

07;12

Получение изотопа ртуть-196 фотохимическим методом

© Ю.В. Вязовецкий

Российский научный центр „Курчатовский институт“,
123182 Москва, Россия
e-mail: viazov@kiae.imp.ru

(Поступило в Редакцию 22 июня 2004 г.)

В РНЦ „Курчатовский институт“ создана экспериментальная установка и развиваются технологии, использующиеся для выделения высокообогащенных изотопов ртути фотохимическим методом. В основе процесса лежит реакция окисления селективно возбужденных атомов ртути в присутствии бутадиена-1.3. Наряду с изотопами Hg-198, Hg-199, Hg-200, Hg-202 впервые был получен наиболее редкий изотоп Hg-196 с концентрацией 97%.

Введение

На российском и мировом рынках имеется устойчивый спрос на изотопы ртути, которые применяются в различных областях науки и техники. В настоящее время значительно возросло потребление изотопов ртути Hg-198, Hg-199, Hg-200 и Hg-202, которые широко используются в ряде стран для изучения проблем, связанных с загрязнением промышленными отходами ртути и ее соединениями экологических систем [1,2].

Интерес к изотопу Hg-196 первоначально был связан с использованием его в медицине для диагностики некоторых заболеваний, а затем и для изучения возможности применения ртути, обогащенной до 2–4% изотопом Hg-196, в источниках света для увеличения их светоотдачи [3]. Дальнейшее применение изотопа Hg-196, необходимого для использования в источниках света на фотохимических установках или в ртутных анализаторах, сдерживалось невозможностью получить высокую концентрацию этого изотопа (более 96%).

Впервые ртуть, обогащенная изотопом Hg-196 фотохимическим способом, была получена французскими исследователями в 1968 г. [4]. Созданная ими разделительная экспериментальная установка позволяла получать обогащенный по изотопу Hg-196 продукт с производительностью около 1 мг в сутки. В этих работах были измерены некоторые основные константы, характеризующие этот процесс. Авторы детально исследовали процесс фотохимического окисления ртути кислородом в присутствии бутадиена-1.3–C₃H₆ и пришли к выводу, что образование изотопически обогащенной ртути идет через возбужденный комплекс [HgO₂]*. (Индекс * означает возбужденное состояние). В этой работе была предложена схема реакции, показанная на рис. 1.

В рамках немецких ученых, в которых также изучались некоторые аспекты получения изотопа Hg-196 с использованием фотохимической реакции окисления ртути в присутствии бутадиена-1.3 [5,6]. В качестве источника света в этих экспериментах была применена лампа низкого давления, наполненная ртутью, обогащенной по изотопу Hg-198. Контур линии излучения

лампы был уширен таким образом, чтобы изотоп Hg-196 возбуждался „крылом“ этой линии.

Однако, несмотря на впечатляющие результаты, полученные в лабораторных условиях, можно назвать немного успешных внедрений фотохимических процессов в промышленных масштабах. Одним из успешных примеров является создание опытно-промышленной технологии фотохимического разделения изотопов ртути.

В РНЦ „Курчатовский институт“ созданы экспериментальная установка и технологии, которые используются для выделения высокообогащенных изотопов ртути [7,8]. Наряду с изотопами Hg-198, Hg-199, Hg-200, Hg-202 впервые была получена ртуть Hg-196 с концентрацией 97%. Применение ряда физических и технических решений позволило автоматизировать процесс обогащения, вести его круглосуточно с минимальным привлечением обслуживающего персонала [9].

Основой процесса, применяемого в этих экспериментах, является фотохимическая реакция возбужденных атомов ртути с кислородом в присутствии бутадиена-1.3. Атомы ртути возбуждаются резонансным излучением лампы низкого давления с длиной волны $\lambda = 253.7$ nm. Эта реакция обладает высокой селективностью процесса разделения, что особенно важно при обогащении изотопов ртути с полностью или частично перекрывающимися контурами резонансной линии.

Первоначально наибольшее внимание было уделено работам, направленным на разработку технологии получения наиболее редкого и дорогостоящего изотопа Hg-196.

