

Вакуумно-десорбционный метод разделения изотопной смеси $H_2 + D_2$ с использованием квантового процесса орто–пара-конверсии при водородной температуре

Г.Г. Жунь, О.Е. Борщ

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»

ул. Кирпичева, 2, г. Харьков, 61002, Украина

E-mail: zhuchishe2010@gmail.com, boe60@ukr.net

Статья поступила в редакцию 25 октября 2019 г., опубликована онлайн 25 ноября 2019 г.

На впервые разработанном вакуумном насосе-сепараторе с неизотермической многослойной (до 100 слоев) системой рабочих элементов (из перфорированных экранных и прокладочных материалов) разработана эффективная откачка и разделение (при гелиевой температуре) модельной газовой смеси из He, H_2 , D_2 , N_2 , Ar и других компонентов (близкой к образующейся в термоядерном реакторе) с выделением из нее при десорбции до 44% D_2 . Проведенное усовершенствование конструкции вакуумного насоса-сепаратора и использование катализатора орто–пара-конверсии позволило при водородной температуре увеличить выделение D_2 из модельной смеси до 64–69%.

Ключевые слова: вакуумный насос-сепаратор, дейтерий, катализатор, орто–пара-конверсия, реактор.

1. Введение

Важной проблемой управляемого термоядерного синтеза является разработка высокоэффективной теплозащиты для криогенных устройств реактора и системы откачки образующихся при реакции продуктов с дальнейшим выделением из них D_2 для возвращения в термоядерную «топку».

Проведенные ранее [1] многолетние исследования многоэлементной теплозащиты на основе экранно-вакуумной теплоизоляции (ЭВТИ) [2] на более 7000 низкокачественных азотных криососудах позволили изучить физические параметры и новые особенности трехмерных процессов тепломассопереноса. В результате стало возможным выявить все факторы в теплозащите низкокачественных криососудов, ухудшающие ее качество, и впервые разработать банк данных по созданию новых высокоэффективных изоляционных материалов и получить теоретические соотношения для проектирования, конструирования и машинного изготовления теплозащитных пакетов из ЭВТИ с теплопроводностью, близкой к минимальным калориметрическим значениям, на температурный уровень от 4 до 120 К и многолетний (до 15 лет) срок эксплуатации.

Разработка научно-технических основ изготовления высокоэффективной криогенной теплозащиты — решение важной научно-технической задачи для таких современных направлений науки и техники, как ракетно-космическая, системы термоядерного реактора, сверхпроводимость, энергетика, криомедицина, криобиология и других.

На базе усовершенствованных азотных криобиологических сосудов емкостью 35 л с диаметром горловины 50 и 120 мм разработана серия вставных (модульных) оптимизированных по теплопритокам ловушек, криовакуумных и криоадсорбционных вакуумных насосов и адсорберов с потерями криоагентов в 6–10 раз меньшими в сравнении с аналогами [3,4].

В работе [5] для решения задачи селективной откачки продуктов термоядерной реакции была предложена сложная установка с большим количеством ловушек, вакуумных насосов и адсорберов на различном температурном уровне. В связи с актуальностью данной задачи предложено другое, более эффективное ее решение.

Для этого разработан новый (не имеющий аналогов) криогенный конденсационно-адсорбционный вакуумный насос-сепаратор [3,6]. Он представляет собой размещенную в межстенной полости оптимизированного

криососуда (емкостью 35 л) многослойную (до 100 слоев) неизотермическую систему из перфорированных алюминиевых экранов (толщиной 5–12 мкм) и прокладок из синтетических бумаг (толщиной 40 мкм) между ними. На холодной стенке внутреннего резервуара насоса в межстенной полости используется также тканый адсорбционный вакуумный насос толщиной 5 мм, массой 2,8 кг.

После заполнения данного устройства жидким криоагентом по толщине его слоев устанавливается градиент температуры от криогенной до температуры наружной стенки, равной температуре окружающей среды. При этом, в результате использования большого количества слоев, между двумя соседними из них устанавливается очень малый перепад температур, равный 2,3–2,9 К. Вследствие этого при откачке через них газовой смеси от теплой стенки (с вакуумировочным штуцером) к холодной (с адсорбционным вакуумным насосом) в результате теплообмена каждая газовая молекула автоматически находит по толщине многослойной системы участки с температурой, близкой к ее конденсации, при которой энергия взаимодействия между поверхностью и молекулой достигнет максимального значения. В таких местах будет происходить криоконденсация (адсорбция) каждого компонента откачиваемой газовой смеси и ее разделение по толщине системы.

Проверка работоспособности предложенного устройства была выполнена при гелиевой температуре. В нем было использовано 60 слоев из перфорированной Al-фольги (толщиной 12 мкм) и прокладочной бумаги HT-10 (состоящей из 70% базальтовых и 30% целлюлозных нитей) между ними. Исследования проводились на установке, описанной в работе [6], с использованием модельной газовой смеси: 2,3 мол.% He, 19,7 мол.% H_2 , 10,2 мол.% D_2 , 17,8 мол.% N_2 , 10,4 мол.% Ar, 14,7 мол.% CH_4 , 10,9 мол.% CO_2 . Данная модельная смесь, согласно [5], по составу близка к образующейся в термоядерном реакторе.

