

DOI: 10.53403/9785951505156_2022_223

Разделение изотопов водорода при высокой концентрации трития в смеси методами хроматографии и гиперсорбции. Обзор

М. Б. Розенкевич¹, А. Н. Перевезенцев²

¹Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
Москва

²Центр передовых тритиевых технологий, Научный центр Калхам,
Великобритания

rozenkev@mail.ru

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

Введение

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

вторые основаны на адсорбционном взаимодействии водорода с материалами, поглощающими водород.

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

Таблица 1

Значения коэффициентов разделения α для изотопных смесей протий-тритий при ректификации водорода, в процессе его термодиффузии и изотопном обмене с твердой фазой

Метод разделения	Диапазон рабочих температур, К	α
Ректификация водорода	21–23	2,19–1,95 [1]
Термодиффузия водорода	278–973	1,15 [2]
Обмен с твердой фазой	77–298	1,10–2,50 [1]

Первая в мире крупномасштабная установка ректификации водорода была пущена в эксплуатацию в 1954 г. в Советском Союзе в г. Чирчике [3]. Установка была предназначена для получения дейтерия с последующим его превращением в тяжелую воду. При создании установки был решен целый ряд сложнейших технических проблем. Одной из главных была задача глубокой очистки водорода прежде всего от кислорода (до остаточной концентрации 10^{-9} – 10^{-10} об. доли). Впоследствии эта технология стала основной при производстве тяжелой воды для нужд СССР (г. Днепродзержинск). Позднее (1972 г.) во Франции (г. Гренобль) начала свою работу построенная компанией «Зульцер» (Швейцария) установка ректификации водорода, предназначенная для детритизации тяжеловодного замедлителя исследовательского ядерного реактора [4]. Установка позволяла извлекать из тяжелой воды около 20 г трития в год, поддерживая его концентрацию в воде реактора около 2 Ки/кг. Для этого поток водорода в разделительной колонне составлял более 40 $\text{нм}^3/\text{ч}$. Наконец, в 1987 г. в Канаде (г. Дарлингтон) была пущена в эксплуатацию значительно более крупная установка ректификации, которая при потоке перерабатываемого водорода в несколько сотен $\text{нм}^3/\text{ч}$ позволяла извлекать из тяжелой воды энергетических тяжеловодных реакторов CANDU около 2,5 кг трития ежегодно [5]. В последующие годы менее масштабных установки ректификации водорода для обращения с тритийсодержащим водородом были созданы и эксплуатировались в разных странах мира [6–9]. То есть эта технология достаточно хорошо освоена. Однако ее применение возможно при условии относительно больших потоков водорода, так как даже при небольшом диаметре разделительной колонны (1,5–2,0 см) необходимо использовать поток водорода в несколько сотен литров в час.

Напротив, метод термодиффузии может быть использован для решения задач переработки небольшого (несколько литров в год) количества высокоактивных отходов трития, образующихся, например, при синтезе меченых тритием соединений или при изучении поведения трития в конструкционных материалах. Например, в [10] проведен расчет термодиффузионной колонны

диаметром 13 мм и высотой 2 м, которая при потоке питания 250 см³/ч с концентрацией трития 50 ат. % позволяет получать около 100 см³/ч продукта с концентрацией трития 98 ат. %.

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

Термодинамические характеристики процессов разделения изотопов водорода в системах с твердой фазой

Твердая фаза, участвующая в процессах разделения, бывает двух типов:

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

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

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



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

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

Еще одна особенность изотопного обмена при физической сорбции водорода заключается в том, что, в отличие от металлов и ИМС, в таких системах на поверхности сорбента, как правило, не протекает процесс орто-пара-конверсии водорода и поэтому наблюдается селективность сорбента по отношению к спиновым изомерам водорода. При этом следует отметить, что для трития и дейтерия разница между нормальным при комнатной температуре и равновесным при данной температуре орто-пара-составом становится заметной при температуре ниже 50 К, а у протия равновесное содержание орто-формы уменьшается примерно на 50 % (от 75 %) уже при азотной температуре. Для примера приведем значение коэффициента разделения для пары пара-орто-протий, полученного на цеолите NaX при температуре 77 К–1,28 [11], причем пара-протий концентрируется в газовой фазе. Это является причиной того, что однократные разделительные эффекты в изотопных смесях с пара-водородом больше, чем с орто-водородом. Например, для смеси H₂–T₂ коэффициенты разделения при адсорбции на оксиде алюминия при температуре 77 К и давлении около 0,03 МПа для орто-формы $\alpha = 2,81$, а для пара-формы $\alpha = 3,86$ [12].

