

УДК 541.183 : 536.558 543.544.25 : 546.11.02,2.3

МГУ-ДЕТРА – МНОГОЦЕЛЕВАЯ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АДсорбЦИЕЙ ВЫСОКООБОГАЩЕННЫХ ДЕЙТЕРИЯ И ТРИТИЯ

В.С. Парбузин, В.А. Яковлев

(кафедра физической химии; e-mail: vsp@phys.chem.msu.ru)

В статье рассмотрена проблема получения индивидуальных диводородов ($p\text{-H}_2$, $o\text{-H}_2$, $p\text{-D}_2$, $o\text{-D}_2$, $p\text{-T}_2$, $o\text{-T}_2$, HD, HT, DT) высокой и ультравысокой чистоты для фундаментальных и прикладных исследований, дано описание принципиальной схемы созданного на химическом факультете Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова в начале 1980-х годов эффективного разделительного каскада МГУ-ДЕТРА (многоцелевая газоразделительная установка: дейтерий, тритий, адсорбция), предназначенного для получения индивидуальных изотопических и ядерно-спиновых модификаций молекулярного водорода. Впервые получены ультрачистый дейтерий (99,9999% D_2), и высокообогащенный дейтероводород (99,98% HD) для реализации их тройных точек в качестве фиксированных точек в новой версии Международной шкалы температур ITS-90.

Семейство диводородов насчитывает девять членов: *пара*-водород, *орто*-водород, дейтероводород, *пара*-дейтерий, *орто*-дейтерий, прототритий, дейтеротритий, *пара*-тритий, *орто*-тритий ($p\text{-H}_2$, $o\text{-H}_2$, HD, $p\text{-D}_2$, $o\text{-D}_2$, HT, DT, $p\text{-T}_2$, $o\text{-T}_2$) [1–7].

В последние 10–15 лет непрерывно расширяются границы применения индивидуальных диводородов в области фундаментальных и прикладных исследований. Это ряд активно развивающихся направлений, таких как ядерная и особенно термоядерная физика, исследования структуры и свойств квантовых кристаллов и флюидов при низких и ультранизких температурах, а также ультравысоких давлениях, исследования квантовых субмонослоев и двумерных пленок, квантовых адсорбатов в нанополостях, криоматричная спектроскопия, лазерная техника, метрология, синтез дейтеромеченых препаратов квалификации “100%D” и др. В настоящее время востребованы фактически все (за исключением *орто*- T_2 и *пара*- T_2) индивидуальные диводороды.

С появлением новых областей применения диводородов резко возросли требования к их индивидуальной (молекулярной) чистоте. Так, для некоторых уникальных экспериментов требуются диводороды с содержанием других диводородов не выше 1–10 м.д. (при этом содержание химических примесей типа компонентов воздуха и т.п. в сумме не превышает 1 м.д.).

Растет потребность в газах ультравысокой индивидуальной чистоты для уникальных экспериментов.

В гораздо большей мере растет спрос на индивидуальные диводороды меньшего обогащения.

Так, например, проведенные в Сиракузском университете (США) многолетние исследования по разработке техники получения дейтероводорода методом криогенной ректификации при 20 К увенчались получением HD высшей молекулярной чистоты (до 99,9999 мол.% HD) [8]. Недавно в рамках совместного проекта между этим университетом и Брукхейвенской национальной лабораторией (БНЛ) был осуществлен уникальный эксперимент по изготовлению мишени из 3 моль ультрачистого дейтероводорода, ядра которого были подвергнуты поляризации с помощью сверхпроводящего магнита в специальном криостате при температуре жидкого гелия. Для сохранения поляризации ядер требуется очень высокая степень очистки от примесей магнитоактивных молекул *орто*- H_2 и *пара*- D_2 . Готовая мишень в специальном транспортируемом криостате была переправлена самолетом в БНЛ для проведения фундаментальных исследований ядерных реакций с ядерно-поляризованным HD (перспективное термоядерное топливо) и ядерных фотореакций с поляризованными γ -пучками. Второй проект, в реализации которого принимали участие авторы статьи, связан с использованием тройных точек дейтерия и дейтероводорода в новой версии Международной шкалы температур ITS-90, что потребовало разработки техники получения ультрачистого D_2 (до 99,9999 ат.%D) [9, 10] (Высокие требования по индивидуальной чистоте предъявляются сейчас и к некоторым другим диводородам).