После приготовления модельной газовой смеси в калиброванной емкости объемом $0,092 \text{ м}^3$ при давлении $1,1 \cdot 10^5 \text{ Па}$, заполнения внутреннего резервуара вакуумного насоса жидким гелием и установления теплового равновесия следовала откачка газовой смеси из камеры и удаление жидкого гелия из устройства. Затем проводилась десорбция откачанной газовой смеси путем постепенного нагревания слоев изоляции от холодной стенки внутреннего резервуара регулируемым электронагревателем по разработанной температурно-временной программе. Одновременно проводилась откачка десорбированного газа с отбором в специальные пробоотборники (охлажденные жидким азотом) для последующего анализа на хроматографе с точностью $\pm 4\%$. Полученные при этом результаты представлены в табл. 1.

Из табл. 1 следует, что вначале в течение 2,1 мин из вакуумного насоса десорбировался He, имеющий самую низкую теплоту адсорбции (Q_a^{He}) и температуру конденсации (T_{cond}^{He}) [7]. Поэтому он адсорбировался на самых холодных участках многослойной системы. После этого из устройства десорбировалась смесь He с H_2 .

В интервале от 4,4 до 8,9 мин выделялся только H_2 , характеризующийся более высокими (по сравнению с He) теплотой адсорбции Q_a^{He} и температурой конденсации ($T_{cond}^{He_2}$), а затем смесь H_2 с D_2 . В интервале от 14,8 до 19,1 мин десорбировался D_2 и т. д. Последним, как видно из табл. 1, выделялся диоксид углерода CO_2 , имеющий самую высокую теплоту адсорбции $Q_a^{CO_2}$ и температуру конденсации ($T_{cond}^{CO_2}$). Десорбция каждого компонента откачанной смеси происходила при нагревании участка теплоизоляции, где он адсорбировался, на 3–5 К.

Согласно данным [7], теплота адсорбции и температура конденсации для компонентов исследуемой модельной газовой смеси располагаются в следующей последовательности:

$$Q_a^{He} < Q_a^{H_2} < Q_a^{D_2} < Q_a^{N_2} < Q_a^{Ar} < Q_a^{CH_4} < Q_a^{CO_2}; \quad (1)$$

$$T_{cond}^{He} < T_{cond}^{H_2} < T_{cond}^{D_2} < T_{cond}^{N_2} < T_{cond}^{Ar} < T_{cond}^{CH_4} < T_{cond}^{CO_2}. \quad (2)$$

Именно в этой последовательности происходит (как следует из табл. 1) и разделение компонентов модельной газовой смеси по толщине неизотермических слоев устройства при охлаждении. В обратном порядке происходит их выделение в процессе десорбции, начиная от холодной стенки. Из полученных результатов следует, что после проведенной откачки газовой смеси вакуумным насосом в процессе десорбции возможно

Таблица 1. Характеристики процесса десорбирования из вакуумного насоса-сепаратора модельной газовой смеси

Интервал процесса десорбции τ , мин	Изменение состава десорбированного газа	Параметр выделения P_e , %
0–2,1	He	41
2,1–4,4	He + H_2	–
4,4–8,9	H_2	43
8,9–14,8	$H_2 + D_2$	–
14,8–19,1	D_2	44
19,1–22,8	$D_2 + N_2$	–
22,8–25,3	N_2	46
25,3–27,2	$N_2 + Ar$	–
27,2–30,4	Ar	47
30,4–34,3	Ar + CH_4	–
34,3–38,6	CH_4	49
38,6–43,1	$CH_4 + CO_2$	–
> 43,1	CO_2	51

получение части каждого компонента в чистом виде. В связи с этим разработанное устройство названо конденсационно-адсорбционным вакуумным насосом-сепаратором.

На основании полученных результатов на рис. 1 схематично показано распределение температур по толщине рабочих слоев вакуумного насоса-сепаратора, а также чистых компонентов из откачанной модельной газовой смеси.

Эффективность происходящего разделительного процесса на рабочих слоях разработанного вакуумного насоса-сепаратора предложено характеризовать параметром разделения (с точностью $\pm 1\%$):

$$P_e = (V_{\text{des}}/V_{\text{tot}}) \cdot 100, \% \quad (3)$$

где V_{des} — объем компонента откачиваемой газовой смеси, который выделяется в чистом виде в процессе десорбции; V_{tot} — общий объем данного компонента, содержащегося в откачиваемой вакуумным насосом исходной модельной газовой смеси.

В табл. 1 представлены также параметры P_e , полученные для модельной газовой смеси на вакуумном насосе-сепараторе, охлажденном до гелиевой температуры. Из нее следует, что наименьший коэффициент извлечения P_e достигается для гелия ($P_e^{\text{He}} = 41\%$), характеризующегося наименьшей теплотой адсорбции (температурой конденсации). С повышением теплоты адсорбции увеличивается и разделительный эффект для газов. В результате для молекул CO_2 с самой высокой теплотой адсорбции параметр извлечения $P_e^{\text{CO}_2}$ также получен наибольший (51%).