Отечественные синтетические цеолиты, как правило, содержат добавки оксида железа, на котором может протекать орто-пара-конверсия. Поэтому при изотопном обмене молекул протия с любыми другими молекулярными формами молекул водорода, которые всегда являются более тяжелыми и лучше сорбируются, использование таких сорбентов приводит к увеличению α , особенно при температуре ниже 77 К. Наоборот, при обмене несимметричных молекул с молекулой трития орто-пара-конверсия будет снижать α , особенно при температуре ниже 50 К. Наиболее отчетливо это показано в обзоре работ по определению коэффициентов разделения изотопов водорода на цеолитах [13]: при определении коэффициента разделения при адсорбции на цеолите NaA при температуре 48 К для смесей H₂–HT и D₂–DT определены коэффициенты разделения 4,7 и 1,9, а при температуре 22–25 К – 69 и 4,3 соответственно.

Следует отметить, что значения коэффициентов разделения изотопов водорода при адсорбции на цеолитах при сопоставимых температурах значительно превышают значения, характерные для адсорбции на Al₂O₃, SiO₂, активированном угле (табл. 2 [12]). Отметим, что при указанном в таблице давлении достигается такое заполнение сорбента, при котором дальнейшее увеличение давления не оказывает влияния на коэффициент разделения.

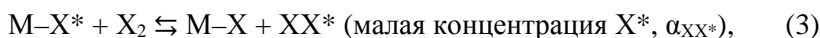
Таблица 2

Значения коэффициентов разделения для изотопной смеси H₂–D₂ (в скобках для H₂–T₂) нормального орто-пара-состава на разных адсорбентах при температуре 77 К

Сорбент	Давление, МПа	Коэффициент разделения
Цеолит NaX	0,1	2,07(2,57)
Al ₂ O ₃	0,026	1,54
SiO ₂	0,040	1,36
Активированный уголь	0,1	1,20

Из сравнения значения коэффициента разделения для системы протий – тритий для цеолита NaX с аналогичной величиной для низкотемпературной ректификации водорода (см. табл. 1) следует, что с термодинамической точки зрения даже при более высокой температуре цеолиты имеют преимущество по сравнению с ректификацией. При этом, разумеется, следует иметь в виду, что процесс разделения с использованием сорбентов, как правило, периодический, а емкость сорбентов по отношению к водороду не превышает сотен см³/г.

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



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

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

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

в котором U_i – приведенная температура, определяемая по уравнению $U_i = \frac{hc\omega_i}{kT}$, где h и k – постоянные Планка и Больцмана, c и T – скорость света и температура, ω_i [см⁻¹] – собственная частота колебания соответствующих молекул.

Из уравнения (5) следует, что для оценки коэффициента разделения необходимо знать только частоты колебания молекул. В табл. 3 приведены коэффициенты разделения для изотопной смеси протий – тритий в области малых концентраций трития (α_{HT}) для ряда металлов и ИМС.

Таблица 3

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

Гидрид металла или ИМС	ω_{M-H} , см^{-1}	α_{HT} расчетное		α_{HT} экспериментальное	
		$T = 173\text{K}$	$T = 273\text{K}$	T	α_{HT}
$\text{PdH}_{0,4}^*$	476	6,67	–	273	2,93
TiH_2^*	828	1,32	1,67	623	1,49
VH_2	1217	5,64	–	273	1,91
$\text{LaNi}_5\text{H}_{6,6}$	1070	2,62	1,21	195	2,04
ZrNiH_3	1056	2,43	1,16	300	1,05
NiMnH_2	1172	4,48	1,66	313	1,37
$\text{TiVH}_{4,5}$	1115	3,31	1,39	313	1,18

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

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

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

в котором K_{HT} – константа равновесия реакции гомолекулярного изотопного обмена. При температуре 300 К константа равновесия этой реакции равна 2,579*. Это означает, что при 300 К коэффициент разделения для области высокой концентрации трития в 1,55 раза будет выше коэффициента разделения в области малой его концентрации. Таким образом, для системы водород – палладий в многоступенчатом процессе разделения изотопной смеси протий – тритий коэффициент разделения будет увеличиваться по мере увеличения концентрации трития в смеси. Значение коэффициента разделения при любой концентрации трития α_{HT} можно определить по уравнению

