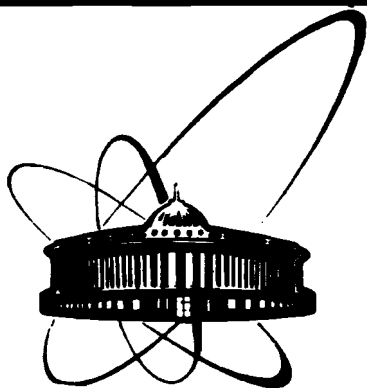


89-784



**ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА**

Б 955

P13-89-784

В.М.Быстрицкий, В.Г.Гурьянов¹, И.А.Ионесян²,
В.В.Латышев¹, М.П.Малек², В.Л.Николаев²,
Л.А.Ривкис², В.А.Столупин

**МЕМБРАННЫЙ АППАРАТ
ДЛЯ ДИФфуЗИОННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ
И ПОЛУЧЕНИЯ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА
ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ**

Направлено в журнал "Приборы и техника
эксперимента"

¹ Донецкий государственный медицинский институт
им. М.Горького

² Всесоюзный научно-исследовательский институт
неорганических материалов им. А.А.Бочвара

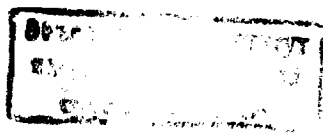
Экспериментальные исследования мю-катализа ядерных реакций синтеза изотопов водорода¹¹ требуют создания соответствующей аппаратуры для получения изотопов водорода особой чистоты (менее $10^{-6} \div 10^{-8}$ объемных % примесей N_2 , O_2 , H_2O , CO_2 и т.д.).

Известно, что наиболее эффективным методом получения сверхчистого водорода является метод диффузионной фильтрации с использованием непористых металлических мембран. В основе его лежит явление аномально быстрого проникновения водорода через специальные сплавы. Фильтрующие элементы из таких сплавов позволяют с высокой селективностью (до 10^{10}) и производительностью (до $0,5 \text{ дм}^3 (H_2) / \text{дм}^2 \cdot \text{с}$) отделять водород и его изотопы от многих газовых смесей¹².

Другими важными свойствами мембран из палладиевых сплавов являются более высокая растворимость легких изотопов водорода по сравнению с тяжелыми ("обратный" изотопный эффект) и большая диффузионная подвижность легких изотопов водорода в мембране при $T \geq 300^\circ\text{C}$, чем тяжелых. Это приводит к тому, что элементарный коэффициент разделения на мембране (который мультипликативно связан с коэффициентами последовательных стадий процесса проникновения) может достигать больших величин ($\alpha(H/D) \cong 1,6$; $\alpha(H/T) \cong 2,0^{1/3, 4}$).

С учетом этих особенностей, а также опыта эксплуатации мембранных аппаратов^{5, 6}, был сконструирован, изготовлен и испытан диффузионный фильтр изотопов водорода (ФИВД). Созданный аппарат, в отличие от уже известных устройств, может быть использован не только для получения сверхчистых протия, дейтерия, трития, но и для калибровки соответствующего аналитического оборудования, выделения тяжелых изотопов водорода из газовых смесей, а также для обогащения изотопов водорода.

Мембранный аппарат (рис. 1) представляет собой цилиндрическую стальную герметичную оболочку 1 с водоохлаждаемой рубашкой 2, содержащую рассекатель 6 и перегородку 7. Рассекатель выполнен в виде стакана с массивной стенкой, в которой концентрично расположены сквозные каналы 18 переменного сечения. Рассекатель соединен с наружной оболочкой связками 8 и 9, последняя — через сильфон 10. Оболочка и рассекатель образуют концентрический зазор, в котором коаксиально расположен цилиндрический направляющий кожух 11, жестко соеди-