После этого было показано [8], что более эффективно модельную газовую смесь возможно откачивать и разделять при последовательном использовании сначала

конденсационно-адсорбционного вакуумного насоса-сепаратора, охлажденного до азотной температуры, в котором выделяются N_2 и все другие компоненты с более высокой температурой кипения (Ar , CH_4 , CO_2). Далее из азотного вакуумного насоса газовая фаза откачивается аналогичным устройством, охлажденным до водородной температуры, в котором из исходной модельной смеси выделяются уже только H_2 и D_2 . Оставшийся после этого в газовой фазе He вакуумировался либо многослойным вакуумным насосом-сепаратором, охлажденным до гелиевой температуры, либо, что дешевле, диффузионным или другим подходящим вакуумным насосом. Данная технология процесса вакуумирования и разделения газовой смеси характеризуется наименьшими энергозатратами, поскольку при водородной и гелиевой температурах (стоимость получения которых соответственно в ~ 5 и ~ 20 раз выше азотных [7]) селективно откачиваются уже существенно меньшие объемы газовых смесей.

Были разработаны методы совершенствования разделительного процесса для вакуумных насосов с водородной температурой при откачке смеси H_2 с D_2 , а также с азотной — для смеси $\text{N}_2 + \text{Ar} + \text{CH}_4 + \text{CO}_2$.

Это позволило на многослойном вакуумном насосе-сепараторе с азотной температурой увеличить параметры разделения P_e в сравнении с данными характеристиками на гелиевом неоптимизированном вакуумном насосе (представленными в табл. 1) для N_2 (с 46 до 67%), Ar (с 47 до 69%), CH_4 (с 49 до 63%) и CO_2 (с 51 до 64%) [9]. Улучшение разделительного процесса достигнуто за счет повышения количества рабочих слоев по толщине устройства с 60 до 100, что увеличивало адсорбционную поверхность, а также путем использования прокладочного материала с адсорбентом.

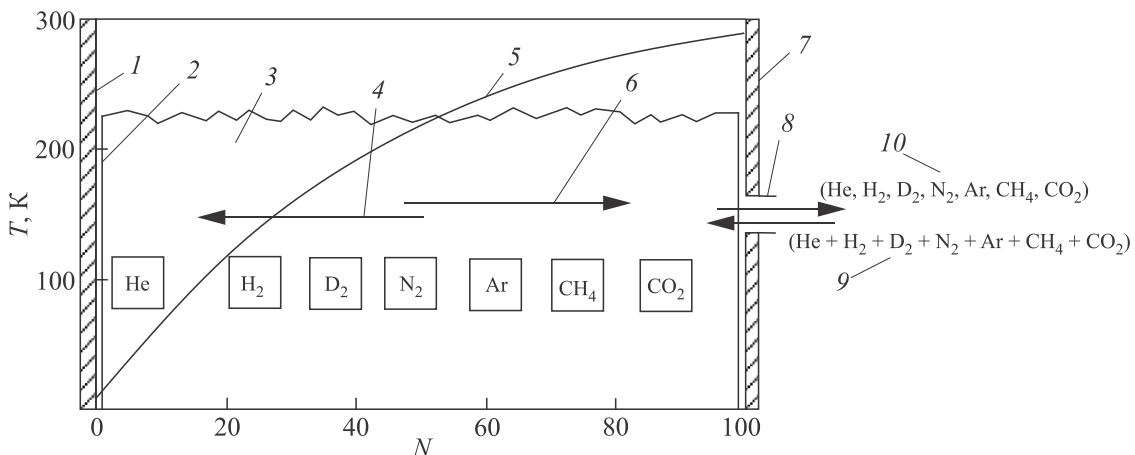
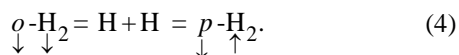


Рис. 1. Схематическое представление распределения в толще рабочих слоев конденсационно-адсорбционного вакуумного насоса-сепаратора компонентов из откачанной при гелиевой температуре газовой смеси (N — количество рабочих слоев): 1 — стенка внутреннего сосуда с жидким гелием; 2 — слой адсорбционной ткани вакуумного насоса; 3 — многослойная система из перфорированных экранов и прокладок между ними; 4 — направление откачки газовой смеси; 5 — температурная кривая для рабочих слоев; 6 — откачка десорбированных газов; 7 — наружная стенка вакуумного насоса; 8 — штуцер насоса; 9 — откачиваемая модельная газовая смесь; 10 — выделение чистых компонентов при десорбции.

Проведено также усовершенствование разделительного процесса для смеси H_2 с D_2 на водородном вакуумном насосе-сепараторе, результаты которого приведены ниже.

2. Методики исследования

Ранее [10] при разработке эффективного динамического низкотемпературного адсорбционного метода выделения D_2 из смеси с H_2 была установлена значительная зависимость данного процесса от состава их орто–пара ($o-p$)-модификаций. Известно [11], что при нормальных условиях нормальный водород ($n-H_2$) и тритий ($n-T_2$) содержат 75% орто- и 25% пара-модификаций, а дейтерий ($n-D_2$) — 33% пара- и 67% орто-модификаций. Сколь угодно большое возрастание температуры не смещает равновесие их орто–пара-модификаций. С понижением температуры орто–пара-состав изотопов водорода изменяется в результате квантового эффекта переориентации их ядерных спинов, как показано на схеме в случае квантового перехода $o-H_2$ в $p-H_2$:



Установлено, что данный механизм диссоциации молекул $o-H_2$ на атомы с последующей их рекомбинацией в молекулы $p-H_2$ с антипараллельными спинами эффективно происходит на веществах (катализаторах) с парамагнитными свойствами, содержащими ионы Sr, Mn, Fe, CO и Ni [12,13]. В результате данных процессов орто–пара-превращений (орто–пара-конверсии) при каждой криогенной температуре для изотопов водорода устанавливается определенный равновесный орто–пара-состав. Например, равновесный водород при азотной температуре ($e-H_2^{78K}$) состоит из 50% $o-H_2$ и 50% $p-H_2$. При 20,4 К равновесный водород ($e-H_2^{20,4K}$), а при 5 К равновесный тритий ($e-T_2^{5K}$) находятся почти полностью в пара-состоянии. Почти полный переход D_2 в орто-состояние происходит при 7 К.

