

07;12

Получение изотопа ртуть-199 фотохимическим методом

© Ю.В. Вязовецкий

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

(Поступило в Редакцию 11 июля 2005 г.)

В РНЦ „Курчатовский институт“ развиваются технологии, использующиеся для выделения 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-196, Hg-200, Hg-202 впервые был получен изотоп Hg-199 с концентрацией 90%.

PACS: 81.05-t

Введение

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 экологических систем промышленными отходами ртути и ее соединениями [1–3]. Изотоп Hg-199 используется также в ядерной физике и спектроскопии.

В РНЦ „Курчатовский институт“ созданы установка и технологии, которые используются для выделения высокообогащенных изотопов ртути фотохимическим методом [4–6]. Наряду с изотопами Hg-196, H-198, Hg-200, Hg-202 впервые была получена ртуть Hg-199 с концентрацией 90%.

Впервые изотопы ртути были получены с помощью электромагнитного метода. Начальные опыты не позволили получить изотопы с высокими концентрациями. После значительного усложнения процесса разделения, связанного с использованием таких приемов, как, например, глубокое охлаждение основных узлов сепаратора до температуры жидкого азота, а также сбор целевого изотопа на золотую или серебряную фольгу были получены изотопы с концентрациями свыше 99.5% [7]. Недостатками этого способа являются высокие энергетические затраты и трудоемкость, что делает изотопы ртути, полученные с помощью электромагнитного метода одними из самых дорогих.

Успешное использование центробежной технологии для получения целого ряда стабильных изотопов в России позволило начать эксперименты по получению с помощью этого метода и изотопов ртути. Однако в этих, в целом успешных экспериментах, были выявлены существенные трудности, связанные с высокой агрессивностью рабочего газа к материалам центрифуг, а также его высокой токсичностью, вследствие чего работы по совершенствованию центробежного метода получения изотопов ртути были приостановлены еще на стадии создания опытно-промышленной технологии.

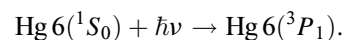
Поиск более эффективных методов разделения изотопов привел многих исследователей к изучению и использованию для этих целей оптических методов,

основанных на применении изотопических сдвигов в спектрах атомов и молекул.

Изучая сверхтонкую структуру резонансной линии ртути 253.7 nm, Мрозовский в 1932 г. предложил идею разделения изотопов фотохимическим методом [8]. Суть его предположений сводилась к следующему: если смесь паров ртути с кислородом облучать светом ртутной лампы, прошедшим через магнитный фильтр с парами ртути, то возбуждаться и вступать в реакцию окисления будут только определенные изотопы.

Спустя три года Цубер экспериментально проверил идею Мрозовского и установил, что увеличение концентрации изотопов Hg-200 и Hg-202 достигается при облучении смеси ртутного пара и воздуха светом дуговой ртутной лампы, прошедшим через магнитный фильтр [9,10].

При освещении атомов ртути резонансным излучением с длиной волны 253.7 nm изотопы ртути переходят из основного состояния $6(^1S_0)$ в возбужденное



В возбужденном состоянии $6(^3P_1)$ атомы ртути обладают избытком энергии 4.86 eV и благодаря этому могут вступать в химическую реакцию, вероятность которой с невозбужденными атомами значительно меньше. Если создать условия, при которых возможно избирательное возбуждение атомов одного из изотопов ртути, то продукт реакции будет обогащен этим изотопом. Для избирательного возбуждения нужно, чтобы в спектре поглощения ртути были разрешены изотопические компоненты сверхтонкой структуры, а линии излучения, используемые для возбуждения, должны быть достаточно узкими и не возбуждать посторонних изотопов.

В начале 1950-х гг. Макдональд и Ганнинг осуществили фотохимическую реакцию окисления ртути [11]. В их установке была предусмотрена прокачка смеси паров ртути с воздухом через реактор, где эта смесь облучалась светом ртутной лампы, содержащей изотоп Hg-198. Поскольку стенки лампы имели температуру 150°C, линии излучения сильно самообращались, в экспериментах была получена ртуть, обогащенная по изотопам Hg-201 и Hg-204 и обедненная по Hg-198.

