

# НОРМАЛИЗАЦИЯ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ДИОКСИДА УГЛЕРОДА ПО КИСЛОРОДУ В ВОДЕ

Д. А. Любимцев, А. И. Мудрилов, В. М. Шалин, П. Н. Кавитов, Е. Ю. Давыдов

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров Нижегородской обл.

В настоящее время центрифужная технология является основной и наиболее экономичной для разделения изотопов. Однако данная технология имеет свои ограничения. Одно из таких ограничений – разделение многоизотопных рабочих веществ с перекрытием молекулярных масс.

Другая трудность связана с обогащением изотопов элементов в составе низкомолекулярных соединений. Центрифужное разделение данных соединений сложнее, чем веществ имеющих большие молекулярные массы. Это связано с уменьшением радиального градиента давлений газа в роторе в связи с уменьшением молекулярной массы, легкими примесями (азот  $N_2$ , кислород  $O_2$ ) в каскадах.

Дополнительно к центробежному методу разделения, для получения высокообогащенных веществ, которые имеют изотопное перекрытие молекулярных масс, требуется разработка иных технологий обогащения. Одной из таких технологий является технология изотопного обмена.

Одним из востребованных веществ на рынке изотопов является диоксид углерода ( $CO_2$ ), обогащенный по изотопу  $^{13}C$ .  $CO_2$  является рабочим веществом для получения изотопа  $^{13}C$ , который широко используется в медицине, биологии. РФЯЦ-ВНИИЭФ в сотрудничестве в ГАЗ-ОЙЛ (г. Калининград) в 2006–2008 году получали обогащенный по изотопу  $^{13}C$   $CO_2$ . В ЭП 9663 (РФЯЦ-ВНИИЭФ) поступал предварительно обогащенный по изотопу  $^{13}C$  до 30 %  $CO_2$  лазерным методом разделения, необходимо было дообогатить  $CO_2$  по изотопу  $^{13}C$  свыше 99,0 %.

При обогащении центрифужным методом происходит накопление в продукте молекул  $CO_2$  с «тяжелыми» изотопами кислорода –  $^{17}O$ ,  $^{18}O$ . Согласно требованиям к изотопной продукции по содержанию данных изотопов – уровень не должен превышать природные значения, т. е. не более 0,25 %.

При получении продукта из  $CO_2$  с природным распределением изотопов задача отделения масс с «тяжелыми» изотопами кислорода стоит еще острее – содержание  $^{12}C$  с изотопом  $^{18}O$  после обогащения на каскаде сравнимо с целевой массой. Проведение дополнительного этапа по отделению центрифужным методом «тяжелых» изотопов кислорода приводит к значительному увеличению себестоимости продукции и дополнительным потерям рабочего вещества.

Для отделения молекулярных масс с «тяжелым» кислородом было принято решение о проведении гетерогенной реакции химического изотопного обмена (далее изотопный обмен).

В процессе получения наиболее предпочтительно совмещение разделения центрифужным методом и изотопного обмена, на разных этапах технологии получения изотопной продукции.

Достоинством метода изотопного обмена: является экономичность изотопного разделения и практически полное использование вещества при разделении. Недостатки: необходимость газовой фазы (не все элементы образуют стойкие газообразные соединения); неуниверсальность установок; разделительные каскады и колонны должны содержать значительные количества концентрируемых изотопов.

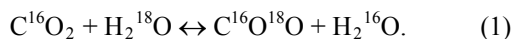
Изотопный обмен является одним из физико-химических способов получения изотопов. Изотопный обмен – реакция перераспределения изотопов какого-либо элемента между реагирующими веществами [1]. Элементный состав реагирующих веществ при этом не изменяется.

Изотопный обмен основан на химических реакциях, при которых происходит термодинамически равновесное перераспределение изотопов какого-либо элемента между реагирующими веществами. Так, например, при контакте  $HCl$  с  $HBr$ , в которых первоначальное содержание дейтерия в водороде было одинаковым, в результате обменной реакции в  $HCl$  содержание дейтерия (D) будет несколько выше, чем в  $HBr$ . Применение нескольких каскадов позволяет получать дейтерий и обогащенные отдельными изотопами смеси для других лёгких элементов ( $^6Li$ ,  $^7Li$ ,  $^{10}B$ ,  $^{11}B$ ,  $^{13}C$ ,  $^{15}N$ ,  $^{18}O$ ).

