

регенератах Московской станции очистки в специальном электродиализаторе проведены укрупненные эксперименты [5].

В последних работах использованы биполярные ионитовые мембраны, заменившие в аппарате электроды [6]. Это позволило упростить конструкцию аппарата [6, 7], значительно снизить число электродов, увеличить период эксплуатации анионитовых мембран.

Все приведенные выше способы уменьшения объема захораниваемых отходов с использованием электродиализа завершены стадией опытно-промышленной проверки процессов и созданием соответствующих конструкций электродиализаторов.

Поступила в Редакцию 1.IX.77

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нормы радиационной безопасности (НБР—69). М., Атомиздат, 1972.
2. Раузен Ф. В., Соловьева З. Я. «Атомная энергия», 1966, т. 21, вып. 5, с. 378.
3. Деминерализация методом электродиализа. Пер. с англ. Под ред. Б. Н. Ласкорина, Ф. В. Раузен. М., Госатомиздат, 1963, с. 8.
4. Раузен Ф. В. и др. IV Междунар. Женевская конф., 1971, докл. СССР № 427.
5. Раузен Ф. В., Кулешов Н. Ф., Дудник С. Н. Сб. докладов научно-технической конференции специалистов стран — членов СЭВ «Исследование в области обработки и захоронения радиоактивных отходов». М., 1968, с. 19.
6. Раузен Ф. В. и др. «Журн. прикл. химии», 1974, т. 40, вып. 2.
7. Раузен Ф. В., Дудник С. Н., Бурцева И. И. Авт. свид. СССР № 426672. — «Открытия, изобретения, товарные знаки», 1974, № 17.

УДК 621.039.3:546.11.02

Влияние концентрации изотопа на коэффициент разделения смесей Н—Т, Н—D и D—Т в системе водород—палладий

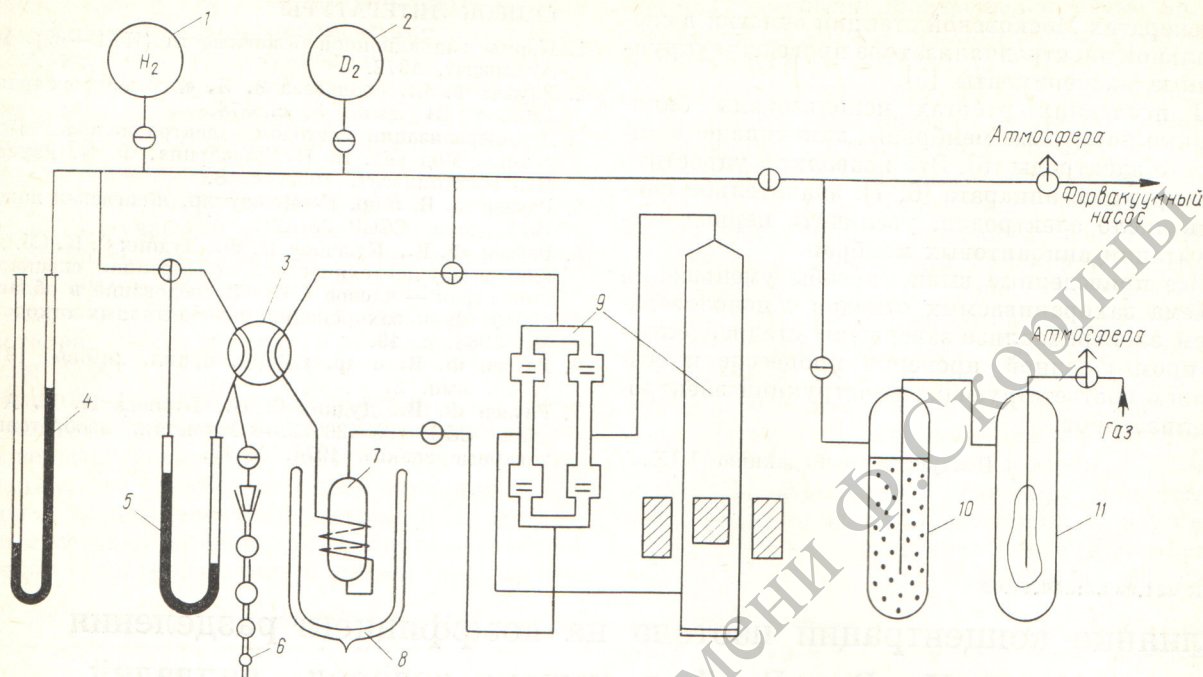
АНДРЕЕВ Б. М., ПОЛЕВОЙ А. С., ПЕРЕВЕЗЕНЦЕВ А. Н.

