ne было обнаружено, что равновесный коэффициент разделения устанавливается в течение 1 мс. Коэффициент обогащения –

$$\varepsilon = \alpha - 1 \quad (2.24)$$

– достигает 10...15 %. В экспериментах Джеймса и Симпсона при использовании импульса тока (0,25 мс) разделительный эффект устанавливался во вращающейся по инерции плазме после окончания протекания разрядного тока. Было обнаружено также, что при добавлении в разряд небольшого количества водорода (~ 5 %) разделительный эффект возрастал до 20 %. Это возрастание можно связать с понижением температуры разделяемой изотопной смеси вследствие высокой теплопроводности H_2 . Схема импульсной плазменной центрифуги для определения разделительных эффектов во вращающейся изотопной смеси ксенона показана на рис. 2.17.

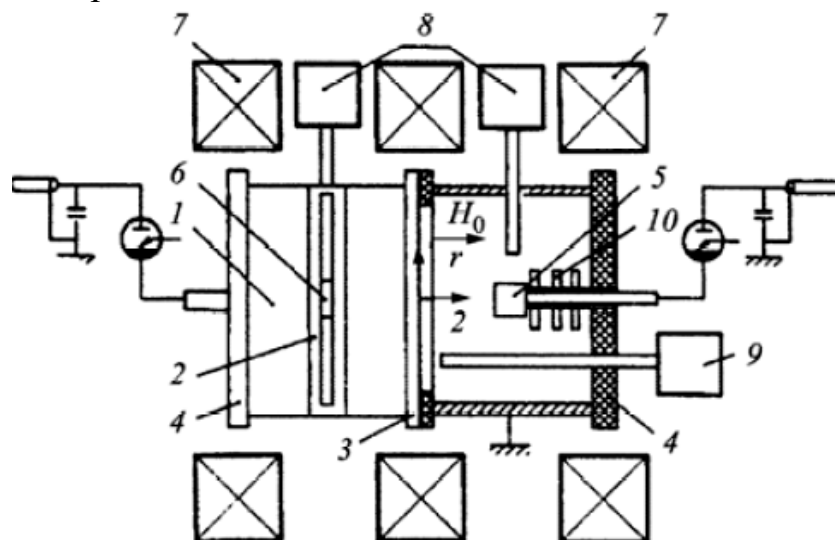


Рис. 2.17. Схема импульсной плазменной центрифуги:

1 – камера; 2 – смотровое окно; 3 – плексигласовое кольцо;
4 – торцевые изоляторы; 5 и 6 – электроды; 7 – катушки магнитного поля
(H_0 – напряженность продольного магнитного поля); 8 и 9 – отборники;
10 – дисковый изолятор

Двухсекционная цилиндрическая камера с общей длиной 40 см и внутренним диаметром 25 см имела торцевые плексигласовые изоляторы. Электроды располагались напротив смотровых окон. Квазистационарное продольное магнитное поле $B_z = (0,04...6,0)$ кГс создавалось с помощью катушек. Мощность, вкладываемая в разряд, достигала 1 МВт. Длительность импульса разрядного тока составляла 6 мс. Для локального отбора газовых проб и оценки давления газа в различные мо-

менты импульса тока использовался быстродействующий (0,15 мс) клапан. В экспериментах с различными инертными газами было установлено, что в разряде при значительных скоростях вращения газа устанавливается радиальный градиент давления, величина которого быстро возрастает с ростом молекулярного веса газа. Этот результат находится в согласии с предполагаемым центробежным характером процесса. Отношение давления газа в периферийной области потока к давлению в приосевой зоне менялось от 3 для He до 400 для Xe. Радиальный коэффициент разделения α для газовых смесей Ne-Xe, He-Xe достигал 300, а коэффициент обогащения ϵ для смеси ^{129}Xe - ^{136}Xe составлял 20 %.

Теоретически оцененные центробежные коэффициенты разделения газовых и изотопных смесей по порядку величины сравнимы с наблюдаемыми экспериментально. Было показано, что для параметров вращающейся плазмы радиальный центробежный эффект разделения в изотопных смесях должен существенно превышать термодиффузионный. Разделительный эффект для изотопов Xe возрастал в несколько раз при добавлении в изотопную смесь легких газов He и Ne. Это стимулировало проведение экспериментов по разделению изотопов He и Ne в смеси с водородом. Радиальный градиент плотности Ne в этом случае был настолько велик, что разрежение в приосевой области не позволяло с достаточной точностью провести изотопический анализ неона. Перепад парциального давления Ne составлял тысячи, а коэффициент разделения изотопов ^{20}Ne - ^{22}Ne превышал 1,44. Для смеси изотопов ^3He - ^4He коэффициент разделения достигал 5,7.

Специфика молекулярных газов состоит в том, что в процессе разряда в слабоионизованной плазме, вследствие диссоциации молекул, часть исходного газа расходуется на образование изотопно-смешанных молекул. Коэффициент разделения смесей H_2 - D_2 , определенный по продуктам диссоциации составляющих, достигал 20.

Основные результаты экспериментальных исследований разделительных процессов в импульсных плазменных центрифугах с частично ионизованной плазмой сводятся к следующему. Наблюдаются изотопические разделительные эффекты, качественно описываемые центробежным механизмом. Они сопровождаются значительными радиальными градиентами плотности при скоростях вращения плазмы $2 \cdot 10^3 \dots 10^4$ м/с. Разделительный эффект быстро возрастает при уменьшении массы разделяемых изотопов. Например, коэффициент разделения для изотопов гелия и водорода может достигать 5...10, в то время как для смеси изотопов ксенона ^{129}Xe - ^{136}Xe он составлял величину порядка 1,2.

При теоретическом анализе процессов разделения в импульсных плазменных центрифугах необходимо учитывать гидродинамические

аспекты увлечения проводящей газовой смеси в системе с неподвижной стенкой и связанными с этим эффектами нагрева газа из-за вязкой диссипации, а также с нестационарностью протекающих процессов.

Скорость увлечения нейтрального газа V_ϕ можно оценить из линейного баланса вязких и электромагнитных сил в объеме камеры:

$$j_r B_r \cong -\eta \frac{V_\phi}{R^2}, \quad (2.25)$$

где η – вязкость газа; j_r – плотность радиального электрического тока.

Важным фактором является то, что с возрастанием окружной скорости плазмы увеличивается относительная доля вязкой диссипации, что неизбежно приводит к росту температуры смеси T . Если пренебречь джоулевой диссипацией в объеме плазменного столба, температуру среды можно оценить из теплового баланса:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \lambda \frac{\partial T}{\partial r} = -\eta \left(\frac{\partial V_\phi}{\partial r} - \frac{V_\phi}{r} \right)^2, \quad (2.26)$$

где λ – коэффициент теплопроводности.

Решение уравнения (2.26) показывает, что температура T пропорциональна квадрату скорости смеси. На возможность существования предельного отношения квадрата скорости вращения плазмы и температуры среды, связанного с тем, что при больших числах Гартмана вязкая диссипация является основной и тепловыделение пропорционально V_ϕ , впервые обратил внимание Виньяккер. При этом выражение для максимально достижимого коэффициента разделения принимает вид

$$\alpha \cong \exp\left(\frac{\Delta m}{k} \frac{\lambda}{\eta}\right). \quad (2.27)$$

Поскольку $\frac{\lambda}{\eta} \cong \frac{15}{4} \frac{k}{m}$, то для одноатомных газов предельная величина коэффициента разделения зависит только от атомного веса:

$$\ln \alpha \cong \frac{15}{4} \frac{\Delta m}{m}. \quad (2.28)$$

Выражение (2.28) показывает, что использование плазменной центрифуги предпочтительнее для легких газов, нежели для тяжелых. В то же время, если к тяжелым изотопам подмешивать легкий газ с высокой теплопроводностью, что и делалось в ряде упомянутых выше экспериментов, степень разделения можно существенно увеличить. Таким образом, эксперименты с подмешиванием в разделяемую изотопную смесь водорода можно объяснить снижением температуры газовой смеси вследствие высокой теплопроводности водородной компоненты. Они

могут быть истолкованы как первая попытка обойти нежелательный предел Виньяккера для одноэлементной изотопной смеси.

Другие проблемы связаны с нестационарностью диффузионного разделительного процесса в импульсной системе. Был проведен расчет процесса установления радиального градиента концентрации в плазменной центрифуге. При этом впервые учтено влияние радиальной зависимости коэффициента взаимной диффузии компонентов, связанной с перераспределением плотности под действием центробежной силы. При рассмотрении возможности умножения эффекта в импульсной плазменной центрифуге, необходимо учитывать как нестационарность установления продольной циркуляции, так и конечность времени установления продольного диффузионного процесса. Оказывается, что даже если циркуляционный поток сравнительно быстро достигает стационарной величины, время установления осевого градиента концентрации τ_c^L может быть в силу условия $L/R_2 \gg 1$ значительно больше продолжительности вращения плазмы τ_p . Поэтому продольный эффект разделения не успевает устанавливаться в течение промежутка времени τ_p .

Согласно расчетам, выполненным с учетом характерных значений параметров импульсной плазменной центрифуги, было установлено, что постоянная времени процесса установления продольного разделения ($\tau_c^L = 8$ мс) значительно превышает длительность промежутка времени от начала импульса тока до момента отбора газа ($t \approx 2$ мс), что объясняет нестационарные эффекты осевого перераспределения концентрации, исследованные экспериментально. На практике трудно создать циркуляционную плазменную центрифугу, в которой первичный эффект переводится в продольный и имеется возможность осуществления эффективного отбора целевого изотопа, в традиционно исследуемых импульсных режимах.

2.3.2. Вращение высокоионизованной плазмы

Оригинальные эксперименты по разделению металлов и их изотопов: Al, Ti, Cu, Ni, Cd, Sn, а также углерода были проведены на установке с вращающейся металлической плазмой с высокой степенью ионизации (рис. 2.18).

В вакуумной камере 2, откачанной до давления 10^{-7} тор, инициировался с помощью импульса CO_2 -лазера (15 Дж, 100 нс) разряд между катодом 5 и стенками камеры. Ток в плазме металлов, испаренных лазерным импульсом с поверхности катода (длительность $\tau_p \sim 3$ мс, амплитуда $I_p = 1 \dots 3$ кА), поддерживался разрядом конденсаторов. Зона разрядного промежутка отделялась от основной части вакуумной каме-

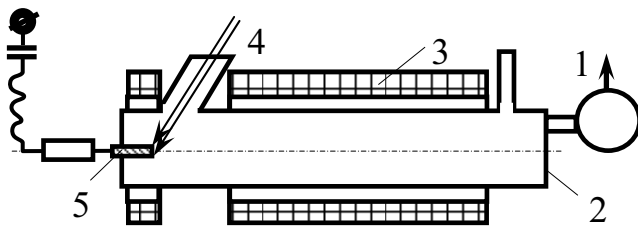


Рис. 2.18. Схема плазменной центрифуги с высокой ионизацией паров металлов: 1 – масс-спектрометр; 2 – вакуумная камера; 3 – катушки магнитного поля; 4 – излучение лазера; 5 – катод

в пределах от 0 до 0,26 Тл. Обнаружено, что во вращающейся по инерции плазменной струе за сеткой формируются характерные распределения потенциала и плотности (рис. 2.19).

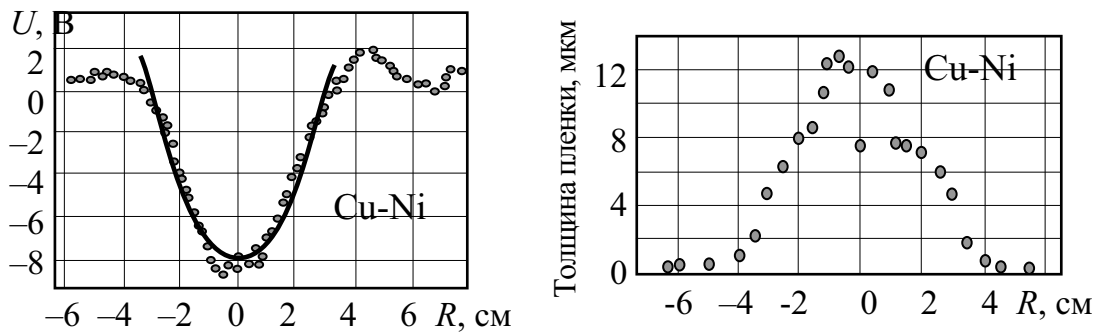


Рис. 2.19. Зависимость потенциала плазмы и толщины напыленной металлической пленки от радиальной координаты

Плотность и давление достигают максимума вблизи оси потока, как это следовало из радиального распределения толщины напыленной на торцевом коллекторе металлической пленки. По всей длине потока за сеткой угловая скорость вращения плазмы была постоянной. Для различных режимов разряда она составляла $(2...3) \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ в случае смеси Cu-Ni и достигала $1,25 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ для смеси Al-Ti. Температура плазмы не превышала 1 эВ. В свободно вращающейся в магнитном поле плазме радиальный электрический ток отсутствует, но возникает электрическое поле, перпендикулярное магнитному полю. Скорость вращения плазмы была близка к скорости дрейфа в скрещенных полях.

Вращающуюся плазменную струю можно характеризовать как проточную центрифугу, в которой при аксиальном движении смеси как целого имеет место взаимная радиальная диффузия разделяемых изотопов. Радиальное равновесие плазмы связано с радиальным удержанием

ры металлической сеткой. Из разряда через сетку вытекала струя плазмы и распространялась вдоль магнитного поля катушек 3. Радиальная компонента плотности электрического тока «взаимодействовала» с продольным магнитным полем, вызывая вращение плазмы. Ток разряда достигал 6 кА, индукция магнитного поля изменялась

живающим действием электромагнитной силы j_{ϕ} , B_z , обусловленной взаимодействием азимутального тока с продольным магнитным полем. В данном случае градиент давления по радиусу уравнивается разницей электромагнитной и центробежной сил и направлен к оси системы, в отличие от газовой центрифуги. В силу того, что электромагнитные силы, действующие на ионные изотопные составляющие, не зависят от массы, взаимная диффузия последних имеет место вследствие различия центробежных сил так же, как и в обычной механической или плазменной центрифуге со слабой ионизацией среды. Результаты измерений установившегося разделительного эффекта в Cu-Ni-плазме представлены на рис. 2.20.

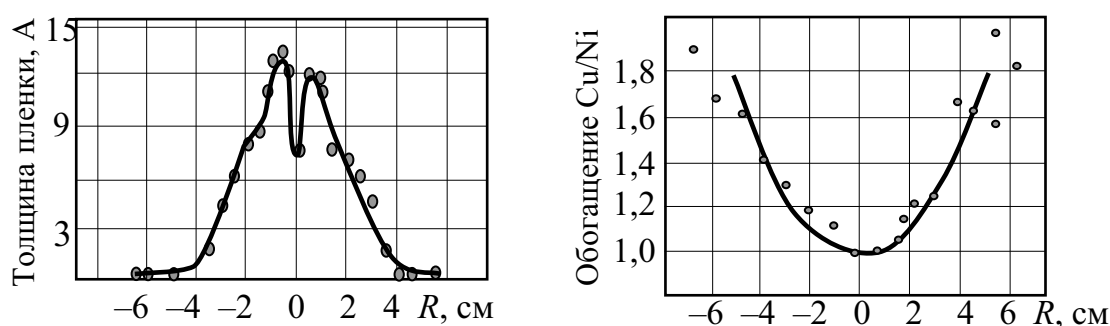


Рис. 2.20. Зависимость толщины напыленной металлической пленки и отношения концентраций компонентов в смеси Cu-Ni от радиуса

Отличие в характере эффекта разделения связано с тем, что если в газовой центрифуге тяжелым изотопом обогащается периферийная область большого давления, то в плазменной центрифуге эффект обогащения наблюдался лишь при малой плотности, которая располагалась на периферии вращающегося плазменного столба.

2.3.3. Стационарные устройства

Стационарная плазменная центрифуга со слабой ионизацией среды была создана в конце 70-х гг. Предполагалось, что высокая скорость диффузионных процессов в сильно нагретом газе, а также возможность умножения первичного радиального эффекта путем возбуждения противоточной циркуляции в газе, позволят создать конкурентную по отношению к электромагнитному методу технологию получения изотопов. Разрядная камера, состоявшая из внешней цилиндрической стенки, торцевых изоляторов и катода, была помещена в охлаждаемую водой вакуумную камеру. Такое конструктивное решение позволяло снять проблемы, связанные с тепловыми деформациями элементов разрядной камеры. Охлаждение осуществлялось за счет излучения. Аксиальное магнитное поле создавалось магнитными катушками, которые располагались сна-

ружи. Элементы разрядной камеры выполнялись из высокотемпературных материалов, стойких в парах лития и других металлов. Разрядная камера имела диаметр $2R = 15$ см, длину $L = 50 \dots 55$ см.

Эксперименты проводились при условиях: разрядный ток $I = 50 \dots 1000$ А, индукция магнитного поля $B_z = 40,15$ Т, давление в разрядной камере $P = 0,2 \dots 10$ тор. В качестве рабочих газов использовались инертные газы и пары лития. В процессе экспериментов проводились исследования вольтамперных характеристик разряда, зондовая и оптическая диагностика в среднем сечении разрядной камеры, определялось давление в различных точках внутри и на поверхности разрядной камеры. По излучению боковой поверхности оценивались температура и качественный характер тепловыделения в разряде. При помощи трубок Пито, выполненных из вольфрама, удалось провести основные измерения гидродинамических характеристик вращающегося плазменного объема. Были определены аксиальные изменения статического давления и гидродинамического напора для Хе при различных давлениях в смеси Не-Хе. Соотношения этих величин хорошо согласуются с измерениями изотопических эффектов в Хе и доказывают их центробежную природу.

Измеренный коэффициент обогащения смеси ^{129}Xe - ^{136}Xe составил ≈ 20 %, что хорошо согласовывается с теоретическими оценками с учетом экспериментальных данных для скорости вращения газа. В экспериментах на парах лития для предотвращения конденсации паров на стенках камеры, разряд инициировался на смеси Не-Хе или гелии, а затем литиевый пар подавался из испарителя через катодное отверстие. Оптические измерения показали, что скорость вращения атомов лития достигает $(5 \dots 6) \cdot 10^3$ м/с. Разряд характеризовался сильным радиальным градиентом давления, однако достичь однородного распределения давления вдоль оси разрядной камеры не удалось. Коэффициент разделения изотопов в смеси ^6Li - ^7Li изменялся в диапазоне $\alpha = 1,2 \dots 1,4$.

Специальные измерения осевой составляющей скорости плазмы с помощью трубки Пито в случае гелиевого разряда показали существование вторичных циркуляционных потоков. К сожалению, линейное рассмотрение гидродинамических явлений в плазменной центрифуге не учитывает процессов, связанных с возбуждением в объеме разрядной камеры вторичных циркуляционных потоков. Они могут являться следствием тормозящего действия торцов разрядной камеры, осевого градиента температуры, а также неоднородности осевой электромагнитной силы, связанной с током в подводящих шинах. Как показано на основе нелинейного магнитогидродинамического приближения, уменьшение окружной скорости газа вблизи торца камеры должно приводить к раз-

балансу центробежной силы и градиента давления, что вызывает развитые на весь объем камеры вторичные циркуляционные течения. При этом вблизи торца возникает интенсивный поток, направленный к центру, а в основном объеме – в противоположном направлении. Вторичные течения, приводящие к снижению скорости вращения газа, оказывают и положительное влияние.

В случае использования плазменных методов при разделении металлических паров обязательно возникнут трудности осуществления внешнего каскадирования. Важным для плазменной центрифуги является возможность умножения радиального эффекта по длине камеры за счет внутреннего противотока с целью получения значительной степени разделения в отдельном аппарате. Поэтому возбуждаемые в плазменной центрифуге за счет тормозящего действия торцов противоточные течения могли бы благоприятно воздействовать на массоперенос в объеме камеры, умножая первичный радиальный эффект. Однако использование такой циркуляции при осуществлении внутреннего каскадирования оказалось затруднительным в силу сложности регулирования циркуляционного потока,

Для возбуждения регулируемого противотока в плазменной центрифуге, Боневье предложил использовать осевой стержень, по которому пропускается электрический ток. Циркуляция в этом случае обусловлена радиальной неоднородностью осевой электромагнитной силы, связанной со взаимодействием основного радиального электрического тока с азимутальным магнитным полем, формируемым осевым стержнем. При этом, изменяя ток в стержне, можно регулировать как направление, так и интенсивность противотока. Применительно к стационарному режиму были выполнены расчеты эффективности процесса умножения первичного эффекта за счет циркуляции, вызываемой внутренним осевым токонесущим стержнем. Таким образом, в стационарной плазменной центрифуге в принципе возможен не только перевод радиального эффекта в продольный, но и существенное его умножение по длине колонны.

2.3.4. Процессы разделения в плазменных центрифугах

Центробежный эффект разделения – не единственное явление, которое может наблюдаться в плазменной центрифуге. Наличие источников тепловыделения в плазме, связанных с омическими потерями при протекании электрических токов и вязкой диссипацией, приводит к возникновению в разделяемой смеси градиентов температуры, которые, в свою очередь, вызывают термодиффузионные процессы. Также в плазменной центрифуге со скрещенными радиальным электрическим и осе-

вым магнитным полями радиальный ионный поток в условиях замагниченности электронной составляющей, вызывает разделительные эффекты, связанные с селективностью передачи направленного импульса от ионов к нейтралам («ионный ветер»). Действие «ионного ветра» приводит к обогащению тяжелым изотопом прикатодной области.

Эксперименты, выполненные на импульсной центрифуге при различной полярности напряжения на разряде, позволили выявить вклад катафореза в разделение газовых смесей, который обусловлен различием степеней ионизации составляющих смеси, связанным с неодинаковыми потенциалами ионизации компонент. При этом, например, в случае рабочей смеси $H_2 \sim He$ для небольших значений магнитного поля, когда центробежный эффект незначителен, легкоионизируемым водородом обогащалось прикатодное пространство – периферийная зона при положительной полярности и приосевая при отрицательной полярности приложенного напряжения. Поскольку в рассматриваемой разновидности плазменной центрифуги потери заряженных частиц из разрядного объема, в основном, происходят вдоль магнитного поля на торцы камеры, в процессе продольной диффузии может возникать различие степеней ионизации изотопов, связанное не с различием их потенциалов ионизации (последнее исчезающе мало для изотопных смесей), а с различной продольной подвижностью тяжелых и легких ионов. Следовательно в плазменной центрифуге могут проявляться изотопные катафоретические механизмы разделения.