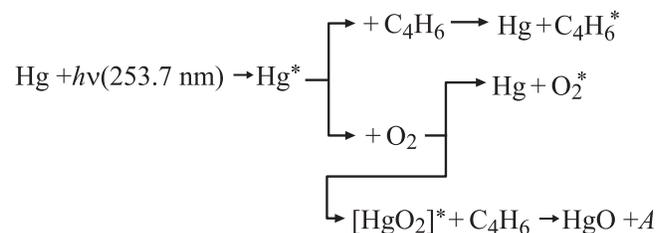


Рис. 1. Схема фотохимической реакции (A — другие продукты реакции).

Особенности выделения изотопа Hg-196

Обогащение ртути изотопом Hg-196 имеет свои особенности и закономерности, обусловленные малым содержанием этого изотопа в природной ртути (0.146%), а также относительно сложной спектральной ситуацией. Сверхтонкая структура резонансной линии ртути 253.7 nm показана на рис. 2. Центр линии поглощения изотопа Hg-196 отстоит от компонент линий поглощения изотопов Hg-199 и Hg-201 на 0.088 и 0.093 cm^{-1} , а от линий изотопа Hg-198 и Hg-201 — на 0.137 и 0.150 cm^{-1} соответственно. Поэтому наряду с целевым изотопом Hg-196 обогащаются и изотопы Hg-198, Hg-199 и Hg-201.

Процесс обогащения ртути изотопом Hg-196 осуществляется в несколько циклов, когда в качестве сырья в каждом последующем цикле используется ртуть, обогащенная в предыдущем.

Успешная работа установки в значительной степени определяется конструкцией разделительного узла (рис. 3), содержащего фотохимическую ячейку 1, ртутную лампу низкого давления 2 и при необходимости изотопный фильтр 3.

Ртутная лампа низкого давления с требуемыми световыми характеристиками, созданная специально для проведения фотохимической реакции, представляет собой кварцевую трубу с катодными частями и напаянной на нее водяной рубашкой охлаждения. Лампа размещена на оси разделительного узла.

Простейшая фотохимическая ячейка представляет собой двустенный объем, образованный двумя коаксиальными кварцевыми трубами, спаянными на концах или уплотненными по торцам специальными фланцами. Ячейка снабжена входным патрубком 4, служащим для подачи реагентов — кислорода, ртути, бутадиена-1.3, а также выходным патрубком 5 для отвода обогащенной ртути и продуктов фотохимической реакции. На внешней трубе реакционной ячейки, снаружи, напротив друг друга, размещены два электрода 6, выполненные из никелевой фольги. Один из электродов заземлен, а

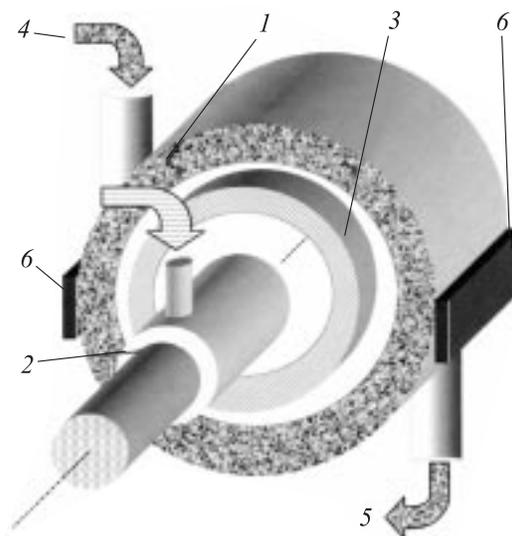


Рис. 3. Фотохимический разделительный узел: 1 — фотохимическая ячейка, 2 — ртутная лампа низкого давления, 3 — изотопный фильтр, 4 — входной патрубок, 5 — выходной патрубок, 6 — электроды.