Исследование низкотемпературного адсорбционно-го равновесия $o-p$ -модификаций H_2 и D_2 показали, что из них преимущественно адсорбируется $o-H_2$ и $p-D_2$, т.е. те модификации, энергия которых в свободном состоянии для основного вращательного уровня составляет \hbar^2/\hat{J} [11]. Из этого следует, что молекулы H_2 имеют минимальную энергию, находясь в p -модификации, а D_2 — в орто-состоянии. Таким образом, для достижения максимального разделительного эффекта при откачке вакуумным насосом-сепаратором смеси $H_2 + D_2$, необходимо, чтобы на его участке с температурой 20–30 К откачиваемый через многослойную систему H_2 имел минимальную энергию, находясь в p -состоянии, а дейтерий — максимальную, находясь в исходном нормальном состоянии ($n-D_2$) с содержанием 33% $p-D_2$. Для достижения таких условий необходимо в вакуумном насосе-сепараторе использовать специальные катализаторы орто–пара-конверсии [12]. При этом следо-

вало учесть, что на одинаковых катализаторах константа скорости $o-p$ -конверсии для водорода ($K_{o-p}^{H_2}$) в ~ 15 раз выше аналогичной характеристики для дейтерия ($K_{p-o}^{D_2}$) вследствие значительного различия в магнитных моментах дейтрона (M_D) и протона (M_H) согласно уравнению [11,12]

$$K_{o-p}^{H_2} = K_{p-o}^{D_2} \left(\frac{M_H}{M_D} \right)^2. \quad (5)$$

Эти различия в значениях констант $K_{o-p}^{H_2}$ и $K_{p-o}^{D_2}$ облегчают решение задачи совершенствования процесса откачки и разделения изотопной смеси H_2 с D_2 на многослойном вакуумном насосе-сепараторе.

Исследования по совершенствованию процесса откачки и разделения изотопной смеси H_2 с D_2 проводились на многослойных (с 80 и 100 слоями) вакуумных насосах-сепараторах с жидким водородом. В качестве экранного материала в нем использовалась Al-фольга (толщиной 5 и 12 мкм). Прокладками между ними служила бумага НТ-10 и УСНТ-10 (состоящая из 65% целлюлозных, 30% лавсановых и 5% углеродных волокон). Масса многослойной системы в вакуумном насосе-сепараторе составляла 1,7–1,9 кг (50% экранного и 50% прокладочного материала).

Исследование в вакуумном насосе-сепараторе влияния на разделительный процесс изотопной смеси $H_2 + D_2$ их орто–пара-состава вначале было проведено на модельных смесях с различными известными $o-p$ -составами. Предполагалось, что изменения $o-p$ -состава происходят в результате переориентации их ядерных спинов и перехода из высокого на более низкий энергетический уровень при воздействии катализатора $o-p$ -конверсии.

Используемые при этом в экспериментах H_2 и D_2 с равновесными для температуры жидкого азота $o-p$ -составами ($e-H_2^{78K}$, $e-D_2^{78K}$) получали на установке [14] с модульным адсорбером [4], заполненным смесью порошкообразного Fe_2O_3 (являющегося катализатором $o-p$ -конверсии) с ватой для улучшения газопроницаемости. После охлаждения адсорбера с данным катализатором до азотной температуры через него пропускался $n-H_2$ ($n-D_2$) при давлении $1,1 \cdot 10^5$ Па. Скорость прохождения данных газов регулировалась в пределах 0,01–0,05 л/(мин·см²) таким образом, чтобы на выходе из адсорбера водород (дейтерий) имел равновесный при азотной температуре $o-p$ -состав.

Водород и дейтерий с равновесными при водородной температуре $o-p$ -составами ($e-H_2^{20K}$, $e-D_2^{20K}$) получали конденсацией исходных $n-H_2$ и $n-D_2$ в модульном адсорбере с катализатором Fe_2O_3 , выдержкой в течение 2–3 ч, последующим испарением, сбором их в медные сосуды, охлаждаемые жидким азотом, и дальнейшим использованием для приготовления исходной модельной газовой смеси.

Относительное содержание *o-p*-модификаций в H_2 и D_2 определяли в анализаторе [10] на установке [14] по разности давлений насыщенных паров «нормальных» и искомым газам. Точность определения концентрации *o*- H_2 в водороде составляла $\pm (0,2-0,3)\%$ и *p*- D_2 в дейтерии $\pm 1\%$.

Проведенные исследования для большого количества разработанных прокладочных материалов [3] показали отсутствие у них свойств каталитической реакции *o-p*-конверсии для модификаций изотопов водорода. В связи с этим был разработан метод получения высокоэффективной прокладочной бумаги на основе УСНТ-10, обладающей свойствами катализатора *o-p*-конверсии. Для этого ее поверхность предварительно распушивалась специальным скребком. Затем на 0,9 кг такой бумаги напылялся (от 0,08 до 0,14 кг) перетертый в мелкий порошок катализатор Fe_2O_3 . Изготовленные таким методом прокладки (со свойствами катализаторов *o-p*-конверсии) использовались при изготовлении многослойной системы в экспериментальных вакуумных насосах-сепараторах.