«Изотопный катафорез», как и «ионный ветер», при положительной полярности напряжения на разряде (внешний электрод–катод) увеличивает радиальный изотопный разделительный эффект, а при отрицательной – действует навстречу центробежному. Проведен подробный анализ отмеченных механизмов и показано, что они в определенных условиях могут давать существенный вклад в разделительный эффект. Отметим, что в специально реализованных режимах некоторые из упомянутых выше эффектов наблюдались в эксперименте, когда скорость вращения плазмы была существенно снижена по сравнению с обычно реализуемыми режимами высокоскоростного потока.

Применительно к случаю сильно разреженной и высокоионизованной плазмы была предпринята попытка объяснения наблюдаемых разделительных эффектов на основе, так называемого, «поляризационного» механизма из-за действия торцов разрядной камеры.

Был рассмотрен сходный процесс в рамках модели взаимодействия ионов с торцами, когда эффективная азимутальная сила трения, дейст-

вующая на ион, пропорциональна корню квадратному из массы иона. Коэффициент обогащения при слабой ионизации среды равен

$$\varepsilon_r \cong \frac{2\Delta m \beta R E_r}{\pi e L^2 B_z}, \quad (2.29)$$

где β – степень ионизации среды.

Другой эффект разделения, связанный с различием азимутальных скоростей ионов и нейтральных атомов, может быть вызван наличием в разделяемой изотопной смеси третьего трудноионизируемого компонента. Ускоряемые под действием электромагнитных сил заряженные частицы увлекают во вращение нейтральный газ, который тормозится за счет вязких сил. При этом из-за того, что процесс передачи импульса в азимутальном направлении зависит от масс сталкивающихся частиц, изотопные составляющие приобретают различающиеся скорости вращения. Это вызывает, с одной стороны, радиальную взаимную диффузию в изотопных составляющих нейтрального газа в центробежном поле, а с другой стороны, радиальную диффузию изотопных составляющих в магнитном поле, что также приводит к разделению. Изучалось влияние компонента с высоким потенциалом ионизации с учетом конечной степени ионизации разделяемой смеси.

2.3.5. Удельные энергетические затраты

Разделительная мощность плазменной центрифуги δU может быть рассчитана на основе известных экспериментальных параметров при разделении изотопов в парах урана, а максимальная разделительная способность – на основе формулы Коэна для механической центрифуги. Было показано, что разделительная способность плазменной центрифуги выше, чем механической при тех же геометрических параметрах. Последнее связано, в основном, с большей скоростью диффузии разделяемых изотопных компонентов в высокотемпературной среде. Очевидно, что полные затраты электроэнергии в плазменной центрифуге будут несравненно выше, чем в обычной газовой машине. Поэтому необходимо оценить удельные энергетические затраты, которые обычно определяются как отношение потребляемой устройством электрической мощности W к его разделительной способности δU . Для оценки затрат энергии необходимо выяснить связь требуемого для ускорения плазмы до высоких скоростей напряжения на разряде с магнитным полем и потребляемой мощностью W . Теоретически показано в пренебрежении вязкой диссипацией в нейтралах, напряжение на разряде со скрещенными радиальным электрическим и осевым магнитным полями зависит от магнитного поля по линейному закону:

$$U = U_0 = h \sqrt{\frac{3\chi_{en} kT_e}{2m_e}} \cdot B_z, \quad (2.30)$$

где χ_{en} – доля энергии; теряемая электроном при соударении с нейтральной частицей; h – расстояние между электродами.

Проводились расчеты вольт-амперных характеристик разряда в режиме сильной вязкой диссипации, характерной для плазменной центрифуги. При учете конечности величины динамической вязкости η_n в нейтралах показано, что в случае плазменной центрифуги со скрещенными радиальным электрическим E_r и осевым магнитным B_z полями полная мощность, выделяемая в единице объема при высоких параметрах замагниченности электронов ($\chi_e^2 \gg 1$, $\chi_e = eB_z / m_e v_{en}$ – параметр замагниченности электронов), складывается из мощностей джоулевой W_j и вязкой W_V диссипаций:

$$W_j \cong \frac{\sigma_0 E_r^2}{\chi_e^2 (1 + \delta)^2}, \quad W_V \cong \frac{\sigma_0 E_r^2 Ha^2}{\chi_e^4 (1 + \delta)^2}, \quad (2.31)$$

где σ_0 – проводимость плазмы вдоль магнитного поля; $\delta = Ha^2 / \chi_e^2$; $Ha = B_z h \sqrt{\sigma_0 / \eta_n}$ – число Гартмана; h – расстояние между электродами; η_n – вязкость нейтрального газа.

Для оценки удельных энергозатрат плазменной центрифуги со скрещенными радиальным электрическим и осевым магнитным полями в условиях слабой ионизации среды предполагалось, что разделение осуществляется в пространстве между двумя длинными соосными цилиндрическими электродами. В случае преобладания вязкой диссипации минимальная величина удельных энергетических затрат может быть оценена в соответствии с выражением:

$$\frac{W}{\delta U_{\max}} \approx \frac{1}{10} S_m \cdot V_0^2 \cdot \left(\frac{m}{\Delta m} \right)^2, \quad (2.32)$$

где S_m – число Шмидта; V_0 – характерное значение окружной скорости смеси. Если воспользоваться данными для достижимых в экспериментах величинах скорости вращения плазмы, можно оценить величину удельных энергозатрат при разделении изотопов ксенона как

$$\frac{W}{\delta U_{\max}} \approx 5 \cdot \left(\frac{m}{\Delta m} \right)^2 \text{ кВт}\cdot\text{ч/ЕРР}, \quad (2.33)$$

где ЕРР – единица работы разделения.

Выполненные выше оценки являются приближенными, поскольку трудно достаточно точно определить не только возможность использования предельной формулы, справедливой в условиях преобладания вязкой диссипации, но и корректно рассчитать величину достижимого в

этом режиме параметра V_0 . Удельные энергетические затраты при разделении изотопов урана в газовой центрифуге составляют

$$\frac{W}{\delta U_{\max}} \approx 0,01 \cdot \left(\frac{m}{\Delta m} \right)^2 \text{ кВт}\cdot\text{ч/ЕРР}. \quad (2.34)$$

Плазменная центрифуга будет иметь преимущество перед другими методами в случае разделения изотопов элементов, не имеющих газообразных соединений с высокой упругостью пара, если удастся на практике создать устойчивый, однородный в осевом направлении вращающийся плазменный столб. Согласно оценкам удельные затраты энергии электромагнитного метода составляют около $10^3 (m / \Delta m)^2$ кВт·ч / ЕРР.

2.4. Разделение изотопов в положительном столбе разряда

Интерес к исследованию разделения изотопов в газовых разрядах возникал и прежде того, как шведский физик Боневье в 1971 г. экспериментами с вращающейся плазмой положил начало направлению, названному плазменным разделением изотопов. Еще в 30-е годы Грот и Хартек наблюдали разделение водорода и дейтерия в тлеющем разряде.

2.4.1. Изотопы в бегущем магнитном поле ВЧ-разряда

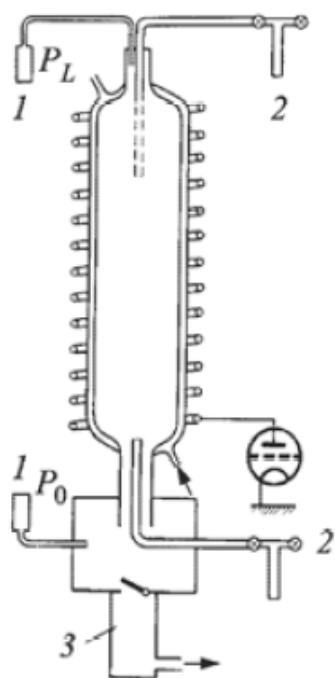


Рис. 2.21. Схема ВЧ-установки:
1 – манометры;
2 – ловушки для отбора проб; 3 – насос

Для изучения возможностей ВЧ разряда применительно к разделению изотопов были апробированы две установки.

Схема первой установки дана на рис. 2.21. Разрядная камера представляла собой охлаждаемую водой кварцевую трубу с внутренним диаметром 0,08 м и длиной 1,2 м, установленную вертикально. На разрядную камеру накладывалась медная трехзаходная спиральная обмотка диаметром 0,12 м с шагом в несколько сантиметров, подключенная к трехфазному ВЧ-генератору, работавшему в непрерывном режиме на частоте 1,06 МГц. Обмотка возбуждала в разрядной камере, наряду со слабым вращающимся магнитным полем, бегущую магнитную волну. Фазовая скорость бегущей волны $V_{ph} = 1,2 \cdot 10^5$ м/с. Изучалось разделение изотопов Хе. Его начальное давление p в разрядной камере изменялось в диапазоне 0,04...0,5 тор. Рассеи-

ваемая в плазме мощность W составляла несколько киловатт. Бегущая волна, взаимодействуя с токами в газоразрядной плазме, сжимает газ в осевом направлении ($F_z \sim j \varphi_\phi B_r$). Повышенное давление газа наблюдается в том конце камеры, к которому направлена бегущая волна. Величина перепада давления Δp пропорциональна рассеиваемой в плазме мощности W (см. рис. 2.22) и достигала в данных экспериментах $2,2 \cdot 10^{-2}$ тор. Многочисленные измерения перепада давления в экспериментах с ВЧ-разрядом данного типа были связаны с желанием выяснить природу изотопного разделительного эффекта. Уже в первых дискуссиях о природе эффекта обсуждался бародиффузионный, т. е. связанный с наличием продольного градиента давления, механизм разделения изотопов.

Знак эффекта разделения изотопов в ВЧ-разряде определяется направлением распространения бегущей волны. На том конце камеры, где давление газа повышается, газ обогащается тяжелыми изотопами. Соответствующее обогащение легкими изотопами наблюдается на противоположном конце разрядной камеры.

Δp , мм рт. ст.

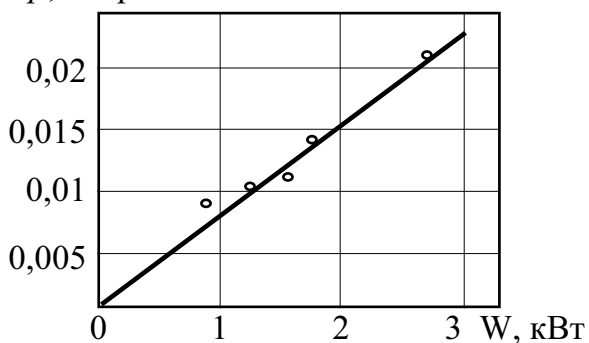


Рис. 2.22. Зависимость перепада давления между торцами камеры Δp от мощности, рассеиваемой в плазме W : рабочий газ – Хе; $p = 0,30$ Тор; $V_{ph} = 1,2 \cdot 10^5$ м/с; линия – расчет

на концах разрядной камеры. Индексы L и 0 относятся, соответственно, к областям сжатия и разрежения.

Полученные результаты расходились с имевшимися представлениями о бародиффузионном механизме разделения изотопов в разряде. Например, величина коэффициента обогащения при $p = 0,32$ тор и $W = 3$ кВт составляет 2 % (рис. 2.23), а оценка по формуле для бародиффузионного разделительного эффекта равна

$$\varepsilon \cong \frac{\Delta \mu}{\mu} \cdot \frac{\Delta p}{p}, \quad (2.35)$$

На рис. 2.23 представлены экспериментально измеренные величины коэффициента изотопного обогащения Хе. Для повышения точности измерений в экспериментах использовалась искусственная бинарная смесь изотопов ^{129}Xe и ^{136}Xe с примерно равной концентрацией. Величина коэффициента обогащения $\varepsilon = (\alpha - 1) \cdot 100\%$, где α – коэффициент разделения. Величина коэффициента разделения $\alpha = (C_2 / C_1)_L \cdot (C_1 / C_2)_0$, где C_1 и C_2 – концентрации компонентов бинарной смеси в пробах, взятых

где \bar{p} – среднее давление в разряде; $\Delta\mu$ – разность массовых чисел разделяемых изотопов; $\bar{\mu}$ – средний атомный вес изотопной смеси, дает меньше 0,4 % ($\Delta\mu = 7$; $\bar{\mu} = 132,5$; $\Delta p = 2,2 \cdot 10^{-3}$ тор и $\bar{p} = 0,32$ тор). Выражение (2.35) является приближенным выражением соотношения:

$$\varepsilon = \frac{\Delta\mu}{\bar{\mu}} \ln \frac{p_L}{p_0} \text{ при } \frac{\Delta p}{p} \ll 1. \quad (2.36)$$

Одним из вероятных механизмов разделения изотопов может быть термодиффузия. Имелось в виду, что радиальный термодиффузионный эффект в нейтралах $\varepsilon = \left(\frac{\Delta\mu}{2\bar{\mu}} \right) R_T \ln \left(\frac{T_{a1}}{T_{a2}} \right)$, обусловленный разницей температур у стенки T_{a1} и на оси разряда T_{a2} , переводится в продольный и умножается за счет внутренней циркуляции газа в разряде (циркуляция газа возникает вследствие радиальной неоднородности силы F_z). Величина R_T характеризует жесткость молекул. Расчеты показывали, что в условиях данных экспериментов при начальном давлении $p > 5,0 \cdot 10^{-2}$ тор вклад термодиффузии в разделительный эффект является определяющим. Авторы не исключали возможности существования бародиффузионного эффекта при $p < 5,0 \cdot 10^{-2}$ тор. Выяснение механизма

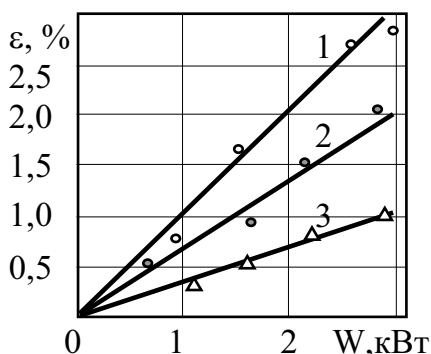


Рис. 2.23. Зависимость коэффициента обогащения ε смеси ^{129}Xe - ^{136}Xe от мощности:
 1 – $p = 6,0 \times 10^{-2}$ мм рт. ст.;
 2 – $p = 0,32$ мм рт. ст.;
 3 – $p = 0,16$ мм рт. ст.

разделения изотопов в этой и последующих работах имело практическое значение (позволяло оценить возможности практического использования).

Была построена и более мощная установка, схема которой показана на рис. 2.24. ВЧ-разряд возбуждался в охлаждаемой водой кварцевой камере 1, расположенной на оси соленоида линии задержки 2, состоящей из 60 ячеек. В линии задержки использовались семивитковые катушки диаметром 0,12 м и керамические конденсаторы. Длина разрядной камеры $l = 1,1$ м, внутренний диаметр $d = 0,065$ м. Соединительные патрубki, предназначенные для откачки

и отбора проб газа, а также участки разрядной камеры вне линии задержки образовывали два балластных объема: $V_L = 1,1$ л и $V_0 = 1,8$, заключенной внутри линии задержки, составлял 2,8 л.

Для экспериментов с парами кадмия использовалась термоизолированная разрядная камера с внутренним диаметром $d = 0,05$ м. Длина со-

леноида линии задержки $L = 0,85$ м. Линия задержки включалась в цепь колебательного контура генератора (частота колебаний $f = 80 \dots 460$ кГц). Величина фазовой скорости волны V_{ph} в линии задержки изменялась в интервале $(0,5 - 1,5) \cdot 10^5$ м/с. Величина перепада давления $\Delta p = p_L - p_0$ достигала 0,25 тор ($V_{ph} = 5,5 \cdot 10^4$ м/с, $W = 8$ кВт, $f = 80$ кГц). При использовании линии задержки возможно независимо изменять частоту колебаний и фазовую скорость волны. Разряд возбуждался в неоне, криптоне и ксеноне при начальных давлениях $p \leq 2,5$ тор. Нижняя граница

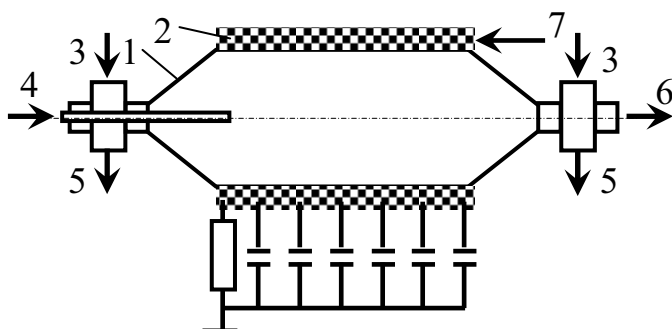


Рис. 2.24. Схема ВЧ-установки с бегущей магнитной волной:

1 – водоохлаждаемая разрядная камера;
2 – линия задержки; 3 – манометрические преобразователи; 4 – напуск газа; 5 – отбор пробы газа; 6 – откачка; 7 – напряжение от ВЧ-генератора

определялась условиями ВЧ-пробоя и соответствовала (тор): $5 \cdot 10^{-2}$ (Ne), $4 \cdot 10^{-3}$ (Kr), $1 \cdot 10^{-3}$ (Xe). Для поджига разряда производилась предварительная ионизация газа с помощью отдельного индуктора (50 МГц, 100 Вт). Основные результаты получены в экспериментах с ксеноном и криптоном. Для тщательного исследования разделительного эффекта в неоне требуется еще более мощный ВЧ-генератор, чем

использовавшийся в данной работе и позволявший поддерживать уровень рассеиваемой мощности W не выше 15 кВт. Ряд опытов был проведен при возбуждении разряда в смеси Kr-Xe, а также в смесях обоих газов с гелием и неоном ($p = 4 \cdot 10^{-1}$ тор).

Разделение изотопов при разряде в Xe и Kr. На второй установке был получен более высокий разделительный эффект. Величина коэффициента обогащения смеси изотопов $^{129}\text{Xe}-^{136}\text{Xe}$ превышала 24 %. Удобнее характеризовать эффект коэффициентом обогащения, приведенным к единичной разности масс изотопов: $\varepsilon = [(\alpha - 1) / \Delta\mu] \cdot 100$ %. При этом возможно оценить разделение любой изотопной смеси данного элемента. Максимальная приведенная величина $\varepsilon_{\text{Xe}} = 3,5$ %. Увеличение коэффициента обогащения было связано в равной степени и с повышением мощности разряда W , и с уменьшением фазовой скорости волны V_{ph} . Вместе с тем обе величины определяют перепад давления Δp и, следовательно, отношение p_L/p_0 ($\Delta p \cong W/S$) V_{ph} , где S – площадь сечения разрядной камеры. Это отношение достигало 150 при разряде в Xe и 40 при разряде в Kr. Таким образом, была возможность измерить зависимость ε

от p_L/p_0 и выяснить степень соответствия бародиффузионной формулы (2.36) наблюдаемому разделительному эффекту.

Измерения в водоохлаждаемой кварцевой трубке диаметром 12 мм на оси разряда показали, что зависимость ε от $\ln(p_L/p_0)$ близка к линейной (см. рис. 2.25). Коэффициент пропорциональности k в зависимости $\varepsilon = k \ln(p_L/p_0)$ при низких начальных давлениях (Kr и Xe, $p = (1...3) \cdot 10^{-2}$ тор) равен $1/\bar{\mu}$ (зависимость 2, рис. 2.25). Однако в основном $k > 1/\bar{\mu}$. С увеличением начального давления p до 1 тор, величина $\ln(p_L/p_0)$ в Kr и Xe уменьшается в 10...20 раз, величина же ε – всего в 2...3 раза.

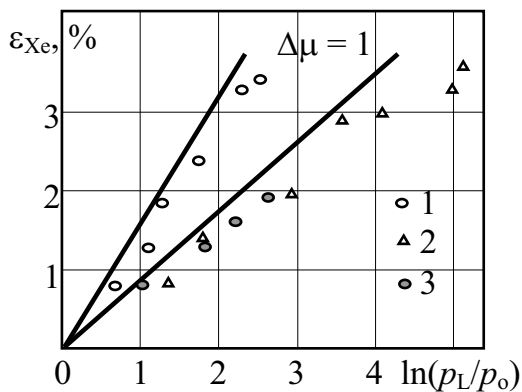


Рис. 2.25. Зависимость коэффициента обогащения ксенона в ВЧ-разряде от отношения давлений на концах разрядной камеры. Изотопный состав: ^{129}Xe (50%), ^{136}Xe (50%), $f = 80$ кГц; $V_{ph} = 5,5 \cdot 10^4$ м/с;
1 – $p = 0,06$ тор; $W = 3...8$ кВт;
2 – $p = 0,03$ тор; $W = 2...6$ кВт;
3 – $p = 0,06$ тор; $W = 2...6$ кВт

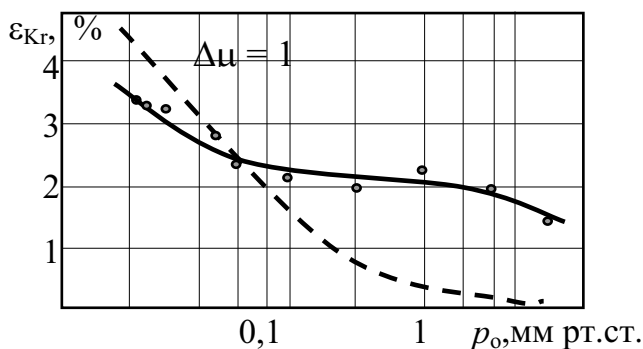


Рис. 2.26. Зависимость коэффициента обогащения от начального давления при разряде в криптоне. Изотопный состав: ^{84}Kr (50%); ^{86}Kr (50%); $W = 9...14$ кВт; $f = 460$ кГц

Так, при $p = 1$ тор (см. рис. 2.26) величины p_L и p_0 равны, соответственно, 1,9 и 1,7 тор. При указанном выше соотношении рабочего и балластных объемов такое распределение газа означает, что в области разряда находится не более 20 % от его первоначального количества. Для сравнения на рисунке показаны штрихом значения ε , которые должны были наблюдаться, если бы разделение соответствовало бародиффузии в неионизованном газе: $\varepsilon = \frac{1}{\bar{\mu}} \ln \frac{p_L}{p_0}$. Разделительный эффект не следует

На рис. 2.26 представлена зависимость коэффициента обогащения в криптоне от начального давления p . Следует учитывать, что из-за наличия балластных объемов средняя плотность частиц в разряде всегда ниже той, которая соответствует начальному давлению p (вследствие нагрева газа в разряде и влияния электронного давления).