Однако обнаружилось, что известные технологии, специально разработанные ранее для разделения изотопов водорода, оказались либо непригодными, либо неэффективными для решения новых задач, связанных с применением индивидуальных диводородов.

Так, наиболее универсальный метод разделения изотопов водорода ректификацией при температуре жидкого водорода [5] практически непригоден для разделения *орто*-, *пара*-изомеров водорода, а тем более дейтерия, из-за очень низких значений коэффициентов разделения. Кроме того, эта технология сопряжена с применением сложной аппаратуры и характеризуется повышенной взрывоопасностью, о чем свидетельствуют имевшие место аварии на предприятиях по производству промышленного дейтерия (99,8%) методом криодистилляции.

Термодиффузионный метод разделения в колонне с раскаленной нитью [6] неприменим для приготовления гетероядерных диводородов HD, HT, DT. Эти молекулы можно синтезировать методами “мокрой” химии [11], позволяющими получать продукты ограниченной чистоты (99% HD и 80–90% DT), о синтезе HT публикаций нет. Для получения *пара*-водорода или *орто*-дейтерия их необходимо в течение длительного времени (~1 мес) выдерживать при низких и сверхнизких температурах (10–4 К). Обогащенные *орто*-водород и *пара*-дейтерий получают криогенной адсорбцией при 20 К [7].

Поскольку решение новых “диводородных” задач на базе рассмотренных классических технологий невозможно, назрела необходимость разработки адекватной техники, удовлетворяющей новым запросам оперативного получения ультрачистых индивидуальных диводородов непосредственно на месте их применения.

Авторы настоящей статьи еще в начале 1970-х годов приступили к разработке нового эффективного криоадсорбционного метода разделения изотопных молекул водорода, отвечающего вышеупомянутым требованиям универсальности и оперативности [12]. В основу новой технологии были положены результаты многолетних (с начала 1960-х годов) обширных теоретических и экспериментальных исследований в области физико-химии низкотемпературной адсорбции изотопических и ядерно-спиновых модификаций водорода, выполненных в лаборатории стабильных изотопов химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

Усовершенствованный полностью автономный вариант разделительного каскада, предназначенный для получения диводородов высокой и ультравысокой

индивидуальной чистоты, был назван нами МГУ-ДЕТРА (многоцелевая газоразделительная установка: дейтерий, тритий, адсорбция). Разработанный метод разделения защищен авторскими свидетельствами [14] и ранее фрагментарно докладывался на ряде научных конференций [9, 16, 17].

Целью данной работы является более детальное описание современной версии изотопного каскада МГУ-ДЕТРА.

Метод изотопного криогенно-адсорбционного разделения (ИКАР). В основе метода лежит использование исключительно высокой равновесной селективности и хороших массообменных характеристик, проявляемых некоторыми цеолитными сорбентами при низкотемпературной адсорбции диводородов.

Известно, что основным препятствием при использовании высокого разделительного потенциала адсорбционных систем является трудность создания эффективной противоточной схемы, реализующей многократность элементарного разделительного акта в системе газ–твердое тело. Преодолеть эту трудность нам помогло использование идеи создания движущегося температурного поля на колонке с неподвижным сорбентом, впервые предложенной немецкими физико-химиками еще в 30-е годы прошлого века [13]. Суть метода можно пояснить с помощью схемы, показанной на рис. 1.