В лаборатории Ганнинга решили более подробно исследовать процесс фотохимического разделения изотопов ртути. Исследование было начато с изучения спектров излучения и поглощения компонент сверхтонкой структуры резонансной линии ртути 253.7 nm [12]. Используя безэлектродную лампу, содержащую 98% изотопа Hg-202, авторы изучили зависимость поглощения атомами природной ртути излучения лампы от оптической плотности ртутного пара, температуры стенок лампы, частоты возбуждения лампы СВЧ-генератором и от самопоглощения линии излучения в источнике света. Ганнинг пришел к выводу, что отсутствие значительного обогащения в реакциях паров ртути с воздухом и водой связано с образованием в этих системах озона, который окисляет атомы природной ртути. Доказательством этого вывода является также отсутствие обогащения в чистом кислороде. Пертель и Ганнинг в работе [13] предложили использовать в качестве такого акцептора озона или атомарного кислорода один из ненасыщенных углеводородов бутadiен-1,3 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$). Добавление его в небольших количествах к смеси паров ртути с водой позволило увеличить концентрацию Hg-202 в обогащенной окиси до 77%.

Дальнейшее развитие фотохимическая технология разделения изотопов ртути получила в РНЦ „Курчатовский институт“, где были созданы экспериментальная установка и технологии, использующиеся для выделения изотопов Hg-196, -198, -199, -200, -202. Применение ряда физических и технических решений позволило автоматизировать процесс обогащения [6].

Основой процесса, применяемого в этих экспериментах, является фотохимическая реакция возбужденных атомов ртути с кислородом в присутствии бутadiена-1,3. Атомы ртути селективно возбуждаются резонансным излучением лампы низкого давления с длиной волны $\lambda = 253.7 \text{ nm}$ с образованием обогащенной окиси ртути, которая оседает на стенках реакционных ячеек. Полученная обогащенная окись ртути восстанавливается до металлической ртути в атмосфере водорода при возбуждении в реакционных узлах высокочастотного разряда. Обогащенная ртуть сносится потоком водорода в охлаждаемый до температуры жидкого азота сборник изотопов. Эта реакция обладает высокой селективностью процесса разделения, что особенно важно при обогащении изотопов ртути с полностью или частично перекрывающимися контурами резонансной линии [14,15].

Особенности выделения изотопа Hg-199

Получение ртути, обогащенной изотопом Hg-199 фотохимическим методом, трудная, но интересная задача, которую нам удалось успешно решить. В этих экспериментах использовался не применявшийся ранее технологический прием — возбуждение целевого изотопа „крылом“ линии излучения источника света.

На рис. 1 представлена схема сверхтонкой и изотопической структуры резонансной линии ртути 253.7 nm

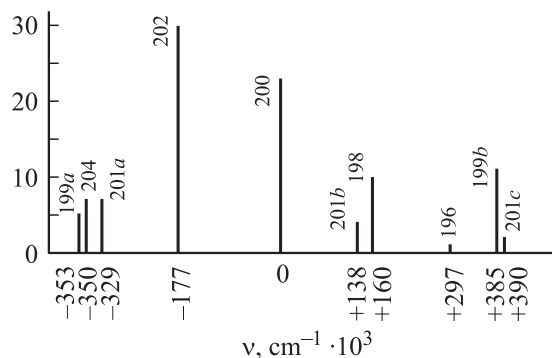


Рис. 1. Схема сверхтонкой и изотопической структуры резонансной линии ртути 253.7 nm для естественной смеси изотопов. Положение вертикальных линий соответствует относительным положениям частот центров соответствующих компонент линии, а их высота характеризует их относительную интенсивность.