бародиффузионной формуле. В данных экспериментах величина эффекта определялась рассеиваемой в плазме мощностью W . В то же время трудно полностью связывать наблюдаемое разделение изотопов и с термодиффузией, поскольку максимальные значения ε_{Kr} и ε_{Xe} (3,5 %) получены в условиях, когда не наблюдается влияние термодиффузии.

При постановке экспериментов предполагалось, что граничным является начальное давление $p \approx \Delta p$: при $p < \Delta p$ преобладает бародиффузия, а при $p > \Delta p$ – термодиффузия. Если же судить по результатам экспериментов с Xe и Kr, качественных изменений процесса разделения, связанных с величиной начального давления p , не было обнаружено. Например, для выявления вклада термодиффузии были проведены эксперименты, в которых изменялось радиальное распределение температуры газа. С этой целью на оси разряда устанавливалась охлаждаемая кварцевая трубка диаметром 12 мм. При наличии трубки эффект уменьшился на 30...50 %, но такое уменьшение происходило и при $p < \Delta p$.

Влияние на разделение изотопов Xe добавки других инертных газов. При низких начальных давлениях ($p = 3,0 \cdot 10^{-2}$ тор) влияние добавленных газов (He, Ne, Kr) на разделение изотопов Xe слабое. Величина ε_{Xe} в смесях незначительно превышает коэффициент обогащения для чистого Xe (если сравнивать с разрядом при давлении, равном парциальному давлению Xe в смесях). Результаты приведены на рис. 2.27 (верхняя группа точек). При разряде в газовых смесях величина ε_{Xe} зависит от отношения парциальных давлений ксенона в балластных объемах: $\varepsilon_{Xe} \sim \ln\left(\frac{p_L}{p_o}\right)_{Xe}$. Величина коэффициента обогащения для изотопов балластного газа (измерения в Xe-Kr и Xe-Ne) не превышала 1 %.

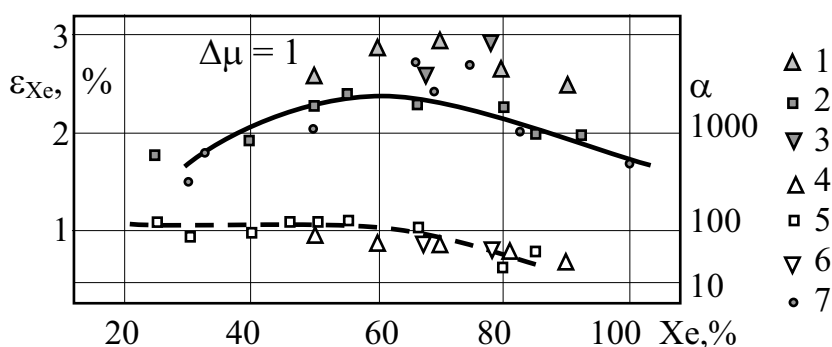


Рис. 2.27. Зависимость коэффициента обогащения ε_{Xe} от концентрации Xe в смесях Ne-Xe (1), He-Xe (2), Kr-Xe (3) и концентрационная зависимость коэффициента разделения α для смесей Ne-Xe (4), He-Xe (5), Kr-Xe (6). Сплошная кривая – ε_{Xe} для разряда в чистом Xe (7) при начальных давлениях, равных парциальному давлению Xe в смесях. Изотопный состав Xe – природный, $p = 0,03$ тор; $W = 4...6$ кВт; $f = 300$ кГц

Эти эксперименты позволили сделать вывод, что при разряде в смеси газов (низкие начальные давления) более эффективно разделяются изотопы легкоионизируемого компонента. При изучении разделения изотопов кадмия в качестве балластной добавки использовался Хе. Предполагалось, что Хе не препятствует разделению изотопов легкоионизируемого компонента смеси, которым в данном случае являлся кадмий. Величина коэффициента обогащения изотопов кадмия: $\epsilon_{Cd} = (2,5 \dots 3,5) \%$.

Согласно данным о влиянии добавочных газов на термодиффузионное разделение изотопов, добавление легкого газа с большой величиной R_T увеличивает эффект обогащения. Среди инертных газов при температуре $T > 1000$ К максимальная величина R_T – у неона. Поэтому ожидалось, что добавление неона приведет к увеличению ϵ_{Xe} и ϵ_{Kr} в области начальных давлений $p > 0,1$ тор, где возможно умножение первичного термодиффузионного эффекта. Опыты со смесями Ne-Xe, Ne-Kr и He-Xe показали, что добавление неона действительно увеличивает коэффициенты изотопного обогащения ксенона и криптона. Однако максимальные величины коэффициентов не превышали значений, достигнутых при $p < 0,1$ тор. На рис. 2.28 приведены результаты измерения ϵ_{Xe} при разряде в смесях Ne-Xe и He-Xe.

Разделение смесей инертных газов. Были определены коэффициенты разделения смесей Kr-Xe, Ne-Xe, He-Xe, Ne-Kr. При низких начальных давлениях ($p = 3 \cdot 10^{-2}$ тор) разделение смесей одинаково эффективно и связано с преимущественным увлечением легкоионизируемого компонента бегущей волной. Величина коэффициента разделения α определяется отношением парциальных давлений легкоионизируемого компонента в балластных объемах. Например, для первых трех из указанных смесей

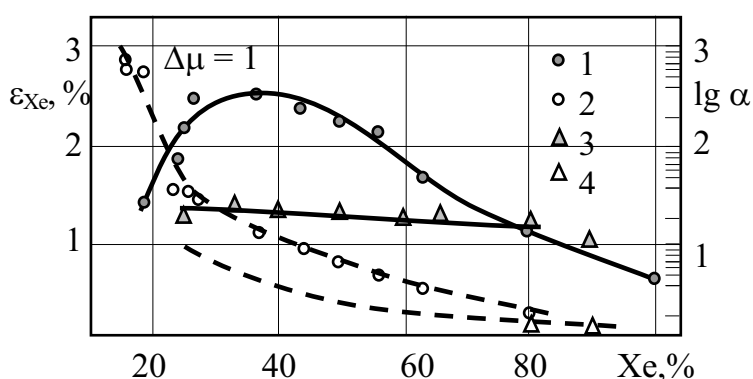


Рис. 2.28. Зависимость коэффициента обогащения ϵ_{Xe} от содержания Хе в смесях Хе-Не (1) и Хе-Не (3); от концентрации коэффициента разделения α смесей Хе-Не (2) и Хе-Не (4); $p = 0,3$ тор; $W = 5 \dots 6$ кВт

$$\alpha = \left(\frac{p_L}{p_o} \right)_{Xe}$$

а концентрационная зависимость коэффициента разделения слабая (см. рис. 2.27).

Существенно отличается процесс разделения газовых смесей при повышенных начальных давлениях ($p > 10^{-1}$ тор). Разделение смеси Kr-Xe в этом случае незначительное, $\alpha = 2 \dots 4$ при всех ее составах. Разде-

ление смесей Ne-Xe и Ne-Kr имеет сильную концентрационную зависимость и при $C_{Ne} = 80\%$ оказывается практически полным: $\alpha = 10$. На рис. 2.28 приведена концентрационная зависимость коэффициента разделения α смеси Ne-Xe. Данные по смеси Ne-Kr содержатся в работе.

При разряде в газовых смесях существенно разделяются только изотопы компонента с меньшим потенциалом ионизации, а величина разделительного эффекта определяется отношением парциальных давлений этого компонента. Хотя опыты со смесью Ne-Xe при повышенных начальных давлениях были стимулированы особенностями термодиффузионного разделения изотопов, наблюдаемое на рис. 2.28 возрастание ε_{Xe} коррелирует с возрастанием $\left(\frac{p_L}{p_o}\right)_{Xe}$.

Теоретические исследования разделительных свойств ВЧ-разряда с бегущим магнитным полем указывают на аналогию между разрядом данного типа, являющимся разновидностью электромагнитного насоса, и масс-диффузионными разделительными устройствами. При диффузионном трении потока ионов о нейтральный компонент плазмы разделительный эффект определяется отношением парциальных давлений нейтралов на концах разряда $\frac{p_{al}}{p_{ao}}$, а не величиной $\frac{p_L}{p_o}$, использовавшейся ранее при сравнении с бародиффузионной формулой. С увеличением начального давления расхождение между измеряемой величиной $\frac{p_L}{p_o}$ и величиной $\frac{p_{al}}{p_{ao}}$ возрастает. Масс-диффузионный эффект можно наблюдать и при $p_L \approx p_o$. Такое уточнение, касающееся механизма разделения, позволяло не делать различия между процессами разделения изотопов при низких и повышенных начальных давлениях. Поэтому термодиффузия могла рассматриваться как дополнительный, а не единственный процесс разделения при $p > \Delta p$.

Энергетические затраты разделения изотопов кадмия и цинка в плазме ВЧ-разряда составляют более 10^5 кВт·ч/ЕРР.

2.4.2. Разделение изотопов в разряде постоянного тока

Вопрос о наличии в разрядах постоянного тока разделительного эффекта, непосредственно связанного с различием масс частиц, в течение длительного времени оставался невыясненным.

Разделение изотопов атомарного газа (Ne) было обнаружено лишь в 1980 г. (Мацумура и Абе). Разряд постоянного тока возбуждался в кварцевой трубке, имевшей сужение в виде капилляра, диаметром 3,2 мм и длиной 100 мм. Расстояние между катодом и анодом составляло 150 мм.

Начальное давление неона $p = 3$ тор. Величина перепада давления, создаваемого разрядом, не измерялась. Плотность тока в капилляре составляла 50 А/см^2 , напряжение на разряде – 240 В. В прикатодной области наблюдалось обогащение газа тяжелым изотопом неона (^{22}Ne) до 10,5 %, а в области анода – обеднение до 7,5 % (природная концентрация этого изотопа составляет 9,2 %). Такой разделительный эффект соответствует коэффициенту разделения $\alpha = 1,45$. Наблюдаемый разделительный эффект объясняется различием сил диффузионного трения ионов об изотопные компоненты нейтралов, что согласуется механизмом разделения, предложенным для ВЧ-разряда. В качестве основы для расчетов были использованы формулы работы и получено следующее выражение для коэффициента обогащения:

$$\varepsilon = \alpha - 1 = \frac{\Delta\mu}{4\mu} \cdot \frac{n_i e E L}{n_a k T}, \quad (2.37)$$

где n_a – плотность атомов; n_i – плотность ионов; L – длина положительного столба; E – продольное электрическое поле.

В разряде постоянного тока давление у катода ниже давления у анода: $p_c < p_a$. Формально распределение концентрации изотопов в нем обратно тому, которое наблюдается в ВЧ-разряде, где тяжелыми изотопами обогащается область повышенного давления. Однако относительно направления переноса ионов в разряде оба распределения аналогичны. Можно было предполагать, что и в ВЧ-разряде, и в разряде постоянного тока проявляются сходные механизмы разделения изотопов.

Изотопный разделительный эффект изучали в лабораториях РНЦ «Курчатовский институт» и Токийского технологического института. Экспериментальные установки в обеих лабораториях несколько различались лишь параметрами разряда. Схема российской установки показана на рис. 2.29. Использовались кварцевые разрядные трубки, охлаждаемые проточной водой. Длина сужения L составляла в них 100, 170 и 190 мм, а внутренний диаметр d был равен 3 или 9 мм. Концы разрядных трубок соединялись с металлическими камерами 2, 3, через которые производились откачка, напуск газа и отбор проб. Разрядная трубка, включая электродные области, могла помещаться в однородное магнитное поле ($B_z = 0,1$ Тл). Катод и анод укреплялись на охлаждаемых водой тоководах 4, 5. В качестве катода использовалась танталовая трубка длиной 100 мм и диаметром 10 мм, изготовленная из танталовой фольги толщиной 0,03 мм. Анодом служил ниобиевый цилиндр длиной 35 мм и диаметром 10 мм. Поджиг разряда производился через высоковольтный трансформатор 6.

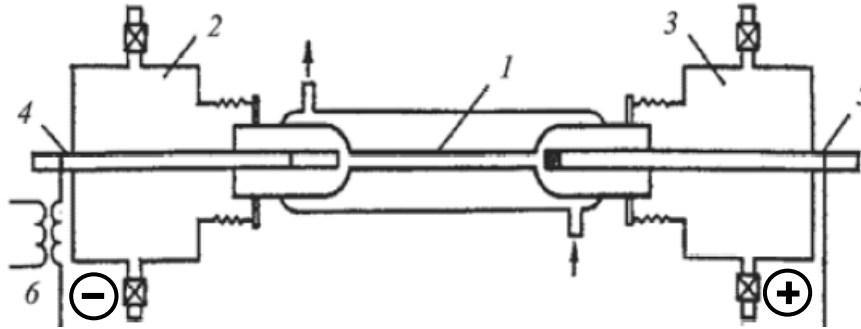


Рис. 2.29. Схема установки с разрядом постоянного тока

Эксперименты проводились при токе разряда до 10 А (плотность тока $j = 150 \text{ А/см}^2$). Падение напряжения на разрядном промежутке составляло 100...250 В, в зависимости от рода рабочего газа и давления. Разряд в криптоне и ксеноне возбуждался при начальных давлениях $p = 1$ тор, в неоне – при $p \geq 3$ тор. Давление в анодном балластном объеме 3 превышало давление в катодном 2: $\Delta p = p_A - p_C \gg 0$. Величина перепада давления Δp достигала 2 тор ($V_A = V_C = 6 \cdot 10^2 \text{ см}^3$).

Исследовалось разделение изотопов Ne, Kr и Xe при разряде в каждом из газов, разделение изотопов Ne и Kr при разряде в смесях Ne-Kr, разделение самих газовых смесей. Использовавшиеся в экспериментах газы имели природный изотопный состав. Пробы газов отбирались из катодного и анодного балластных объемов после установления в них равновесной концентрации изотопов. Постоянная времени установления равновесной концентрации изотопов в балластных объемах достигала 60 мин (Xe, $p = 10$ тор, $L = 170 \text{ мм}$, $d = 3 \text{ мм}$, $I = 10 \text{ А}$).

В экспериментах, проводившихся в Токийском технологическом институте, плотность разрядного тока достигала 260 А/см^2 . Изотопный разделительный эффект измерялся при разряде в Ne, Ar и Kr.

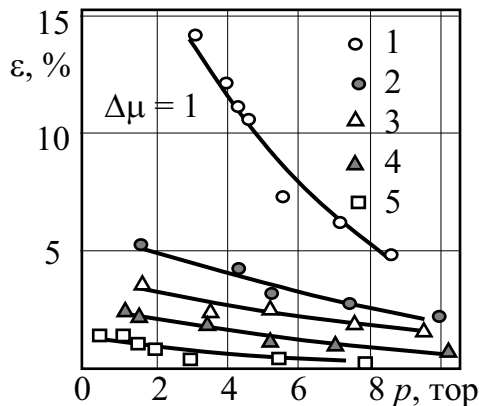


Рис. 2.30. Зависимость коэффициента обогащения ϵ от начального давления в разрядной трубке p ($I = 10 \text{ А}$):
 1 – Ne: $L = 170 \text{ мм}$; $D = 3 \text{ мм}$; $V_d = 140 \dots 200 \text{ В}$;
 2 – Kr: $L = 170 \text{ мм}$; $D = 3 \text{ мм}$; $V_d = 115 \dots 145 \text{ В}$;
 3 – Xe: $L = 170 \text{ мм}$; $D = 3 \text{ мм}$; $V_d = 100 \dots 120 \text{ В}$;
 4 – Xe: $L = 100 \text{ мм}$; $D = 3 \text{ мм}$; $V_d = 75 \dots 90 \text{ В}$;
 5 – Xe: $L = 190 \text{ мм}$; $D = 9 \text{ мм}$; $V_d = 50 \dots 80 \text{ В}$

Было показано, что разделение изотопов происходит, в основном, в суженной части разрядной трубки, т. е. на участке разряда с высокой плотностью тока. В расширенных частях, около катода и анода, разделение незначительное. Величина коэффициента обогащения ε пропорциональна току разряда I , длине сужения L и обратно пропорциональна площади сечения суженной части: $\varepsilon \sim I \cdot L / d^2$. На рис. 2.30 представлены зависимости изотопного разделительного эффекта от начального давления в разрядной трубке при разряде в Хе, Кр и Не. Для разряда в Хе использовались разрядные трубки с сужениями различной длины и диаметра. В интервале $p = 10 \dots 15$ тор, не показанном на рисунке, величины коэффициентов обогащения практически не изменяются. В среднем выполнялись условия: $\varepsilon_{Ne} / \varepsilon_{Kr} < \mu_{Kr} / \mu_{Ne}$ и $\varepsilon_{Ne} / \varepsilon_{Xe} < \mu_{Xe} / \mu_{Ne}$.

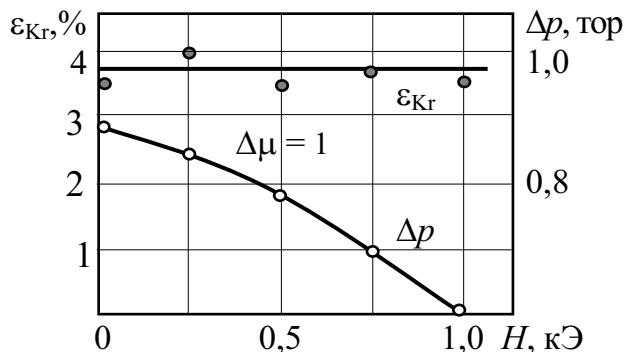


Рис. 2.31. Зависимость коэффициента обогащения ε_{Kr} и перепада давления Δp от напряженности продольного магнитного поля H ($p = 5$ тор, $U = 110 \dots 115$ В)

В экспериментах с разрядом, помещенным в продольное магнитное поле, была попытка получить качественное подтверждение одному из механизмов разделения изотопов. Этот механизм связывался с разницей степеней ионизации изотопных компонентов, возникающей вследствие неодинаковой скорости ухода легких и тяжелых ионов на стенки в процессе амбиполярной диффузии.

Магнитное поле уменьшает радиальный поток заряженных частиц. Предполагалось, что вследствие этого уменьшится и разница степеней ионизации.

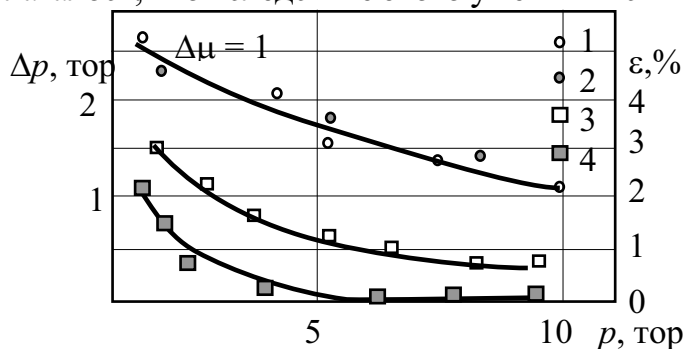


Рис. 2.32. Зависимость коэффициента обогащения ε_K (1, 2) и перепада давления Δp (3, 4) в разряде постоянного тока от начального давления p ($I = 10$ А): 1, 3 – $B_z = 0$; $U = 115 \dots 145$ В; 2, 4 – $B_z = 0,1$ Тл; $U = 110 \dots 120$ В

Эксперименты не показали влияния магнитного поля на эффект разделения изотопов. При этом существенно изменялась величина перепада давления Δp на длине разряда. Результаты экспериментов в магнитном поле с разрядом в криптоне показаны на рис. 2.31 и 2.32.

Известно, что в ВЧ-разряде в смеси газов с различными потенциалами ионизации преимущественно разделяются изотопы легкоионизируемого компонента. Аналогичный результат получен и в разряде постоянного тока. Так, в смесях Ne-Kr различного состава ($C_{Ne} \leq 60\%$) величина

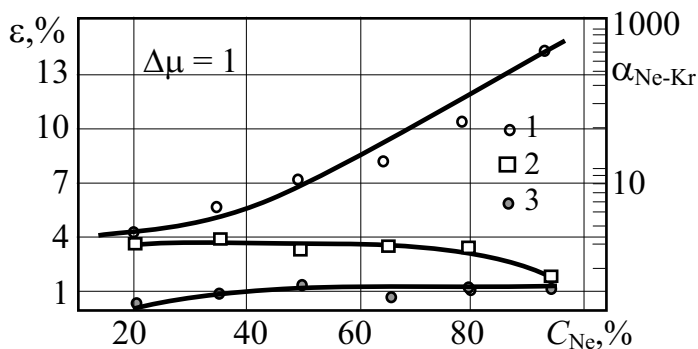


Рис. 2.33. Концентрационная зависимость коэффициента разделения α смеси Ne-Kr (1), коэффициентов обогащения ϵ_{Kr} (2) и ϵ_{Ne} (3) при разряде постоянного тока в смеси Ne-Kr ($p = 5$ тор, $I = 10$ А, $U = 115 \dots 125$ В)

ϵ_{Ne} не превышает 1,5%. Величина же ϵ_{Kr} равна измеренной при разряде в чистом Kr (см. рис. 2.33). Здесь же приведены значения коэффициента разделения самих газовых смесей. Максимальная величина $\alpha_{Ne-Kr} \approx 80$. Вместе с детальным изучением процесса разделения изотопов были проведены измерения параметров газоразрядной плазмы; плотности заряженных частиц n_i и температуры электронов T_e . Измерялось время установления разделительного эффекта, его зависимость от величины разрядного тока, давления газа, длины и сечения сужения разрядной трубки. Эти результаты согласуются с данными экспериментов. Зависимости α_{Ne} и α_{Kr} от давления показаны на рис. 2.34 и 2.35.

