

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Crick R., Berard N., Wilder D. «J. Nucl. Mater.», 1968, v. 27, N 1, p. 97.
2. Leitten C., Beaver R. «Nucl. Appl.», 1968, v. 4, N 6, p. 398.
3. Рэй В. Е. Производство регулирующих стержней для ядерных реакторов. А., Атомиздат, 1965, с. 246.

4. Торопов Н. А. и др. Диаграммы состояния силикатных систем. Вып. 1. Л., «Наука», 1969.
5. Колонцова Е. В., Кулагов Э. Е. «Кристаллография», 1972, Т. 17, № 6, с. 1197.
6. Hauser O., Schenk M. «Phys. State Solid», 1966, v. 18, p. 547.
7. Schenk M. «Phys. State Solid», 1969, v. 36, p. K101.

УДК 621.039.3:546.11.02

Разделение изотопных смесей Н—D и Н—Т в системе водород — палладий

АНДРЕЕВ Б. М., ПОЛЕВОЙ А. С., ПЕТРЕНИК О. В.

Система молекулярный водород — водород, растворенный в палладии, характеризуется значительными равновесными коэффициентами разделения изотопов водорода α [1—4], большой емкостью палладия по водороду [1], что позволяет считать ее, по мнению ряда авторов [4, 5], одной из перспективных рабочих систем в процессах разделения, связанных с локализацией и концентрированием трития. Однако в литературе отсутствуют сведения о кинетике изотопного обмена, которые необходимы для нахождения оптимальных условий при разделении изотопов водорода в противоточных колоннах. Цель настоящей работы — изучение влияния основных параметров процесса разделения (температуры, давления, нагрузки) на скорость межфазного изотопного обмена.

Методика исследования кинетики межфазного изотопного обмена. При изучении кинетики были использованы методика ступенчатого изменения концентрации одного из разделяемых компонентов на входе

в колонну и измерения размывания фронта вещества на выходе из нее [6]. Схема установки изображена на рис. 1. Основной частью установки является обменная колонна длиной 80 см и диаметром 5 мм, заполненная палладиевой чернью с размером зерна 0,3—0,5 мм. После предварительного прогрева и откачки форвакуумным насосом палладиевая чернь насыщалась водородом определенного изотопного состава, хранящимся в калиброванном стеклянном баллоне. По изменению давления в стеклянном баллоне определялась емкость палладиевой черни по водороду. Колонна продувалась водородом (смесью против с дейтерием или тритием) через систему охлаждаемых жидким азотом ловушек, маностат и змеевик для термостатирования газа. Расход газа контролировался с помощью реометра. Давление в установке поддерживалось постоянным при помощи регулятора давления и измерялось ртутным манометром. Пробы на анализ дейтерия отбирались с помощью крана и ампулы и анализировались на спектрографе-

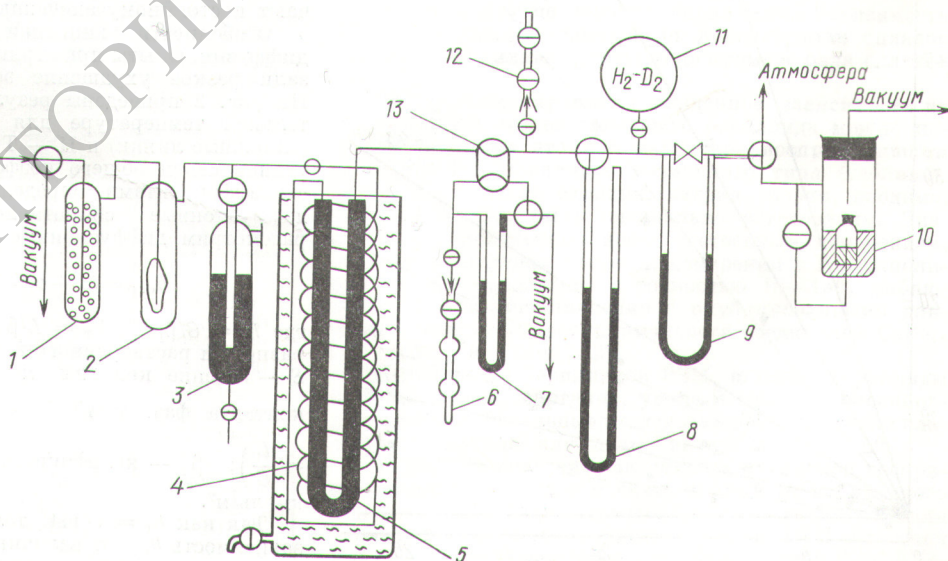


Рис. 1. Схема установки:

1, 2 — система охлаждаемых ловушек; 3 — маностат; 4 — змеевик; 5 — обменная колонна; 6 — ампула; 7 — манометр; 8 — ртутный манометр; 9 — реометр; 10 — регулятор давления; 11 — калиброванный стеклянный баллон; 12 — проточные ампулы; 13 — кран

монокроматоре ДС-1 [7]. Пробы на радиоактивность трития отбирались в проточные ампулы и анализировались при помощи счетчика внутреннего наполнения СБМ-8, работающего в режиме насыщения.

Результаты изучения внешнедиффузионной кинетики. Опыты по изучению зависимости скорости межфазного изотопного обмена от нагрузки и давления проводились в температурном интервале от 20 до 100 °C на изотопной смеси Н — D. Из результатов этих опытов, приведенных в таблице, видно, что независимо от нагрузки w и давления P высота единицы переноса (ВЕП), рассчитанная по изменению концентрации в газе, составляет $h_{ог} \approx 2$ см. Очевидно, что процесс массопередачи лимитируется диффузионным сопротивлением в газовой фазе, а диффузионный коэффициент внешней массоотдачи β_T является линейной функцией нагрузки. Вывод о лимитирующей стадии процесса межфазного изотопного обмена, сделанный по данным таблицы, подтверждается результатами работы [8], в которой не обнаружено влияния температуры при изменении от 20 до 40 °C на эффективность хроматографического разделения изотопов водорода на палладии, а также полученными экспериментальными данными по разделению изотопов H_2 — D_2 в колонне диаметром 3 мм, заполненной палладиевой чернью с размером зерна 1,0—1,5 мм. При давлении $P = 760$ мм рт. ст., линейной скорости газа $w = 3,0$ см/с и температуре 20, 40 и 60 °C полу-

Зависимость эффективности разделения смеси Н—D от нагрузки и давления при температуре 19—25 и 100 °C

$T, ^\circ C$	P , мм рт. ст.	w , см/с	ВЕП, см
100	737	1,14	$1,0 \pm 0,7^*$
100	735	2,84	$1,3 \pm 0,7$
100	735	7,10	$1,0 \pm 0,7$
100	737	9,94	$2,4 \pm 1,0$
21 **	750	1,76	$1,3 \pm 1,0$
25 **	732	2,76	$2,8 \pm 1,0$
25 **	750	3,74	$2,4 \pm 0,7$
23 **	770	3,74	$2,8 \pm 1,0$
20	747	4,54	$2,6 \pm 0,7$
21	745	5,68	$2,5 \pm 1,0$
21	746	10,65	$2,7 \pm 1,0$
25	750	10,65	$2,8 \pm 1,0$
21	750	14,75	$2,7 \pm 0,7$
22	540	16,60	$2,3 \pm 0,7$
20	522	15,50	$2,9 \pm 1,0$
19	500	18,30	$3,2 \pm 1,0$
22	422	17,10	$2,4 \pm 0,7$
19	200	7,36	$2,3 \pm 0,7$
21	746	9,35	$3,2 \pm 1,0$

* Ошибка в величине ВЕП, найденной по выходной кривой при вымывании против из палладия, меньше, чем в обратных опытах.