Система водород — палладий рассматривается [1—3] как одна из наиболее перспективных рабочих систем для процессов разделения изотопов водорода, связанных с локализацией и концентрированием трития. Для нахождения оптимальных условий разделения и расчета установок необходимо знать, как зависит коэффициент разделения от основных параметров процесса. Отсутствуют опубликованные сведения о влиянии изотопного состава фаз на коэффициент разделения, однако можно ожидать значительной концентрационной зависимости коэффициента разделения (особенно для смеси изотопов Н — Т). Цель настоящей работы — оценка влияния изотопного состава фаз на коэффициенты разделения смесей Н — Т, Н — D и D — Т и расчет температурной зависимости коэффициента разделения при высокой концентрации трития.

Методика изучения изотопного равновесия. Изотопное равновесие изучали по методике однократного уравнивания на циркуляционной установке (рис. 1). В опытах использовали навеску (6 г) предварительно таблетируемой палладиевой черни (удельная поверхность $\sim 2 \text{ м}^2/\text{г}$), которая обеспечивала примерно равные объемы водорода в газовой и адсорбированной фазах.

В реакционный сосуд и циркуляционную часть напускали водород переменного изотопного состава до давления 600—700 мм рт. ст. (при 0°C равновесное содержание водорода в гидриде палладия составляло 0,55 атом Н/атом Pd). При циркуляции газа через реакционный сосуд из газовой фазы отбирали пробы на изотопный анализ. После установления равновесного изотопного состава в фазах (примерно через 2 ч) реакционный сосуд закрывали и откачивали газ из циркуляционной части до остаточного давления $5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. Затем при 260°C проводили десорбцию водорода из палладия в циркуляционную часть установки (остаточное содержание водорода в палладии не превышало 0,003 атом Н/атом Pd) и после перемешивания циркуляционным насосом анализировали десорбированный газ. Для контроля за достижением равновесия проводили проверочные опыты, в которых порядок напуска смесей разного изотопного состава в реакционный сосуд и циркуляционную часть был обратным. Анализ водорода на дейтерий проводили спектральным методом на дифракционном приборе ДС-1 [4].

При расчете коэффициента разделения вводили поправку на разбавление десорбированного газа водородом равновесного изотопного



Р и с. 1. Схема установки для изучения изотопного равновесия:

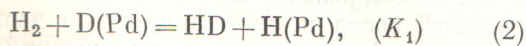
1, 2 — стеклянные баллоны для хранения газов; 3 — кран для отбора проб; 4 — ртутный манометр; 5 — манометр для измерения объема отбираемой пробы газа; 6 — ампула для отбора проб; 7 — реакционный сосуд; 8 — сосуд Дьюара с охлаждающей жидкостью; 9 — циркуляционный насос; 10 — ловушка с цеолитом NaX; 11 — ловушка с фильтром Петрянова

состава, оставшимся перед десорбцией в свободном объеме реакционного сосуда.

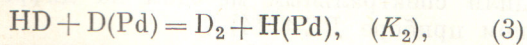
Концентрационная зависимость коэффициента разделения. Ввиду отклонения констант равновесия реакций гомомолекулярного изотопного обмена, протекающих на палладии, от значения $K^\infty = 4$ (отвечающего равновесному распределению изотопов между всеми молекулярными формами водорода) следует ожидать концентрационной зависимости коэффициента разделения α в виде

$$\alpha = \frac{2[D_2] + [HD][H(Pd)]}{2[H_2] + [HD][D(Pd)]} \quad (1)$$

Рассмотрим эту зависимость на примере разделения смеси изотопов H—D. В области низких и высоких концентраций дейтерия на палладии протекают следующие реакции изотопного обмена:



и



константы равновесия которых связаны с значениями коэффициентов разделения в области