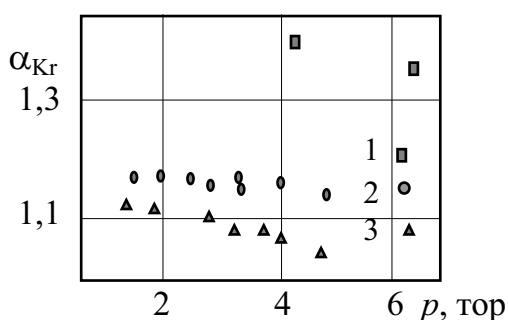


Рис. 2.34. Экспериментальные коэффициенты разделения $^{20}Ne-^{22}Ne$:
1 – $2R = 2,2$ мм; $L = 220$ мм; $I = 10$ А;
2 – $2R = 3,6$ мм; $L = 220$ мм; $I = 10$ А;
3 – $2R = 3,6$ мм; $L = 150$ мм; $I = 10$ А

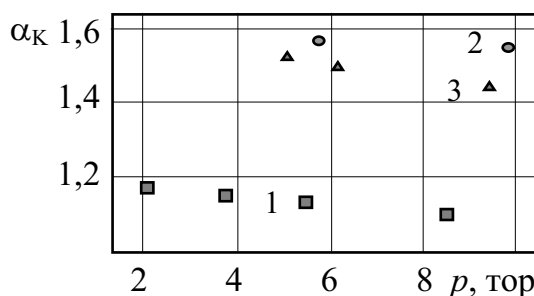


Рис. 2.35. Коэффициент разделения изотопов $^{86}Kr-^{84}Kr$ в зависимости от давления в разряде:
1 – $2R = 3,7$ мм; $L = 150$ мм; $I = 10$ А;
2 – $2R = 2,2$ мм; $L = 220$ мм; $I = 10$ А;
3 – $2R = 2,2$ мм; $L = 220$ мм; $I = 8$ А

2.4.3. Процессы при разделении изотопов в газоразрядной плазме

Одним из механизмов разделения в устройстве с бегущим магнитным полем может быть термодиффузия в нейтральном компоненте плазмы. Действительно, внутренняя часть газового разряда оказывается нагретой до значительных температур, в то время как стенка разрядной камеры охлаждается проточной водой. Возникающий перепад температур приводит к появлению радиального термодиффузионного эффекта для нейтралов, в результате чего пристеночная область обогащается тяжелым компонентом. Другим важным фактором является то, что осевая электромагнитная сила, связанная со взаимодействием азимутального тока j_ϕ с радиальным магнитным полем (B_r), неоднородна по радиусу (увеличивается с радиальной координатой). В этих условиях бегущая магнитная волна не только поджимает газ в осевом направлении, но и вызывает из-за преимущественного увлечения плазмы вблизи стенок появление циркуляции, которая преобразует первичный радиальный термодиффузионный эффект в продольный и может приводить к умножению эффекта по длине системы. Было высказано предположение, что ВЧ-система с бегущим магнитным полем является термодиффузионной колонной.

Можно выполнить оценку продольного разделительного эффекта. Ограничиться простейшим магнитогидродинамическим приближением для несжимаемой жидкости, полагая проводимость σ , плотность ρ и динамическую вязкость η плазмы постоянными по радиусу и длине разряда. Также пренебрежем радиальной составляющей гидродинамической скорости. Для определения осевой компоненты скорости V_z справедливо уравнение баланса сил, действующих на плазму в продольном направлении, выраженных через усредненные за период поля величины:

$$\frac{\partial P}{\partial z} = \overline{F_z} + \frac{\eta}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial \overline{V_z}}{\partial z}, \quad (2.38)$$

где F_z – продольная электромагнитная сила, действующая на единицу объема плазмы. Интегрирование формулы (2.38) приводит к следующему выражению для профиля скорости гидродинамического потока:

$$\overline{V_z} \cong \frac{W}{24\pi\eta L V_{ph}} \left[4(y^2 - 1) + 3(1 - y^4) \right], \quad (2.39)$$

где $y = r / R$, R – внутренний радиус камеры.

Для расчета преобразования радиального термодиффузионного разделительного эффекта в продольный можно воспользоваться уравнением переноса в обычной колонне. Выражение для определения коэффициента обогащения бинарной смеси в этом случае принимает вид

$$\varepsilon \cong \frac{\overline{\alpha_T} W}{315\pi\eta V_{ph}} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) \left(D + \frac{W^2 R^2}{7 \cdot 10^4 \pi^2 \eta^2 V_{ph}^2 L^2 D} \right)^{-1}, \quad (2.40)$$

где $\bar{\alpha}_T = (\Delta\mu / 2\mu)R_T$; R_T – термодиффузионная постоянная при температуре $T_r = \frac{T_1 T_2}{(T_2 - T_1)} \ln \frac{T_2}{T_1}$; R – внутренний радиус камеры; D – коэффициент взаимной диффузии разделяемых изотопов.

Не исключается существование других механизмов разделения, помимо термодиффузионного. Как показали последующие эксперименты на более мощной установке, зависимость коэффициента обогащения от логарифма отношения давлений на концах устройства при низких начальных давлениях имеет линейный характер: $\varepsilon \sim \ln(P_L / P_0)$, а сам эффект возрастает с уменьшением начального давления. Кроме того, наблюдаемые при этих давлениях продольные градиенты концентрации существенно превышали расчетные термодиффузионные, вследствие чего логично было предположить существование другого, исключительно продольного механизма разделения. Казалось, что можно объяснить наблюдаемые при низких давлениях результаты бародиффузией. Чепмен и Каулинг бародиффузионным называют процесс, описываемый членом, пропорциональным градиенту давления в выражении для разности средних скоростей компонентов бинарной газовой смеси в проекции на направление действующих внешних сил:

$$V_1 - V_2 = -\frac{D_{12}(n_1 + n_2)^2 C(1-C)}{n_1 n_2} \left[\frac{\partial C}{\partial z} - \frac{\alpha_p}{P} \frac{\partial P}{\partial z} - \frac{m_1 m_2 (n_1 + n_2)(a_1 - a_2)}{P[m_1 C + m_2(1-C)]} \right], \quad (2.41)$$

$$\alpha_p = \frac{(m_1 - m_2)}{[m_1 C + m_2(1-C)]}, \quad (2.42)$$

где α_p – бародиффузионная постоянная; a_1 и a_2 – ускорения, сообщаемые молекулам внешними силами.

Соотношение (2.41) удобно лишь для расчета взаимной диффузии и разделительного эффекта в случае массовых полей (сила f_i , действующая на молекулу, пропорциональна первой степени ее массы m_i), так как при этом в силу условия $a_1 = a_2$ второй член в правой части выражения (2.41) обращается в нуль. В случае же другой зависимости сил от массы следует учитывать оба члена и диффузионный процесс уже не определяется величиной α_p .

Интересно, что третий член в правой части (2.41), пропорциональный разности ускорений ($a_1 - a_2$), может иметь в вид

$$\frac{m_1 m_2 (n_1 + n_2)}{[C m_1 + (1-C) m_2]} \left(\frac{f_1}{m_1} - \frac{f_2}{m_2} \right) \frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial z} C(1-C). \quad (2.43)$$

Тогда выражение для разности скоростей диффузии следующее:

$$V_1 - V_2 = -\frac{D_{12}(n_1 + n_2)^2}{n_1 n_2} \left[\frac{\partial C}{\partial z} - \frac{f_1 - f_2}{[f_1 C - f_2(1 - C)]P} \frac{\partial P}{\partial z} C(1 - C) \right]. \quad (2.44)$$

Это обстоятельство приводит к выводу о возможности обобщения понятия бародиффузии на случай любого силового поля, понимая под ней реальный диффузионный процесс, протекающий в смеси из-за градиента давления. Если ввести бародиффузионную постоянную

$$\alpha_f = \frac{(f_1 - f_2)}{[f_1 C + f_2(1 - C)]}, \quad (2.45)$$

то к числу бародиффузионных можно отнести целый ряд процессов, не связанных с массовыми силами. В частности, один из таких процессов может протекать в разряде с бегущим магнитным полем. Он связан с действием на нейтралы продольного потока ионов. Такое действие потока ионов часто называют ионным ветром, и мы также будем пользоваться этим термином. Этот процесс по своему характеру аналогичен масс-диффузионному в обычных газовых смесях. Последний основан на том, что при упругом соударении двух частиц передаваемый импульс пропорционален первой степени их приведенной массы. По этой причине тяжелой частице при каждом соударении передается больший импульс, нежели легкой. В результате на тяжелую нейтральную компоненту будет действовать большая средняя сила, что и приводит к разделению. Рассмотрим выражения для коэффициентов обогащения ε при действии ионного ветра в следующих случаях.

1. Перенос ионов связан с легкоионизируемыми частицами третьего сорта с массой M , когда определяющим является упругое взаимодействие ионов и нейтралов легкоионизируемого компонента с атомами разделяемой изотопной смеси. Тогда формула для ε выглядит так:

$$\varepsilon \cong \frac{\Delta m}{2m} \frac{M}{M + m} \frac{(Q_{in} - Q_{Nn})}{Q_{in}} \ln \frac{p_1}{p_2}, \quad (2.46)$$

где p_1 и p_2 – давления разделяемой смеси; Q_{in} – диффузионное сечение упругого рассеяния ионов легкоионизируемого компонента на нейтральных атомах разделяемой смеси изотопов; Q_{Nn} – диффузионное сечение упругого рассеяния нейтралов легкоионизируемого компонента на нейтральных атомах смеси; m – средняя масса молекул смеси. Здесь учтен обратный поток нейтралов легкоионизируемого компонента, возникающий из-за рекомбинации ионов.

2. Поток ионов образуют ионизованные частицы разделяемой изотопной смеси; учитываются упругие соударения ионов и нейтральных атомов, большая подвижность ионов легких изотопов и резонансная перезарядка. В этом случае

$$\varepsilon \cong \frac{\Delta m}{4m} \frac{(Q_{in} + 6Q_{in}^*)(Q_{in} - Q_{mn})}{(Q_{in} + 2Q_{in}^*)^2} \ln \frac{p_2}{p_1}, \quad (2.47)$$

где Q_{in} – диффузионное сечение упругого рассеяния ионов на нейтральных атомах; Q_{in}^* – диффузионное сечение упругого рассеяния нейтральных частиц; Q_{mn} – сечение перезарядки. Оказалось, однако, что в системах с бегущей магнитной волной учет ионного ветра приводит к небольшим эффектам разделения, не позволяя получить количественное совпадение теории и эксперимента.

Как уже отмечалось выше, эксперименты показали, что в сложных смесях более эффективно разделяются изотопы легкоионизируемых составляющих. Это натолкнуло на мысль о существовании дополнительного механизма разделения, связанного с различием степеней ионизации изотопов в разряде $\Delta\beta$. Поскольку потенциалы ионизации изотопов практически одинаковы, последнее может быть связано только с неодинаковой скоростью ухода тяжелых и легких ионов на стенки разрядной камеры. При радиальной амбиполярной диффузии тяжелые ионы испытывают большую силу торможения о нейтральный газ, нежели легкие, в результате чего степень ионизации тяжелого компонента оказывается несколько выше; соответствующая относительная разница степеней ионизации описывается соотношением:

$$\frac{\Delta\beta}{\beta} \cong \frac{\Delta m}{4m} \frac{Q_{in} + 6Q_{in}^*}{(Q_{in} + 2Q_{in}^*)(1 + \theta)}, \quad (2.48)$$

где $\theta = \frac{3T_i R^2}{x_R^2 T_e} n^2 Q_{in}^* (Q_{in} + 2Q_{in}^*)$; $n = n_{n_1} + n_{n_2}$; n_{n_1} и n_{n_2} – плотности нейтральных атомов изотопной смеси; R – радиус разрядной камеры; T_i и T_e – ионная и электронная температуры.

Совместное действие продольных ионных механизмов приводит к разделению с коэффициентом обогащения:

$$\varepsilon = \left[\frac{\Delta m}{4m} \frac{(Q_{in} - 6Q_{in}^*)(Q_{in} - Q_{mn})}{(Q_{in} + 2Q_{in}^*)^2} + \frac{\Delta\beta}{\beta} \frac{Q_{mn} + 2Q_{in}^*}{Q_{in} + 2Q_{in}^*} \right] \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (2.49)$$

В мощных ВЧ-разрядах с бегущим полем может иметь место существенное перераспределение плотности газа, в результате которого в большей части разрядной камеры реализуется кнудсеновский режим течения газа, когда длина свободного пробега частиц превышает радиус газоразрядной камеры ($R = 5$ см). При этом поток нейтральных атомов из зоны высокого давления, обусловленный перепадом давления, должен приводить к обычной кнудсеновской диффузии и обогащению тяжелым изотопом области высокого давления с коэффициентом обогащения

$$\varepsilon_K = \frac{\Delta m}{2m} \ln \frac{P_1}{P_0}. \quad (2.50)$$

Одновременно должен проявляться механизм, связанный с различием степеней ионизации в кнудсеновском потоке $\Delta\beta_K = \Delta m / 2m$, приводящий к дополнительному эффекту с такой же зависимостью от разности масс и отношения давлений, как и в выражении (2.50). В результате действия обоих механизмов получим выражение для полного коэффициента обогащения для бесстолкновительного режима:

$$\varepsilon = \frac{\Delta m}{m} \ln \frac{P_1}{P_0}. \quad (2.51)$$

Перейдем к анализу процессов разделения в дуговом капиллярном разряде постоянного тока. Тяжелым изотопом в данном случае обогащалась прикатодная зона пониженного давления, куда направлен поток ионов. Это обстоятельство подтверждает развитые выше представления о механизмах разделения изотопов в слабоионизованной плазме. Дело в том, что перепад давления нейтралов в разряде постоянного тока вызывается, в основном, потоком электронов к аноду, которые из-за малой массы вызывают пренебрежимо малые масс-диффузионные эффекты.

При первой попытке объяснить разделительный эффект в прямом разряде использовалось представление о различии импульса, передаваемого изотопным компонентам нейтралов со стороны ионов. Если учесть, аналогично тому, как это делалось применительно к случаю газоразрядной системы с бегущим магнитным полем, большую подвижность легких ионов, разницу степеней ионизации изотопных компонентов и перезарядку, то получим следующее выражение для коэффициента обогащения:

$$\varepsilon = \left[\frac{\Delta m}{4m} \frac{(Q_{in} - 6Q_{in}^*)(Q_{in} - Q_{mn})}{(Q_{in} + 2Q_{in}^*)^2} + \frac{\Delta\beta}{\beta} \frac{Q_{mn} + 2Q_{in}^*}{Q_{in} + 2Q_{in}^*} \right] \frac{n_i e E_z L}{nkT_n}. \quad (2.52)$$

Применительно к прямому разряду низкого давления, когда частицы в основном взаимодействуют со стенками капилляра, получено следующее выражение для коэффициента обогащения:

$$\varepsilon \cong \frac{\Delta m}{2m} \frac{\beta e E_z L}{kT_a}. \quad (2.53)$$

Выполнены оценки влияния продольного магнитного поля на разделительные возможности разряда постоянного тока. Показано, что увеличение магнитного поля приводит к слабому уменьшению отношения степеней ионизации изотопов, и поэтому продольного разделительного эффекта.

Сама величина равновесного коэффициента разделения не может полностью характеризовать эффективность метода разделения. В непрерывно функционирующий разделительный элемент поступает поток исходной разделяемой смеси G с концентрацией C_G и осуществляется отбор легкой P и тяжелой W фракций с концентрациями C_p и C_w , соответственно. Поэтому важно иметь не только высокий коэффициент разделения, но и значительный поток отбора выделяемого компонента. Однако величина коэффициента разделения уменьшается с возрастанием отбора, вследствие чего необходимо использовать оптимальные режимы работы разделительного элемента. В качестве обобщенной характеристики эффективности разделительного процесса обычно вводится понятие «мощность разделения» или «разделительная способность». Разделительную способность системы с бегущим магнитным полем или разряда постоянного тока можно оценить в соответствии с выражением:

$$\delta U \cong \frac{\pi^3 R^2}{8L} \rho D_{12} (\varepsilon^+)^2, \quad (2.54)$$

где R – радиус камеры; L – ее длина; ε^+ – коэффициент обогащения по отношению к исходному составу; ρ – плотность смеси; D_{12} – коэффициент взаимной диффузии.

Характерные величины разделительной способности системы с бегущей магнитной волной и разряда постоянного тока, достигаемые в экспериментах, не превышали $2 \cdot 10^{10}$ и $2 \cdot 10^{12}$ ЕРР/с, соответственно. Удельные энергозатраты $W/\delta U$ составляли 20...100 тыс. кВт·ч/ЕРР.

2.4.4. Сравнение экспериментальных и расчетных результатов

Была предпринята попытка сопоставить экспериментальные и расчетные результаты в случае ВЧ-разряда с бегущим магнитным полем. В силу того, что относительные перепады давления $\Delta p/p$ в условиях эксперимента были невелики по сравнению с единицей, имелась возможность проведения расчета циркуляционных потоков в рамках теории несжимаемой жидкости (формула (2.39)). На рис. 2.36 точками показаны коэффициенты обогащения бинарной изотопной смеси ксенона от давления, полученные экспериментально. Кривая 1 соответствует бародиффузионной зависимости. Кривая 2 описывает разделительный эффект, связанный с умножением радиальной термодиффузии по длине разрядной камеры – соотношение (2.40). Кривая 3 соответствует одновременному учету термодиффузии и ионного ветра – выражение (2.49). Кривая 4 рассчитана в предположении действия термодиффузии и обоих продольных ионных механизмов разделения – ионного ветра и процесса, связанного с различием степеней ионизации изотопов. Так, экс-

периментальные величины разделительных эффектов по порядку величины совпадают с расчетными.

В экспериментах на достаточно мощной установке наблюдалось существенное перераспределение плотности нейтрального газа по длине газоразрядной трубки, так что в основной области разряда длина свободного пробега частиц была сравнима или больше поперечных размеров камеры. В силу молекулярного характера движения газа в этом случае для объяснения разделения в области малых давлений можно привлечь рассмотренные выше механизмы кнудсеновской диффузии:

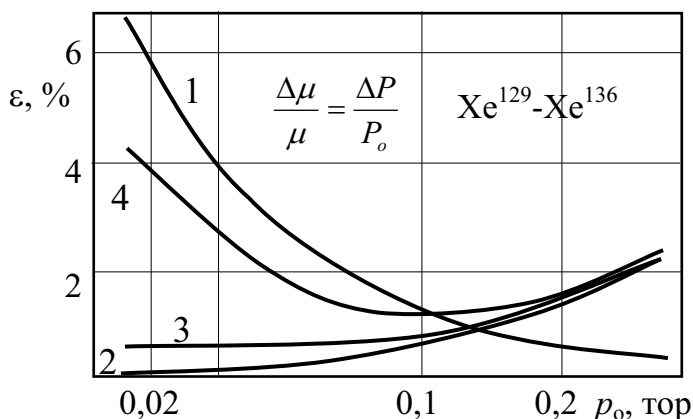


Рис. 2.36. Расчетные зависимости коэффициента обогащения бинарной изотопной смеси Xe от давления:

1 – бародиффузия; 2 – термодиффузия;

3 – термодиффузия + ионный ветер;

4 – термодиффузии + ионный ветер + различие степеней ионизации

пазоне 0,01...01 тор совпадает с бародиффузионной зависимостью (пунктир на рис. 2.26).

Для сравнения с теорией в разряде постоянного тока используем измеренные величины коэффициента обогащения в криптоне (см. рис. 2.30). Эти результаты обозначены на рис. 2.37 кружками. Сплошная кривая показывает результат расчета по формуле, учитывающей действие масс-диффузионного механизма (ионного ветра) и процесса, связанного с различием степеней ионизации изотопов

и различия степеней ионизации изотопов:

$$\varepsilon_K = \frac{\Delta m}{2m} \ln \frac{p_L}{p_0} \quad (2.55)$$

и различия степеней ионизации изотопов:

$$\varepsilon_\beta = \frac{\Delta m}{2m} \ln \frac{p_L}{p_0}, \quad (2.56)$$

рассчитанные в предположении о свободном пролете ионов и нейтральных атомов между стенками разрядной камеры. Эта зависимость коэффициента обогащения от начального давления в диапазоне

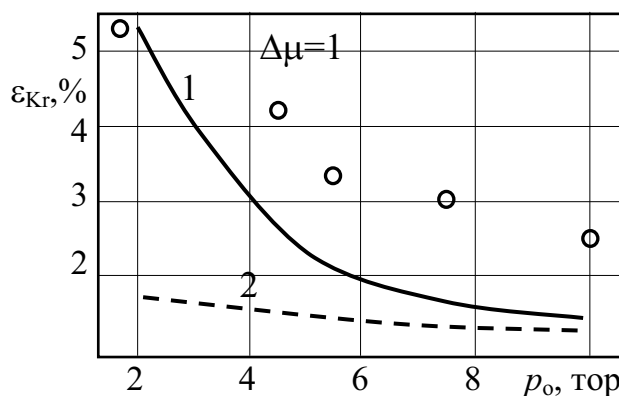


Рис. 2.37. Зависимость коэффициента обогащения изотопов криптона от начального давления:

1 – масс-диффузия + различие степеней ионизации изотопов; 2 – масс-диффузия (ионный ветер)

в столкновительной плазме. Пунктирная кривая учитывает только масс-диффузионный эффект.

Выше предполагалось, что при перезарядке не происходит искривления траекторий атомных частиц («чистая перезарядка»). В рамках такого приближения, справедливого при температуре $T > 1000$ К, не учитывалась часть соударений, сопровождаемых одновременной передачей заряда и импульса (поляризационный захват). Была предпринята попытка рассмотреть последний процесс и оценить его влияние на масс-диффузионный разделительный эффект в изотопной смеси. При этом был рассмотрен лишь предельный случай, когда «чистой перезарядкой» можно пренебречь. Относительно сравнения результатов экспериментов с данными расчета следует отметить, что адекватное сопоставление теории и эксперимента может быть проведено лишь на основе теории, в которой учитываются как «чистая перезарядка», так и процесс передачи заряда с одновременным рассеянием на большой угол – поляризационный захват.

Результаты численного расчета разделительных характеристик прямого разряда постоянного тока на основе метода Монте-Карло качественно согласуются с данными эксперимента.

ГЛАВА 3

ЛАЗЕРНЫЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ

В результате лазерного воздействия на молекулы происходят различные химические или физические превращения, которые и лежат в основе разделения изотопов этого элемента.

Идея использования селективных фотохимических реакций для разделения изотопов U восходит к временам Манхеттенского проекта. Ранним направлением работ было исследование возможностей проведения селективных реакций в растворах различных соединений урана при облучении их отфильтрованным солнечным светом. Успех этих исследований был невелик, и они были приостановлены в пользу других методов, таких как электромагнитный, термо- и масс-диффузионный, в которых получены положительные результаты.

Концепции фотохимического разделения изотопов сформулированы еще в 50-х гг. при проведении работ по фотохимическому получению изотопа ^{204}Hg – отличного хладагента для ядерных реакторов.

Можно назвать 4 положения, сочетание которых в одном процессе необходимо для обеспечения его экономической приемлемости:

- 1) высокий коэффициент разделения в одной стадии α ;
- 2) высокая производительная способность;
- 3) простота оборудования и приемлемые размеры устройств;
- 4) высокая энергетическая эффективность.