на другой (в режимах снятия наработки и чистки ячеек от органических отложений в атмосфере кислорода) подается переменное напряжение частотой 50–60 kHz и амплитудой 6–10 kV, создающее во внутреннем объеме ячейки равномерный высокочастотный разряд. Рабочий зазор ячейки выбирается таким, чтобы излучение ртутной лампы использовалось наиболее эффективно. Так, при проведении первого цикла обогащения ртути изотопом Hg-196, когда оптическая плотность по этому изотопу мала, применяются ячейки с большим рабочим зазором, составляющим 25 mm и более. При проведении второго и последующих циклов обогащения зазор ячейки выбирается около 5–6 mm.

Изотопный фильтр предназначен для фильтрации излучения лампы и расположен между рубашкой охлаждения лампы и внутренней стенкой ячейки. Конструктивно фильтр образован двумя концентрично расположенными кварцевыми трубами с зазором 8–9 mm, спаянными на концах. В фильтр была помещена ртуть природного изотопного состава, поскольку содержание в ней целевого изотопа Hg-196 составляет 0.146%. Качество фильтрации излучения лампы определяется величиной рабочего зазора фильтра, молекулярным весом, давлением газа-тушителя и температурой холодной точки фильтра. В качестве газа-тушителя в изотопном фильтре применен водород, имеющий большое сечение сушения резонансной линии 253.7 nm и препятствующий рассеянию поглощенного атомами ртути излучения. В некоторых случаях необходимо уширить линию поглощения ртути в фильтре. Это может быть достигнуто при использовании газа-тушителя с большим молекулярным весом, например азота или смеси газов в различных соотношениях (водород и аргон, азот и аргон и т.п.).

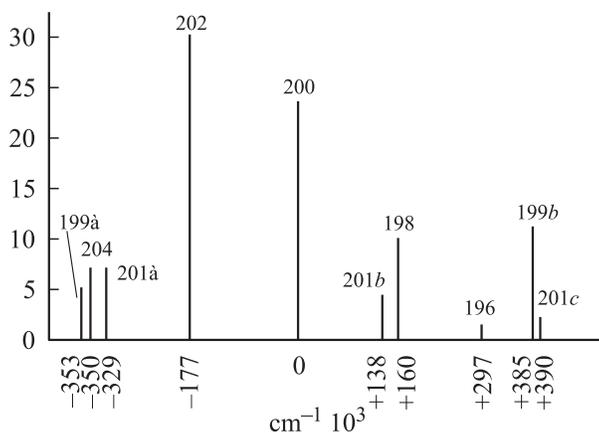


Рис. 2. Сверхтонкая структура резонансной линии ртути 253.7 nm.

Ширина линии поглощения ртути в фильтре может также регулироваться температурой его холодной точки. Следует, однако, иметь в виду, что при увеличении температуры холодной точки фильтра растет поглощение излучения лампы в центре линии пропускания, что может приводить к снижению производительности установки.

Процесс обогащения протекает следующим образом. В замкнутом циркуляционном контуре установки прокачивается смесь кислорода и бутадиена-1.3 (рабочая смесь). Пары ртути из испарителя потоком рабочей смеси выносятся в контур и далее в разделительные узлы, включенные параллельно последовательно или комбинированно в зависимости от выбранного режима работы установки. В разделительных узлах возбужденные излучением ртутных ламп атомы ртути вступают в фотохимическую реакцию окисления и в виде окиси оседают на внутренних поверхностях фотохимических ячеек. Ртуть, обедненная целевым изотопом или группой изотопов, называется отвалом, оседает в охлаждаемой ловушке. Периодически через разделительные ячейки прокачивается водород, возбуждается высокочастотный разряд и окись ртути, обогащенная целевым изотопом, восстанавливается до металла. Способ восстановления обогащенной ртути из окиси описан в [10]. Металлическая ртуть в виде пара потоком водорода сносится в охлаждаемый жидким азотом сборник. В соответствии с заданной программой установка автоматически переходит от одного режима работы к другому. Необходимые режимы работы установки выбираются с помощью схем, которые управляются сигналами, генерируемыми в блоке автоматики [11].