Каталитическая активность прокладочной бумаги УСНТ-10 со свойствами катализатора *o-p*-конверсии исследовалась на установке [14] в модульном адсорбере при водородной температуре. Через данную бумагу-катализатор пропусклся исходный *n*- H_2 при давлении $1,1 \cdot 10^5$ Па со скоростью $\sim 0,02$ л/(мин·см²). После достижения стационарного режима проводился отбор части прошедшего через адсорбер газа на анализ содержания в нем *p*- H_2 . Из полученных результатов определялись константы скорости *o-p*-конверсии (*K*) (с точностью $\pm 1\%$) согласно уравнению [12]

$$K = \frac{n}{V} \ln \frac{1 - C_0/C_e}{1 - C_{p-H_2}/C_e}, \quad (6)$$

где *V* — объем используемого материала-катализатора, см³; *n* — количество полученного в результате реакции *p*- H_2 , моль/с; *C*₀ — начальная концентрация *p*- H_2 , %; *C*_{*e*} — равновесная концентрация *p*- H_2 , соответствующая температуре, при которой осуществлялся каталитический процесс, %; *C*_{*p*- H_2} — полученная концентрация *p*- H_2 , %.

3. Результаты исследования

В табл. 1 представлены результаты проведенного ранее [6] разделительного процесса для изотопной смеси *n*- H_2 + *n*- D_2 на многослойном (с 60-ю слоями) вакуумном насосе-сепараторе при гелиевой температуре. В нем использовались перфорированные экраны из Al-фольги толщиной 12 мкм и прокладочная бумага НТ-10 между ними. В данном случае выделительный процесс для водорода составил 43%, а для дейтерия — 44%.

В настоящей работе сначала были проведены исследования разделительного процесса для H_2 с D_2 на вакуумных насосах без использования реальных катализаторов *o-p*-конверсии. Влияние их на разделительный процесс моделировалось использованием в экспериментах H_2 и D_2 с различными *o-p*-составами. Это имитировало (как отмечалось выше) их изменение при воздействии катализатора *o-p*-конверсии. Полученные результаты на вакуумных насосах-сепараторах при водородной температуре представлены в табл. 2.

Из результатов табл. 2 следует, что с увеличением числа рабочих слоев в вакуумном насосе №1 до 80-ти, а в №2 до 100 параметр разделения *P_e* для H_2 повышается до 45 и 47% соответственно. Для D_2 данная характеристика увеличивается до 47% (для 80-ти слоев) и 50% (для 100 слоев). Из этого следует, что более высокая теплота адсорбции D_2 [7] способствует и большему объему его выделения в сравнении с водородом.

Эффективность разделительного процесса повышается для H_2 до 49%, а для D_2 до 53% при использовании в вакуумном насосе №3 в качестве экранного материала Al-фольги толщиной 5 мкм (вместо 12 мкм). Это обуславливает уплотнение рабочих слоев и увеличение удельной поверхности прокладочного материала на участке с температурой, близкой к конденсации H_2 и D_2 .

Далее был исследован разделительный процесс, в котором моделировалось уменьшение содержания орто-водорода в разделяемой смеси в результате каталитической реакции *o-p*-конверсии в вакуумном насосе №4 до 50% (как в равновесном H_2 при азотной температуре $e-H_2^{78K}$), а в вакуумном насосе №5 — до 0,2% (как в $e-H_2^{20K}$ при водородной температуре). При этом предполагалось, что дейтерий не изменяет свой исходный, «нормальный» *o-p*-состав вследствие меньшей, как отмечалось выше, скорости *o-p*-конверсии в сравнении с H_2 . В результате (как следует из табл. 2) с уменьшением концентрации более адсорбируемой орто-модификации выделение H_2 понижается в вакуумном насосе №4 до 46% и в №5 до 44%. В связи с этим для D_2 происходит, наоборот, повышение выделения до 59 и 64% соответственно.

В вакуумных насосах №6 и №7 исследован случай, когда в результате значительной каталитической активности концентрация орто-модификаций в H_2 становится минимальной (0,2%, как в равновесном при водородной температуре $e-H_2^{20K}$). В дейтерии при этом концентрация пара-модификаций уменьшается в вакуумном насосе №6 до равновесной при азотной температуре $e-D_2^{78K}$, а в №7 — до аналогичной при водородной температуре $e-D_2^{20K}$. В результате выделение H_2 повышается до 46 и 48%, для D_2 понижается в №6 до 59%, а в №7 до 57%.