Удобным масштабом при определении энергетической эффективности процесса разделения изотопов является энтропия смешения заданной массы разделяемого вещества. Так, энтропия смешения 1 кг ^{235}U со 138 кг ^{238}U , в результате чего получается 139 кг урана с природным содержанием изотопов, равна примерно 60 кДж. Энергия, затрачиваемая на разделение изотопов этой массы вещества методом газовой диффузии, примерно в 10^7 раз выше.

Высокая интенсивность, монохроматичность излучения и приемлемая эффективность лазеров явились основой для успешных лабораторных демонстраций химических реакций, инициированных лазерным излучением. Показано, что большое число таких химических превращений может быть использовано для разделения изотопов. Оказываются действенными как традиционная фотохимия, так и новые методы, ставшие возможными лишь благодаря использованию лазеров.

Высокий коэффициент разделения с помощью лазеров может быть достигнут в одной стадии при использовании любого из указанных процессов, приведенных в табл. 3.1.

Выделение дейтерия и ^{13}C выполнено при селективном фотолизе формальдегида. Молекула H_2CO удачна для фотохимии тем, что ее преддиссоциационный переход из верхнего возбужденного состояния имеет значительное время жизни, что обуславливает малую ширину линии возбуждения, много меньшую, чем изотопический сдвиг уровней энергии. Используя такие оптические разрешенные линии, можно селективно облучать молекулы и переводить соответствующие изотопы в продукты фотолиза: CO и H_2 . Физическое отделение продуктов фотолиза от формальдегида не представляет сложностей. Процесс молекулярной преддиссоциации в лазерном разделении изотопов примечателен тем, что в нем селективность и энергию, необходимую для диссоциации, можно обеспечить в одной ступени одним лазером.

Двухступенчатый фотолиз, по всей вероятности, – более объемлющий химический процесс для лазерного разделения изотопов, поскольку в этом случае селективность обеспечивается начальной стадией возбуждения молекулы (обычно колебательных уровней), а химические превращения следуют после дополнительного поглощения квантов. Необходимым условием селективности подобных химических реакций является различие скоростей протекания реакции для молекул в колебательно-возбужденном состоянии и молекул в нижних квантовых состояниях. Пример такого рода продемонстрирован в табл. 3.1 для BCl_3 при использовании отфильтрованного излучения лампы-вспышки.

Подходящими для лазерной химии следует признать реакции, которые медленно протекают при комнатной температуре, но существенно ускоряются лазерным излучением и при этом не требуют так много лучистой энергии, как это происходит для известных двухфотонных процессов. Ожидается, что развитие подобных схем для разделения изотопов урана может быть перспективным. Осуществление такой программы потребует исчерпывающих исследований по фотохимии урана.

Открытие явления множественного поглощения молекулой инфракрасных (ИК) квантов привело к многочисленным впечатляющим демонстрациям лазерного разделения изотопов. Некоторые работы приведены в табл. 3.1. Усилиями советских и немецких ученых производительность этого процесса недавно была доведена до уровня 1 г/день для SF_6 . Однако для проблемы разделения изотопов урана более существенна не демонстрация разделения изотопов серы, а потенциальные возможности, которыми обладает метод. Теперь стало ясно, что многоатомные молекулы могут селективно поглощать значительную колебательную энергию. Этот факт может быть использован при разработке усовершенствованных процессов разделения изотопов урана.

Таблица 3.1

Данные экспериментов по лазерному разделению изотопов

Изотоп	Облучаемая смесь	Лазер
Одноступенчатый фотолиз		
H/D H/D H/D ¹² C/ ¹³ C	H ₂ CO/D ₂ CO H ₂ CO/D ₂ CO H ₂ CO/HDCO H ₂ CO+NO	2-я гармоника рубина 2-я гармоника неодима непрерывный He-Cd-лазер 2-я гармоника импульсного лазер на красителе
⁷⁹ Br/ ⁸¹ Br	Br+HI	2-я гармоника неодимового лазера
H/D, ¹¹ N/ ¹⁵ N	C ₂ N ₄ H ₂ +C ₆ H ₆	2-я гармоника импульсного лазера на красителе
¹² N/ ¹⁵ N, ¹² C/ ¹³ C	C ₂ N ₄ H ₂	непрерывный лазер на красителе
Двухступенчатый фотолиз		
¹¹ N/ ¹⁵ N ³⁵ Cl/ ³⁷ Cl ¹⁰ B/ ¹¹ B	NH ₃ HCl+NO BCl ₃ +O ₂	CO ₂ -лазер + искра 1-я – 4-я гармоники неодима CO ₂ -лазер +УФ-поток лампы-вспышки
Лазерно-индуцированные реакции		
¹¹ N/ ¹⁵ N ³⁵ Cl/ ³⁷ Cl ³⁵ Cl/ ³⁷ Cl ³⁵ Cl/ ³⁷ Cl ¹⁰ B/ ¹¹ B	N ₂ +O ₂ CSCl ₂ +DEE ICl Br+HCl BCl ₂ +H ₂ S	рубин + ВКР* на жидком N ₂ Ag-лазер + лазер на красителе непрерывный лазер на красителе импульсный HCl-лазер CO ₂ -лазер
Многофотонное поглощение инфракрасных квантов		
¹⁰ B/ ¹¹ B ³² S, ³³ S, ³¹ S ³² S/ ³¹ S H/D ¹² C/ ¹³ C ²⁸ Si, ²⁹ Si, ³⁰ Si ¹⁰ B/ ¹¹ B Os ¹² C, ³³ Cl/ ³⁵ Cl	BCl ₃ +O ₂ SF ₆ +H ₂ , NO, HBr SF ₆ +H ₂ CH ₂ Cl ₂ CF ₂ Cl ₂ +N ₂ SiF ₄ +H ₂ BCl ₃ +H ₂ OsO ₄ +H ₂ , NO, CO, OCS, C ₂ H ₄ CCl ₄	CO ₂ -лазер CO ₂ -лазер CO ₂ -лазер CO ₂ -лазер CO ₂ -лазер CO ₂ -лазер CO ₂ -лазер CO ₂ -лазер CO ₂ -лазер

Примечание: * – ВКР – вынужденное комбинационное рассеяние.

Известны работы по разделению изотопов кислорода с помощью отфильтрованного излучения ArF-лазера и изотопов тяжелого металла – молибдена путем интенсивного фотолиза с помощью ИК-лазера.

Из всех этих экспериментов становятся ясными научные возможности использования лазеров для разделения изотопов. Остается тщательно и всесторонне изучить вопрос об экономических показателях процесса лазерного разделения изотопов (ЛРИ) урана. В этом направлении приняты программы исследований. В США Лос-Аламосская научная лаборатория (LASL), Лоуренсовская лаборатория в Ливерморе (LLL), компании «Джерси Ньюклар АВКО Айзотопс» (JNAI) и «Эксон Ньюклар корпорейшен» имеют большие штаты сотрудников, занимающихся освоением технологии лазерного разделения изотопов. Россия имеет активные программы изучения процессов лазерного разделения изотопов в Институте спектроскопии и ИАЭ им. И.В. Курчатова. Интенсивные исследования ведутся во Франции, ФРГ и Великобритании.

Лос-Аламосская лаборатория развивает метод, базирующийся на использовании для разделения изотопов молекул UF_6 . LLL и JNAI сосредоточили усилия на методе многоступенчатой фотоионизации ^{235}U в потоке уранового пара. Можно предположить, что JNAI занимается также и молекулярным методом.

Во всей совокупности работ по разделению изотопов прослеживаются два подхода к решению этой проблемы. В первом случае разрабатываются способы воздействия лишь на определенные изотопические модификации атомов и молекул. Например, селективное фотовозбуждение. Метод разделения изотопов, основанный на селективности фотовоздействия на изотопные атомы или молекулы, должен удовлетворять следующим требованиям:

- 1) высокая монохроматичность излучения, обеспечивающая возбуждение лишь определенных изотопных модификаций атомов и молекул;
- 2) наличие в спектрах поглощения неперекрывающихся линий;
- 3) наличие физического или химического процесса, позволяющего отделять возбужденные частицы от невозбужденных;
- 4) медленность релаксационных процессов, причем не только ведущих к потере возбуждения, но и (что часто наиболее существенно) к передаче возбуждения нежелательным изотопным атомам и молекулам.

Наиболее перспективным источником возбуждения атомов и молекул, удовлетворяющим условию 1, бесспорно является лазерное излучение. Лазеры находят широкое применение в многочисленных схемах разделения изотопов: разделение изотопов световым давлением, при селективном стимулировании химических реакций, в двухступенчатых схемах возбуждения атомов и молекул, и в ряде других. В настоящее время большинство работ по селективному воздействию на изотопные атомы и молекулы относится к новой области применения квантовых генераторов – лазерному разделению изотопов.

Требования 2, 4 накладывают ограничения на температуру и давление возбуждаемой лазерным излучением среды, поскольку необходимо минимизировать как ширину спектральных линий, так и скорость почти резонансного обмена энергией между изотопными молекулами. Поиск возможности снижения этих ограничений является практически важной задачей, ибо эти ограничения приводят, прежде всего, к снижению производительности процесса разделения.

Относительно требования 3 следует заметить, что процесс отделения возбужденных частиц от невозбужденных не должен быть селективным по изотопам. В частности, при химическом связывании возбужденных изотопных атомов и молекул сложный механизм реакции может привести к перемешиванию изотопов во вторичных процессах и полной потере селективности, достигнутой на этапе возбуждения лазерным излучением (в этом случае «изотопическая селективность» химической реакции проявляется в ее направленности к естественному содержанию изотопов в конечных продуктах).

При втором подходе к проблеме разделения изотопов исследуются условия протекания процессов, в которых проявляется различие в тех или иных физико-химических свойствах изотопов. К ним относятся и часто называемые традиционными методы разделения изотопов в различного вида диффузионных процессах: при дистилляции, электролизе, испарении, в реакциях химического изотопного обмена. Как правило, эти методы дают низкое обогащение в одном цикле процесса разделения, так как физико-химические свойства изотопов весьма близки.

Особое внимание уделяли исследованиям по разделению изотопов в процессах, протекающих в термодинамически неравновесных условиях, когда запас колебательной энергии превышает равновесный. Эти работы, по-видимому, также следует отнести ко второму подходу к задаче разделения изотопов. Однако здесь этот подход получил свое развитие: необходимо осуществлять селективное воздействие на условия протекания физико-химических процессов, что позволяет получить существенное различие в свойствах изотопических модификаций атомов и молекул. При неравновесном возбуждении смеси изотопных молекул различие в их свойствах обуславливается перекачкой колебательной энергии в молекулы, содержащие тяжелый изотоп, в ходе колебательно-колебательной (V-V) релаксации. Таким образом, разделение изотопов обеспечивает процесс обмена энергией между изотопными модификациями, который значительно уменьшает эффективность других лазерных методов разделения.

Значительно ослабляются и требования к селективности возбуждения. Хотя возможность разделения изотопов в неравновесно возбуж-

денных молекулярных смесях была обнаружена при изучении кинетики лазерно-стимулируемых химреакций, для возбуждения молекул можно использовать не только лазерное излучение, а любой широкополосный источник, эффективно возбуждающий молекулярные колебания.

3.1. Разделение изотопов при помощи светового давления

Методы разделения изотопов при помощи светового давления основаны на явлении изменения импульса взаимодействующих с излучением атомов (молекул). Пусть частота лазерного излучения равна частоте атомного перехода, n_1, g_1 и n_2, g_2 – населенности и факторы вырождения основного и возбужденного уровней. Из-за сохранения количества

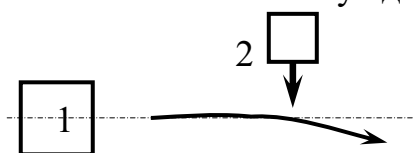


Рис. 3.1. Отклонение атомов при резонансном поглощении лазерного излучения:

1 – источник атомов; 2 – лазер

движения при поглощении (или излучении) фотона частоты ν атому передается (или им отдается) импульс $h\nu/c$. Причем лишь поглощение и вынужденное излучение приводят в среднем к изменению импульса атома. Обусловленная последними двумя процессами средняя сила, действующая на атом, ограничена скоростью спонтанного распада верхнего уровня и численно равна импульсу, изотропно рассеянному из падающего луча света в единицу времени:

$$F = \frac{h\nu}{c} A \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{h\nu}{c} \frac{A \cdot x}{1 + [Ax/B_{12}W(\nu)]}, \quad (3.1)$$

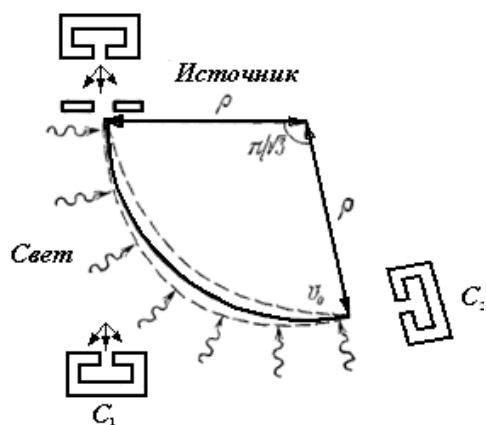


Рис. 3.2. Схема, свободная от эффекта Доплера.

Коллекторы: C_1 – взаимодействующих и C_2 – невзаимодействующих со светом частиц

где $W(\nu)$ – спектральная плотность энергии излучения; A и B_{12} – коэффициенты Эйнштейна; $x = [1 + (g_1 / g_2)]^{-1}$. Наиболее простая схема, позволяющая резонансным излучением отклонять атомы или молекулы из основного пучка (см. рис. 3.1), обладает существенным недостатком – при увеличении поперечной скорости атомов сечение поглощения излучения уменьшается (из-за эффекта Доплера). Поэтому таким образом можно отклонять пучок лишь на небольшой угол.

Большее отклонение может быть достигнуто в световом анализаторе скоростей А. Ашкина (см. рис. 3.2). На атом

во всех точках траектории действует постоянная (в среднем) центральная сила. Траекторией движения атома является окружность, сила, действующая на него в этом случае, всегда перпендикулярна скорости (эффект Доплера отсутствует). Поэтому можно добиться большого пространственного отделения одного изотопа. По оценкам, в случае полного рассеяния падающего излучения из пучка атомов Na, движущихся со скоростью $v_0 \sim 200$ м/с, можно получить ~ 30 мг изотопа на 1 кВт·ч энергии света.

При разделении изотопов световым давлением по схеме, показанной на рис. 3.1, пучок атомов бария с расходимостью 2 мкрад облучался лазером на красителе с длиной волны 5535 А и шириной линии ~ 10 МГц. Это позволяло селективно возбуждать определенный изотоп Ba, так как изотопический сдвиг составлял 30 МГц. Наличие метастабильного $6s5d^1D_2$ состояния снижает эффективность разделения изотопов, так как атомы из возбужденного $6s6p^1P_1$ состояния с вероятностью 0,04 попадают не на основной, а на метастабильный уровень и больше не поглощают излучение лазера. Поэтому использовался второй лазер, настроенный на частоту перехода $6s5d^1D_2 \rightarrow 6p5d^1P_1$. Из состояния $6p5d^1P_1$ атомы с большой вероятностью переводились на нижний уровень. Эта схема позволяет получать примерно 1 мг изотопа в день. Требуется хорошая коллимация атомного пучка, чтобы начальные поперечные скорости атомов были меньше скорости, приобретаемой в световом поле.

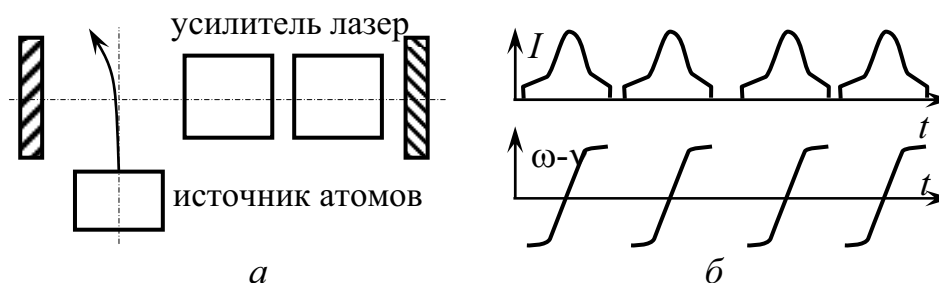


Рис. 3.3. Схема по отклонению атомов из пучка при адиабатически быстром прохождении частоты света через частоту резонансного перехода (а); последовательность импульсов, которую «видят» атомы (б)

Одна из схем разделения изотопов световым давлением с использованием атомарных пучков состоит в том, что лазер посылает импульсы с изменяющейся частотой, которая проходит в некоторый момент времени через частоту атомного перехода ν (см. рис. 3.3). Если скорость изменения частоты мала, поле сильное, а лазерный импульс короткий, то может быть реализовано адиабатически быстрое прохождение. В этом случае первый импульс света переводит все атомы в возбужденное состояние, причем они получают импульс $h\nu/c$. После отражения от

зеркала импульс света возвращает атомы в основное состояние, и снова их количество движения возрастает на $h\nu/c$. В этом случае средняя сила, действующая на атом, больше не ограничивается скоростью спонтанного рассеяния, и может существенно превышать значение, рассчитанное по формуле (3.1). Энергия, теряемая излучением, равна увеличению кинетической энергии атомов в направлении отклонения (с точностью до потерь на спонтанное излучение и суперлюминесценцию), в то время как для передачи атому импульса ΔP при непрерывном облучении требуется энергия $c\Delta P$, т. е. большая в $\sim c/v$ раз. Кроме того, в данном случае может быть существенно уменьшено неблагоприятное влияние метастабильных уровней на процесс сепарации.

Преимуществами обладает и метод рассеяния атомов в сильном резонансном поле стоячей волны. Экспериментально наблюдалось рассеяние электронов в мощных световых полях, известное под названием эффекта Капицы–Дирака. Стоячая электромагнитная волна является своего рода дифракционной решеткой для электронной волны. Рассеяние атомов в поле стоячей волны должно происходить более эффективно, чем рассеяние электронов. Поскольку сила, действующая на атом в таком поле, сильно зависит от расстройки частот $\Delta = \omega - \omega_0$ (ω – частота света; ω_0 – частота атомного перехода), то этот эффект можно использовать для разделения изотопов.

Ашкином предложен метод разделения изотопов, который может оказаться эффективным при больших концентрациях частиц. Пусть некоторый объем газа полностью освещается лазерным излучением. Тогда резонансные к излучению атомы будут находиться в потенциальном поле силы (3.1), что приведет к изменению их парциального давления вдоль светового луча (координаты z). При повышении давления буферного газа p можно добиться более резкой зависимости парциального давления изотопа от координаты z . При этом, однако, возрастает интенсивность излучения, требуемая для насыщения поглощения вначале пропорционально первой степени давления, пока ширина линии излучения меньше доплеровской, а затем как p^2 .

3.2. Фотохимия электронно-возбужденных частиц

Первые предположения о возможности разделения изотопов при селективном фотостимулировании химических реакций появились еще в начале 20-х гг. Вскоре после открытия изотопов хлора для их разделения была предложена следующая схема: используя излучение, в спектре которого отсутствуют компоненты, поглощаемые одним из изотопов (например, ^{36}Cl), возбуждать другой изотоп (^{37}Cl), стимулируя, тем са-

мым, изотопно-селективную химическую реакцию. Результаты опытов по этому методу оказались отрицательными, однако причина была не в неверности исходных предпосылок, а в неудачном выборе химической реакции: реакция взаимодействия хлора и водорода с образованием соляной кислоты. В ходе этой цепной реакции (а этого в 1922 г. знать не могли), полностью теряется селективность, достигнутая при инициировании.

Через десять лет аналогичный фотохимический метод был успешно использован для разделения изотопов хлора. Излучение с длиной волны 1816,179 А, соответствующей интенсивной компоненте в спектре поглощения молекул $\text{CO}^{35}\text{C}1^{33}\text{C}1$, возбуждал преимущественно эту изотопическую модификацию молекул фосгена. Возбужденные молекулы при столкновениях диссоциировали, и продукты диссоциации оказывались обогащенными изотопом $^{35}\text{C}1$.

Аналогичный метод был предложен для разделения изотопов ртути. Источником селективного возбуждения изотопов ртути являлась ртутная лампа, свет которой проходил через фильтр, представляющий собой колонку с парами ртути, помещенную в магнитное поле. Такой фильтр пропускал только те компоненты сверхтонкой структуры резонансной линии, которые соответствовали изотопам ^{200}Hg и ^{202}Hg . Стимулирование таким светом реакции окисления ртути уменьшило содержание изотопов ^{200}Hg и ^{202}Hg в парах ртути в 4 раза. Фотохимическое разделение изотопов ртути было осуществлено также при использовании в качестве источника инициирования моноизотопной ртутной лампы (заполненной изотопом ^{188}Hg). Селективно возбужденные атомы ^{198}Hg реагировали с парами воды, и образовывалась обогащенная этим изотопом в 1,5 раза окись ртути.

Разделение изотопов углерода и кислорода было осуществлено при фотоиницировании с помощью йодной лампы реакции образования субоксида углерода C_3O_2 из CO_2 . Естественный йод является моноизотопным элементом, имеющим очень узкую линию излучения на 2062,4 А. Это позволяет в смеси изотопных молекул CO возбуждать преимущественно молекулы $^{18}\text{C}^{16}\text{O}$ и $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$. В частности, продукты реакции были обогащены изотопом ^{13}C в 2,68 раз.

Интерес к схемам разделения изотопов при фотостимулировании химических процессов существенно возрос с появлением лазеров. Возможность концентрации больших количеств световой энергии в узких спектральных областях делает лазер мощным источником селективного стимулирования химических реакций.

Первые попытки лазерного разделения изотопов оказались неудачными. При селективном по отношению к изотопам брома стимулирова-

нии реакции ($\text{Br}_2 + \text{олефин}$) излучением рубинового лазера разделение изотопов Br не наблюдалось. Столкновения возбужденных молекул брома с молекулами олефина преимущественно ведут не к присоединению, а к диссоциации Br_2 . В условиях эксперимента атомы Br вызывали перемешивание изотопов в реакциях свободных радикалов, по-видимому, в реакциях изотопного обмена $\text{Br}^* + \text{Br}_2 = \text{Br}^*\text{Br} + \text{Br}$. Еще одной вероятной причиной потери селективности в этих экспериментах является передача энергии от селективно-возбужденных молекул Br к невозбужденным при столкновениях.