для естественной смеси изотопов. Очевидно, что обе компоненты линии поглощения изотопа Hg-199 перекрыты линиями других изотопов — Hg-201 и Hg-204 в реальных условиях ведения процесса обогащения на экспериментальной установке. Полуширина линии испускания, обусловленная в основном доплеровским уширением около 0.03 cm^{-1} ($1 \cdot 10^9 \text{ Hz}$), полуширина линии поглощения атомов ртути в ячейке обусловлена как доплеровским, так и лоренцевским уширением, и составляет около 0.08 cm^{-1} ($2.3 \cdot 10^9 \text{ Hz}$). Поэтому применение метода прямого обогащения, когда сырье облучается светом резонансной линии ртутной лампы, наполненной целевым изотопом Hg-199, не может быть эффективным, поскольку в этом случае возбуждаются и вступают в фотохимическую реакцию помимо Hg-199 и примесные изотопы — Hg-201 и Hg-204, удалить которые из полученного продукта крайне сложно. Это обстоятельство делает такую схему получения изотопа Hg-199 непривлекательной ни с технологической, ни с экономической точек зрения. Отметим, что обогащение ртути изотопом Hg-199 стало возможным только после получения изотопа Hg-196 с концентрацией около 97% [16].

Выделение изотопа Hg-199 из сырья, в частности, из ртути природного изотопного состава, возможно по следующей схеме: сырье облучается ртутной лампой, наполненной изотопом Hg-196. Основные параметры процесса обогащения, к которым прежде всего относятся параметры режима работы лампы, — ее температура и протекающий через лампу ток — должны быть оптимизированы на получение продукта с максимальной возможной концентрацией изотопа Hg-199 и приемлемой производительностью. Повышение температуры лампы приводит к росту интенсивности линии излучения и ее уширению.

Оптимизация по этому параметру сводится к определению температуры, при которой концентрация изотопа Hg-199 в полученном продукте будет максимальной.

Уширение линии излучения лампы должно приводить к общему увеличению количества возбужденных атомов ртути — примесных за счет увеличения интенсивности излучения „на крыльях“, и целевого за счет роста интенсивности излучения лампы в пределах линии поглощения компоненты Hg-199a. Снижение интенсивности излучения лампы в центре линии поглощения изотопа Hg-196, свидетельствующее о начале самообращения линии излучения, должно приводить к снижению концентрации изотопа Hg-196 в продукте. Обозначенная выше схема получения изотопа Hg-199 подтверждена экспериментами, данные которых представлены на рис. 2 и 3.

На рис. 2 показаны зависимости концентрации C изотопа Hg-199 и некоторых примесных изотопов в полученном продукте от температуры лампы T .

Максимальная концентрация изотопа Hg-199 в продукте достигнута при $T = 31^\circ\text{C}$. Дальнейшее повышение температуры приводит к снижению концентрации целевого изотопа и росту концентраций всех примесных изотопов. Рост концентрации изотопов Hg-198 и Hg-201 объясняется уширением линии излучения лампы на „крыльях“, а относительно интенсивный рост концентрации изотопа Hg-204 — передачей возбуждения от компонент Hg-199a и Hg-201a, которыми полностью перекрыта линия поглощения изотопа Hg-204 в сверхтонкой структуре с $\lambda = 253.7\text{ nm}$ (рис. 1). При температурах ниже оптимальной снижение потока квантов от источника света в линию поглощения изотопа Hg-199 происходит значительно интенсивней, чем снижение потока квантов в линии поглощения других изотопов, являющихся примесными. Кроме того, снижение температуры лампы приводит к росту потока квантов в центре линии при незначительном влиянии самообращения, что обуславливает рост концентрации примесного изотопа Hg-196 в продукте. Это приводит к снижению концентрации целевого изотопа Hg-199 в обогащенной ртути.