Таблица 2. Изменение параметра выделения для водорода ($P_e^{H_2}$) и дейтерия ($P_e^{D_2}$) из откачиваемой смеси H_2 и D_2 на многослойном вакуумном насосе-сепараторе при охлаждении до водородной температуры

Номер вакуумного насоса	Число перфорированных слоев N	Материал экрана Al-фольга δ , мкм	Материал прокладки	Состав откачиваемой смеси H_2 и D_2	Параметр выделения	
					Для H_2 $P_e^{H_2}$, %	Для D_2 $P_e^{D_2}$, %
1	80	12	НТ-10	$n-H_2 + n-D_2$	45	47
2	100	12	НТ-10	$n-H_2 + n-D_2$	47	50
3	100	5	НТ-10	$n-H_2 + n-D_2$	49	53
4	100	5	НТ-10	$e-H_2^{78K} + n-D_2$	46	59
5	100	5	НТ-10	$e-H_2^{20K} + n-D_2$	40	64
6	100	5	НТ-10	$e-H_2^{20K} + e-D_2^{78K}$	46	59
7	100	5	НТ-10	$e-H_2^{20K} + e-D_2^{20K}$	48	57
8	100	5	УСНТ-10	$e-H_2^{20K} + e-D_2^{20K}$	52	61
9	100	5	УСНТ-10	$e-H_2^{20K} + n-D_2$	59	69
10	100	5	УСНТ-10	$n-H_2 + n-D_2$	53	57

Далее для аналогичной модельной изотопной смеси $e-H_2^{20K} + e-D_2^{20K}$ исследован разделительный процесс на вакуумном насосе №8 с использованием в многослойной структуре бумаги УСНТ-10 с повышенной адсорбционной способностью. В результате параметр выделения для дейтерия $P_e^{D_2}$ увеличился до 61%, что на 4% выше по сравнению с вакуумным насосом №7 с бумагой НТ-10 и такой же изотопной смесью.

На вакуумном насосе №9 с бумагой УСНТ-10 и при использовании модельной изотопной смеси из $e-H_2^{20K} + n-D_2$ достигнута максимальная величина параметра выделения для дейтерия, равная 69%.

Полученный параметр выделения также оказался на 4% выше, чем для вакуумного насоса №5 с бумагой НТ-10.

При использовании в вакуумном насосе №10 с бумагой УСНТ-10 изотопной смеси с «нормальным» $o-p$ -составом ($n-H_2 + n-D_2$) параметр выделения для дейтерия $P_e^{D_2}$ составляет минимальную величину, равную 57%.

Сравнение приведенных в табл. 2 результатов исследования разделительного процесса для изотопной смеси $H_2 + D_2$ с различным $o-p$ -составом (моделирующей влияние каталитической реакции $o-p$ -конверсии) на экспериментальных вакуумных насосах с использованием различных по структуре прокладочных бумаг НТ-10 и УСНТ-10 позволило сделать для них одинаковые выводы. Минимальный параметр выделения для дейтерия достигается при использовании изотопной смеси с «нормальным» $o-p$ -составом $n-H_2 + n-D_2$ (вакуумные насосы №3 (с бумагой НТ-10) и №10 (УСНТ-10)). Несколько выше (на 4%) выделение дейтерия достигается

в случае применения изотопной смеси $e-H_2 + e-D_2$ (вакуумные насосы №7 (с НТ-10) и №8 (с УСНТ-10)). Максимальное извлечение дейтерия получено в вакуумных насосах №5 (64%) и №9 (69%) из откачиваемой изотопной смеси $e-H_2^{20K} + n-D_2$, которая моделирует использование катализатора с оптимальной величиной константы скорости $o-p$ -конверсии (K_0) для модификаций изотопов водорода.

Для исследования процесса разделения изотопной смеси $H_2 + D_2$ на вакуумном насосе с более эффективной прокладочной бумагой-катализатором УСНТ-10, на данную бумагу напылялся (по описанной выше технологии) порошкообразный катализатор Fe_2O_3 . Полученные результаты для исходной изотопной смеси $n-H_2 + n-D_2$ с различными константами скорости $o-p$ -конверсии представлены в табл. 3 и на рис. 2.

Из результатов табл. 3 и рис. 2 следует, что параметр выделения для дейтерия $P_e^{D_2}$ с ростом константы скорости $o-p$ -конверсии сначала увеличивается. Это обусловлено (согласно модельным исследованиям) уменьшением концентрации более адсорбируемого орто-водорода в результате его квантовой конверсии в пара-водород. При этом повышается адсорбируемость D_2 , который вплоть до максимального разделительного эффекта ($P_e^{D_2}_{max} = 64\%$) имеет «нормальный» $o-p$ -состав (из-за в ~ 15 раз меньшей скорости конверсии его пара-модификации в орто-модификацию). Достигается максимальный выделительный эффект для D_2 при оптимальной величине константы каталитической скорости $o-p$ -конверсии УСНТ-10-катализатора $K_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ ммоль/(см³·с). При этом концентрация ор-

Таблица 3. Изменения параметра выделения для дейтерия ($P_e^{D_2}$) из изотопной смеси $n\text{-H}_2 + n\text{-D}_2$ на вакуумных насосах-сепараторах в зависимости от величины константы (K) каталитической скорости $o\text{-}p$ -конверсии прокладочной бумаги-катализатора УСНТ-10

Номер вакуумного насоса	Количество напыленного катализатора Fe_2O_3 на УСНТ-10, кг/кг	Константа скорости $o\text{-}p$ -конверсии для УСНТ-10, 10^{-4} ммоль/(см ³ ·с)	Параметр выделения $P_e^{D_2}$, %
1	0	0	54
2	0,022	1,5	59
3	0,044	3,5	62
4	0,067	4,8	64
5	0,089	6,5	63
6	0,11	7,3	61

то-модификации в водороде (согласно модельным исследованиям) должна быть минимальной (0,2%).