* Температурную зависимость константы равновесия реакции ГМИО для тритийсодержащей

смеси изотопов водорода можно рассчитать по уравнению $\ln K_{XX^*} = \sum_{n=0}^4 a_n \left(\frac{300}{T} \right)^n$ [16, с. 35]

со следующими коэффициентами a_n :

Изотопная смесь	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4
$\text{H}_2\text{-T}_2, K_{HT}$	1,47751	–0,36356	–0,33119	0,20811	–0,04410

$$\alpha_{\text{HT}} = \frac{\frac{4}{K_{\text{HT}}} + 2 \frac{[\text{H}_2]}{[\text{HT}]}}{1 + 2 \frac{[\text{H}_2]}{[\text{HT}]}} \alpha_{\text{HT}}, \quad (7)$$

рассчитывая отношение концентраций H_2 и HT с использованием уравнения

$$[\text{T}] \cdot \left(\frac{[\text{H}_2]}{[\text{HT}]} \right)^2 - (0,5 - [\text{T}]) \cdot \left(\frac{[\text{H}_2]}{[\text{HT}]} \right) - \frac{1 - [\text{T}]}{K_{\text{HT}}} = 0, \quad (8)$$

в котором $[\text{T}]$ [ат. доля] – концентрация трития в газовой фазе.

Разделение изотопных смесей водорода методом хроматографии

Изотермы адсорбции протия и дейтерия на палладии были измерены уже в конце 1930-х гг., а в 1950-х гг. Е. Глюкауф, очевидно, впервые применил метод газовой хроматографии для разделения протия и дейтерия, используя гидрид палладия, характеризующийся большим термодинамическим изотопным эффектом сорбции водорода [17]. В колонке диаметром 8 мм и высотой 44 см, заполненной асбестом с нанесенным на него палладиевой чернью, при использовании в качестве вытеснителя протия из смеси примерно 50 об. % протия с дейтерием был получен практически чистый (99,5 %) дейтерий. С этого момента хроматографический метод начали использовать для разделения изотопных смесей водорода в различных вариантах его проведения (фронтальном, проявительном, вытеснительном) как для получения изотопно обогатенных продуктов, так и для аналитических целей. Наибольшее распространение для разделения изотопных смесей водорода получил вытеснительный метод, суть которого поясняет рис. 1.

В этом методе разделение компонентов бинарной газовой смеси $A + B$ осуществляется за счет движения компонентов смеси вдоль колонки в условиях их многоступенчатого вытеснения из адсорбента веществом с большей сорбционной способностью (компонентом C , см. рис. 1). В ходе этого процесса компонент с меньшей сорбционной способностью опережает партнера смеси и первым выходит из колонки.

Систематическое исследование хроматографического разделения изотопной смеси протия и дейтерия с целью сравнения эффективности процесса разделения при использовании двух методов – вытеснительной (в том числе и самовытеснительной, т. е. без использования дополнительного вытеснителя) и фронтальной хроматографии – проведено в работе [18]. В составе экспериментальной установки четыре хроматографические колонки. Внутренний диаметр каждой из них 3,0 мм, длина 70 см, в качестве адсорбента использован порошок палладия со средним размером гранулы 350 мкм в количестве

10 г. Максимальная адсорбционная емкость каждой колонки по водороду 720 нсм^3 . Перед началом экспериментов сорбент в колонках активировали путем выдерживания при температуре 220°C в течение 1 ч в токе аргона и затем при той же температуре в течение 1 ч в вакууме. Затем исходная смесь изотопов водорода подается в первую колонку. В работе использовали четыре исходные смеси протия с дейтерием с разной концентрацией дейтерия – от природной до 50 ат. %.