** Опыты проведены на колонне длиной 64 см и диаметром 6 мм.

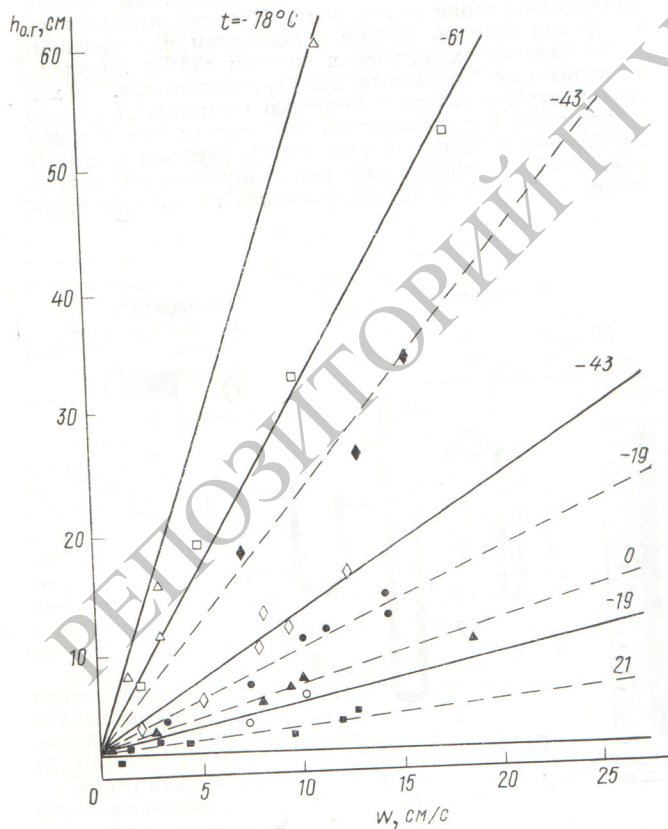


Рис. 2. Зависимость ВЕП при разделении смесей изотопов Н—D и Н—Т от нагрузки по газу

чены значения степени разделения 121; 86 и 53,4 соответственно, которые с учетом температурной зависимости коэффициента разделения α , по данным [2], отвечают постоянному значению ВЕП.

Особенности кинетики в области внутренней диффузии. Опыты при отрицательной температуре показали резкое ухудшение эффективности массообмена. На рис. 2 приведены результаты опытов при отрицательной температуре для изотопных смесей Н — D (сплошные линии) и Н — Т (пунктир). Исходя из аддитивной связи общего коэффициента массопередачи K_T с коэффициентами, определяющими внешне- и внутридиффузионные сопротивления $1/K_T = 1/\beta_T + \alpha/\beta_T$, рассмотрим диффузионные составляющие ВЕП:

$$h_{ог} = h_T + \alpha h_T / \lambda = h_T + \alpha G / \beta_T a S,$$

где $h_T = G / \beta_T a S$; $h_T = L / \beta_T a S$; G, L — потоки газообразного и растворенного в палладии водорода, кмоль/ч; S — сечение колонны, м²; a — удельная поверхность контакта фаз, м²/м³; λ — соотношение потоков ($\lambda = \frac{L}{G}$); β_T — коэффициент внутренней массоотдачи, кмоль/м².

Так как $h_T = \text{const}$, должна наблюдаться линейная зависимость $h_{ог}$ от величины газового потока. Угол наклона прямой будет определяться отношением $\alpha/\beta_T a$, т. е. с увеличением скорости внутридиффузионной стадии массопереноса и поверхности контакта фаз (или с уменьшением α) зависимость $h_{ог}$ от нагрузки стано-

вится более слабой (см. рис. 2)*. Из зависимости $\lg(\beta_a)$ от обратной температуры $1/T$ было найдено значение энергии активации процесса внутренней диффузии, лимитирующего массопередачу при отрицательной температуре, которое для смесей $H-D$ и $H-T$ оказалось равным $4,9 \pm 0,4$ ккал/моль, что хорошо согласуется с опубликованными значениями энергии активации диффузии атомов водорода в β -фазе палладия, найденными различными методами: ЯРМ — 3,9 ккал/моль [9], электрохимическим — 6,8 ккал/моль [10], по проницаемости палладиевой фольги — 5,7 ккал/моль [11].

По данным [4, 11], с наибольшей скоростью диффундирует в палладии атом дейтерия, а с наименьшей — атом трития (скорость диффузии последнего примерно в 1,5 раза меньше, чем скорость диффузии дейтронов). Отношения коэффициентов внутренней массоотдачи при разделении изотопных смесей $H-D$ и $H-T$, рассчитанные при температуре -19 и $-43^\circ C$, соответствуют отношению скоростей диффузии атомов дейтерия и трития в β -фазе палладия. Из полученных результатов следует, что высокую эффективность межфазного изотопного обмена можно получить только при отсутствии внутридиффузионного сопротивления. В этом случае ВЕП почти не зависит от температуры, давления, на-

грузки, а оптимальным условиям разделения соответствует предельно высокая линейная скорость газа, при которой незначителен отрицательный эффект от продольного перемешивания.

