

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ПРОДУКТОВ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ ГЕКСАФТОРИДА СЕРЫ

Р.В. Сазонов, А.И. Пушкарёв, С.А. Сосновский

Томский политехнический университет

E-mail: aipush@mail.ru

Представлены результаты исследования разложения гексафторида серы в смеси с водородом и кислородом в плазме импульсного электронного пучка, формируемого ускорителем ТЭУ-500 (350...500 кВ, 60 нс, плотность тока до 0,4 кА/см²). Приведены данные термодинамического моделирования конверсии смеси газов $SF_6 + O_2$ и $SF_6 + H_2 + O_2$ в низкотемпературной плазме, и состав смеси газов после воздействия электронного пучка, измеренный масс-спектрометром. Показано, что основное газофазное соединение, синтезируемое в плазме импульсного электронного пучка – дифторид-оксид серы. Выполнен изотопный анализ ионов $(SOF)^+$ и $(SOF_2)^+$. Получено, что содержание изотопа серы ^{34}S в дифторид-оксиде серы превышает его содержание в исходном гексафториде серы в $1,8 \pm 0,1$ раза.

Введение

В последние годы возрос интерес к химическим и физическим свойствам стабильных изотопов веществ. Для их получения используются различные процессы. Основной метод разделения (с помощью центрифуг) дорог и требует длительное время для получения большой степени обогащения. Поэтому актуальна разработка новых методов получения изотопов. В работе [1] экспериментально обнаружено более чем 30-кратное обогащение изотопом ^{15}N атомов азота в послеразрядной зоне импульсного разряда в потоке азота. Для объяснения этого эффекта предложена модель двухстадийного обогащения изотопом ^{15}N высоких колебательных уровней электронно-возбужденного состояния N_2 с последующей диссоциацией этого состояния.

Фторидные соединения широко используются в технологических процессах получения редкоземельных металлов, изотопного разделения [2]. Процесс восстановления металла из фторидного соединения осуществляется при нагревании смеси фторида с водородом и является самым энергозатратным этапом получения чистого металла. Процесс водородного восстановления фторидных соединений эффективно протекает и в плазмохимических процессах, позволяющих значительно снизить затраты энергии за счет отсутствия нагрева реактора и газофазной смеси до высокой температуры. Кроме того, условия, реализуемые при импульсном возбуждении газовых смесей электронным пучком, благоприятны для организации цепных химических процессов. В этих условиях на получение требуемых продуктов расходуется энергия не только источника возбуждения, но и химическая энергия исходной реагентной смеси [3, 4]. Эффективное возбуждение колебательных уровней молекул происходит и в плазме импульсного электронного пучка, поэтому при конверсии фторидных соединений возможно проявление изотопического эффекта.

Целью представленной работы является исследование изотопного состава продуктов конверсии

фторидных соединений в плазме импульсного электронного пучка. В качестве исходного соединения выбран гексафторид серы. Природная сера состоит из четырех изотопов: ^{32}S (95,1 %), ^{33}S (0,74 %), ^{34}S (4,16 %) и ^{36}S . Большая концентрация ^{34}S позволяет проследить изменение изотопного состава при конверсии серосодержащих соединений с помощью универсального масс-спектрометра, имеющего низкое разрешение по массам.

1. Экспериментальная установка

Экспериментальные исследования по разложению гексафторида серы были выполнены на специализированном импульсном электронном ускорителе ТЭУ-500 [5]. Кинетическая энергия электронов составляла 350...500 кэВ, полная энергия электронов за один импульс в данных экспериментах равнялась 90 Дж. Длительность импульса на пиковую высоту равнялась 60 нс, диаметр пучка – 5 см, плотность электронного тока на входе реактора не превышала 0,4 кА/см². Электронный пучок инжектировался в замкнутый реактор через анодную фольгу (Al, 130 мкм) с торца. Реактор – цилиндр из нержавеющей стали с внутренним диаметром 14 см и объемом 3 л. Состав исходной смеси газов в реакторе и после воздействия импульсного электронного пучка измеряли масс-спектрометром MX-7403. Выходной сигнал масс-спектрометра передавался на компьютер через АЦП «Лан-7» с гальванической развязкой. Изменение содержания компонент газовой смеси оценивали по изменению площади соответствующего пика масс-спектра.

Для определения изотопного состава исходной смеси и продуктов обработки использовали газовый хроматограф-масс-спектрометр TRACE DSQ. Он предназначен для исследования молекулярного состава сложных органических и неорганических соединений, имеющих температуру кипения ниже 500 °С. Отличительной особенностью прибора является высокая чувствительность, позволяющая определять вещества с содержанием от 1 мкг/л в диапазоне 1–1050 а.е.м.

2. Термодинамическое моделирование конверсии гексафторида серы

Для контроля изменения изотопного состава при конверсии SF_6 необходимо получить газофазные продукты, которые можно анализировать масс-спектрометром. Перед проведением экспериментов было выполнено термодинамическое моделирование с целью определения оптимального состава начальной смеси газов, позволяющей синтезировать в заметных количествах газофазные серосодержащие соединения. Наиболее подходящие продукты конверсии SF_6 – диоксид серы и дифторид-оксид серы. Они находятся в газовой фазе при комнатной температуре, имеют низкую реакционную способность, линии их масс-спектра не перекрываются с линиями масс-спектра гексафторида серы.