С повышением константы каталитической скорости $o\text{-}p$ -конверсии, для прокладочной бумаги-катализатора УСНТ-10 в многослойном вакуумном насосе-сепараторе выше оптимального значения K_0 происходит (как видно на рис. 2) уменьшение выделения дейтерия. Это обусловлено понижением концентрации более адсорбируемой пара-модификации D_2 в изотопной смеси в результате ее конверсии в орто-модификацию. При этом концентрация орто-модификации в H_2 остается минимальной (0,2%). В результате зависимость $P_e^{D_2}(K)$ проходит через максимум при оптимальной величине константы K_0 каталитической скорости $o\text{-}p$ -конверсии.

Проведенные экспериментальные исследования раз-

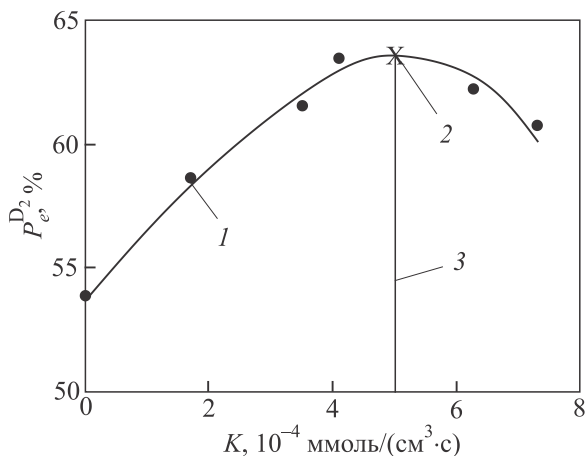


Рис. 2. Зависимость параметра выделения дейтерия ($P_e^{D_2}$) из смеси $n\text{-H}_2 + n\text{-D}_2$ от величины константы каталитической скорости $o\text{-}p$ -конверсии (K) прокладочной бумаги-катализатора УСНТ-10 на вакуумных насосах-сепараторах при водородной температуре: 1 — экспериментальные точки; 2 — максимальное значение параметра $P_e^{D_2}$; 3 — оптимальная величина константы каталитической скорости $o\text{-}p$ -конверсии.

делительного процесса для изотопной смеси $n\text{-H}_2 + n\text{-D}_2$ на разработанных многослойных вакуумных насосах-сепараторах с бумагой УСНТ-10 катализатором $o\text{-}p$ -конверсии позволили подтвердить сделанные выводы при модельных исследованиях на двух различных по структуре прокладочных бумагах: НТ-10 и УСНТ-10. Совершенствование конструкции вакуумного насоса-сепаратора с водородной температурой при использовании в нем катализатора с оптимальной величиной константы K_0 скорости реакции $o\text{-}p$ -конверсии позволило повысить эффективность откачки изотопной смеси $n\text{-H}_2 + n\text{-D}_2$ и достигнуть высокого выделения (до 65–70%) дейтерия в чистом виде при десорбции. Это позволяет рекомендовать разработанные технологии для использования в термоядерном реакторе.

Следует отметить, что в приведенных результатах исследования процесса вакуумирования продуктов термоядерного реактора, строящегося по программе ИТЕР, сведений об их разделении и выделении из них D_2 еще не имеется [15].

4. Выводы

Ранее проведенные исследования динамического низкотемпературного адсорбционного процесса разделения смеси $\text{H}_2 + \text{D}_2$ на цеолитах показали его существенную зависимость от орто-пара-состава изотопов, который регулировался катализатором квантовой каталитической реакции $o\text{-}p$ -конверсии.

Для разработки методов совершенствования процесса разделения аналогичной смеси на неизотермических многослойных вакуумных насосах (с прокладочными бумагами типа НТ-10 и УСНТ-10, не обладающими свойствами катализатора $o\text{-}p$ -конверсии) предложено сначала исследовать его особенности на изотопных смесях с известным начальным орто-пара-составом. Таким образом моделировалось воздействие на орто-пара-состав разделяемых изотопов водорода катализатора, обуславливающего квантовую низкотемператур-

ную конверсию (переориентацию) ядерных спинов орто- H_2 в пара- H_2 и пара- D_2 в орто- D_2 .

В результате установлена возможность достижения максимального параметра выделения для дейтерия $P_e^{D_2} = 69\%$ при использовании бумаги УСНТ-10 (с большей поверхностью в сравнении с НТ-10) и уменьшении концентрации более адсорбируемого o - H_2 в разделяемой изотопной смеси (в результате предполагаемой o - p -конверсии) до минимальной величины $0,2\%$. При этом содержание в ней лучше адсорбируемого p - D_2 оставалось максимальным (33%), как в исходном n - D_2 , вследствие его в ~ 15 раз меньшей скорости o - p -конверсии в сравнении с o - H_2 , что обуславливалось значительным различием магнитных моментов дейтрона и протона.

Сделан вывод, что для достижения самого эффективного соотношения между концентрациями o - H_2 и p - D_2 для разделяемой изотопной смеси в многослойном вакуумном насосе-сепараторе (с целью максимального извлечения D_2) необходимо подобрать и использовать в нем катализатор с оптимальной величиной каталитической скорости o - p -конверсии.