Система лампа-фильтр оптимизировалась только по одному параметру — температуре охлаждающей воды. Поскольку лампа лежала на внутренней трубе фильтра, температура его холодной точки определялась температурой охлаждающей воды.

Выделение изотопа Hg-196 методом прямого обогащения

Метод прямого обогащения состоит в том, что под действием излучения ртутной лампы возбуждается и вступает в фотохимическую реакцию окисления целевой изотоп, который собирается в сборнике изотопов.

При получении изотопа Hg-196 в установке использовались четыре фотохимических разделительных узла, включенные параллельно, с рабочим зазором около 25 mm и изотопный фильтр с зазором 8 mm, наполненный ртутью природного изотопного состава и водородом в качестве газа-тушителя.

При обогащении ртути изотопом Hg-196 применялись следующие приемы: фильтрация излучения лампы, циклирование процесса, метод последовательной замены ртути в лампах на более обогащенную, извлеченную из сборника изотопов.

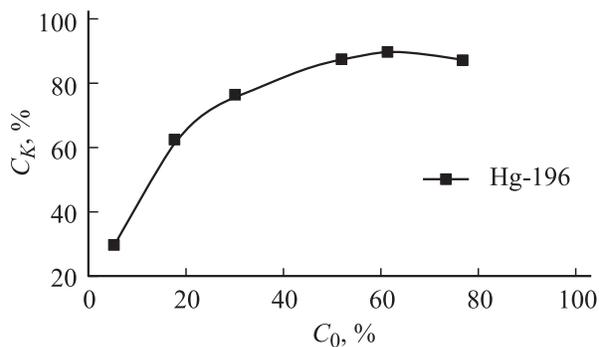


Рис. 4. Зависимость концентрации изотопа Hg-196 в продукте C_k от его концентрации в сырье C_0 .

Возможности циклирования процесса обогащения были изучены при получении ртути, обогащенной изотопом Hg-196 до максимально возможной концентрации. В продукте первого цикла концентрация изотопа Hg-196 составила 5–7%. Эта ртуть была использована в качестве сырья для второго цикла обогащения, и т. д.

Процесс увеличения концентрации изотопа Hg-196 C_k в обогащенном продукте в зависимости от его концентрации в исходном сырье C_0 показан на рис. 4. В каждом последующем цикле обогащения снижается коэффициент разделения изотопа Hg-196 и возрастают коэффициенты извлечения посторонних (примесных) изотопов, особенно Hg-202 и Hg-200. Это связано с необходимостью снижения плотности атомов ртути на входе в реакционные ячейки в каждом последующем цикле.

В предпоследнем цикле была получена ртуть с концентрацией изотопа Hg-196 90%, а в последнем цикле обогащения концентрация полученного продукта по изотопу Hg-196 даже снизилась до 87.5%. Эта ртуть в дальнейшем использовалась для изготовления ртутных ламп. Дальнейшее повышение концентрации изотопа Hg-196 оказалось невозможным, поскольку при малых скоростях испарения значительную роль играет изотопное загрязнение обогащенного продукта сырьем этого, а также предыдущих циклов.

Стоимость полученной ртути оказалась чрезвычайно высокой. В этих экспериментах было показано, что применение метода прямого обогащения целесообразно, когда концентрация целевого изотопа в сырье не превышает 60–62%. Для получения изотопов более высоких концентраций (свыше 90%) неизбежно использование метода негативного обогащения, когда возбуждаются и извлекаются из сырья примесные изотопы.

Выделение изотопа Hg-196 методом негативного обогащения

Метод негативного обогащения состоит в том, что под действием излучения ртутной лампы определенного изотопного состава возбуждаются и вступают в фото-

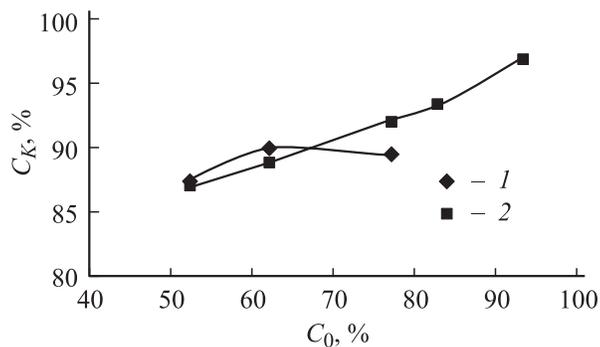


Рис. 5. Зависимость концентрации изотопа Hg-196 в продукте C_k от концентрации его в сырье C_0 . 1 — прямой метод, 2 — негативный.