Различие в возбуждении изотопов брома было обнаружено при анализе колебательно-вращательных компонент спектра флуоресценции молекул Br_2 при облучении их светом на длинах волн 5145 Å и 5287 Å. Те же авторы наблюдали селективное возбуждение различных изотопических модификаций молекул Br_2 при селекции различных продольных типов колебаний аргонового лазера на 5145 Å.

Разделение изотопов хлора осуществлено в стимулируемой лазером реакции тиофосгена (CSCl_2) с диэтоксиэтиленом. Излучение аргонового лазера (4657,84 Å) поглощали преимущественно молекулы $\text{CS}^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$, а излучение лазера на 4705,5 Å – молекулы $\text{GS}^{35}\text{Cl}^{36}\text{Cl}$. В первом случае, в результате реакции, концентрация ^{35}Cl в молекулах CSCl_2 возросла от 75 до 80 %, во втором случае – уменьшилась до 64 %.

Метод изотопной фильтрации, успешно примененный для разделения изотопов хлора и ртути, получает свое развитие при использовании лазерного излучения. Спектром, в котором отсутствуют компоненты, соответствующие линиям поглощения молекул определенного изотопного состава, могут обладать лазеры с поглощающей ячейкой в резонаторе. Излучение такого лазера будет возбуждать в газовой смеси преимущественно те молекулы, которые отсутствуют в резонаторе. Так, было обнаружено снижение степени возбуждения молекул глиоксаля ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_2$) при помещении в резонатор лазера ячейки, заполненной парами $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_2$, причем эффект возрастал с повышением давления паров $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_2$.

Во всех рассмотренных работах селективность фотовозбуждения основывалась на наличии изотопического сдвига частот в спектрах поглощения атомов и молекул. Я.Б. Зельдович и И.И. Собельман обратили внимание на то, что, если ядерные спины изотопов различны, селективности фотовозбуждения можно достигнуть за счет различия в правилах отбора для радиационных переходов. Например, переход между уровнями, для которых полный момент электронной оболочки равен нулю, абсолютно запрещен, если спин ядра равен нулю. Для изотопов с отличным от нуля спином этот запрет ослаблен за счет взаимодействия

электронной оболочки с ядерным моментом. Оценки показывают, например, что на радиационном переходе $ns^2\ ^1S_0 - nsnr^3\ P_0$ возможно эффективное отделение изотопов ртути ^{199}Hg и ^{201}Hg от четно-четных изотопов, для которых спин ядра равен нулю. По сравнению с методами разделения, основанными на селективном возбуждении определенного изотопа, здесь существенно подавлен такой канал потери селективности, как передача возбуждения между изотопами при резонансных столкновениях, так как сечение такого процесса для мультипольных взаимодействий значительно меньше, чем для диполь-дипольных.

В методах разделения изотопов, рассмотренных выше, принцип селективного фотовоздействия получает наиболее прямую реализацию. Однако самый простой подход оказывается не самым эффективным. Помимо ограничений, накладываемых быстрым деэвозбуждением электронных состояний, на конкурентоспособности этих методов существенно сказывается наличие источников селективного фотовозбуждения с высокими КПД в видимой и УФ-области спектра.

3.3. Двухступенчатое возбуждение атомов и молекул

В простейшем случае фотохимического разделения изотопов возбужденные молекулы определенного изотопного состава связываются некоторым акцептором. Подбор химической реакции для связывания электронно-возбужденных атомов или молекул в общем случае затруднителен из-за большой вероятности спонтанного излучения: в оптическом

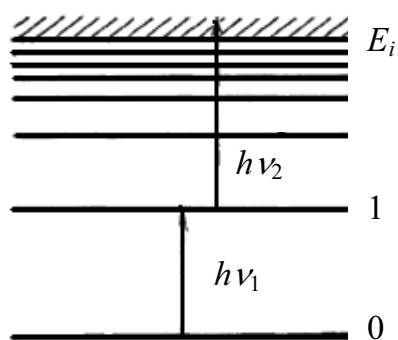


Рис. 3.4. Схема двухступенчатой фотоионизации атомов:
 $A \xrightarrow{h\nu_1} A^* \xrightarrow{h\nu_2} A^+ + e$

диапазоне частицы быстро теряют энергию возбуждения. Использование же метастабильных уровней, как при разделении изотопов ртути, не всегда возможно. Выходом из этого положения может быть двухступенчатая ионизация атомов или диссоциация молекул. Образующиеся при этом частицы в стабильном состоянии – ионы и радикалы – связать сравнительно просто. Разделение изотопов происходит по следующей схеме (см. рис. 3.4, 3.5). Лазерное излучение с частотой ν_1 возбуждает электронный уровень атома или колебательно-вращательный (либо электрон-

ный) уровень молекул. Затем вспомогательное излучение частоты ν_2 ионизует (диссоциирует) только возбужденные атомы (молекулы). Этим обеспечивается селективность.

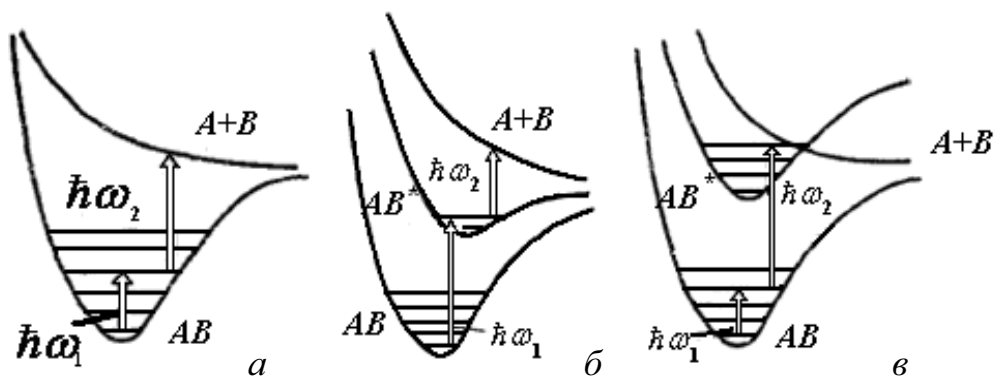


Рис. 3.5. Двухступенчатая фотодиссоциация молекул:

$AB \xrightarrow{h\nu_1} AB^* \xrightarrow{h\nu_2} A + B$ — при возбуждении промежуточного колебательного уровня (а); промежуточного электронного уровня (б); двухступенчатая фотопреддиссоциация молекул (в)

Длительность импульса лазера должна быть меньше времени передачи возбуждения между изотопными частицами. Вероятность спонтанного излучения с промежуточного уровня не играет принципиальной роли — при достаточно высокой интенсивности вспомогательного излучения время пребывания частицы на этом уровне значительно меньше естественного времени жизни. Метод двухступенчатого фотовоздействия может быть использован как для разделения изотопов, так и для разделения изомерных ядер и управления химическими реакциями.

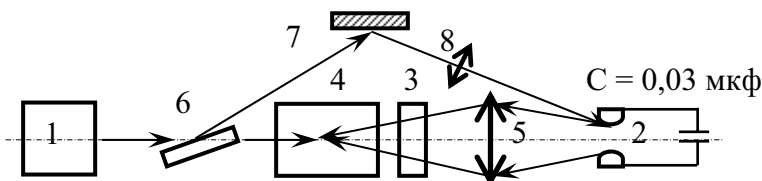


Рис. 3.6. Схема эксперимента по разделению изотопов азота в процессе двухступенчатой фотодиссоциации молекул аммиака:

1 — импульсный CO_2 -лазер с перестраиваемой частотой излучения; 2 — источник УФ излучения; 3 — аммиачный фильтр; 4 — кювета с газом; 5, 8 — линза; 6 — плоскопараллельная пластинка; 7 — поворотное зеркало

Впервые лазерное разделение изотопов методом селективной двухступенчатой диссоциации было осуществлено в эксперименте, схема которого представлена на рис. 3.6. Рабочая кювета заполнялась смесью $^{14}\text{NH}_3$ и $^{15}\text{NH}_3$ в рав-

ных количествах до давления 20 тор. Источником излучения, обеспечивающим селективное возбуждение молекулярных колебаний $^{15}\text{NH}_3$, служил импульсный CO_2 -лазер с энергией импульса 60 Дж и длительностью 300 нс. Далее возбужденные молекулы диссоциировали искровым разрядом в воздухе. Аммиачный фильтр устранял из спектра искры область, поглощаемую невозбужденными молекулами NH_3 . Оказалось, что молекулярный азот, являющийся одним из конечных продуктов реакции, получаемых при диссоциации радикалов NH_2 и H , содержал 80 %

^{15}N и 20 % ^{14}N . Присутствие ^{14}N в продуктах диссоциации объясняется передачей колебательного возбуждения от $^{15}\text{NH}_3$ к $^{14}\text{NH}_3$. При добавлении O_2 , служащего буферным газом, величина передаваемой энергии уменьшается, и продукты диссоциации NH_3 содержат не менее 95 % ^{16}N .

Сообщалось о разделении изотопов кальция методом двухступенчатой лазерной фотоионизации. Источник позволял получать значительный поток атомов в метастабильном $4s4p^3P_2$ состоянии. Излучение лазера на красителе ($\lambda = 6162 \text{ \AA}$) мощностью 2 МВт было в резонансе с частотой перехода $4s4p^3P_2 \rightarrow 4s5s^3S_1$. Для дальнейшей фотоионизации использовалось излучение Ar-лазера мощностью 2,5 Вт. Полученные ионы выводились из объема взаимодействия электростатическим полем. Зависимость тока от настройки лазера указывает на разделение изотопов в эксперименте, но вследствие фонового тока, который не исчезал и при выключении аргонового лазера, коэффициент разделения можно было измерить лишь масс-спектрометрически. Этого в работах сделано не было. Зависимость ионного тока от длины волны излучения аргонового лазера имеет резкий максимум вблизи $\lambda = 4880 \text{ \AA}$, что, по видимому, объясняется резонансом с частотой перехода в автоионизационное $5d5p^3P_1$ состояние. Выход ионов составлял до 10^{-2} от числа атомов в состоянии 3P_2 .

Весьма перспективным является применение различных лазерных методов для разделения изотопов легких элементов. В частности, интерес для ядерной техники представляет разделение изотопов бора. Частичное, 14 %, обогащение изотопов этого элемента при двухступенчатой диссоциации BCl_3 достигнуто в Лос-Аламосской научной лаборатории.

Эффективность разделения изотопов при двухфотонном селективном возбуждении теоретически изучалась в ряде работ. В простейшей модели, которая позволяет проследить динамику изменения населенностей N_i ($i = 1, 2, 3$) трех, связанных излучением состояний, учитываются переходы между этими состояниями под действием излучения (W_1 и W_2 – вероятности переходов $1 \rightarrow 2$ и $2 \rightarrow 3$ в единицу времени) и релаксация промежуточного и верхнего состояний (время релаксации τ_2 и τ_3 , соответственно). Из анализа такой кинетической модели следует, что интенсивность излучения на переходе $2 \rightarrow 3$ должна быть достаточно высокой, чтобы избежать снижения эффективности разделения за счет насыщения перехода $1 \rightarrow 2$. Это требование является весьма существенным ввиду малости сечений фотоионизации и фотодиссоциации (переход $2 \rightarrow 3$). Вывод о том, что снижения эффективности разделения за счет насыщения перехода $1 \rightarrow 2$ можно избежать, уменьшая время релаксации τ_2 промежуточного уровня, вызывает сомнение. Действительно, в этом

случае число молекул, которые могут быть «заброшены» в верхнее состояние и затем химически связаны, уменьшается. Это обстоятельство особенно существенно для модели, в которой молекулы, покинувшие уровень 2 из-за релаксации, безвозвратно теряются для процесса разделения.

Обсуждался вопрос о разделении изотопов при двухступенчатом лазерном воздействии на атомарный или молекулярный пучок. Использование молекулярных пучков в схемах разделения изотопов позволяет лучше сохранять селективность лазерного воздействия, так как столкновения частиц и, следовательно, передача энергии между изотопами практически исключены. Из полученных результатов следует, что для высокой эффективности разделения изотопов (практически все частицы данного изотопного состава возбуждены в состоянии 3) необходимо, чтобы время пролета области взаимодействия $\tau_0 = L / v$ намного превышало некоторое эффективное время $\tau_{эфф}$. В частном случае насыщения перехода $1 \rightarrow 2$ и малой интенсивности излучения частоты ν_2 ($W_1 \tau_2 \gg 1 \gg W_2 \tau_2$) эффективное время $\tau_{эфф} = 2/W_2$. Такая ситуация наиболее реальна при двухступенчатой ионизации из-за большого различия сечений поглощения σ_1 и σ_2 . Если $\lambda = 0,6$ мкм, $\sigma_1 = 10^{-13}$ см², и $\tau_3 = 10^{-6}$ с, условие $W_1 \tau_2 \gg 1$ соответствует интенсивностям $I_1 > 2$ Вт/см². При скорости атомов в пучке 100 м/с, длине области взаимодействия с излучением $L = 10$ см ($\tau_0 = 10^{-3}$ с), $\sigma_2 = 10^{-17}$ см² и $h\nu_2 = 6 \cdot 10^{-19}$ Дж, эффективное разделение изотопов может быть обеспечено при плотности потока ионизирующего излучения $I_2 = 10^3$ Вт/см² ($\tau_{эфф} = 10^{-4}$ с). Большое различие в интенсивностях излучения на частотах ν_1 и ν_2 обусловлено малой эффективностью двухступенчатых методов разделения.

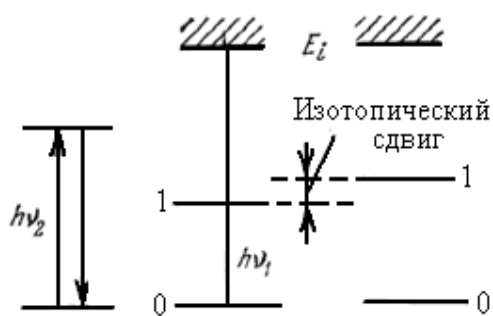


Рис. 3.7. Схема двухступенчатой фотоионизации с использованием столкновений. Штриховые стрелки – передача энергии при столкновениях

Предложено два пути увеличения эффективности двухступенчатой ионизации – двухступенчатая ионизация с использованием ионизирующих столкновений и селективная ионизация атомов световым и электрическим полем. В первом случае в смесь изотопов добавляется третий газ (оптический катализатор), резонансно поглощающий излучение частоты ν_2 (см. рис. 3.7), достаточной для ионизации возбужденных атомов. Селективная ионизация происходит благодаря ионизирующим столкновениям, обусловлен-

ным дальнедействующими силами. Ионизация возможна лишь у предварительно возбужденных частиц. Как показывают оценки, сечение ионизирующих столкновений может на три порядка превысить сечение фотоионизации. Это позволяет существенно снизить интенсивность излучения на частоте ν_2 и более полно его использовать по сравнению со случаем без оптического катализатора.

Другая возможность повышения эффективности двухступенчатой ионизации заключается в возбуждении атомов в близкие к границе ионизации состояния с последующей их ионизацией электрическим полем. В электрическом поле ближайшие к потенциалу ионизации уровни дискретного спектра попадают в континуум, а остальные уровни становятся автоионизационными. Возбуждение молекул в эти автоионизационные состояния может быть эффективно осуществлено несколькими лазерами сравнительно небольшой мощности, так как поглощение света происходит между дискретными уровнями (и, следовательно, с большим сечением поглощения). Для того, чтобы практически все возбужденные атомы были ионизованы, необходимо превышение вероятности автоионизационного распада с верхнего уровня величины вероятности радиационного распада. Для этого необходимы напряженности электрического поля $3 \cdot 10^4$ В/см.

3.4. Селективная фотопредиссоциация

Химическое связывание электронно-возбужденных молекул часто оказывается весьма затруднительным из-за большой скорости радиационного распада электронных термов. Для проведения селективных фотохимических процессов в этом случае можно использовать, кроме двухступенчатых схем возбуждения, процесс фотопредиссоциации. Суть этого метода разделения состоит в следующем. Если время жизни молекулы в возбужденном состоянии достаточно велико, больше 10^{-10} с, то в спектре поглощения хорошо проявляется изотопическая структура. Если, с другой стороны, это возбужденное состояние оказывается короткоживущим по отношению к диссоциации, т. е. диссоциация происходит за времена, меньшие радиационных ($10^{-5} \dots 10^{-8}$ с), то продукты диссоциации могут быть обогащены одним изотопом.

Впервые такое разделение изотопов было осуществлено Муром и Юнгом при фотопредиссоциации формальдегида. Равномолярная смесь H_2CO и D_2CO при полном давлении 3 тор облучалась пучком 2-й гармоники рубинового лазера (3472 А). Фотохимические исследования указывали на высокий квантовый выход диссоциации порядка одной диссоциированной молекулы на каждый поглощенный фотон. Состав про-

дуктов диссоциации $\text{H}_2 : \text{HD} : \text{D}_2 : \text{CO} = 0,5 : 0,2 : 3,3 : 3,9$. Этот результат вполне удовлетворительно интерпретируется по спектрам поглощения формальдегида на 3472 Å. Действительно, коэффициенты поглощения в D_2CO и H_2CO на этой длине волны различаются примерно в 5 раз, что объясняет полученное обогащение продуктов диссоциации дейтерием. Заметное количество молекул HD указывает на относительную важности радикального механизма диссоциации.

Использование монохроматического излучения гелий-кадмиевого лазера на 3250,3 Å позволило достигнуть четырнадцатикратного обогащения продуктов диссоциации формальдегида дейтерием. В этих экспериментах начальная концентрация дейтерия в смеси изотопных молекул формальдегида была близкой к естественной (0,015...5 %). Для разделения изотопов водорода в смеси $\text{H}_2\text{CO} : \text{D}_2\text{CO} = 1:1$ был успешно применен некогерентный свет. При этом было достигнуто лишь двукратное обогащение. Фотолиз проводился с помощью ртутной лампы, излучение которой проходило через кювету-фильтр, заполненную H_2CO или D_2CO . Продукты диссоциации обогащались изотопом, отсутствующим в содержимом кюветы-фильтра.

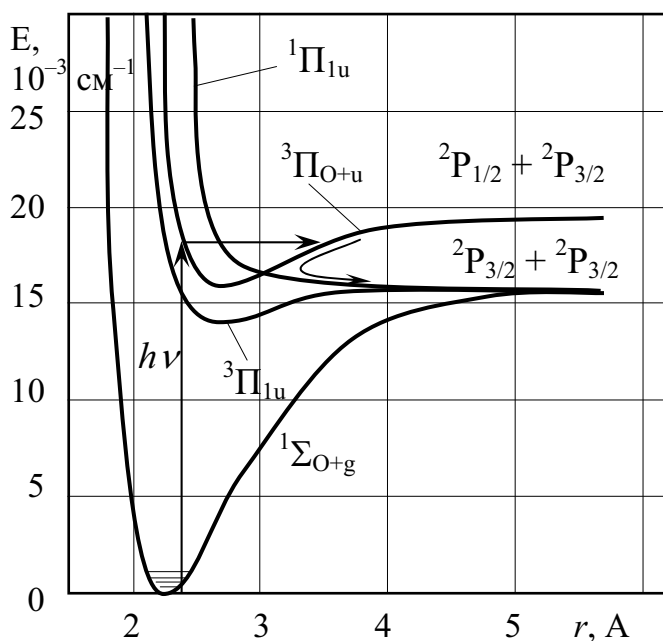


Рис. 3.8. Приближенная потенциальная диаграмма молекул Br_2

Селективная фотодиссоциация брома была осуществлена Леоном и Муром. Молекулы Br_2 возбуждались светом на 5580 Å или 5320 Å в состоянии $^3\Pi_{0+u}$, из которого они предиссоциировали или диссоциировали при столкновениях (см. рис. 3.8). Диссоциированные атомы Br связывались молекулами HI. Если в естественном бrome содержание изотопов ^{79}Br и ^{81}Br одинаково, то продукты реакции содержали 80...85 % H^{81}Br . Концентрация HI подбиралась такой, чтобы атомы Br реагировали с HI

быстрее, чем происходил изотопный обмен $\text{Br}^* + \text{Br}_2 = \text{Br} + \text{Br}^*\text{Br}$. Противоположная ситуация имела место в экспериментах, где излучением рубинового лазера молекулы Br_2 возбуждались в состояние $^3\Pi_{1u}$, из которого они диссоциировали при следующих столкновениях.

Селективность возбуждения может быть потеряна за счет передачи энергии от возбужденных молекул к невозбужденным при столкновениях. Для ослабления этого канала потери селективности предложено осуществлять преддиссоциацию возбужденных молекул, воздействуя сильным магнитным полем на положение парамагнитных термов молекул. Например, если стабильный и нестабильный термы молекулы не пересекаются, то в магнитном поле парамагнитные термы расщепляются, возможно пересечение компонент стабильного и нестабильного термов и, следовательно, преддиссоциация молекул с верхних колебательных уровней стабильного терма. Так, по оценкам, магнитная преддиссоциация колебательных уровней молекулы Br_2 в состоянии $^3\Pi_{1u}$ (см. рис. 3.8), лежащих ниже границы диссоциации на $50 \dots 1000 \text{ см}^{-1}$, возникает в полях $150 \dots 300 \text{ кГс}$ в результате пересечения верхней ветви, отщепленной от терма $^3\Pi_{1u}$, и нижней ветви, отщепленной от нестабильного терма $^1\Pi_u$.

3.5. Возбуждение молекул инфракрасным излучением

Большие возможности для создания простых лазерных систем разделения изотопов оставляет инфракрасный диапазон. Большое время жизни молекул в возбужденных колебательных состояниях представляют значительную свободу выбора акцепторов возбужденных молекул. В этом случае для разделения изотопов достаточно действия излучением небольшой мощности на резонансной частоте и наличия акцептора в газовой смеси изотопных молекул.

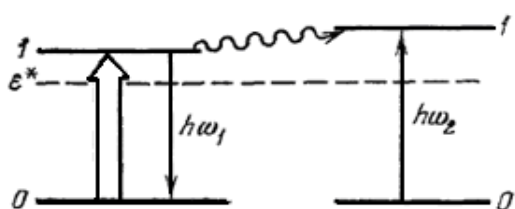


Рис. 3.9. Схема переходов между энергетическими уровнями при разделении изотопов в химических реакциях с малой энергией активации, стимулируемых лазерным излучением

Простейшая схема лазерного разделения изотопов излучением ИК диапазона проиллюстрирована на рис. 3.9. Прямой стрелкой показан переход, вызванный излучением, штриховой линией – положение энергии активации. Передача возбуждения между изотопными молекулами (волнистая стрелка) ухудшает селективность процесса.