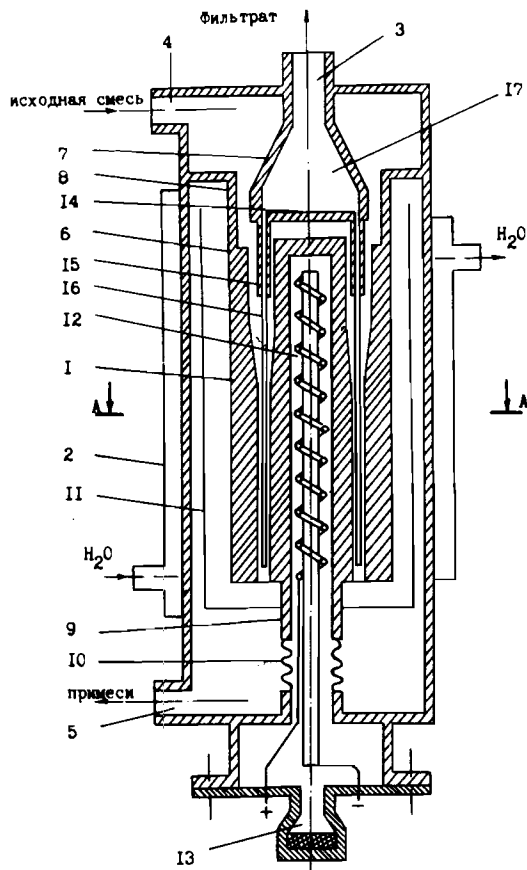


Рис. 1. Схема мембранного аппарата для диффузионного выделения и получения изотопов водорода особой чистоты.

ненный со связкой 9. Внутри рассекателя размещен нагреватель 12. Патрон 13 содержит сорбент трития. Перегородка 7 выполнена в виде стакана, в доньшке 14 которого расположены патрубки 15, соединенные жестко с капиллярными мембранами 16. Каждый патрубок с мембраной размещен по оси каналов в массивной стенке рассекателя. Мембраны со стороны свободного конца заглушены. Перегородка 7 образует полость 17 пермеата, которая имеет выход для чистых изотопов водорода через штуцер 3. Остальной объем, ограниченный оболочкой 1, представляет собой камеру исходной смеси.

Мембранный аппарат работает следующим образом.

Капиллярные мембраны нагревают до рабочей температуры 450°C , а холодную исходную смесь газов при температуре, равной температуре окружающей среды, подают через штуцер 4 в аппарат. При этом водородсодержащая смесь газов, частично нагреваясь, охлаждает через стенку полости 17 отходящие изотопы водорода, имеющие при выходе из капиллярных мембран температуру 450°C . В установившемся режиме работы аппарата возможно проникновение изотопов водорода через горячую стенку полости. В случае работы с тритием это не является опасным, так как поступающая в аппарат исходная смесь газов возвращается его снова в процесс разделения.

Частично подогретая исходная смесь газов, поступая в каналы рассекателя 6, охлаждает отходящие горячие изотопы водорода и нагревается до рабочей температуры 450°C (в основном, за счет соприкосновения с горячими стенками каналов рассекателя).

Нагретая до рабочей температуры исходная смесь вступает в контакт с капиллярной мембраной 16, омывая ее снаружи. Канал 18 имеет переменное сечение, сужаясь по длине до размера, незначительно превышающего наружный диаметр капиллярной мембраны. По мере прохождения исходной смеси газов вдоль мембраны 16 концентрация изотопов водорода уменьшается в результате их диффузии через мембрану, соответственно уменьшается и объем газовой смеси. Пропорционально уменьшению объема газовой смеси уменьшается и диаметр канала.

Отделенная от изотопов водорода горячая смесь газов проходит по кольцевому зазору между рассекателем 6 и направляющим кожухом 11 вверх, а затем по кольцевому зазору между кожухом 6 и оболочкой 1 вниз, охлаждаясь при этом за счет контакта с наружной охлаждаемой оболочкой корпуса 1. Цилиндрический кожух 11, являясь одновременно направляющим для потока смеси газов и экраном-отражателем теплового потока, способствует термостабилизации рассекателя. Смесь газов, имеющая температуру 50°C , поступает в нижнюю часть аппарата, охлаждая сильфон 10, что и обеспечивает его надежную работу.

По сравнению с известными устройствами предложенный аппарат имеет следующие преимущества.

1. Более эффективная работа мембран, обусловленная равномерным распределением нагрузки по их площади (что достигается гарантированным равномерным омыванием смесью газов всей поверхности капиллярных мембран и обеспечивается за счет их расположения вдоль оси сквозных обогреваемых каналов).

2. Глубокое извлечение изотопов водорода из смеси газов (это обеспечивается наличием в каналах узких участков в зоне прохождения смеси газов, обедненной изотопами водорода).