Разделительную колонку, заполненную сорбентом и подготовленную к работе, охлаждают до 77 К в сосуде Дьюара с жидким азотом. Затем через вентиль “вход” при закрытом вентиле “выход” в колонку дозируют определенную порцию разделяемой смеси газов. После этого, закрыв “вход” и открыв “выход”, создают движущееся вдоль колонки температурное поле с градиентом около 220 К, для чего либо опускают сосуд Дьюара с определенной оптимальной скоростью, либо сливают жидкий азот из неподвижного сосуда Дьюара. При контакте верхней части колонки с окружающим теплым воздухом происходит ее отогрев до комнатной температуры и десорбция газа. В колонке возникает перепад давления и образуется поток газа в направлении от входа к выходу, где фракции выходящих газов собираются в вакуумированные емкости-сборники.

Как и в обычной элюентной хроматографии, по мере продвижения смеси газов вдоль колонки происходит их постепенное разделение и формируются зоны практически чистых компонентов. Отличие от обычной газовой хроматографии заключается в том, что в нашей системе отсутствует “чужой” газ-носитель, и в качестве элюента выступает сама разделяе-

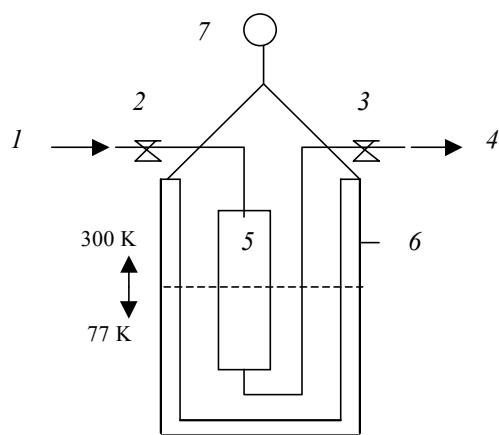


Рис. 1. Схема противоточного адсорбционного разделения газов с движущимся температурным полем на колонке с неподвижным сорбентом: 1 – смесь изотопов на разделение; 2 – вентиль “вход”; 3 – вентиль “выход”; 4 – сбор разделенных фракций; 5 – разделительная колонка; 6 – сосуд Дьюара с жидким азотом (перепад температур от 300 до 77 К); 7 – реверсивный электродвигатель для подъема и опускания сосуда Дьюара

мая смесь, причем сзади проходит более сорбируемый компонент, вытесняя смешанную зону, а впереди – компонент чистый, наименее адсорбируемый. По завершении сбора фракций все операции повторяются. Из изложенного ясно, что метод является периодическим и позволяет успешно решать ряд некоторых “диводородных” задач, так как с его помощью можно быстро получать или дообогащать термодинамически нестабильные и/или частично загрязненные индивидуальные диводороды по мере их расходования прямо на месте применения. При необходимости процесс может быть организован в квазинепрерывном режиме.

Описание каскада МГУ-ДЕТРА. Современный автономный вариант каскада МГУ-ДЕТРА помимо разделительных реализует следующие функции: вакуумирование системы, перемещение газов по системе, сбор, сжатие и временное хранение продуктов, затаривание обогащенных газов в промышленные баллоны или специальные емкости из нержавеющей стали для ультрачистых диводородов. Все эти функции были реализованы в лабораторном масштабе без использования какого-либо громоздкого промышленного оборудования типа газодувок или компрессоров с помощью специально разработанных малогабаритных металлгидридных компрессоров – хранилищ (получение давлений до 150 атм для гомоядерных диводородов) и угольных компрессоров-адсорберов (до 50 атм для гетероядерных молекул).

Изотопный анализ проводится на масс-спектрометре “МИ-1201”, куда по специальной коммуникации периодически подаются пробы газа, отбираемые из 9 ВМУ, химия, № 5

разных точек каскада; а при работе с радиоактивными диводородами используется газохроматографический анализ на радиохроматографе [15]. Аттестацию производственных газов ультравысокой нуклидной (D_2) и молекулярной (HD) чистоты проводили с помощью специально разработанных методик.

Принципиальная схема трехступенчатого каскада МГУ-ДЕТРА для работы в режиме разделения тройной смеси диводородов H_2 , HD, D_2 с целью получения среднего компонента HD представлена на рис. 2, а некоторые дополнительные пояснения даны в подрисуночной подписи.