Для изотопов тяжёлых элементов неравномерность не превышает десятых долей процента, для изотопов лёгких элементов (от  $Li$  до  $Cl$ ) не превышает 10 %. Только для изотопов водорода неравномерность в распределении между некоторыми веществами достигает сотен процентов. Распределение изотопов между веществами в состоянии равновесия характеризуется коэффициентом распределения –  $K$ , определяющим соотношение равновесных концентраций изотопов в реагирующих веществах. При равномерном распределении изотопов  $K = 1$ . Отклонение от равномерного распределения зависит не только от массы изотопов, но и от химического со-

става веществ, между которыми происходит изотопный обмен.

При разделении изотопов кислорода наибольшее значение величины коэффициент разделения  $\alpha$  достигается при использовании реакции [ 2 ]:



Тяжёлый изотоп кислорода  $^{18}O$  накапливается в диоксиде углерода.

В области температур 278–373 К зависимость коэффициента разделения  $\alpha$  от температуры даётся уравнением (2):

$$\ln \alpha = \ln \alpha = \frac{8,247}{T} - 0,00969. \quad (2)$$

Скорость обмена для этой реакции очень мала, требуется значительное время для установления равновесия. Реакция образования угольной кислоты интенсифицирует процесс изотопного обмена по кислороду. При реакции происходит самопроизвольный процесс перераспределения изотопов кислорода в молекулах воды и диоксида углерода. Вода обогащается тяжёлым изотопом кислорода, а диоксид углерода обедняется им. Скорость протекания изотопного обмена всецело определяется механизмом реакций.

В нашем случае требовалась обратная задача – отделение от  $CO_2$  молекул с тяжёлым кислородом  $^{17}O$ ,  $^{18}O$ . Принцип работы установки изображен на рис. 1, 2.