низких α_{HD} и высоких α_{DH} концентраций дейтерия:

$$K_1 = 2\alpha_{HD} = 2 \frac{[HD][H(Pd)]}{[H_2][D(Pd)]} \quad \text{и} \quad K_2 = \frac{1}{2}\alpha_{DH} = \frac{1}{2} \frac{2[D_2][H(Pd)]}{[HD][D(Pd)]}.$$

Учитывая, что константы равновесия реакций (2) и (3) связаны между собой константой равновесия реакции гомомолекулярного изотопного обмена $H_2 + D_2 = 2HD$ (K_{HD}), получаем соотношение

$$K_{HD} = 4\alpha_{HD}/\alpha_{DH}. \quad (4)$$

Поскольку всегда $K_{HD}^\infty > K_{HD}$, то $\alpha_{DH} > \alpha_{HD}$. Выражение для концентрационной зависимости коэффициента разделения может быть получено из его определения [см. уравнение (1)]. Например, общий коэффициент разделения связан с коэффициентом разделения в области малых концентраций дейтерия соотношением

$$\alpha = \left(\frac{4/K_{HD} + 2[H_2]/[HD]}{1 + 2[H_2]/[HD]} \right) \alpha_{HD} \quad (5)$$

Отношение $[H_2]/[HD]$ может быть выражено

через общую концентрацию протия (C):

$$C = \frac{[H_2] + \frac{1}{2} [HD]}{[H_2] + [HD] + [D_2]} = \frac{([H_2]/[HD]) + \frac{1}{2}}{([H_2]/[HD]) + 1 + (1/K_{HD}) ([HD]/[H_2])} \quad (6)$$

или

$$(1 - C) ([H_2]/[HD])^2 + \left(\frac{1}{2} - C\right) [H_2]/[HD] - C/K_{HD} = 0. \quad (7)$$

Из уравнения (5) при допущении $C \ll 1$ (в этом случае из уравнения (7) следует, что $\frac{[H_2]}{[HD]} \approx \frac{C}{K_{HD}} \cdot \frac{2}{1-2C} \approx \frac{2C}{K_{HD}}$) для области высокой концентрации дейтерия получаем выражение

$$\alpha = \alpha_{DH} \left(1 - \frac{4 - K_{HD}}{K_{HD}}\right) = \frac{4}{\alpha_{HD}} \left(1 - \frac{4 - K_{HD}}{K_{HD}} C\right), \quad (8)$$

совпадающее с известной приближенной концентрационной зависимостью коэффициента разделения [5]. Для области низкого содержания дейтерия (при $1 - C \ll 1$) можно получить аналогичное выражение, также описывающее линейную зависимость α от изотопной концентрации:

$$\alpha = \alpha_{HD} \left[1 - \frac{4 - K_{HD}}{K_{HD}} (1 - C)\right]. \quad (9)$$

Протяженность линейных участков на концах концентрационной зависимости, определяемая $\delta = (4 - K_{HD})/K_{HD}$, уменьшается с понижением температуры (при 0°C линейные участки концентрационной зависимости находятся в интервалах от 0 до 13 ат. % и от 90 до 100 ат. %). Наконец, при концентрации $C = 0,5$ с учетом соотношения $[H_2]/[HD] = 1/K_{HD}$ из уравнения (5) получаем, что $\alpha_0 = (2/\sqrt{K_{HD}}) \alpha_{HD} = \sqrt{K_0}$. Таким образом, при одинаковом соотношении разделяемых изотопов в газовой фазе коэффициент разделения будет определен из значения константы равновесия суммарной реакции изотопного обмена:



На рис. 2 представлены экспериментальные значения α , полученные при 0°C и равновесном содержании дейтерия в газовой фазе в интервале от 2 до 98 ат. %. Путем линейной экстраполяции зависимости в область низкого содержания дейтерия найдено предельное значение коэффициента разделения ($\alpha_{HD} = 2,16$), совпадающее со значением, полученным в рабо-