Характеристики каскада МГУ-ДЕТРА. В существующем варианте каскад МГУ-ДЕТРА предназначен для выполнения следующих задач: получение дейтерия нуклидной чистотой до 99,9999 % D_2 ; получение дейтероводорода чистотой до 99,98 % HD; металлгидридное сжатие дейтерия до давления $P \leq 150$ атм.; адсорбционное сжатие дейтероводорода до давления $P \leq 50$ атм.; временное хранение порядка 300 нормолитров D_2 в $LnNi_5$; одновременная очистка производственных газов от химических примесей (N_2 , O_2 , Ar, H_2O) до уровня не выше 1 м. д. в сумме.

Производительность существующего оборудования составляет от 1 до 10 нормолитров в 1 ч в зависимости от требуемой чистоты диводорода.

Универсальная установка МГУ-ДЕТРА может быть легко настроена на получение любого из 5 нерадиоактивных диводородов, на ней можно получать *орто*- и *пара*-изомеры водорода и дейтерия высокой чистоты. Для этого необходимо соблюдение специальных требований, в частности, снизить до минимума содержание в системе парамагнитных примесей. В этом случае на трехступенчатом каскаде с промышленными цеолитами уже при температуре 77 К легко удается получить 99%-й *пара*-водород и 98%-й *орто*-дейтерий, а также *o*- H_2 и *p*- D_2 чистотой порядка 97–95%. Для получения спин-изомеров более высокой чистоты потребуется использовать специально синтезированные адсорбенты особой чистоты и реализовать метод ИКАР при температуре ниже 77 К (имеется успешный опыт работы в таком режиме).

Описанный в данной работе разделительный каскад МГУ-ДЕТРА используют в лаборатории стабильных изотопов для получения небольших количеств особо чистых диводородов в течение более полутора десятков лет. Полученные на этом каскаде дейтерий ультравысокой нуклидной чистоты и высокообогащенный дейтероводород были использованы для заполнения термометрических ячеек, предназна-