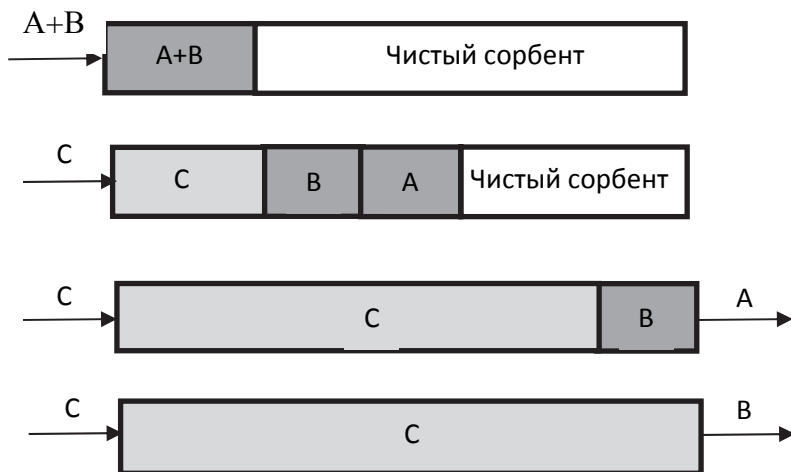


Рис. 1. Принципиальная схема процесса вытеснительной хроматографии

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

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

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

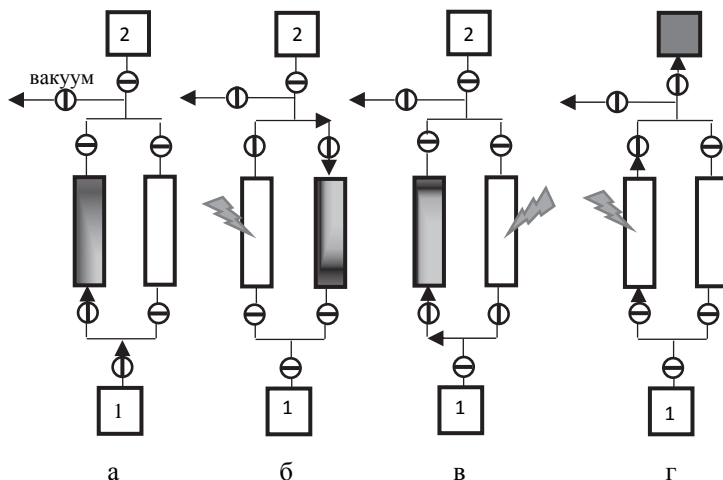


Рис. 2. Принципиальная схема установки для разделения смеси изотопов водорода в системе протий–дейтерий вытеснительным и фронтальным методами хроматографии

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

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

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

$$K = \frac{(x_D/x_H)_{\text{Вых}}}{(x_D/x_H)_{\text{Вх}}} \quad (9)$$

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

$$\frac{x_{\text{ДВЫХ}} - x_{\text{ДВХ}}}{x_{\text{ДВЫХ}}} \geq 0,05. \quad (10)$$

В табл. 4 сравниваются параметры процесса разделения при использовании одной хроматографической колонки и $x_{\text{ДВХ}} = 5$ ат. % .

Таблица 4

Сравнение значений К и R при разделении смеси протий – дейтерий $x_{\text{ДВХ}} = 5$ ат. % в одной колонке при температуре сорбции 30 °С

Метод разделения	[D] _{max} в продукте, ат. доля	Степень разделения К	Степень извлечения R, %
Самовытеснительный	0,227	5,6	14,0
Вытеснительный	0,652	35,6	83,7
Фронтальный	0,683	40,9	41,7

Из табл. 4 видны преимущества метода вытеснительной хроматографии для выделения небольших количеств дейтерия (с точки зрения авторов, и трития) из газовой смеси изотопов водорода.

Наиболее масштабное практическое применение для разделения тритий-содержащих газовых смесей вытеснительная хроматография нашла в тритиевом заводе реактора JET (JET Active Gas Handling System, AGHS) [19]. Основными элементами установки являются четыре хроматографические колонки, каждая из которых состоит из двух термостатируемых трубок длиной 2,7 м с внутренним диаметром 3,4 см. В колонки в качестве сорбента загружен порошок палладия, нанесенный на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (18–20 масс. % Pd). Емкость всех четырех колонок по протию составляет около 14 кПа·м³, а по дейтерию – около 13 кПа·м³ (при температуре 50 °С и давлении 0,1 МПа). Для сорбции и хранения изотопов водорода, включая протий как газ-вытеснитель, используются четыре урановых контейнера. Контроль за получаемыми продуктами процесса разделения проводится с использованием комбинации в качестве детекторов катарометра и ионизационной камеры. Подготовка колонок для проведения разделения смеси изотопов водорода проводится за счет их продувки потоком гелия при температуре 320 К. Присутствие водорода в потоке гелия контролируется с использованием термопар, которые фиксируют повышенные температуры, возникающие за счет теплоты сорбции водорода на палладию.