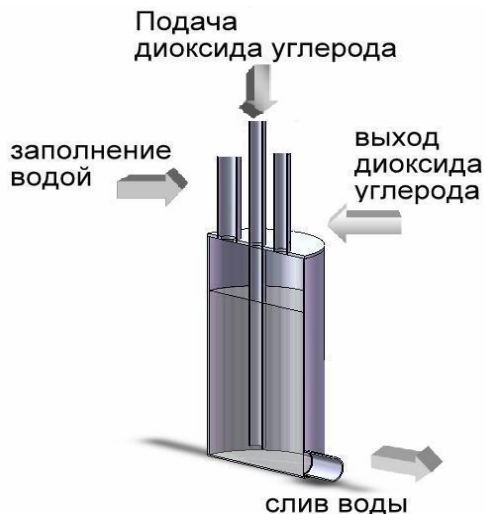


Рис. 1. Колонна нормализации изотопного состава

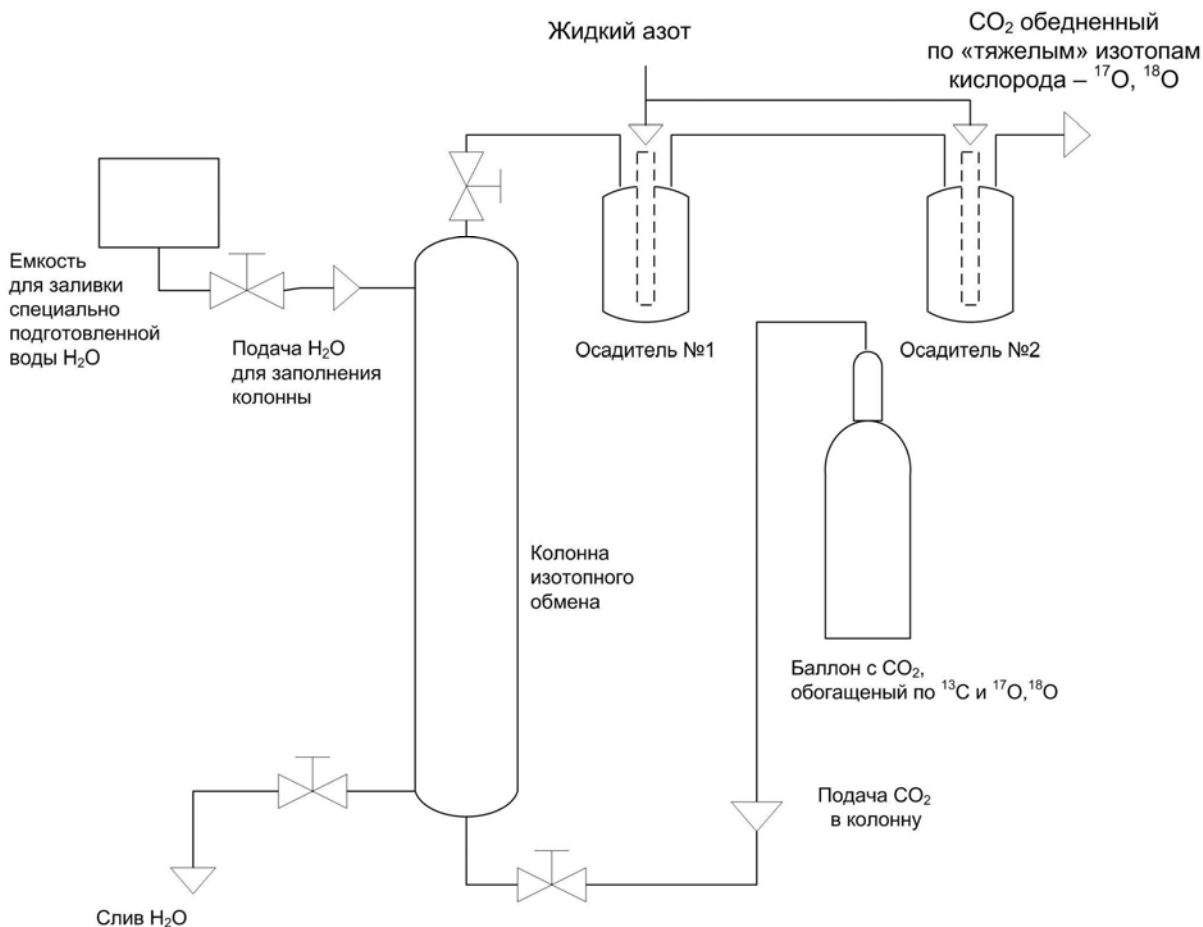
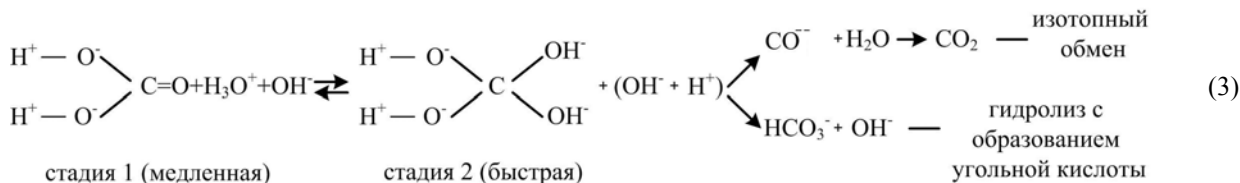


Рис. 2. Принципиальная схема установки изотопного обмена (нормализации) изотопного состава  $CO_2$  по кислороду

Более подробно реакция химического изотопного обмена приведена ниже [1]:



При взаимодействии  $\text{CO}_2$  с водой в незначительном количестве образуется угольная кислота. Происходит ионный изотопный обмен по кислороду в рабочей системе  $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ .

Константа равновесия

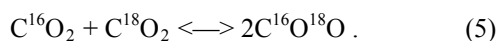
$$K = \frac{[\text{CO}_2^{18}]}{[\text{CO}_2^{16}]} \cdot \frac{[\text{H}_2\text{O}^{16}]}{[\text{H}_2\text{O}^{18}]} = 1,03. \quad (4)$$

Происходит поляризация центрального иона  $\text{C}^+$  с присоединением иона  $\text{OH}^-$  и увеличение координационного числа с 3 до 4.

При использовании Pt (платина) в качестве катализатора и температуры  $\sim 1000^\circ\text{C}$  реакция изотопного обмена ускоряется и длится в течении  $\sim 10$  минут, при обычных условиях время протекания реакции  $\sim 6\div 12$  часов.

В настоящее время продолжается поиск эффективных и экономичных катализаторов для получения изотопа  $^{18}\text{O}$  в промышленном применении.