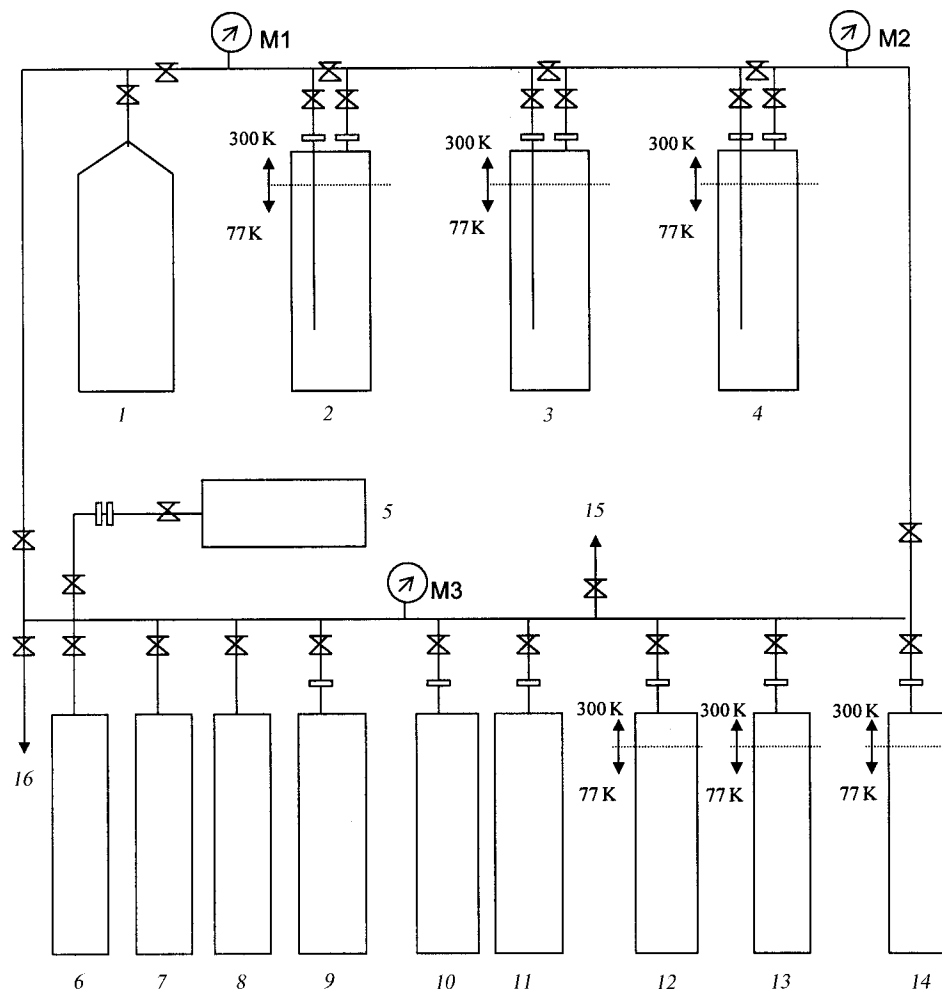


Рис. 2. Принципиальная схема разделительного каскада МГУ-ДЕТРА: 1 – баллон с исходной смесью 25% H_2 , 50% HD, 25% D_2 ; 2, 3, 4 – цеолитные разделительные колонки, снабженные электродвигателями (не показаны на схеме) для поднятия и опускания сосудов Дьюара с жидким азотом; 5 – реципиент продукта; 6, 7, 8 – сборники разделенных фракций; 9, 10 – металлгидридные компрессоры-хранилища с $LnNi_3$ и 11 – с $LnNi_4Al$; 12, 13, 14 – угольные адсорберы-компрессоры, погружаемые в жидкий азот; 15 – отбор проб на изотопный анализ; 16 – вакуум. M1, M2, M3 – манометры. Используются сильфонные (до 5 МПа) и игольчатые (до 20 МПа) вентили; цеолитные колонки, емкости с ИМС и адсорберы снабжены металлокерамическими фильтрами (небольшие прямоугольники на схеме)

ченных для реализации тройных точек дейтерия и дейтероводорода в новой версии Международной шкалы температур [9, 10].

Что касается возможности получения на каскаде МГУ-ДЕТРА высокообогащенных радиоактивных диводородов (HT , DT , T_2), то для этого нет никаких препятствий принципиального характера. Необходимо лишь обеспечить выполнение всех требований радиационной безопасности, что может быть реализовано только на базе лаборатории, располагающей соответствующими возможностями. Некоторые дополнительные затруднения, связанные с присутствием гелия-3 и несколько меньшими величинами селективности при разделении тритий-содержащих диводородов, легко могут быть преодолены с помощью специальных приемов.

В заключение перечислим основные преимущества метода ИКАР: 1) универсальность (возможность получения любого ультрачистого (кроме *орто*-, и *пара*- T_2) диводорода; 2) оперативность; 3) гибкость (возможность работы с сырьем произвольной исходной концентрации целевого компонента); 4) простота и легкость управления процессом в ручном или автоматизированном режиме; 5) высокая устойчивость каскада к возможным нарушениям режима за счет медленности процессов перераспределения изотопов в адсорбционной фазе; 6) малый риск аварийной утечки радиоактивного трития благодаря тому, что захват T_2 в разделительных колонках незначителен; 7) высокая радиационная устойчивость цеолитов к излучению трития; 8) высокая пожаробезопасность за счет негорючести цеолита и

жидкого азота; 9) экономичность метода за счет использования промышленных сорбентов, доступности и дешевизны жидкого азота по сравнению с жидкими водородом или гелием.