После заполнения подготовленной колонки разделяемой изотопной смесью (объем сорбируемой порции составляет 20–25 ндм³) проводят цикл ее разделения путем подачи в колонку с сорбированной смесью потока протия в качестве газа-вытеснителя. Разделение продолжается до тех пор, пока промежуточные фракции и продукты не выйдут из колонны в следующей последовательности:

- «чистый гелий»,
- промежуточная фракция He + T₂,
- «чистый тритий» (T₂),
- промежуточная фракция T₂ + DT + D₂,

- «чистый дейтерий» (D_2),
- промежуточная фракция $D_2 + DH + H_2$,
- «чистый тритий».

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

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

Таблица 5

Качество продуктов хроматографического разделения на установке тритиевого завода реактора JET

Изотоп как продукт	Протий	Дейтерий	Тритий
Концентрации примесей: норматив/достигнуто			
Дейтерий	<1*/0,17	>98/99,7	<0,25/0,13
Тритий	<0,5/0,03	<1/0,01	>98/99,96

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

Подводя итог данного раздела, отметим, что приведенные данные свидетельствуют о том, что метод вытеснительной хроматографии с использованием сорбентов на основе палладия, с одной стороны, является эффективным методом разделения изотопных смесей водорода, в том числе и при высокой концентрации трития в них, однако, с другой стороны, обладает недостатком, связанным с периодичностью процесса разделения, ограничивающей его производительность.

Разделение изотопных смесей водорода методами короткоциклового адсорбции

В качестве возможного варианта увеличения производительности методов разделения изотопов водорода в системе *газ – твердое тело* заслуживают внимания работы, направленные на использование для этого методов короткоциклового адсорбции [20–23]. Эти методы уже достаточно давно используются для разделения газовых смесей, в частности для выделения азота или кислорода из воздуха. Работы по использованию этого метода для разделения изотопов водорода наиболее активно проводятся в Национальной лаборатории в Саванна-Ривер [21]. Рассматриваются возможности использования для этого двух разновидностей метода: адсорбции при переменном давлении (Pressure

Swing Adsorption – PSA) и адсорбции при циклировании температуры (Thermal Cycling Absorption Process – TCAP). Принципиальная схема установки с использованием этих методов на примере разделения смеси азот – кислород приведена на рис. 3.

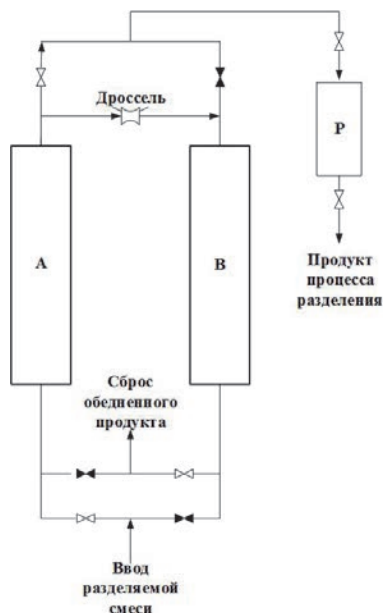


Рис. 3. Принципиальная схема разделительной установки, работающей по методу циклической адсорбции

В состав установки входят два адсорбера А и В, заполненные селективным для одного из компонентов сорбентом, ресивер Р, дроссель, соединяющий адсорберы, и система запорной арматуры. PSA процесс проводится следующим образом. На первой стадии в адсорбер А напускают при повышенном давлении воздух. Газ, покидающий этот адсорбер и обогащенный плохо сорбируемым компонентом, собирается в ресивере. В это же время давление в адсорбере В понижается, и газ, обедненный целевым компонентом, сбрасывается. При этом одновременно в него через дроссель частично перепускается газ из адсорбера А и дополнительно вытесняет сорбированный компонент. На второй стадии разделяемая газовая смесь напускается при повышенном давлении в адсорбер В, а в адсорбере А давление понижается, обедненный газ десорбируется и сбрасывается. Операционный цикл занимает от 5–10 секунд до нескольких минут и многократно повторяется.