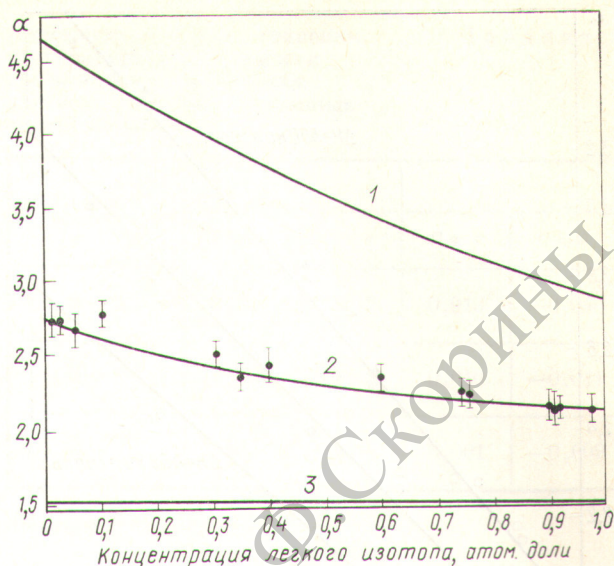


Рис. 2. Зависимость коэффициента разделения смесей протия с тритием (1), протия с дейтерием (2) и дейтерия с тритием (3) от изотопного состава газовой фазы при 0°C (● — эксперимент)

те [7] при проведении опытов с водородом природного изотопного состава. Это значение было положено в основу расчета по уравнению (5) концентрационной зависимости α для смеси Н—D, представленной на рис. 2 кривой 2 (значения констант равновесия всех реакций гомомолекулярного изотопного обмена приведены в табл. 1). Как видно из рис. 2, экспериментальные точки согласуются с расчетной зависимостью. На рис. 2 показаны также аналогичные зависимости для смесей Н—Т и D—Т, в основу расчета которых были положены опубликованные значения коэффициентов разделения $\alpha_{HT} = 2,93$ (среднее из значений 3,03 [1] и 2,84 [8]) и $\alpha_{DT} = 1,47$ [8].

Влияние температуры на концентрационную зависимость коэффициента разделения. Представляется интересным проследить влияние тем-

Константы равновесия реакций гомомолекулярного изотопного обмена в смесях Н—Т, Н—D и D—Т, рассчитанные по данным [6]

Таблица 1

T, °C	K_{HT}	K_{HD}	K_{DT}
—40	2,19	3,04	3,74
6	2,43	3,19	3,79
+40	2,66	3,30	3,84

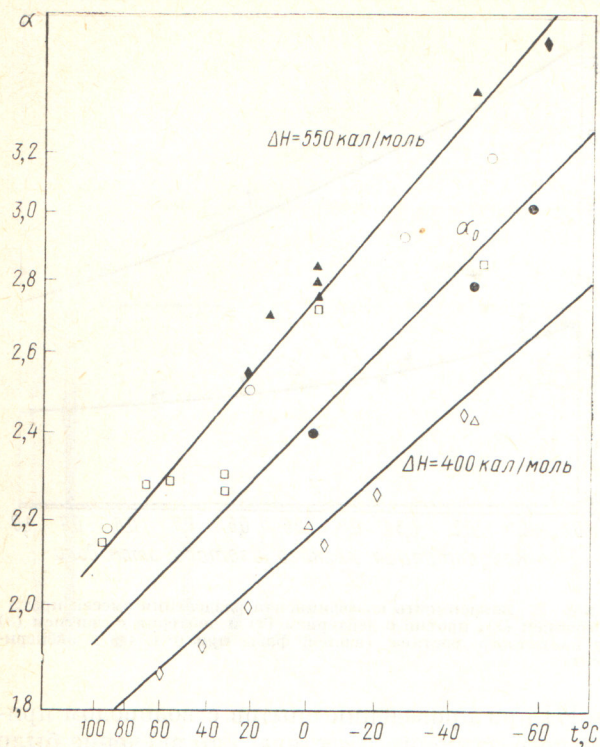


Рис. 3. Температурная зависимость разделения смеси Н — D в координатах $\lg \alpha$ от $1/T$:

Δ , $\bullet$, $\blacktriangle$ — результаты настоящей работы при $C_D \approx 0$; $C_D \approx 50$ и $C_D \approx 100$ ат. % соответственно; $\diamond$, $\blacklozenge$ — результаты [7] при $C_D \approx 0$ и $C_D \approx 70$ ат. %; $\circ$, $\square$ — результаты [9] и [14] при $C_D \approx 50$ ат. %

температуры на концентрационные зависимости коэффициентов разделения. Температурные зависимости для всех бинарных смесей изотопов водорода были получены с учетом принятого допущения о том, что колебания атомов водорода в кристаллической решетке палладия описываются моделью трехмерного гармонического осциллятора [1, 8—13].