Подтвердились выводы модельных исследований для разделяемой исходной смеси n - $H_2 + n$ - D_2 в экспериментах на многослойных вакуумных насосах-сепараторах и использовании в них бумаги УСНТ-10 со свойствами катализатора o - p -конверсии после покрытия ее поверхности порошкообразным катализатором Fe_2O_3 . В результате установлено прохождение через максимум зависимости параметра выделения для дейтерия $P_e^{D_2}$ от величины константы каталитической скорости орто-пара-конверсии $P_e^{D_2}(K)$ при оптимальном значении данного параметра $K_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ ммоль/(см³·с). При этом экспериментально получен высокий максимальный выделительный эффект для D_2 , равный 64% , на вакуумном насосе-сепараторе при водородной температуре.

Полученный более высокий (69%) эффект выделения для D_2 в вакуумных насосах при модельных исследованиях в сравнении с экспериментальными результатами (64%) свидетельствует об имеющихся еще резервах совершенствования данного разделительного процесса на многослойных вакуумных насосах-сепараторах. Прежде всего за счет разработки специальных прокладочных материалов с развитой поверхностью и свойствами катализатора o - p -конверсии для модификаций изотопов водорода.

Достижение высокого выделительного эффекта для D_2 (65 – 70%) свидетельствует о перспективности использования впервые разработанных многослойных неизотермических вакуумных насосов-сепараторов для откачки сложных по составу продуктов термоядерной реакции и последующего выделения из них при десорбции дейтерия для возвращения в термоядерную «топку».

1. Г.Г. Жунь, А.Г. Подольский, В.И. Шалаев, *Криогенные системы, разработки и исследования*, Наукова думка, Киев (1984), с. 35.
2. М.Г. Каганер, *Тепломассообмен в низкотемпературных конструкциях*, Энергия, Москва (1979).
3. Г.Г. Жунь, *Криогенные энергосберегающие системы теплозащиты, вакуумирования и устройства*, Учебное пособие НТУ «ХПИ», Водный спектр Жи-Эм-Пи, Харьков (2018).
4. Г.Г. Жунь, *Придніпровський вісник. Сер.: Машинобудування* № 54 (121), 5 (1998).
5. С.Ф. Гришин, А.В. Зайцев, В.Б. Юферов и др., *Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Ядерно-физические исследования*, Вып. 1(19), 15 (1991).
6. Г.Г. Жунь, *Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники*, Вып. 1(2), 14 (1998).
7. *Справочник по физико-техническим основам криогеники*, М.П. Малков (ред.), Энергоиздат, Москва (1985).
8. Г.Г. Жунь, *Інтегровані технології та енергозбереження* **4**, 14 (2001).
9. Г.Г. Жунь, *Технические газы* **16**, № 6, 40 (2016).
10. Г.Г. Жунь, *Исследование разделения изотопических и орто-пара-модификаций водорода при низкотемпературной адсорбции на синтетических цеолитах*, Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук, 01.04.09, Харьков (1973).
11. А. Фаркас, *Ортоводород, параводород и тяжелый водород*, ОНТИ, Москва (1936).
12. R.A. Buyanov and R.H. Kropshot, *Cryogenics* **3**, 143 (1962).
13. О.В. Рожков, О.А. Алмазов, А.П. Ильинский, *Получение жидкого водорода*, Химия, Москва (1967).
14. Г.Г. Жунь, *Інтегровані технології та енергозбереження* **1**, 22 (2002).
15. І.В. Секачов, *Динаміка криогенного розділення газів у вакуумних системах*, Автореф. дис. канд. техн. наук, 05.05.14, Одеса (2014).

Вакуумно-десорбційний метод поділу изотопної суміші $H_2 + D_2$ з використанням квантового процесу орто-пара-конверсії при водневій температурі

Г.Г. Жунь, О.Є. Борщ

На вперше розробленому вакуумному насосі-сепараторі із неізотермічною багат шаровою (до 100 шарів) системою робочих елементів (із перфорованих екранних та прокладкових матеріалів) розроблено ефективну відкачку та розділення (при гелієвій температурі) модельної газової суміші із He , H_2 , D_2 , N_2 , Ar та інших компонентів (близькою до суміші, що утворюється в термоядерному реакторі) з виділенням із неї при десорбції до 44% D_2 . Проведене удосконалення констру-

кції вакуумного насоса-сепаратора та використання каталізатора орто–пара-конверсії дозволило при температурі рідкого водня збільшити виділення D_2 з модельної суміші до 64–69%.

Ключові слова: вакуумний насос-сепаратор, дейтерій, каталізатор, орто–пара-конверсія, реактор.

Vacuum-desorption method for the separation of $H_2 + D_2$ isotope mixture using a quantum ortho–para-conversion process at hydrogen temperature

H.H. Zhun and O.Ye. Borshch

Using first developed vacuum separating pump with a non-isothermal multilayer (up to 100 layers) system of working ele-

ments (from perforated shielding and spacing materials), an efficient technique is developed for pumping and separation (at helium temperature) of a model gas mixture of He, H_2 , D_2 , N_2 , Ar and other components (similar to that formed in a thermonuclear reactor) with the release of up to 44% of D_2 from it during desorption. The carried out improvement of the vacuum separating pump design and the use of the ortho–para conversion catalyst made it possible to increase the release of D_2 from the model mixture to 64–69% at liquid hydrogen temperature

Keywords: vacuum separating pump, deuterium, catalyst, ortho–para conversion, reactor.