Поступило в Редакцию 21/V 1975 г.
В окончательной редакции 15/I 1976 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wicke E., Nernst G., Bunsenges Ber. «Phys. Chem.», 1964, v. 68, p. 224.
2. Доманов М. М., Андреев Б. М., Гильбурд С. Э. «Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева», 1970, вып. LXVII, с. 104.
3. Андреев Б. М., Доманов М. М. «Журн. физ. химии», 1975, т. XLIX, № 5, с. 1260.
4. Sicking G., Bunsenges Ber. «Phys. Chem.», 1972, v. 76, N 8, p. 790.
5. Tritium control technology, U. S. Atomic Energy Commission, 1973, N AT-33-1-GEN-53.
6. Сафонов М. С., Ширяев В. К., Горшков В. И. «Журн. физ. химии», 1970, т. XLIV, № 4, с. 975.
7. Недумова Е. С. и др. «Isotopenpraxis», 1970, Bd 6, N 11, S. 211.
8. Hoy J. «Science», 1968, N 161, p. 464.
9. Маккей К. Водородные соединения металлов М., «Мир», 1968.
10. Галактионова Н. А. Водород в металлах. М., «Металлургия», 1967.
11. Bonn B. e.a. «Phys. Chem.», 1972, v. 76, N 12, p. 1213.

* Относительная погрешность в определении $h_{0,0}$ при отрицательных температурах составляла в среднем 10—15%.

УДК 621.317.412:549.2:546.45

Магнитная восприимчивость бериллидов

ГЛАДКОВ В. П., ПЕТРОВ В. И., СВЕТЛОВ А. В., СКОРОВ Д. М., ТЕНИШЕВ В. И.

Методом Фарадея в полях 3—5 кэ при комнатной температуре измерена магнитная восприимчивость двухкомпонентных гетерогенных сплавов бериллия с редкоземельными и другими металлами. В сплавах, приготовленных дуговой плавкой, присутствовали фазы $MeBe_{13}$.

Атомная магнитная восприимчивость бериллидов при комнатной температуре (293 К)

Бериллид	χ_A , 10 ⁻⁶ ед. СГСМ	Бериллид	χ_A , 10 ⁻⁶ ед. СГСМ
CaBe ₁₃	-10±2	NdBe ₁₃	+390±5
ScBe ₁₃	-0,5±0,5	EuBe ₁₃	+350±50
TiBe ₁₂	+8±2	GdBe ₁₃	+2340±60
VBe ₁₂	+22±2	TbBe ₁₃	+3090±60
CrBe ₁₂	+292±1	DyBe ₁₃	+3600±50
MnBe ₁₂	+78±2	HoBe ₁₃	+3150±60
FeBe ₁₂	+6±0,5	ErBe ₁₃	+2460±50
CoBe ₁₂	-3±2	TmBe ₁₃	+1700±30
Ni ₅ Be ₂₁	+12±2	YbBe ₁₃	+480±10
CuBe ₃	0,0±0,5	LuBe ₁₃	-0,5±0,5
YBe ₁₃	-0,2±0,5	HfBe ₁₃	-10±2
NbBe ₁₂	-3±2	ThBe ₁₃	+160±10
LaBe ₁₃	-0,7±1	UBe ₁₃	+269±2
CeBe ₁₃	+131±1		

$MeBe_{12}$ или другие высшие бериллиды. Зависимость магнитной восприимчивости от концентрации сплавов линейная, что иллюстрируется на примере ряда сплавов (рис. 1).

При экстраполировании найденной зависимости до концентрации соответствующего бериллида можно получить значения атомной магнитной восприимчивости χ_A более 20 бериллидов различного типа (таблица). Шесть бериллидов скандия, иттрия, церия, неодима, хрома и железа были специально изготовлены. Значения χ_A , полученные непосредственным измерением, совпали в пределах точности измерений с экстраполированными. Совпадение с точностью 10—15% наблюдается и при сопоставлении с опубликованными данными о магнитной восприимчивости соединений $CeBe_{13}$ [1], $EuBe_{13}$ и $YbBe_{13}$ [2].

Большинство бериллидов РЗМ, а также бериллиды ванадия, хрома, марганца, урана и тория — высокопарамагнитные, остальные исследованные соединения слабопарамагнитные или диамагнитные.

На рис. 2 приведена зависимость магнитной восприимчивости бериллидов и окислов РЗМ от их атомного номера. Совпадение характера этой зависимости для бериллидов и окислов трехвалентных РЗМ является признаком трехвалентного состояния атомов РЗМ в бериллидах. Сделанный вывод согласуется с результатами анализа параметров решетки бериллидов [3], с данными Ольчезе [1], установившего, что церий в бериллиде