Разделение газовой смеси методом TCAP проводится аналогичным образом, но переключение режимов сорбция/десорбция осуществляется за счет изменения температуры, а не давления. При этом, однако, длительность разделительного цикла значительно увеличивается вследствие тепловой инерционности колонн. С этой точки зрения метод PSA имеет преимущество. Тем не менее, при разделении изотопных смесей водорода, содержащих тритий, необходимость дополнительной очистки газа из регенерируемого адсорбера

накладывает ограничения на применение метода PSA. Поэтому чаще для решения таких задач применяется метод ТСАР. При этом большое внимание уделяется механической прочности адсорбента при многократных циклах сорбции и десорбции водорода и резких изменениях температуры [22, 23].

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

Разделение изотопных смесей водорода гиперсорбционным методом

Недостатком рассмотренных выше хроматографических методов является периодический режим процесса разделения. Непрерывный противоточный процесс разделения в системе *твердое тело – водород* можно реализовать при использовании противоточных установок, в которых противоток обменивающихся фаз осуществляется за счет перемещения твердой фазы под действием силы тяжести вниз по колонне навстречу потоку водорода. В качестве узлов обращения потоков в таких установках используются: внизу – обогреваемый десорбер водорода, вверху – охлаждаемый адсорбер. Такой противоточный процесс разделения в литературе называют *гиперсорбционным*. Основные трудности в его реализации заключаются, во-первых, в организации равномерного перемещения твердой фазы в колонне и, во-вторых, возврате твердого сорбента из десорбера в адсорбер. При этом при длительной непрерывной работе установки неизбежно возникают проблемы, связанные с истиранием движущегося в колонне сорбента.

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

Таблица 6

Разделение изотопов водорода в гиперсорбционных колоннах [15]

Адсорбент	Изотопная смесь	T, °C	Поток H ₂ кмоль/м ² ·ч	Размеры колонны, м		Степень разделения
				высота	диаметр	
Pd	H ₂ -HD	21	1,8	0,2	0,015	>122
SiO ₂	H ₂ -D ₂	-196	3,0	2,0	0,02	56
C	H ₂ -D ₂	-187	2,5–12,6	0,46	0,038	42

Тем не менее, проблемы в организации противоточного движения твердого тела и газа в условиях гиперсорбционного процесса ограничивают возможные перспективы использования этого метода. Поэтому в качестве альтернативы было предложено оригинальное техническое решение, в соответствии с которым разделительная колонна разбивается на секции определенной высоты, сорбент в секциях неподвижен, а для имитации противоточного движения газа и твердой фазы узлы обращения потоков последовательно перемещаются относительно разделительных секций колонны [29, 30]. Схема одной из реализованных установок, работающей с использованием этого принципа организации противотока, представлена на рис. 4. Установка может работать как в непрерывном, так и периодическом режимах. В разных вариантах такой установки число разделительных секций, заполненных таблетированной палладиевой чернью с размером элемента 0,5–1 мм, изменялось от 5 до 12.

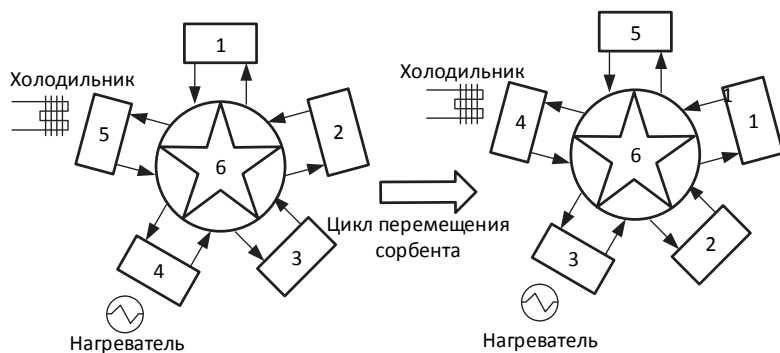


Рис. 4. Принципиальная схема секционированной разделительной установки: 1–5 – секции колонки с сорбентом, 6 – распределительное устройство

В табл. 7 приведены данные по эффективности разделения различных изотопных смесей водорода с использованием секционированных колонн, заполненных палладиевым сорбентом [31]. Емкость каждой секции установки по водороду составляла 0,87 л. Установка работала в периодическом режиме. На богатом и бедном ее концах были установлены накопительные емкости, объем которых изменялся в соответствии с поставленной задачей разделения (концентрации трития в продукте и степени его извлечения из исходного сырья).