Также стоит отметить, что в рабочей системе  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  помимо реакции (1) будет протекать реакция [2]:



В ходе экспериментов установлены оптимальные параметры работы установки. Объем работ по нормализации незначителен (применяется на конечных стадиях получения изотопной продукции) и, следовательно, не требуется большая производительность установки. Установка собрана без усложнения конструкции (без использования дорогих катализаторов, высоких температур и давления) и эксплуатируется при комнатных температурах. Оптимальное рабочее давление в колонне  $7\text{--}10$  атм. Рабочее давление устанавливается с помощью вентиля на питающем баллоне и манометра на входе в колонну. Вода для рабочей системы  $\text{H}_2\text{O}\text{-CO}_2$  проходит специальную подготовку по очистке и деаэрированию (обезгаживается по  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ).

После проведения  $3\div 4$  полных обменных процессов в колонне и подтверждения ухудшения изотопного состава воды (ее обогащение «тяжелыми» изотопами кислорода) производится замена воды.

На выходе из колонны в двух осадителях, охлаждаемых жидким азотом, производится улавливание водяных паров, содержащихся в  $\text{CO}_2$ .

В процессе проведения эксперимента исследовалась кинетика изотопного обмена – проводились измерения времени стабилизации изотопного состава

(течение времени необходимого для установления равновесия по концентрации изотопов кислорода в реагирующих веществах), условия протекания изотопного обмена – давление, температура, катализаторы, неравномерность разделения между веществами в состоянии равновесия (коэффициент распределения).

Время установления равновесного изотопного состава по результатам изотопного анализа  $\text{CO}_2$  на масс-спектрометре МИ-1201 при данном рабочем давлении составило  $36\text{--}48$  часов (объем воды в колонне  $15$  литров, общий объем колонны  $23$  литра). Время нормализации состава зависит от рабочего давления в колонне разделения (рабочая система «жидкость–газ», в данном случае  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ).

По результатам измерений повышение температуры в рабочей системе до  $200^\circ\text{C}$  не приводит к ускорению изотопного обмена. Тем более, что повышенная температура в рабочей системе удорожает конструкцию оборудования, усложняет его эксплуатацию. Для интенсификации процесса образования угольной кислоты на входе  $\text{CO}_2$  в колонну предлагается использование решетчатой диафрагмы.

Перед изотопным обменом  $\text{CO}_2$  имело следующий содержание «тяжелых» изотопов кислорода (анализ на масс-спектрометре МИ-1201):

$$\sim 0,5\% (M = 46 \text{ а.е.м.}) \text{ и } 0,3\% (M = 47 \text{ а.е.м.}).$$

После проведения изотопного обмена  $\text{CO}_2$  имело следующий изотопный состав по «тяжелым» изотомам кислорода (анализ на масс-спектрометре МИ-1201):

$$\sim 0,15\% (M = 46 \text{ а.е.м.}) \text{ и } 0,07\% (M = 47 \text{ а.е.м.}).$$

После этого проводился заключительный этап разделения центрифужным способом для получения изотопной продукции – обогащение  $\text{CO}_2$  по изотопу  $^{13}\text{C}$  свыше  $99,5\%$ .

## Выводы

Проведение изотопного обмена на одном из этапов получения  $\text{CO}_2$  обогащенного по изотопу  $^{13}\text{C}$  позволило удовлетворить требованиям заказчика по обеднению  $\text{CO}_2$  по изотомам кислорода  $^{17}\text{O}$  и  $^{18}\text{O}$ , снизить себестоимость производимой изотопной продукции и уменьшить потери.

Проведенная работа по изотопному обмену позволила усовершенствовать технологию обогащения  $\text{CO}_2$  по изотопу  $^{13}\text{C}$  свыше  $99,5\%$  для переработки больших партий сырья  $\text{CO}_2$  ( $\sim 55000$  литров).

В настоящее время прорабатывается вопрос получения изотопной продукции из  $\text{CO}_2$  с природным содержанием изотопов. При выполнении данных работ потребуются более глубокое внедрение данной технологии совместно с центрифужной технологией для нормализации изотопного состава  $\text{CO}_2$  по кислороду для последующего обогащения на центрифугах.

В дальнейшем планируется усовершенствование конструкции колонны для изотопного обмена (катализаторы, рассекатель и т. п.) и получения уточненных данных по протеканию данного процесса.

## Литература

1. Бродский А. И. Химия изотопов / 2 изд., М., 1957; Рогинский С. З. Теоретические основы изотопных методов изучения химических реакций. М., 1956.
2. Изотопы: свойства, получение, применение. В 2-х т. Т. 1 / Под ред. В. Ю. Баранова. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005.
3. Виллани С. Обогащение урана. М., 1983.
4. Шемля М., Перье Ж. Разделение изотопов: пер. с франц. М., 1980.