Частоты колебаний атомов протия ω_H и дейтерия ω_D определяли по экспериментально найденному при 0°C предельному значению α_{HD} (2,16) и теоретически обоснованному [13] условию $\omega_H/\omega_D = 1,5$, при котором, по данным работы [11], расчет растворения протия и дейтерия в β -фазе палладия по принятой модели хорошо согласуется с экспериментальными значениями. Отношение сумм по состояниям связано с частотами колебаний ω_H и ω_D уравнением

$$\frac{Q_{H(Pd)}}{Q_{D(Pd)}} = \left\{ \frac{1 - \exp(-hc\omega_D/kT)}{1 - \exp(-hc\omega_H/kT)} \times \exp[-hc(\omega_H - \omega_D)/2kT] \right\}^3. \quad (11)$$

Помимо этого отношения в соответствии с реакцией (2) в выражение для коэффициента разделения α_{HD} входит отношение сумм по состояниям газообразных молекул H_2 и HD :

$$\alpha_{HD} = Q_{HD}Q_{H(Pd)}/Q_{H_2}Q_{D(Pd)}. \quad (12)$$

Отношения сумм по состояниям изотопных разновидностей молекул водорода рассчитывали по наиболее надежным данным [6]. По найденному значению ω_H и известному [1, 8] экспериментальному значению α_{HT} (2,93) была определена частота колебаний атомов трития по соотношениям, аналогичным уравнениям (11) и (12).

Результаты расчета частот, а также их значения, ранее найденные из теплоты растворения протия, дейтерия и трития в β -фазе палладия, приведены в табл. 2.

На рис. 3—5 представлены результаты расчета температурных зависимостей коэффициентов разделения в области малых и высоких концентраций тяжелого изотопа, зависимости, отвечающие одинаковому соотношению разделяемых изотопов в газовой фазе, а также опубликованные и экспериментальные данные настоящей работы. Изучению влияния температуры и давления на изотопное равновесие смеси Н — D посвящено достаточно большое число работ [7—9, 14]. Однако, как видно из рис. 3, результаты плохо согласовывались, так как

Сопоставление результатов расчета колебательных частот изотопных атомов водорода в кристаллической решетке β -фазы палладия с опубликованными данными

Таблица 2

Источник	T, K	Частоты колебаний, см ⁻¹		
		ω_H	ω_D	ω_T
Настоящая работа	273	476	317	254
[11]	555	437	290	—
[9], [12]	298	430	293	236 *
[13]	298	420	—	—

* Значение, полученное из теоретически рассчитанной теплоты растворения трития [12] с использованием данных [9] по растворению протия и дейтерия в β -фазе палладия.

Константы a и b в уравнении температурной зависимости коэффициента разделения для всех бинарных изотопных смесей водорода

Таблица 3

Смесь изотопов	a		b	
	$C \approx 1$	$C \approx 0$	$C \approx 1$	$C \approx 0$
H—T	123,4	186,9	0,013	—0,040
H—D	87,8	120,5	0,010	—0,011
D—T	49,4	58,0	0,001	—0,009

пением

$$\alpha_{HT} = \alpha_{HD} \alpha_{DT} \left(\frac{K_{HD}^{\infty}}{K_{HD}} \frac{K_{DT}^{\infty}}{K_{DT}} \frac{K_{HT}}{K_{HT}^{\infty}} \right)^{1/2} \quad (13)$$

Особый интерес приобретает расчетное определение коэффициентов разделения в смесях трития (или дейтерия) с высокой концентрацией трития ввиду того, что экспериментальное изучение α_{TH} и α_{TD} является сложной задачей. Следует отметить, что известные экспериментальные данные [1, 8] по коэффициентам разделения смесей H—T и D—T даже в области микроконцентраций трития немногочис-