3. Малые утечки изотопов водорода через горячую стенку полости пермеата в окружающую среду (что достигается благодаря расположению полости пермеата в полости исходной смеси).

Испытания аппарата были проведены на стенде, принципиальная схема которого изображена на рис. 2. Стенд включает в себя: 1) систему подготовки газа; 2) аналитический блок; 3) систему вакуумирования; 4) систему термостатирования.

Система подготовки газа состоит из калиброванных емкостей, манометров и мановакуумметров, баллонов с водородом, которые соединены системой коммуникаций с ФИВД. Она позволяет осуществлять подачу водорода в ФИВД при заданных давлении и температуре.

Аналитический блок включает в себя калиброванные емкости, мановакуумметры и квадрупольный масс-спектрометр. Блок позволяет проводить измерение потока и состава газа.

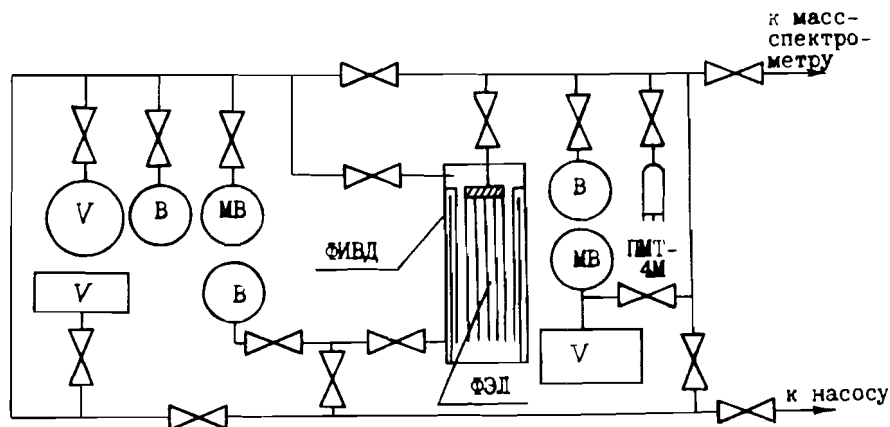


Рис. 2. Принципиальная схема испытательного стенда. В — вакуумметр, МВ — мановакуумметр, V — калиброванная емкость, ФИВД — диффузионный фильтр изотопов водорода, ФЭЛ — фильтрующий элемент.

Система вакуумирования обеспечивает вакуум в коммуникациях стенда и ФИВД.

Система термостатирования обеспечивает работу ФИВД в заданном тепловом режиме.

Испытания аппарата включали в себя: 1) проверку герметичности; 2) оценку степени чистоты водорода; 3) измерения дилатации мембран; 4) определение тепловых и температурных характеристик; 5) измерение производительности по протию и дейтерию. Полученные результаты позволили дать рекомендации по эксплуатации ФИВД.

Степень чистоты водорода оценивалась по разработанной методике на вакуумно-диффузионном стенде. После суточной тренировки коллектора ФИВД газовыделение с внутренних поверхностей стенок ФИВД составило менее 10^{-6} л/ч. Эта величина не изменилась и после подачи на вход ФИВД гелия при давлении ~ 1 атм. С учетом того, что минимальная производительность ФИВД составляет ≈ 10 л/ч, степень чистоты водорода на выходе аппарата оценивается не ниже, чем 99,9999% (при указанном уровне газоотделения).

Для определения области гарантированной эксплуатации фильтрующих элементов необходимы дилатационные характеристики мембран. Это обусловлено тем, что мембранные сплавы способны интенсивно растворять водород непосредственно из газовой фазы до весьма больших концентраций ($0,3 \div 0,6$ ат.Н/ат.Ме). Растворение сопровождается увеличением объема (концентрационная дилатация) и, как следствие, — развитием концентрационных напряжений с возможным разрушением мембраны¹⁷.