Таблица 7

Характеристики установок с секционированной колонной для разделения изотопов в системах *газ – твердая фаза*

Число секций	Размер секции, см		Общая высота разделительной части, см	Изотопная смесь	Степень разделения	Поток газа, л/ч
	диаметр	высота				
8	0,4	3	18	HD	1050	6
5	1,1	1–10,6	3–31,8	HD	>15600	До 20
			3	HT	1660	4
			3	DT*	10	6
12	1,5	6	54	DT	774**	16,4
					112**	1,0
					41,7**	5,2

* Эксперименты проводились в области микроконцентраций трития.

** В установке не было достигнуто стационарное состояние.

Следует обратить внимание на эксперименты с 12 разделительными секциями в разделительной установке, которые были проведены на изотопной смеси дейтерий–тритий. Эта установка длительное время эксплуатировалась в РФЯЦ ВНИИЭФ (г. Саров) для разделения дейтерий–тритиевых смесей [32, 33]. Для опыта со степенью разделения 112 стационарная ее величина не была достигнута даже после 50 ч работы, но при этом из 130 л исходной смеси с концентрацией трития 23 ат. % было получено 40 л обогащенного продукта с концентрацией трития 80 ат. %, а в емкости с обедненным газом концентрация трития составила 3,45 ат. %.

Заключение

Итак, адсорбционные методы разделения изотопных смесей водорода достаточно хорошо разработаны и используются, в том числе для выделения из газовой смеси трития. Каждый из рассмотренных методов имеет свои преимущества и недостатки, а также области применения. При этом весьма перспективным представляется опыт использования комбинации методов разделения, реализованный на тритиевом заводе реактора JET [8]. Созданная здесь система разделения изотопов (Isotopic Separation System – ISS) состоит из двух связанных между собой подсистем: газовой хроматографии (GC) и криогенной дистилляции водорода (CD). Система GC выполняет задачу получения дейтерия и трития высокой чистоты в периодическом режиме работы установки при начальной концентрации трития в несколько процентов. Система CD, напротив, предназначена для работы в непрерывном режиме с относительно большими потоками водорода с низкой концентрацией трития в нем с целью предварительного концентрирования трития и передачи полученного концентрата на установку GC. Таким образом, системы GC и CD удачно дополняют друг друга.

Список литературы

1. Андреев Б. М., Магомедбеков Э. П., Райтман А. А. и др. Разделение изотопов биогенных элементов в двухфазных системах. – М.: ИздАТ, 2003.
2. Рабинович Г. Д. Разделение изотопов и других смесей термодиффузией. – М.: Атомиздат, 1982.
3. Буянов Р. А. Три жизни в одной. Я и среда обитания. – Новосибирск, 2005.
4. Pautrot G. P. The tritium extraction facility at the Institute Laue-Langevin experience of operation with tritium // *Fusion Sci. and Technology*. 1988. Vol. 14, N 2P2A. P. 480–483.
5. Davidson R. B., Von Hatten P., Schaub M., Ulrich D. Commissioning and first operating experience at Darlington tritium removal facility // *Ibid.* P. 472–479.
6. Ana G., Cristescu I., Draghia M. et al. Construction and commissioning of a hydrogen cryogenic distillationsystem for tritium recovery at ICIT Rm.Valcea // *Fusion Engin. and Design*. 2016. Vol. 106. P. 51–55.
7. Embury M. C., Watkins R. A., Hinkley R. et al. A low temperature distillation system for separating mixtures of protium, deuterium, and tritium isotopes // *Fusion Sci. and Technology*. 1985. Vol. 8. P. 2168–2174.
8. Bainbridge N., Bell A. C., Brennan P. D. et al. Operational experience with the JET AGHS cryodistillation system during and after DTE1 // *Fusion Engin. and Design*. 1999. Vol. 47. P. 321–332.
9. Busigin A., Robins J. R., Fong C. et al. Installation and early operation of a complex low inventory cryogenic distillation system for Princeton TFTR // *Fusion Technology*. 1995. Vol. 28. P. 1312–1316.
10. Пьи Пью Аунг. Разделение изотопов легких элементов методом газовой термодиффузии. Дисс. ... канд. техн. наук. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2011.
11. Андреев Б. М., Магомедбеков Э. П., Полевой А. С. Изотопные эффекты водорода в системе «газ – твердое тело» // *Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева*. 1984. Вып. 130. С. 45–69.
12. Андреев Б. М., Кательников С. Г., Зельвенский Я. Д. Тяжелые изотопы водорода в ядерной технике. – М.: ИздАТ, 2000. С. 143–144.
13. Алексеев И. А. Использование синтетических цеолитов для криоадсорбции и разделения изотопов водорода. Дисс. ...канд. техн. наук. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2001.
14. Andreev B. M., Sicking G. H. Hydrogen equilibrium separation factors in metal/hydrogen systems, a synopsis on the basis of the localized harmonic oscillator model // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1987. Vol. 91(3). P. 177–84.
15. Andreev B. M., Magomedbekov E. P., Sicking G. H. Interaction of hydrogen isotopes with transition metals and intermetallic compounds. – Springer-Verlag, 1996.