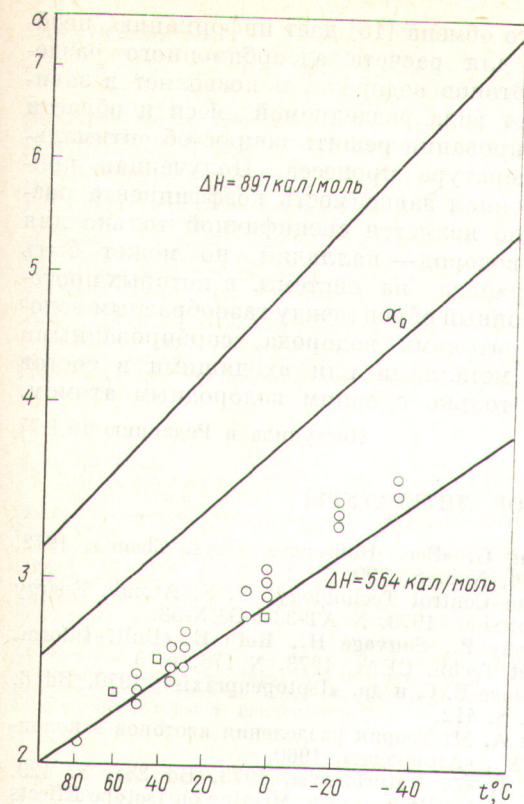


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента разделения смеси H—T в координатах $\lg \alpha$ от $1/T$ по данным работ [1] (O) и [8] (□)

ранее не учитывалась концентрационная зависимость коэффициента разделения. При учете последней наблюдается хорошее совпадение между экспериментальными данными, представленными на рис. 3—5, и результатами расчета, что свидетельствует о надежности последнего. Расчетные температурные зависимости коэффициентов разделения выражаются уравнением $\lg \alpha = a/T + b$, константы которого приведены в табл. 3.

Как видно из рис. 3—5, наиболее резкая концентрационная зависимость коэффициента разделения наблюдается для смеси H—T, а наиболее слабая — для смеси D—T. При этом для всех смесей с понижением температуры эта зависимость усиливается. Предельные значения α в области низких или высоких концентраций тяжелого изотопа для всех бинарных смесей связаны между собой через константы равновесия реакций гомомолекулярного обмена. Например, связь между бинарными коэффициентами разделения в области малых концентраций тяжелого изотопа выражается соотно-

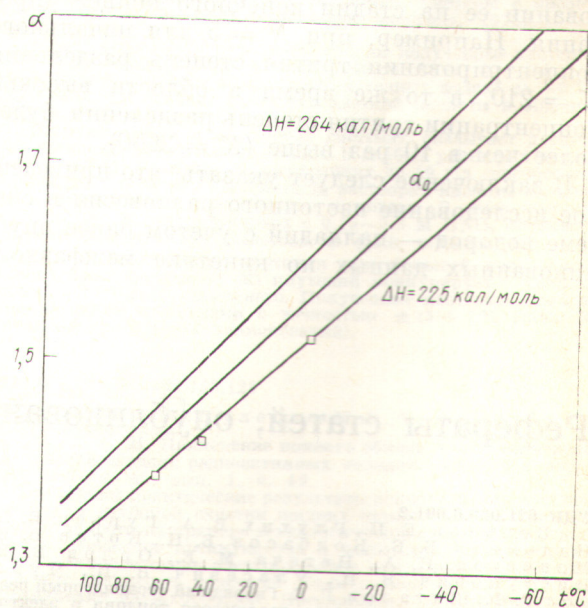


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициента разделения смеси D—T в координатах $\lg \alpha$ от $1/T$ по данным работы [8] (□)

ленны. Вопрос же о величине и температурной зависимости коэффициентов разделения смесей $H - T$ и $D - T$ в области высокой концентрации трития до сих пор вообще не обсуждался в литературе, включая работы, в которых рассматривались изотопные эффекты в системе водород — палладий применительно к решению задачи концентрирования трития.