Таблица 1. Дилатация ($\Delta l/l$, %) сплава PbAg10Ni5,5 в атмосфере протия и дейтерия

Температура, T, °C	Давление, P, МПа		
	0,1 МПа (D ₂)	0,4 МПа (D ₂)	0,4 МПа (H ₂)
400	—	0,12	0,16
325	—	—	0,21
300	0,06	—	—
275	—	—	0,27
250	0,1	—	—
225	—	0,19	—
200	—	—	0,42
175	0,14	0,26	—
150	0,19	—	0,66
100	0,25	0,52	1,3
75	0,35	0,73	—
20	—	2,41	2,63

В настоящей работе фильтрующие элементы были выполнены в виде капилляров диаметром 2,5 мм с толщиной стенки 0,12 мм из сплава PdAg10Ni5,5¹⁸. Данный сплав по величине водородопроницаемости уступает сплавам типа "В"¹⁹, однако широко используется в промышленности для изготовления мембран, работающих при температуре $400 \div 500^\circ\text{C}$.

Методика дилатометрических измерений подробно описана в работе¹⁷. В табл. 1 представлены результаты по дилатации мембран в атмосфере протия и дейтерия. Для сравнения отметим, что дилатация сплава PdAg10Ni5,5 при температуре $>400^\circ\text{C}$ меньше, чем для сплавов типа "В" примерно в 1,5 раза. Расчеты, выполненные по методике¹⁰, позволили определить критические параметры $\alpha \rightarrow \beta$ перехода для данного сплава: $T_{кр} \approx 90^\circ\text{C}$; $P_{кр} \leq 0,4$ МПа (для сравнения у чистого палладия $T_{кр} = 300^\circ\text{C}$, а у сплава В-1 $T_{кр} = 50^\circ\text{C}$ ¹⁰).

Следует отметить, что данные по дилатации необходимы для расчета концентрационных напряжений и выбора режима эксплуатации аппарата. Вычисления концентрационных напряжений, выполненные по методике¹⁷, показали, что они не превышают предела упругости для рабочих режимов ФИВД.

В процессе испытаний проводились также исследования микроструктуры рабочих участков и мест герметизации мембран. Оказалось



Рис. 3. Микроструктура мембраны.

(рис. 3), что на толщину мембраны (0,12 мм) приходится более 10-15 зерен, которые существенно текстурированы. Их продольные размеры в 3-4 раза превышают поперечные размеры. Важно также, что в местах герметизации слая рекристаллизация не проходила; зерна остались такими же, как и на рабочих участках. Выявленная микроструктура является оптимальной для надежной эксплуатации фильтрующих элементов в течение 3 ÷ 5 лет.

На заключительном этапе испытаний проводились исследования зависимости производительности ФИВД по протию и дейтерию от температуры и давления на входе мембраны (табл. 2). Как видно из таблицы, производительность быстро увеличивается с ростом температуры. При рабочей температуре 500°C производительность аппарата по протию составляет 30 л/ч, а по дейтерию 18,8 л/ч. Из этого следует, что изотопный эффект производительности $Q(H_2)/Q(D_2) \approx 1,6$ близок к значениям данной величины для других мембранных сплавов на основе палладия^[2-5].

Зависимость производительности аппарата от входного давления для различных температур, как это видно из рис. 4, удовлетворительно описывается законом Сивертса.

Проведенные испытания в целом подтвердили работоспособность и высокую эффективность предложенного аппарата, позволили уточнить

Таблица 2. Зависимость производительности (л/ч) фильтра от величины входного давления при различных температурах ($P_{\text{вых}} = 0$)

Изотопы	$P_{\text{вх}}, \text{кПа}$								
	97,9	77,6	57,6	37,6	18,8	12,8	6,7		
$T, ^\circ\text{C}$									
Протий	400	19,9	16,4	14,1	11,3	6,9	5,0	3,0	
	500	30,0	24,0	20,1	16,3	9,4	6,1	3,8	
Дейтерий	400	11,3	9,6	7,3	6,3	3,9	2,8	1,8	
	500	18,8	15,2	12,8	10,5	6,2	4,7	2,9	