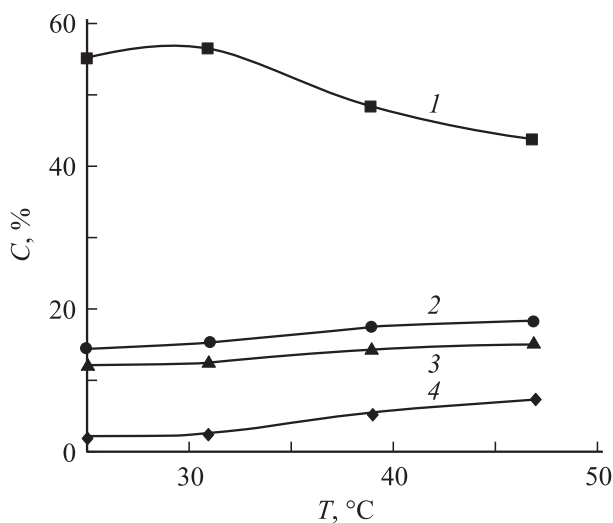


Рис. 2. Зависимость концентрации C изотопа Hg-199 (кривая 1), Hg-201 (2), Hg-198 (3), Hg-204 (4) от температуры лампы T .

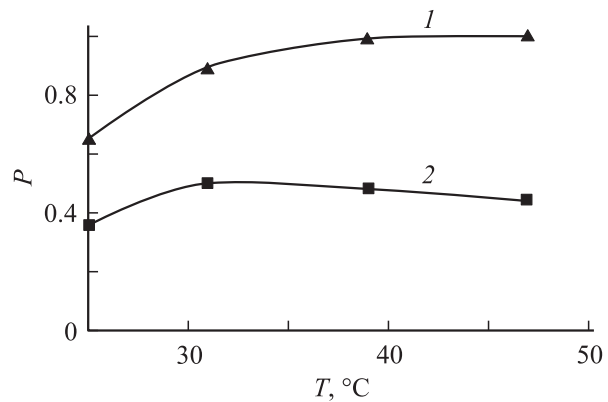


Рис. 3. Зависимость общей производительности установки P от температуры лампы (кривая 1) и при получении изотопа Hg-199 (кривая 2).

На рис. 3 показаны зависимости производительности установки P от температуры лампы T — общая и по целевому изотопу. Общая производительность установки, возрастая, выходит на плато при температурах выше 37°C . Производительность по изотопу имеет явно выраженный максимум, лежащий в интервале температур $30\text{--}32^\circ\text{C}$.

Анализ экспериментальных данных показывает, что при температуре лампы, равной $31\text{--}32^\circ\text{C}$, достигается оптимальный режим работы установки как с точки зрения производительности, так и концентрации целевого изотопа в продукте.

Вместе с тем относительно низкая производительность установки обусловлена неэффективным использованием потока квантов света, испускаемого лампой. Как отмечалось выше, атомы целевого изотопа Hg-199 облучаются лишь крылом линии излучения лампы, содержащей изотоп Hg-196 с концентрацией 97%.

Простой расчет показывает, что для возбуждения изотопа Hg-199 используется не более 25–30% потока квантов света.

Контур линии поглощения атомов ртути в реакционной ячейке описывается выражением [17]:

$$K_v = K_0 \frac{a'}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-y^2}}{(a')^2 + (\varpi - y)^2} dy,$$

где

$$\varpi = \frac{2(v - v_0)}{\Delta v_D} \sqrt{\ln 2}; \quad a' = \frac{\Delta v_N + \Delta v_L}{\Delta v_D} \sqrt{\ln 2};$$

$$y = \frac{2\delta}{\Delta v_D} \sqrt{\ln 2}; \quad \Delta v_D = \frac{2\sqrt{2R \ln 2}}{c} v_0 \sqrt{\frac{T}{M}};$$

$$\Delta v_L = \frac{2}{\pi} \sigma_L^2 N \sqrt{2\pi RT \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)},$$

где σ_L^2 — эффективное поперечное сечение для лоренцевского уширения, для кислорода $\sigma_L^2 = 65.1 \cdot 10^{-16}$.