Энергия колебательного кванта обычно значительно больше kT при комнатной температуре, и верхние колебательные уровни невозбужденных излучением изотопных молекул практически не заселены. Таким образом, с акцептором связываются лишь молекулы 1, поглотившие лазерное излучение. Некоторое ухудшение селективности процесса

может быть вызвано передачей энергии изотопным молекулам другого сорта, не возбуждаемым лазерным излучением, вследствие чего продукты реакции будут содержать, кроме изотопа 1, и некоторое количество изотопа 2.

Однако, если скорость реакции возбужденных молекул значительно превышает скорость кросс-релаксации, эффективность разделения изотопов может быть довольно высокой. Такая ситуация могла иметь место в первой работе по фотохимическому разделению изотопов лазерным излучением ИК-диапазона, где изотопы водорода H и D были разделены при облучении лазером смеси метанола и дейтерометанола с бромом. Излучением HF-лазера (90 Вт, $\lambda = 2,7$ мкм) инициировалась лишь реакция H_3COH с Br_2 . После непрерывного облучения в течение 60 с смеси с общим давлением 39 тор при равных концентрациях H_3COH , D_3COD и Br_2 непрореагировавший газ содержал 95 % D и 5 % H. Было достигнуто 20-кратное его обогащение дейтерием в одном цикле.

В работе Фрунда и Риттера разделение изотопов также происходило в реакции продуцируемых ИК-излучением колебательно-возбужденных молекул. Здесь смесь BCl_3 и H_2S облучалась CO_2 -лазером, настроенным на частоту поглощения либо молекул $^{11}\text{BCl}_3$, либо $^{10}\text{BCl}_3$. Было достигнуто 49 % обогащения изотопом ^{10}B непрореагированного газа, когда свет поглощали молекулы тяжелого изотопа. В противоположном случае содержание ^{10}B изменялось меньше: с 19,5 до 14,5 %. В обоих экспериментах частота следования лазерных импульсов составляла 10 Гц, энергия импульса 0,1 Дж и длительность 300 нс. Довольно низкий коэффициент разделения изотопов может быть объяснен передачей энергии между изотопными молекулами, а также термализацией энергии и дальнейшим термическим возбуждением молекул другого изотопного состава. В пользу этого предположения говорит тот факт, что при непрерывном облучении разделения изотопов не наблюдалось. Также не наблюдалось разделение изотопов и при работе лазера с увеличенной длительностью импульса – 1 мс. Возможно также, что энергия кванта излучения была недостаточной для стимулирования реакции. Поэтому молекулы реагировали с высоких колебательных уровней, попадая туда в результате колебательно-колебательного обмена энергией, частично теряя при этом начальную селективность лазерного возбуждения.

Случай большой энергии активации является, по-видимому, широко распространенным. Ряд экспериментов по лазерному стимулированию химических реакций, не говоря уже о диссоциации молекул ИК-излучением, указывает на то, что существенной частью процесса инициирования лазерных реакций является возбуждение молекул при столкновениях до энергии, сравнимой с энергией активации реакции.

Изотопный эффект в скорости реакции при этом, в основном, определяется спецификой обмена колебательной энергией между молекулами при большом превышении «температуры» молекулярных колебаний над температурой среды. Для создания существенного различия этих «температур» может быть использована как лазерная накачка, так и другие методы возбуждения молекулярных колебаний.

Кроме возбуждения высоких колебательных уровней в процессе обмена энергией между молекулами, инициирование химических реакций и диссоциация молекул ИК-излучением могут происходить и при бесстолкновительном каскадном возбуждении молекулярных колебаний в сильном световом поле. Было обнаружено, что при фокусировке мощного импульса излучения CO_2 -лазера в молекулярный газ (BCl_3 , SiF_4 и др.) возникал сигнал люминесценции радикальных осколков молекул с задержкой относительно лазерного импульса, существенно меньшей времени V-V-обмена. Было также установлено, что эти радикалы отличаются от образующихся при диссоциации тех же молекул УФ-излучением. Полученные результаты говорили о том, что в мощном ИК-поле молекулы в бесстолкновительном процессе могут накопить большую энергию, достаточную для разрыва нескольких связей. При хорошо разрешенном изотопном сдвиге диссоциация должна быть изотопически селективной, причем высокой степени селективности из-за бесстолкновительного механизма возбуждения. Селективная диссоциация молекул ИК-излучением, впервые экспериментально полученная В.С. Летоховым с сотрудниками, в дальнейшем исследовалась в целом ряде лабораторий. Большое внимание уделялось ей не только как эффективному методу разделения изотопов, но и в связи с интересом к пониманию физики процесса. Селективная диссоциация ИК-излучением высокой интенсивности позволила осуществить частичное разделение изотопов бора, серы, осмия. Десятикратное обогащение продуктов диссоциации BCl_3 изотопами бора было получено при облучении смеси трихлорида бора с азотом и кислородом сфокусированным излучением CO_2 -лазера с энергией импульса 0,5 Дж и длительностью 100 нс. Степень обогащения продуктов диссоциации измерялась по интенсивности спектра люминесценции радикалов BO , образующихся в результате реакции этих продуктов с кислородом. Разделение изотопов серы осуществлено при селективной диссоциации SF_6 излучением CO_2 -лазера (2 Дж в импульсе, длительностью 90 нс). Лазерный луч фокусировался в кювету, содержащую SF_6 природного изотопного состава. При настройке лазера на полосу поглощения F^{32}S_6 эти молекулы практически полностью исчезли.

При разделении изотопов тяжелых элементов имеются обнадеживающие результаты по разделению изотопов Os излучением CO_2 -лазера.

Опыты с различными акцепторами образующихся при диссоциации OsO_4 радикалов дали примерно одинаковый результат – 8...15 % обогащение непродиссоциировавшего газа. Давление OsO_4 изменялось в диапазоне 0,1...0,24 тор. Невысокая степень обогащения, в частности, может быть обусловлена низкой интенсивностью излучения в фокусе линзы ($\sim 7 \cdot 10^7$ Вт/см²).

Селективная по изотопам диссоциация в SF_6 наблюдалась при действии на слабые составные колебания молекулы. Этот результат расширяет выбор молекул, к которым может быть применен данный метод разделения на основе существующих мощных лазеров ИК-диапазона. Основная проблема применения диссоциации молекул в сильном ИК поле для разделения изотопов связаны с необходимостью использования излучения высокой интенсивности ($\sim 10^9$ Вт/см²). Поэтому процесс протекает в области фокуса и занимает небольшой объем газа.

Для описания бесстолкновительной диссоциации молекул в поле мощного квазирезонансного ИК-излучения привлекается двухстадийная модель возбуждения высоких колебательных уровней.

В многоатомных молекулах колебательный спектр очень сложен. Начиная с некоторой колебательной энергии, заметно меньшей потенциала диссоциации, уровни энергий образуют непрерывный спектр. Молекулы, попавшие в эту область, способны резонансно поглощать кванты вплоть до границы диссоциации. Участием в поглощении в этой области практически всех типов колебаний можно объяснить эффект набора молекулой большой энергии, поскольку в каждом из них возможен запас энергии порядка соответствующей энергии диссоциации.

Но каким образом молекулам удается попасть в континуум, как преодолевается ангармонизм молекулярных колебаний на первых колебательных уровнях? Предложены различные модели этого процесса. Считается, например, что резонансное поглощение на первых колебательных уровнях молекул обеспечивается компенсацией ангармонизма из-за уширения уровней в сильном поле: если уширение перехода полем будет одного порядка с максимальным на этих уровнях сдвигом за счет ангармонизма, то молекула остается в резонансе с полем вплоть до перехода в континуум. В качестве другой возможности компенсации ангармонизма на первых колебательных уровнях предполагается возбуждение молекулы в континуум по последовательности резонансных колебательно-вращательных переходов. Так, для молекулы SF_6 эта последовательность такова: $(\nu = 0, J_{\text{рез}}) \rightarrow (\nu = 1, J_{\text{рез}} - 1) \rightarrow (\nu = 2, J_{\text{рез}} - 1) \rightarrow (\nu = 3, J_{\text{рез}}) \rightarrow$ квазиконтинуум. При $2B J_{\text{рез}} = \Delta\nu_{\text{анг}}$ частоты всех переходов одинаковы.

В рамках предложенных моделей преодоления ангармонизма первых молекулярных переходов не удастся избежать противоречий с теми или иными экспериментальными результатами. В частности, оцененные пороговые интенсивности лазерного излучения, необходимые для достаточного уширения колебательных уровней, оказались значительно выше, чем в эксперименте. Несомненно, предстоит провести еще большой комплекс теоретических и экспериментальных исследований этого сложного квантового процесса взаимодействия многоуровневой молекулярной системы с квазирезонансным полем.

Наблюдается селективная диссоциация SF₆, изолированных в низкотемпературных матрицах Ar и CO₂ излучением CO₂-лазера.

Мощное ИК-излучение может вызвать не только диссоциацию, но и селективную ионизацию молекул. В многоатомных молекулах потенциальная яма более возбужденного электронного состояния зачастую заходит внутрь ямы менее возбужденного состояния, так что образуется квазинепрерывная последовательность колебательно-вращательных уровней вплоть до границы ионизации. Поэтому таким образом может быть ионизована молекула ИК-излучением, селективная по изотопному составу.

3.6. Изотопный эффект в химических реакциях, протекающих в термодинамически неравновесных условиях

В стимулируемых ИК-излучением реакциях с большой энергией активации (порядка нескольких $h\nu$) изотопный эффект определяется не селективностью воздействия лазерного излучения, а процессом обмена колебательной энергией между изотопными молекулами. Роль лазерной накачки сводится здесь, в основном, к колебательному «разогреву» реагентов. Ясно поэтому, что использование любого другого способа «разогрева» молекулярных колебаний не изменит по существу общей картины процесса разделения изотопов. Известно, что константы скоростей реакции изотопных молекул определяются выражением:

$$\gamma_i = A_i \exp\left(-\frac{\varepsilon^*}{kT}\right), \quad (3.2)$$

где индекс i относится к изотопу определенного сорта; T – температура газа; ε^* – энергия активации химической реакции, определяется разницей предэкспоненциальных множителей A_i , поскольку энергия активации практически не зависит от изотопного состава реагентов. Обычно величины A_i близки, и коэффициент разделения изотопов равен

$$\beta = \frac{r}{r'} - 1, \quad (3.3)$$

где r' и r – изотопические отношения до и после разделения, редко достигают величин $\sim 0,1$.

Сказанное относится к случаю равновесного распределения энергии по степеням свободы газа. Если же запас энергии в одном из нормальных колебаний, активном в химической реакции, существенно превышает равновесное значение, различие в скоростях реакции может быть весьма значительным. Физически эффект связан с тем, что в этих условиях колебательным степеням свободы изотопных молекул отвечают свои «температуры» T_i , различие которых тем больше, чем меньше поступательная температура газа.

Будем считать выполненными указанные условия, т. е. предположим, что каким-либо образом создано значительное превышение колебательных «температур» T_i над температурой поступательных и вращательных степеней свободы T (например, воздействием резонансного лазерного излучения, возбуждением молекулярных колебаний в электрическом разряде, быстрым адиабатическим охлаждением предварительно нагретого газа). Предполагаем также, и это естественно для рассматриваемых здесь больших энергий активации, что из-за квазирезонансного обмена колебательной энергией практически мгновенно (в масштабе времени химреакции) устанавливается равновесие между колебательными степенями свободы изотопных молекул.

Колебательная энергия молекул в ряде случаев может играть определяющую роль в химических процессах; учитывая это, выражение (3.2) при $T_i \gg T$ можно обобщить следующим образом:

$$\gamma_i = \exp\left(-\frac{\varepsilon^*}{kT_i}\right), \quad (3.4)$$

где ($T_i \neq T_j$) в общем случае, а величина ε^* превышает энергию активации реакции, измеренную при равновесном распределении энергии по всем степеням свободы молекул.

Из выражения (3.4) следует, что даже при небольшом различии T_i и T_j ($i \neq j$) константы скоростей реакции могут различаться довольно значительно; их отношение определяется уже экспоненциальными множителями.

Рассмотрим кинетику релаксационных процессов в газе с учетом изотопного состава. Установление термодинамического равновесия в среде происходит в несколько этапов. Первый, самый быстрый этап – обмен колебательной энергией между молекулами одинакового изотопического состава, затем – стадия перекрестной релаксации, устанавливающая равновесие между колебаниями разного сорта. Эти два этапа проходят, в основном, до начала химической реакции, и мы считаем их законченными. Наконец, колебательно-поступательный V-T-обмен энергией приводит к термодинамическому равновесию между всеми

степенями свободы газа. Если молекулы вступают в реакцию до начала V-T-релаксации, существует различие между колебательными «температурами» T_i и, следовательно, скоростями реакции изотопных молекул.

Для простоты ограничимся рассмотрением двух изотопов с индексами 1 и 2, а также пренебрежем колебательно-поступательной релаксацией. В гармонической модели молекулярных колебаний релаксационные колебательно-колебательные V-V-процессы устанавливают больцмановское распределение молекул по колебательным уровням с разными колебательными «температурами» T_1 и T_2 :

$$n_v^{(i)} = n_0^{(i)} \exp\left(-\frac{\nu h \nu_i}{kT_i}\right), \quad (3.5)$$

где $n_v^{(i)}$ – населенности ν -уровня молекул сорта i . Поток с ν - на $\nu-1$ -й уровень молекул сорта 1, обусловленный V-V-обменом с молекулами сорта 2, можно записать следующим образом:

$$J_\nu^{(1)} = \sum_k \left(P_{\nu, \nu-1; 1}^{k-1, k; 2} n_\nu^{(1)} n_{k-1}^{(2)} - P_{\nu-1, \nu; 1}^{k, k-1; 2} n_{k-1}^{(1)} n_k^{(2)} \right). \quad (3.6)$$

Вероятности колебательного обмена связаны принципом детального равновесия:

$$P_{\nu-1, \nu; 1}^{k, k-1; 2} = P_{\nu, \nu-1; 1}^{k-1, k; 2} \exp\left(-\frac{h\nu_1 - h\nu_2}{kT}\right). \quad (3.7)$$

После установления стационарного распределения все парциальные потоки, входящие в $J_\nu^{(i)}$ равны нулю. Соотношение между «температурами», связанных V-V-процессами молекулярных колебаний:

$$\frac{\nu_1}{T_1} - \frac{\nu_2}{T_2} = \frac{\nu_1 - \nu_2}{T}. \quad (3.8)$$

Используя формулу (3.8), можно вычислить отношение констант скоростей реакции изотопных молекул. С точностью до множителя, близкого к 1:

$$\frac{\gamma_2}{\gamma_1} = \exp\left[\frac{\nu_1 - \nu_2}{\nu_2} \frac{\varepsilon^*}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1}\right)\right]. \quad (3.9)$$

Из выражения (3.9) следует, что при значительном превышении колебательной «температуры» газа над поступательной ($T_1 \gg T$), эффективность разделения изотопов может быть очень высока. Например, при $T = 100$ К, $\varepsilon^* = 2,5$ эВ, $(\nu_1 - \nu_2) / \nu_2 = 1/40$ (изотопы с массовым числом 20) получим $\gamma_1 / \gamma_2 = 1,5 \cdot 10^3$. При этом быстрее реагируют более тяжелые молекулы, имеющие меньшую энергию колебательного кванта, и, следовательно, согласно выражению (3.8), более высокую колебательную «температуру».

В приведенной теории разделения изотопов в неравновесных химических реакциях не учитывается влияние самой реакции на функцию распределения, которое может быть заметным. Также пренебрегали ангармонизмом молекулярных колебаний, колебательно-поступательной релаксацией и спонтанным излучением. Первый фактор практически не влияет на приведенный выше результат. Ангармонизм молекулярных колебаний, по крайней мере, не существенен, если минимум триноровской функции распределения лежит выше энергии активации реакции, т. е. при сравнительно невысоком уровне возбуждения.

В более общем случае для задачи разделения изотопов в неравновесных условиях показано, что при высокой степени возбуждения молекулярных колебаний, за счет ангармонизма и V-T-релаксации, коэффициент разделения изотопов может быть меньшим, чем это следует из формулы (3.9). В предельном случае он практически не зависит от температуры среды и определяется «температурой» первого колебательного уровня. Если это так, то должны, по-видимому, существовать оптимальные условия для разделения изотопов – сильная «раскачка» молекулярных колебаний увеличивает выход продуктов реакции, но одновременно падает степень их обогащения данным изотопом. В настоящее время этот вопрос еще мало исследован. Можно лишь оценить предел, ниже которого уменьшение начальной температуры газа при данной колебательной «температуре» неэффективно.

Согласно формуле (3.9) при условии $T_i \gg T$ коэффициент разделения изотопов не зависит от степени возбуждения колебательных уровней. Величина колебательной температуры T_i определяет лишь скорость процесса. Излишне высокая степень колебательного возбуждения снижает коэффициент разделения. Поскольку отношение скоростей реакции разных изотопных молекул (следовательно, и коэффициент разделения изотопов) экспоненциально зависят от «поступательной» температуры T , небольшие изменения T существенно сказываются на степени разделения изотопов. Поскольку в ходе реакции температура T может заметно меняться, реакция характеризуется некоторым средним коэффициентом разделения, меньшим его начального значения. Изменение температуры T вызвано процессами колебательно-поступательной релаксации и тепловым эффектом самой реакции, а скорости этих процессов растут с ростом колебательной «температуры».

Рассматривался коэффициент разделения, характеризующий процесс в целом, с учетом изменения температуры T и скорости реакции со временем. Задача решалась для импульсной накачки и гармонической модели колебательной ветви молекул; предполагалось также, что молекулы содержат в основном изотоп 1 и небольшую примесь изотопа 2.

После импульса накачки изменение «колебательной» и «поступательной» температур описывалось системой уравнений:

$$k \frac{dT_1}{dt} = -(\varepsilon^* - kT_1)\gamma_1 - \frac{kT_1}{\tau_{VT}}; \quad \chi k \frac{dT}{dt} = \varepsilon_0\gamma_1 + \frac{kT_1}{\tau_{VT}}, \quad (3.10)$$

где ε^* – энергия активации; ε_0 – энергия, выделяемая в элементарном акте реакции; $\gamma_1 = -(1/N_1) dN_1/dt$ – константа скорости реакции для молекул сорта 1; χ – теплоемкость на одну молекулу вращательных и поступательных степеней свободы газа.

Первые слагаемые в правых частях выражения (3.10) отвечают изменению температуры за счет реакции, а вторые – колебательно-поступательной релаксации. Учет изменения коэффициента разделения изотопов в ходе реакции позволяет получить лучшее согласие с экспериментальными данными, а также оценить роль ряда параметров в процессе разделения: при высоких колебательных «температурах» молекул коэффициент разделения уменьшается; экзотермичность реакции при больших скоростях реакции слабо влияет на коэффициент разделения, но заметно уменьшает выход реакции. При низких значениях поступательных температур коэффициент разделения может быть повышен эффективным увеличением теплоемкости за счет добавления буферного газа.

В первых экспериментах по разделению изотопов в химических реакциях (при селективном возбуждении молекулярных колебаний) для накачки использовался электрический разряд. Известно, при определенном соотношении напряженности электрического поля и давления газа для целого ряда молекул в разряде «разогреваются», в основном, колебательные степени свободы. Особенно эффективен процесс разогрева колебаний в таких молекулах, как H_2 , N_2 . Разряд возбуждался в охлаждаемой жидким азотом кварцевой кювете, заполненной воздухом при давлении ~ 20 тор. Разделение изотопов происходило в реакции:



Первая из этих реакций требует для активации не менее 3,3 эВ, вторая протекает практически без порога. Поскольку у молекул $^{15}N^{14}N$ частота колебаний меньше, чем у $^{14}N^{14}N$, согласно выражению (3.9), можно ожидать обогащения продуктов реакции более тяжелым изотопом азота. Реакция инициировалась серией импульсов длительностью 5 мкс с периодом 15 с. Было достигнуто 20-кратное обогащение NO изотопом ^{15}N .

Совершенствование экспериментальной методики позволило значительно повысить эффективность разделения изотопов азота в стимулируемой разрядом реакции $N_2 + O_2 = 2NO$. На рис. 3.10 изображена схема экспериментальной установки. Воздух под давлением ~ 5 тор попадает в азотную

ловушку 1, в которой вымораживаются примеси (вода, CO_2 и др.). Далее он поступает в реактор 2, который находится в хладоагенте. Реактор представлял собой U-образную трубку диаметром 20 мм и длиной 600 мм, в которой возбуждалась серия разрядных импульсов (длительность импульса несколько микросекунд, скважность 0,5...0,3 Гц, энергия 4 Дж). На выходе из реактора помещалась ловушка 3, в которой вымораживались продукты реакции. Анализ состава смеси проводился на масс-спектрометре.

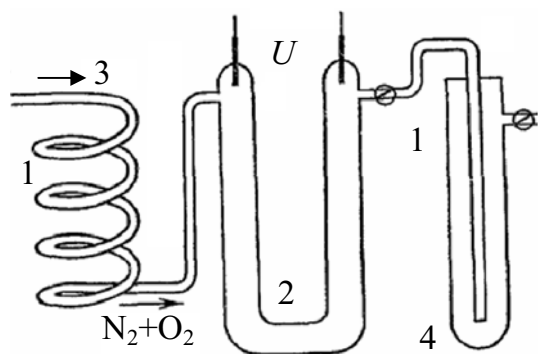


Рис. 3.10. Схема установки для разделения изотопов азота: 1 – азотная ловушка; 2 – реактор; 3 – воздух; 4 – NO

При охлаждении реактора жидким азотом получено 130-кратное обогащение NO изотопом ^{15}N – в 6,5 раз выше, чем в первых экспериментах. Были также произведены опыты при температуре сухого льда и комнатной. Коэффициент разделения изотопов составил при этих температурах соответственно 20 и 3. Масс-спектры смеси после реакции при охлаждении стенок реактора до различных температур показаны на рис. 3.11. Резкая температурная зависимость коэффициента

разделения качественно согласуется с теорией (см. формулу (3.9)).

Разделение изотопов азота в неравновесной химической реакции было достигнуто также при накачке молекулярных колебаний лазером. Возбуждение не имеющих дипольного момента молекул ИК излучением невозможно. «Горячие» молекулы азота получали при одновременном воздействии на смесь ($\text{N}_2 + \text{O}_2$) излучения рубинового лазера и интенсивной стоксовой компоненты, полученной предварительно при ВКР в жидком (газообразном при давлении 60...100 атм) азоте. Было достигнуто почти 100-кратное обогащение продуктов реакции изотопом ^{15}N при охлаждении кюветы с воздухом (200...500 тор) жидким азотом.