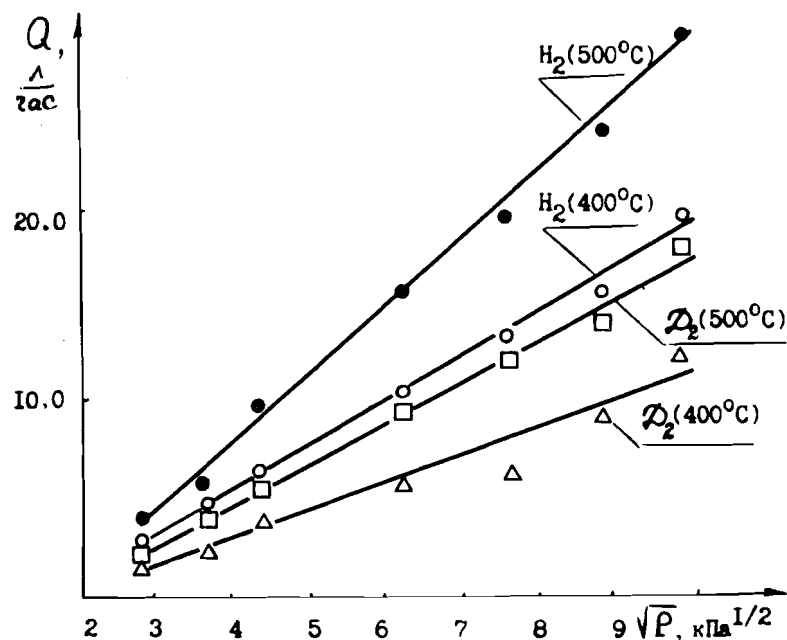


Рис. 4. Зависимости производительности аппарата от давления на входной стороне мембраны при различных температурах и вакууме на выходной стороне мембраны.

расчетные технические характеристики и дать рекомендации по его эксплуатации.

В заключение авторы выражают благодарность В.П.Джелепову и В.К.Капышеву за поддержку и постоянный интерес к работе, В.И.Дарвиной, А.А.Кузнецову за помощь при разработке и испытаниях аппарата, В.А.Уткину за полезные консультации при проектировании и испытании аппарата, И.С.Соковнину и Ш.Г.Шамсутдинову — за сборку аппарата и участие в испытаниях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Быстрицкий В.М. и др. — ЖЭТФ, 1981, 80, с.1700.
2. Латышев В.В., Гурьянов В.Г., Федоров С.А. — Препринт Дон.ФТИ, 80-11(148). Донецк, 1988.
3. Латышев В.В., Гольцов В.А., Федоров С.А. — Атомная энергия, 1982, 63, вып.3, с.32.
4. Федоров С.А. и др. — Тезисы докладов V Всесоюзной конференции "Методы определения и исследования газов в металлах". Москва: изд. ГЕОХИ, 1988.
5. Гольцов В.А. и др. — Атомная энергия, 1982, 52, вып.2, с.135.
6. Быстрицкий В.М. и др. — Препринт ОИЯИ 13-6028, Дубна, 1971.
7. Кошель В.И., Латышев В.В., Гольцов В.А. — ФХММ, 1984, 16, с.52.
8. Родина А.С., Ульянова Н.И., Доронищева Н.И. — А. с. №182698 (СССР). Опубл. в бюлл. "Изобретения, промышленные образцы, товарные знаки", 1966, №12, с.32.
9. Гольцов В.А. — Водород в металлах. Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомно-водородная энергетика и технология. М.:Атомиздат, 1978, вып.1, с.193.
10. Латышев В.В., Гурьянов В.Г. — ЖФХ, 1988, т.LXII, №2, с.481.

Рукопись поступила в издательский отдел
20 ноября 1989 года.

Быстрицкий В.М. и др.

P13-89-784

Мембранный аппарат для диффузионного выделения
и получения изотопов водорода особой чистоты

Приводится конструкция диффузионного фильтра изотопов водорода. Созданный аппарат может быть использован для получения сверхчистых изотопов водорода, их обогащения, калибровки аналитического оборудования, а также для выделения тяжелых изотопов водорода из газовых смесей. При температуре 500°C производительность аппарата по протию составляет 30 л/ч, по дейтерию — 19 л/ч.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1989

Перевод авторов

Bystritsky V.M. et al.

P13-89-784

A Membrane Device for Diffusional Separation
and Production of Ultra-Pure Hydrogen Isotopes

A design of the diffusion filter for hydrogen isotopes is described. The device can be used for production of ultra-pure hydrogen isotopes, their enrichment, calibration of the analytical equipment and separation of heavy hydrogen isotopes from gas mixtures. At the temperature of 500°C the production rate of the device is 30 l/h for protium and 19 l/h for deuterium.

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Problems, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1989