Авторы выражают свою признательность М.И. Лосеву (ВНИИФТРИ) и В.А. Поповичу (ИПМаш РАН) за большую помощь, оказанную при конструировании и изготовлении каскада.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фаркас А. Ортоводород, параводород и тяжелый водород. М., 1936.
2. Свойства конденсированных фаз водорода и кислорода: Справочник / Под ред. Б.И. Веркина. Киев, 1984.
3. Souers P.C. Cryogenic hydrogen data, pertinent to magnetic fusion energy. 1979, March 15. 91 p. Univ. California, Livermore (UCRL-5628).
4. Kranendonk Van J. Solid Hydrogen. Theory of Properties of Solid H₂, HD, and D₂. N.Y., 1983.
5. Малков М.П., Зельдович А.Г., Фрадков А.Б., Данилов И.Б. Выделение дейтерия из водорода методом глубокого охлаждения. М., 1961.
6. Vasaru G, Muller G, Reinhold G, Fodor T. The Thermal Diffusion Column. Berlin, 1969.
7. Cunningham C.M., Chapin D.S., Johnston H.L. // J. Am. Chem. Soc. 1958. **80**. P. 2382.
8. Honig A. Proc. Int. Workshop Laser, Electron, Photon, Spring 8, Japan, Oct. 14–15, 2000. P. 33.
9. Khnykov V.M., Losev M.I., Astrov D.N., Parbuzin V.S. Preliminary results of the study of HD sealed cell. // Documents de Comite Consultatif de Thermometrie (CCT / 89-42), Bureau International des Poids et Mesures. 1989. Sevres, Paris.
10. Парбузин В.С., Яковлев В.А. Получение дейтерия особой изотопной чистоты для низкотемпературной термометрии методом изотопного криогенно-адсорбционного разделения (ИКАР). Тез. Международного симпозиума стран-членов СЭВ по стабильным изотопам. Тбилиси, 1989. С. 39.
11. Wender I., Friedel R.A., Orchin M. // J. Am. Chem. Soc. 1949. **71**. P. 1140.
12. Парбузин В.С., Яковлев В.А., Волков В.В. Деп. ВИНТИ № 146–15 от 21 января 1975 г.
13. Eucken A., Knick H. // Brennstoff-Chemie. 1936. **V. 17**. S. 241.
14. Парбузин В.С., Яковлев В.А. Способ разделения изотопов водорода. Авт. св. № 3465852 и 3465853 от 30 июля 1982 г.
15. Парбузин В.С., Лукьянов А.А., Филатов Э.С. // Вестн. Моск. ун-та. сер. 2. Химия. 1987. **28**. С. 509.
16. Parbuzin V.S. Cryogenic adsorption as a new route to get the high and ultrahigh purity isotopic and nuclear-spin modifications of molecular hydrogen (dihydrogens) 18-th Symposium "Ars Separatoria", Poland, 2002. P. 117.
17. Парбузин В.С., Яковлев В.А. Несимметричные диводороды HD, HT, DT. Новый путь получения. Новые перспективы. Научная конференция "Ломоносовские чтения-2003", секция "Химия", 23–24 апреля 2003. МГУ. Тезисы. С. 10.

Поступила в редакцию 06.02.03

MGU-DETRA – MULTISPECIUS GAS SEPARATION INSTALLATION TO PRODUCE ULTRAENRICHED DEUTERIUM AND TRITIUM BY CRYOGENIC ADSORPTION

V.S. Parbuzin, V.A. Yakovlev

(Division of Physical Chemistry)

The universal cascade MGU-DETRA (Multispecius Gas separator Upgrader to get ultraenriched DEuterium and TRitium by cryogenic Adsorption) was developed at the Chemical Department of Moscow University in the early 1980-s to satisfy the growing needs in individual dihydrogens (*p*-H₂, *o*-H₂, *p*-D₂, *o*-D₂, *p*-, *o*-T₂, HD, HT, DT) of high and ultrahigh purity in various fundamental and applied research areas. The efficiency of the cascade was proved by successful preparation of ultrapure deuterium and highly enriched hydrogen deuteride (99,9999 mol.% D₂ and 99,98 mol.% HD) for their triple points implementation as the fixed points in the new version of International Temperature Scale ITS-90. The article gives the description of principal cascade layout.