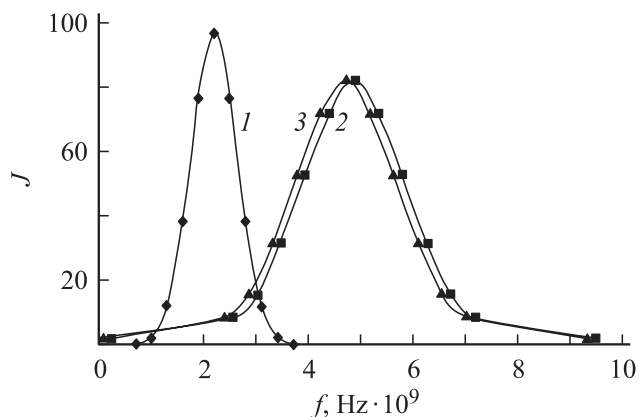


Рис. 4. Контур линии испускания лампы, наполненной изотопом Hg-196 (1) и линии поглощения компоненты изотопа Hg-199b в реакционной ячейке (2) с учетом красного смещения (3).

Это выражение представляет собой комбинацию естественного, лоренцева и доплеровского уширений. В расчет контура линий поглощения света в реакционной ячейке были заложены следующие параметры: T — температура рабочей смеси на входе в реакционную ячейку, равная 360 К; давление рабочей смеси в реакционной ячейке, равное 40 Торр. В расчете учтено, что давление рабочей смеси (кислород, бутадиев, пары ртути) обусловлено, в основном, содержанием кислорода.

На рис. 4 приведены рассчитанные контур линии испускания лампы, наполненной изотопом Hg-196 и контур линии поглощения компоненты изотопа Hg-199b в реакционной ячейке (ось Y — относительная интенсивность, J ; ось X — частота, f). Контур линии поглощения изотопа Hg-199b показан с учетом „красного смещения“.

Типичный изотопный состав продукта первого этапа приведен ниже.

Изотоп	204	202	201	200	199	198	196
Концентрация, %	2.6	4.9	15.4	6.6	56.5	12.6	1.4

Дальнейшее обогащение ртути изотопом Hg-199 проводится на втором этапе обогащения. В качестве сырья используется ртуть, обогащенная до 56.5% на первом этапе. Оптимизация процесса обогащения на этом этапе сводится к подбору других параметров установки — скорости испарения обогащенного на первом этапе сырья и скорости прокачки рабочей смеси через реакционные ячейки. Основным критерием оптимальности процесса на втором этапе является высокий коэффициент извлечения целевого изотопа из ранее обогащенного сырья. Концентрацию целевого изотопа удалось повысить до 66–67%, при этом концентрация изотопов Hg-198 и Hg-201 снизились незначительно, а Hg-196 — возросла.

Извлечение из сырья изотопов Hg-198 и Hg-201 связано с перекрытием их линий поглощения линией испускания лампы на „крыльях“, а обогащение продукта изотопом Hg-196 неизбежно, поскольку центры линий поглощения и испускания для него совпадают.

Ниже приведен изотопный состав ртути, обогащенной изотопом Hg-199 на втором этапе.

Изотоп	204	202	201	200	199	198	196
Концентрация, %	2.0	2.0	11.9	2.8	66.7	10.2	4.4

Дальнейшее увеличение концентрации изотопа Hg-199 осуществлялось уже методом возбуждения примесных изотопов, т. е. негативным методом. Облучая продукт второго этапа лампой, содержащей изотоп Hg-198, удается снизить концентрацию изотопов Hg-198 и Hg-201 до 2.1 и 3.8% соответственно с коэффициентом извлечения более 80%. В результате концентрация изотопа Hg-199 в полученном продукте превышает 80%, что переводит полученный продукт в категорию рыночных.

Получение ртути, обогащенной изотопом Hg-199 до 90%, возможно после проведения еще одного негативного этапа. Используя лампу, содержащую смесь изотопов Hg-196, Hg-198, Hg-200 и Hg-202 в оптимальном соотношении, удалось в один этап поднять концентрацию изотопа Hg-199 в продукте до 90%.

На рис. 5 представлена зависимость концентрации C изотопа Hg-199 в продукте от номера этапа N . К сожалению, дальнейшее обогащение ртути изотопом Hg-199 по этой схеме нецелесообразно, так как извлечь из обогащенного продукта изотоп Hg-204, являющийся главным примесным изотопом, на этой стадии весьма затруднительно. Следует отметить, что извлеченные на третьем и четвертом этапе обогащения примеси также являются ценным продуктом, пригодным для получения изотопов Hg-198, Hg-200 и Hg-202.