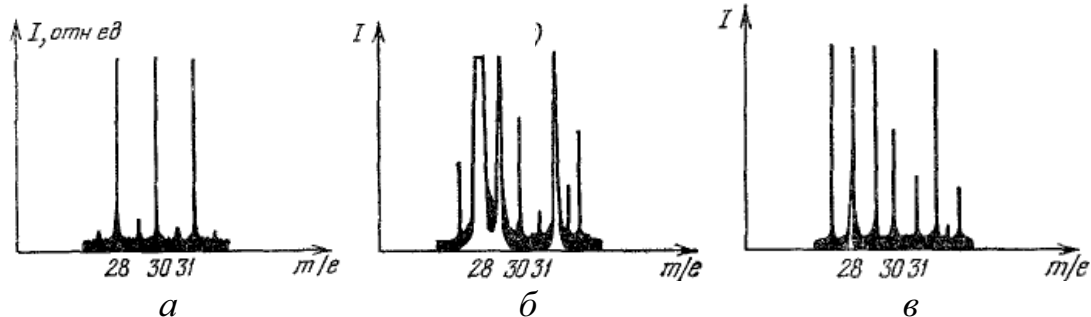
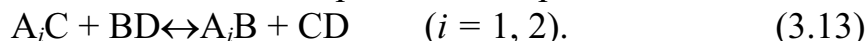


Рис. 3.11. Масс-спектры смеси после реакции при охлаждении стенок реактора до температур: комнатной (а), сухого льда (б) и жидкого азота (в). Интенсивности пиков $m/e = 30$ и $m/e = 31$ пропорциональны концентрациям ^{14}NO и ^{15}NO . Естественное отношение концентраций $^{14}\text{N}/^{15}\text{N} \approx 250$

Способ возбуждения молекулярных колебаний не существен для разделения изотопов в химических реакциях с большой энергией активации. Достаточно, чтобы «температура» колебательных степеней свободы значительно превышала поступательную. Требуемое различие «температур» может быть создано не только за счет возбуждения каким-либо образом молекулярных колебаний, но и при охлаждении поступательных и вращательных степеней свободы предварительно разогретого газа. При этом скорость охлаждения должна превышать скорость релаксации. Для быстрого охлаждения может быть использовано истечение газа через сопло. Основным преимуществом данной схемы разделения изотопов является возможность охладить газ до температуры значительно более низкой, чем температура сжижения, и, следовательно, существенно повысить коэффициент разделения изотопов.

При расширении горячего газа через сопло могут быть реализованы две схемы разделения изотопов.

1. Нагретый до высокой температуры газ изотопных молекул пропускается через сопло. Резко падает его поступательная температура, в то время как колебательная изменяется незначительно. Если к такому газу будет добавлен холодный реагент, связывающий «горячие» частицы, в химическую реакцию с большей скоростью будут вступать молекулы, содержащие более тяжелый изотоп.
2. Реакционная смесь готовится до истечения ее через сопло. Пусть разделение изотопов элемента А происходит в реакции типа:



Стационарные концентрации молекул реагентов и продуктов реакции определяются из соотношения:

$$k_{11} [A_iC] [BD] = k_{21} [A_iB] [CD], \quad (3.14)$$

где k_{1i} и k_{2i} – константы скорости прямой и обратной реакций. Если колебательная температура молекул реагентов достаточно медленно изменяется со временем, то может быть достигнуто квазистационарное состояние, когда в каждый момент времени выполнено условие (3.14). Пусть за прямую реакцию ответственна энергия молекулярных колебаний АС. Если энергия активации ε_2^* обратной реакции значительно меньше энергии активации ε_1^* прямой реакции, или скорость колебательно-поступательной релаксации для молекулы АВ и CD значительно больше, чем для АС, то при отрыве колебательной температуры молекул АС от поступательной для констант k_{1i} и k_{2i} выполняется соотношение:

$$\frac{k_{11}}{k_{12}} = \exp\left(\frac{\Delta\nu}{\nu} \frac{\varepsilon^*}{kT}\right), \quad k_{21} \approx k_{22}, \quad (3.15)$$

где $\Delta\nu / \nu$ – относительный сдвиг колебательных частот молекул АС. Отсюда следует, что продукты реакции – молекулы АВ – будут обогащены тяжелым изотопом элемента А.

Экспериментально разделение изотопов N_2 при охлаждении реагентов в сверхзвуковом потоке было получено при взрыве смеси $H_2-O_2-N_2$ (N_2O) (0,1:0,15:0,4 атм). Образовавшаяся газовая смесь при температуре 2500...3000 К расширялась через сопло в камеру низкого давления (поступательная температура снижалась до 300...350 К). Продукты реакции (молекулы NO) вымораживались в азотной ловушке. Получено более чем двукратное обогащение NO изотопом ^{15}N по сравнению с естественным его содержанием.

При разделении изотопов в химических реакциях при квазистационарном распределении молекул по колебательным уровням в начальный период реакции квазистационарное распределение еще не успевает сформироваться; в особенности это относится к начальному периоду лазерных реакций. Здесь распределение молекул по колебательным уровням в значительной степени определяется спектральным составом и интенсивностью лазерного излучения, а для отношения констант скоростей реакции соотношение (3.9) уже несправедливо. Показано, что при малых длительностях импульса излучения (порядка времени обмена колебательной энергией при столкновениях) можно надеяться на заметный изотопный эффект. Это вполне естественно с физической точки зрения – возбуждение компоненты, не поглощающей лазерное излучение, еще незначительно. Рассмотренный случай малых концентраций возбуждаемой компоненты в квазистационарном режиме не представляет практического интереса, так как здесь изотопный эффект определяется, в основном, процессом обмена колебательной энергии. С точки зрения достижения более высоких колебательных температур следует возбуждать наиболее распространенный изотоп. К недостаткам нестационарного разделения изотопов следует отнести малую длительность процесса разделения, и поэтому малый выход продуктов реакции.

Из соотношения (3.8) следует, что возможен разрыв колебательных температур в процессе V-V-обмена. Разрыв температур связан с перекачкой колебательной энергии из более легких молекул в тяжелые. Очевидно, что при заданном запасе колебательной энергии в молекулах «температура» более тяжелого изотопа будет тем выше, чем меньше его относительная концентрация в изотопной смеси. Если она низка, тяжелые молекулы смогут вступить в реакцию, даже когда запас колебательной энергии недостаточен для протекания реакции в равновесных условиях. Такой подход к проблеме разделения изотопов представляется перспективным для элементов, находящихся в начале периодической таблицы. В соединениях этих элементов естественное содержание тяжелого изотопа весьма мало, а различие в колебательных квантах довольно значительное, так что для эффективного разделения изотопов достаточно уже сравнительно неглубокого охлаждения газа. Химиче-

ское разделение изотопов в системе колебательно-возбужденных молекул наблюдалось до настоящего времени в реакции $N_2 + O_2 = 2NO$. При применении этого метода разделения к изотопам азота наиболее перспективным представляется проведение процесса в охлаждаемом газовом разряде, поскольку электронный удар является одним из самых простых и эффективных источников колебательного возбуждения молекул азота. Для молекул других элементов периодической таблицы этот способ возбуждения может оказаться непригодным. Однако поскольку принципиальным является лишь создание отрыва колебательной температуры молекул от поступательной, то для ряда реагентов, по-видимому, будет нетрудно подобрать подходящую схему возбуждения.

3.7. Гетерогенные методы разделения изотопов

Одним из необходимых требований к методам разделения изотопов, основанным на селективности возбуждения изотопических модификаций молекул, является наличие физического или химического процесса, разделяющего возбужденные и невозбужденные молекулы. Селективность, достигнутая при возбуждении, в ряде случаев может теряться в ходе стимулированной химической реакции. Перемешивание изотопов особенно существенно в случае реакций, протекающих с участием свободных атомов и радикалов. Это обстоятельство является одной из причин поиска других процессов для связывания селективно возбужденных атомов и молекул.

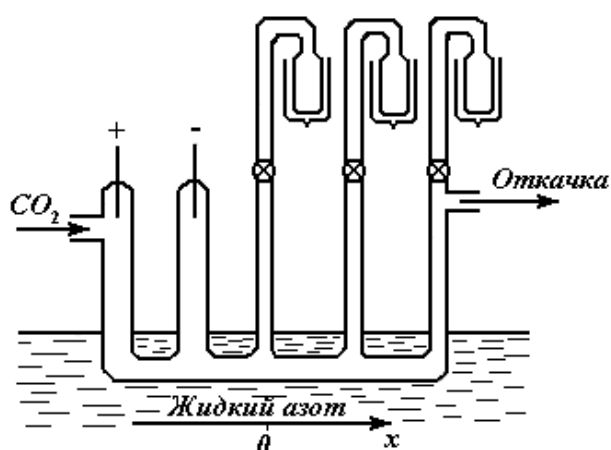


Рис. 3.12. Схема эксперимента по вымораживанию колебательно-возбужденных молекул

Одним из таких процессов является конденсация возбужденного газа. Поскольку скорость конденсации зависит от степени конденсации, то естественно ожидать, что невозбужденные молекулы должны вымораживаться в первую очередь. В частности, в колебательно-возбужденном газе при низких поступательных температурах сначала должны вымораживаться легкие изотопные молекулы, имеющие более низкую колебательную «температуру».

Эксперимент качественно подтвердил ожидаемую зависимость скорости конденсации от колебательной «температуры» газа. Схема установки изображена на рис. 3.12. Углекислый газ при давлении ~ 1 тор прокачивался через кювету, помещенную в жидкий азот, со скоростью 20...30 м/с. В первой секции кюветы поддерживался тлеющий разряд. Образующиеся в

разряде колебательно-возбужденные молекулы CO_2 вымораживались затем во второй, третьей и четвертой секциях. Согласно рис. 3.13, в соответствии с более медленной выморозкой тяжелых молекул $^{13}\text{CO}_2$, их относительная концентрация вдоль кюветы возрастает. Для молекул CO , образуемых в разряде в результате реакции $2\text{CO}_2 = 2\text{CO} + \text{O}_2$, также наблюдается возрастание относительного содержания изотопа ^{13}C с ростом расстояния от разряда. Различие отношений $^{12}\text{CO}/^{13}\text{CO}$ и $^{12}\text{CO}_2/^{13}\text{CO}_2$ при $x = 0$ можно объяснить изотопным эффектом самой реакции образования CO .

Аналогичным, по существу, является процесс физической адсорбции. В этом случае следует ожидать качественно таких же результатов – относительная концентрация более тяжелых изотопных молекул при прокачке колебательно-возбужденного газа вдоль адсорбента должна увеличиваться. Использование процесса адсорбции для отделения селективно возбужденных молекул предложено А.М. Прохоровым. Для повышения эффективности разделения возбужденных и невозбужденных молекул предложено использовать в качестве адсорбента пучок частиц аэрозоля. В экспериментах проявились некоторые особенности кинетики конденсации и адсорбции для колебательно-возбужденных молекул. Достигнутые здесь коэффициенты разделения изотопов невелики.

Экспериментально было обнаружено смещение химического равновесия при резонансном воздействии излучения CO_2 -лазера на границу раздела органического и водного растворов нитрата уранила. Селективности по изотопному составу соединений урана не было обнаружено, но нетепловой механизм влияния лазерного излучения на химическое равновесие позволяет предполагать такую возможность.

Наблюдается селективность при испарении замороженного газа лазерным излучением. Было обнаружено, что в тонкой пленке (100...500 молекулярных слоев) смороженных при температуре жидкого азота молекул трихлорида бора полосы ν_3 молекул $^{10}\text{BCl}_3$ и $^{11}\text{BCl}_3$ смещены практически одинаково (примерно на 20 см^{-1}) в низкочастотную область по сравнению с газообразным BCl_3 , правда, при некотором их уширении. Сохранение изотопической структуры спектра при вымораживании позволило резонансно воздействовать на молекулы $^{10}\text{BCl}_3$ или $^{11}\text{BCl}_3$, вызывая их преимущественное испарение.

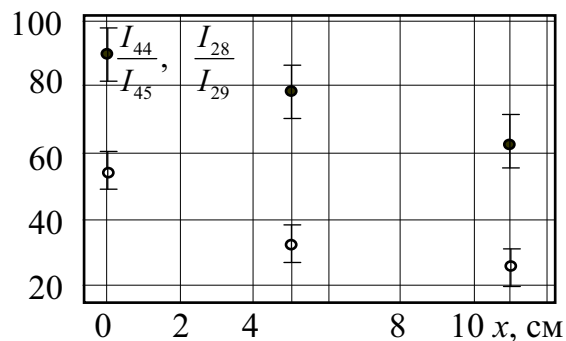


Рис. 3.13. Зависимость изотопного отношения в выморозенных молекулах от длины зоны вымораживания:

- – $^{12}\text{CO}_2/^{13}\text{CO}_2$;
- – $^{12}\text{CO}/^{13}\text{CO}$

Возможность разделения изотопов в селективно протекающих процессах конденсации и адсорбции определяется механизмом колебательной дезактивации молекул на поверхности. Этот механизм существенным образом зависит как от сорта молекулярного газа, так и от состояния поверхности конденсата или адсорбента. Интерпретация результатов эксперимента проводилась на основе модели, в которой вся энергия колебательного возбуждения молекул в поверхностном слое конденсата (адсорбента) переходит в энергию поступательного движения частиц. По-видимому, такая ситуация реализуется не всегда. Одновременно данные этих экспериментов говорят о том, что при исследовании гетерогенной релаксации колебательной энергии молекул изотопический состав газа может оказать заметное влияние на результат.

Известны еще два процесса, которые можно использовать для отделения селективно возбужденных молекул. Например, для сохранения селективности возбуждения, использовать для отделения возбужденных молекул процесс мономолекулярной фотоизомеризации, например цис-транс-изомеризацию. Мономолекулярность процесса позволяет избежать перемешивания изотопов при превращениях.

При селекции колебательно-возбужденных молекул, симметричных в основном состоянии, отклонением пучка молекул в неоднородном электрическом поле показано, что симметричные молекулы, не имеющие дипольного момента в основном состоянии, приобретают его в электростатическом поле при возбуждении вырожденных колебаний.

Метод разделения изомеров и изотопов для веществ, состоящих из парамагнитных атомов. Механизм разделения состоит в выделении в неоднородном магнитном поле пучка атомов с заданным направлением электронного спина и последующем резонансном изменении направления спина только у атомов с изомерными ядрами (или только у определенных изотопов). Эти атомы можно выделить, вновь пропустив пучок сквозь неоднородное магнитное поле.

В любой схеме разделения изотопов при выборе условий проведения процесса приходится сталкиваться с противоречием между требованиями высокой производительности и высокого коэффициента разделения. Так, для повышения производительности лазерных методов разделения изотопов необходимо увеличивать давление газа. При этом уширяются спектральные линии и ускоряется передача возбуждения нежелательным молекулам при столкновениях. Коэффициент разделения изотопов в реакциях колебательно-возбужденных молекул экспоненциально растет с увеличением энергии активации, но абсолютная скорость реакции экспоненциально падает. Поэтому в зависимости от требований, предъявляемых к изотопически обогащенным продуктам, изменяются и оптимальные условия проведения процесса разделения.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Розен А.М. Теория разделения изотопов в колоннах. – М.: Атомиздат, 1960. – 436 с.
2. Сахаровский Ю.А. Теория идеального каскада и ее применение к проектированию установок для разделения изотопов. – М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1985. – 72 с.
3. Зельвенский Я.Д. Разделение изотопов низкотемпературной ректификацией. – М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1998. – 207 с.
4. Мелков М.П., Зельдович А.Г., Фрадков А.Б., Данилов И.Б. Выделение дейтерия из водорода методом глубокого охлаждения. – М.: Госатомиздат, 1961. – 208 с.
5. Бенедикт М., Пигфорд Т. Химическая технология ядерных материалов. – М.: Атомиздат, 1960.
6. Андреев Б.М., Зельвенский Я. Д., Катальников С.Г. Разделение изотопов физико-химическими методами. – М.: Энергоатомиздат, 1982. – 208 с.
7. Бродский А.М. Химия изотопов. – М.: Изд-во АН СССР, 1952. – 595 с.
8. Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Розенкевич М.Б., Сахаровский Ю.А. Гетерогенные реакции изотопного обмена трития. – М.: Эдиториал УРСС, 1999. – 208 с.
9. Андреев Б.М., Полевой А.С. Методы исследования процессов изотопного обмена. – М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1987. – 79 с.
10. Рогинский С.В. Теоретические основы изотопных методов изучения химических реакций. – М.: Изд-во АН СССР, 1957. – 611 с.
11. Кочурихин В.Е., Зельвенский Я.Д. Коэффициенты разделения водорода и дейтерия на синтетических цеолитах // Цеолиты, их синтез, свойства и применение. – М., Л.: Наука, 1965. – С. 319.
12. Киршенбаум И. Тяжелая вода. – М.: Энергия, 1965. – 437 с.
13. Землянухин В.И., Ильенко И.Е., Кондратьев А.И. Радиохимическая переработка ядерного топлива АЭС. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 232 с.
14. Ленский Л. А. Физика и химия трития. – М.: Энергоатомиздат, 1981. – 112 с.
15. Производство тяжелой воды / пер. с англ.; под ред. Я.Д. Зельвенского. – М.: ИЛ, 1961. – 518 с.
16. Корыга И., Дворжак И., Богачкова В. Электрохимия. – М.: Мир, 1977. – 472 с.
17. Якименко Л.М., Модылевская И.Д., Ткачек З.А. Электролиз воды. – М.: Химия, 1970. – 263 с.
18. Stojic D.Lj., Miljanic S.S., Grodzic T.D., Jaksic N.M. Improvements in electrolytic separation of hydrogen isotopes // Int. J. Hydrogen Energy. – 1991. – V. 16. – № 7. – P. 469.
19. Harada Shuzi. Electrolytic separation factor for hydrogen and deuterium on platinum electrode / (Fac. Eng. Niigata Univ. Niigata. Japan 950-21): Mater. Trans. JIM. – 1996. – V. 37. – № 1. – P. 45.
20. Андреев Б.М., Порембский В. И. и др. Изотопные эффекты при электролизе воды в ячейке с твердым полимерным электролитом // ЖФХ. – 1988. – Т. LXII. – № 6. – С. 1661.
21. Кащеев И.А., Дергачев В.А. Электромагнитное разделение изотопов и изотопный анализ. – М.: Энергоатомиздат, 1988. – 166 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Глава 1. МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ	3
1.1. Разделение изотопов в колоннах.....	3
1.2. Теоретические основы разделения изотопов в колоннах.....	6
1.3. Оптимизация принципиальной схемы разделения изотопов.....	9
1.4. Расчет каскадов из элементов третьего типа	13
1.5. Время достижения стационарного состояния	16
1.6. Химический изотопный обмен в системах газ–жидкость	19
1.6.1. Термодинамическое обоснование изотопного обмена	19
1.6.2. Кинетика и массоперенос в противоточных колоннах	23
1.7. Разделение изотопов методом химического обмена	26
1.7.1. Разделение изотопов водорода	26
1.7.2. Разделение изотопов бора, углерода, азота и кислорода.....	29
1.8. Изотопный обмен в системах, содержащих твердую фазу	36
1.8.1. Изотопный обмен водорода с гидридами металлов и ИМС.....	36
1.8.2. Разделение изотопов при ионном обмене	41
1.8.3. Изотопные эффекты при сорбции газов	41
1.9. Разделение изотопов методом ректификации	46
1.10. Электрохимический метод получения изотопов водорода.....	52
1.10.1. Основы электролизного метода разделения изотопов.....	53
1.10.2. Успехи метода электролизного разделения изотопов.....	57
Глава 2. ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЙ И ПЛАЗМЕННЫЙ МЕТОДЫ.....	62
2.1. Электромагнитный метод. Основные принципы	62
2.1.1. Физические принципы метода.....	62
2.1.2. Схема электромагнитной сепарационной установки.....	63
2.1.3. Основные характеристики электромагнитного метода	65
2.1.4. Компенсация объемного заряда ионного пучка	70
2.1.5. Ионно-оптические схемы электромагнитных сепараторов.....	71
2.1.6. Сепаратор с неоднородным магнитным полем	73
2.1.7. Значение электромагнитного метода.....	76
2.2. Селективный ионно-циклотронный нагрев изотопов.....	77
2.2.1. Основы ИЦР-метода разделения изотопов	78
2.2.2. Источники плазмы для разделительных ИЦР-установок.....	84
2.2.3. Способы циклотронного нагрева ионов	86
2.2.4. Отборники селективно нагретых частиц.....	88
2.3. Плазменные центрифуги.....	95
2.3.1. Импульсные плазменные центрифуги.....	96
2.3.2. Вращение высокоионизованной плазмы	100
2.3.3. Стационарные устройства.....	102
2.3.4. Процессы разделения в плазменных центрифугах.....	104
2.3.5. Удельные энергетические затраты.....	106

2.4. Разделение изотопов в положительном столбе разряда	108
2.4.1. Изотопы в бегущем магнитном поле ВЧ-разряда	108
2.4.2. Разделение изотопов в разряде постоянного тока	115
2.4.3. Процессы при разделении изотопов в газоразрядной плазме	120
2.4.4. Сравнение экспериментальных и расчетных результатов	125
Глава 3. ЛАЗЕРНЫЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ.....	128
3.1. Разделение изотопов при помощи светового давления.....	133
3.2. Фотохимия электронно-возбужденных частиц	135
3.3. Двухступенчатое возбуждение атомов и молекул	138
3.4. Селективная фотопродиссоциация	142
3.5. Возбуждение молекул инфракрасным излучением	144
3.6. Изотопный эффект в химических реакциях, протекающих в термодинамически неравновесных условиях	148
3.7. Гетерогенные методы разделения изотопов	156
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	159

Учебное издание

МЫШКИН Вячеслав Федорович
ВЕРГУН Анатолий Павлович
ВЛАСОВ Алексей Викторович

НАУЧНЫЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ РЯДА ЛЕГКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Учебное пособие

Редактор	<i>А.В. Высоцкая</i>
Верстка	<i>В.П. Аршинова</i>
Дизайн обложки	<i>О.Ю. Аршинова</i> <i>О.А. Дмитриев</i>

Подписано к печати 26.12.08. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».


Печать XEROX. Усл. печ. л. 9,42. Уч.-изд. л. 8,52.

Заказ 881. Тираж 200 экз.



Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2000



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.