При расчете адсорбционных установок для выделения трития нельзя использовать равновесные данные, относящиеся к области начального концентрирования. Об этом свидетельствуют результаты расчета концентрационной зависимости α для смеси $H - T$ по соотношениям (5)–(7). Из приведенной на рис. 2 расчетной кривой 1 видно, что при увеличении концентрации трития α возрастает в 1,7 раза, при этом наблюдается заметное отклонение от линейной зависимости. Так как в разделительной колонне происходит многократное умножение равновесного эффекта разделения в соответствии с уравнением Фенске ($K = \alpha^N$), то даже при сравнительно незначительном увеличении α достигаемая степень разделения K резко возрастает (особенно при большом числе ступеней разделения N). Таким образом, увеличение более чем в 1,5 раза коэффициента разделения приводит к значительному повышению эффективности процесса в области высокой концентрации трития, что является важным преимуществом системы водород—палладий при использовании ее на стадии конечного концентрирования. Например, при $N = 5$ для начального концентрирования трития степень разделения $K = 210$, в то же время в области высокой концентрации трития степень разделения будет более чем в 10 раз выше ($K = 2600$).

В заключение следует указать, что приведенное исследование изотопного равновесия в системе водород — палладий с учетом ранее опубликованных данных по кинетике межфазного

изотопного обмена [15] дает информацию, необходимую для расчета адсорбционного разделения изотопов водорода, и позволяет в зависимости от вида разделяемой смеси и области концентрирования решить вопрос об оптимальной температуре процесса. Полученная концентрационная зависимость коэффициента разделения не является специфичной только для системы водород—палладий, но может быть распространена на системы, в которых протекает изотопный обмен между газообразным водородом и атомами водорода, сорбированными другими металлами или входящими в состав молекул только с одним водородным атомом.

Поступила в Редакцию 18.I.77

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sickihg G. «Ber. Bunsenges. Phys. Chem.», 1972, Bd. 76, N 8, S. 790.
2. Tritium Control Technology. U. S. Atomic Energy Commission, 1973, N AT-33-1-GEN-53.
3. Hungony P., Sauvage H., Roth E. «Bull. Inform. Sci. et Techn. CEA», 1973, N 178, p. 3.
4. Недумова Е. С. и др. «Isotopenpraxis», 1970, Bd 6, N 11, S. 412.
5. Розен А. М. Теория разделения изотопов в колоннах. М., «Атомиздат», 1960.
6. Bron J. «Z. Naturforsch», 1973, Bd 28a, S. 129.
7. Botter F. In: Proc. Intern. Meeting on Isotope Effects in Physical and Chemical. Cluj (Roumanie), 1973, p. 1.
8. Андреев Б. М., Доманов М. М. «Журн. физ. химии», 1975, т. 49, № 5, с. 1258.
9. Wicke E., Nernst G. «Ber. Bunsenges. Phys. Chem.», 1964, Bd 68, S. 224.
10. Barrer R. Trans. Faraday Soc., 1944, v. 40, p. 374.
11. Boureau G., Kleppa O., Danter P. «J. Chem. Phys.», 1976, v. 64, N 12, p. 5247.
12. Sickihg G. «Z. Phys. Chem.», 1974, Bd 93, S. 53.
13. Bergsma J., Goedkoop J. «Physica», 1960, v. 26, p. 744.
14. Доманов М. М., Андреев Б. М., Гильбурд С. Э. В кн.: Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1970, т. 67, с. 104.
15. Андреев Б. М., Полевой А. С., Петренко О. В. «Атомная энергия», 1976, т. 40, вып. 5, с. 431.

Рефераты статей, опубликованных в настоящем выпуске

УДК 621.039.6.001.2

Велихов Е. П., Глухих В. А., Гурьев В. В., Кадомцев Б. Б., Колбасов Б. Н., Котов В. В., Моносзон Н. А., Нетеча М. Е., Орлов В. В., Пистунович В. И., Уласевич В. К., Чураков Г. Ф., Шаталов Г. Е. Гибридный термоядерный реактор токамак для производства делящегося топлива и электроэнергии. — «Атомная энергия», 1978, т. 45, вып. 1, с. 3.

Приводятся результаты предварительных проработок гибридного реактора на основе системы токамак. Выбрана система

с объемом плазмы 575 м³ с дополнительным нагревом плазмы инъекцией быстрых нейтральных частиц. Этот метод нагрева дает возможность осуществить режим двухкомпонентного токамака. Плазма и вакуумная камера окружены бланкетом, в котором происходит наработка делящегося вещества — плутония и выделяется тепло, преобразуемое в электроэнергию. Проведенная проработка показывает перспективность использования гибридного термоядерного реактора токамака для производства энергии и ядерного топлива (рис. 3, список литературы 4 наименования).