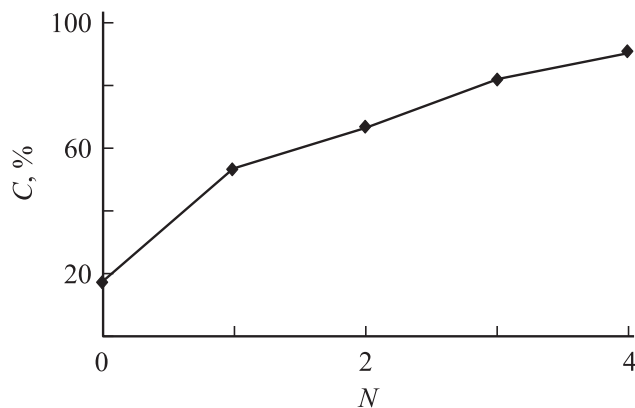


Рис. 5. Зависимость концентрации C изотопа Hg-199 в продукте от номера этапа обогащения N .

Заключение

Основным результатом работы является получение впервые изотопа Hg-199 фотохимическим методом с концентрацией 90% и доведение этого процесса до технологии. Это стало возможным благодаря применению комбинации технологий — прямого и негативного обогащения, а также способа возбуждения компоненты изотопа Hg-199b „крылом“ линии испускания изотопа Hg-196. Использование источников света, содержащих изотоп Hg-196 высокой концентрации, позволило продолжить работы по совершенствованию фотохимической технологии, позволяющей обогащать изотопы ртути с перекрывающимися контурами резонансной линии с $\lambda = 253.7$ nm. Применение фотохимической технологии получения изотопов ртути Hg-196, Hg-198, Hg-199, Hg-200, Hg-202, разработанной в РНЦ „Курчатовский институт“, позволяет удовлетворять спрос российского и мирового рынков на эту продукцию.

Список литературы

- [1] <http://www.umanitoda.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_cicle/ „Aquatic Cycling of Mercury in the Everglades (ACME) Project: Synopsis of Phase I Studies and Plans for Phase II Studies“.
- [3] Вязовецкий Ю.В. // Экологические системы и приборы. 2004. № 10. С. 3–5.
- [4] Вязовецкий Ю.В. // Способ фотохимического разделения изотопов ртути. Патент РФ. № 2074017. 1993.
- [5] Вязовецкий Ю.В. Способ фотохимического разделения изотопов ртути. Патент РФ. № 2074018 // Б. И. 1997. № 6. С. 21.
- [6] Viazovetski Y.V., Senchenkov A.P. // J. Technical Physics. 1998. Vol. 68. N 1. P. 67–74.
- [7] Alexandre K. Sidonie, the new electromagnetic isotopes separation at Orsay. NIM, 1970. N 84. P. 37. Price ENERGAT SACLAY, 1975.
- [8] Mrowzowski S. // ZS für Phys. 1932. N 78. S. 826–843.
- [9] Zuber K. // Nature. 1935. Vol. 136. P. 796.
- [10] Zuber K. // Helv. Phys. Acta. 1936. Vol. 9. P. 285–290.
- [11] McDonald C.C., Gunning H.E. // J. Chem. Phys. 1952. Vol. 20. N 11. P. 1817.
- [12] Osborn K.R., McDonald C.C., Gunning H.E. // J. Chem. Phys. 1957. Vol. 26. N 1. P. 124–133.
- [13] Pertel R., Gunning H.E. // J. Chem. Phys. 1957. Vol. 26. N 2. P. 219.
- [14] Вязовецкий Ю.В. // Журнал физ. хим. 2005. Т. 79. № 7. С. 1365–1370.
- [15] Баранов В.Ю. Изотопы. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. Ч. I. С. 487–496.
- [16] Вязовецкий Ю.В. // ЖТФ. 2005. Т. 75. Вып. 3. С. 63–66.
- [17] Митчелл А., Земанский М. Резонансное излучение и возбужденные атомы. М., ОНТИ, 1937. С. 281.