16. Андреев Б. М., Магомедбеков Э. П., Розенкевич М. Б., Сахаровский Ю. А. Гетерогенные реакции изотопного обмена трития. – М.: Эдиториал УРСС, 1999.
17. Gluekauf E., Kitt A. Hydrogen isotope separation by chromatograph // Proc. of the Int. Symposium on Isotope Separation. North-Holland Amsterdam, 1957. – New York: Wiley-Interscience, 1958. P. 210–226.
18. Satoshi Fukada, Hiroshi Fujiwara. Comparison of chromatographic methods for hydrogen isotope separation by Pd beds // J. of Chromatography A. 2000. Vol. 898. P. 125–131.
19. Lässer R., Bell A.C., Bainbridge N. et al. The Preparative gas chromatographic system for jet active gas handling system – tritium commissioning and use during and after DTE1 // Fusion Engin. and Design. 1999. Vol. 47. P. 301–309.
20. Wong Y. W., Hill F. B. Separation of hydrogen isotopes via single column pressure swing adsorption // 2nd World Congress on Chemical Engineering. Montreal, Canada, 1981.
21. Lee M. W. Metal hydrides for hydrogen isotope separation // Metal-hydrogen system Symposium. Stuttgart, Germany, 1988.
22. Yang Lei, Xiaopeng Liu and Shuo Li. High stability of palladium/kieselguhr composites during absorption/desorption cycling for hydrogen isotope separation // Fusion Engin. and Design. 2016. Vol. 113. P. 260–264.
23. Laquerbe C., Contreras S., Baudouin O. Modelling aging effects on a thermal cycling absorption process column // Fusion Sci. and Technology. 2008. Vol. 54. P. 403–406.
24. Horen A. S., Lee M. W. Metal hydride based isotope separation-large-scale operations // Fusion Technology. 1992. Vol. 21. P. 282–286.
25. Scogin J. H., Poore A. S. Startup and operation of a metal hydride based isotope separation process // Fusion Technology 1995. Vol. 28. P. 736–741.
26. Basmadjian D. The separation of H₂ and D₂ by moving bed adsorption: corroboration of adsorber design equations // Can. J. Chem. Eng. 1963. Vol. 41, N 6. P. 269–272.
27. Clayer A., Agneray L., Vandebussche G., Petel P. Preparation des isotopes l'hydrogene par chromatographie en lit mobile // Z. Anal. Chem. 1968. Vol. 236. P. 240–249.
28. Андреев Б. М., Полевой А. С. Непрерывное противоточное разделение изотопов водорода в системе «водород – палладий» // Журнал физ. химии. 1982. Т. 56. С. 349–352.
29. Andreev B. M., Perevezentsev A. N., Selivanenko I. L. et al. Hydrogen isotope separation installation for tritium facility // Fusion Sci. and Technology. 1995. Vol. 28, N 3P1. P. 505–510.

30. Андреев Б. М., Магомедбеков Э. П., Селиваненко Э. П. Разделение бинарной смеси изотопов в противоточной разделительной колонне // Атомная энергия. 1998. Т. 84. С. 242–246.
31. Перевезенцев А. Н., Розенкевич М. Б. Технология трития для термоядерного реактора. – Долгопрудный: ИД «Интеллект», 2019. С. 147.
32. Андреев Б. М., Селиваненко И. Л., Голубков А. Н. и др. Исследование разделения изотопов водорода на установке противоточного типа // Сб. докл. международ. семинара «Потенциал российских ядерных центров и МНТЦ в тритиевых технологиях». – Саров: РФЯЦ ВНИИЭФ, 1999. С. 52–57.
33. Андреев Б. М., Селиваненко И. Л., Голубков А. Н. и др. Исследование процесса разделения изотопов водорода противоточным методом в системе «водород – палладий» // Там же. С. 58–62.