химическую реакцию окисления примесные изотопы, а целевой изотоп собирается в ловушке как отвал.

Для осуществления негативного обогащения была использована лампа, наполненная обедненной по изотопу Hg-196 до 0.08%. Процесс извлечения из используемого сырья примесных изотопов осуществлялся без применения изотопного фильтра.

В этих экспериментах также использовался прием циклирования процесса обогащения. Зависимости концентрации изотопа Hg-196 в полученном продукте C_k от концентрации его в используемом сырье C_0 для прямого и негативного обогащения приведены на рис. 5. Очевидно, что максимальная эффективность процесса негативного обогащения достигается при использовании ранее обогащенного до 50–55% сырья. Поэтому на рис. 4 показаны последние стадии обогащения изотопа Hg-196.

Выделение изотопа Hg-196 с использованием метода негативного обогащения эффективнее, так как на каждом последующем цикле плотность атомов ртути выше, чем на предыдущем. Это означает, что на каждом последующем цикле возрастает производительность установки, снижаются потери весьма ценного сырья и уменьшается вероятность загрязнения полученного продукта фоновой ртутью.

Заключение

Основным результатом работы является получение изотопа Hg-196 высокой концентрации (97%) впервые. Это стало возможным благодаря применению комбинации двух технологий — прямого и негативного обогащения, а также применением оригинальных физических и технических решений при создании установки. Использование источников света, содержащих изотоп Hg-196 высокой концентрации, позволяет продолжать работы по совершенствованию фотохимического метода как в части извлечения из природной смеси изотопов с перекрывающимися контурами резонансной линии, так и в части повышения производительности фотохимической уста-

новки при масштабном производстве изотопа Hg-196. Получение высокообогащенного изотопа Hg-196 открывает также возможности для использования его в других областях прикладной и фундаментальной физики, экологических программах, геологии и т. п.

Список литературы

- [1] <http://www.umanitoba.ca/institutes/fisheries/METAALICUS1.html> „Mercury Experiment to Assess Atmospheric Loading in Canada and the United States“.
- [2] http://sofia.usgs.gov/geer/posters/merc_cycle/ „Aquatic Cycling of Mercury in the Everglades (ACME) Project: Synopsis of Phase I Studies and Plans for Phase II Studies“.
- [3] *Maya J., Grossman M.W., Laguchenko R. et al. // Science. 1984. Vol. 226. P. 435.*
- [4] *Morand J.P., Wacogne M., Poth E. // Energie Nucleaire. 1968. Vol. 10. N 6. P. 362–366.*
- [5] *Müller G. et al. // Photochemistry. 1980. Vol. 13. N 2. P. 109–121.*
- [6] *Müller G. et al. // Isotopenpraxis. 1981. Vol. 17. N 5. P. 200–205.*
- [7] *Вязовецкий Ю.В. Способ фотохимического разделения изотопов ртути. Патент России № 2074017.1993.*
- [8] *Вязовецкий Ю.В. Способ фотохимического разделения изотопов ртути. Патент России № 2074018.1993.*
- [9] *Viazovetski Y.V., Senchenkov A.P. // J. Technical Physics. 1998. Vol. 68. N 1. P. 67–74.*
- [10] *Сенченков А.П., Болошин В.И. // Способ фотохимического разделения изотопов ртути. А.С. СССР. № 714697. БИ. 1982. № 38.*
- [11] *Вязовецкий Ю.В. Канд. дис. М.: РНЦ „Курчатовский институт“, 1995.*