Расчет низкотемпературной плазмы был проведен на компьютере с использованием автоматизированной системы термодинамических расчетов «TERRA» [6]. Расчеты выполнялись для интервала температур 300...5000 К и давления исходной смеси 0,1 МПа. Конечным результатом расчетов были значения равновесных молярных концентраций химических соединений (в моль на кг исходной смеси газов), образование которых в данных условиях термодинамически возможно. На их основе построены графики зависимостей молярных концентраций образующихся химических соединений исследуемой системы от температуры.

Результаты расчетов конверсии гексафторида серы в смеси с кислородом приведены на рис. 1. Показано, что при термическом разложении смеси $\text{SF}_6 + \text{O}_2$ при изменении концентрации кислорода в смеси от 2 до 10 % диоксид серы не образуется.

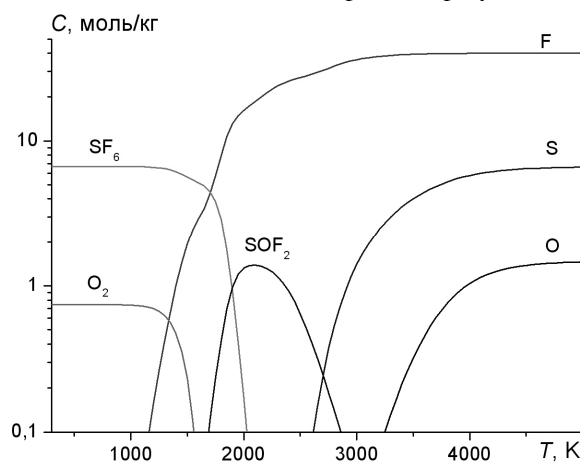


Рис. 1. Зависимость молярных концентраций образующихся веществ в низкотемпературной плазме SF_6 и O_2 . Исходная смесь (в кПа): 90 SF_6 + 10 O_2

Выполненные расчеты показали, что дифторид-оксид серы является основным продуктом конверсии гексафторида серы в смеси с кислородом и водородом при содержании кислорода менее 30 об. %. Часть расчётов представлена на рис. 2.

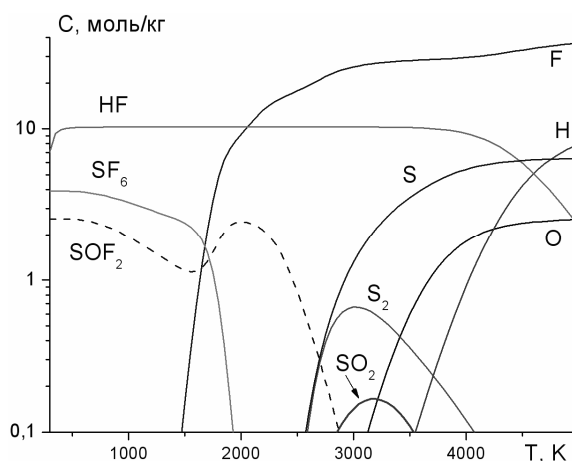


Рис. 2. Зависимость молярных концентраций образующихся веществ в низкотемпературной плазме гексафторида серы в смеси с кислородом и водородом. Исходная смесь (в кПа): 50 SF_6 + 40 H_2 + 10 O_2

Термодинамические расчеты показали, что при низкой концентрации кислорода в исходной смеси основные продукты разложения гексафторида серы – фтористый водород и дифторид-оксид серы. Диоксид серы формируется при температуре ниже 3500 К и при температуре ниже 2800 К превращается в дифторид-оксид серы. Фтористый водород имеет высокую реакционную способность и реагирует с материалом плазмохимического реактора, поэтому в продуктах конверсии мы его не обнаружили. При содержании кислорода в исходной смеси более 30 об. % основной продукт конверсии гексафторида серы – дифторид-диоксид серы.

3. Исследование состава продуктов конверсии SF_6 в плазме электронного пучка

На рис. 3 показан обзорный спектр продуктов конверсии $\text{SF}_6 + \text{H}_2 + \text{O}_2$ в плазме импульсного электронного пучка (после 150 импульсов). Приведены данные двух замеров газовой смеси в реакторе. Состав смеси газов в реакторе измеряли масс-спектрометром MX-7403.

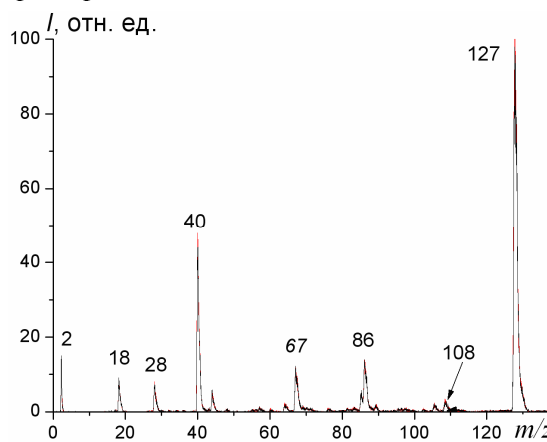


Рис. 3. Обзорный масс-спектр продуктов разложения смеси $\text{SF}_6 + \text{H}_2 + \text{O}_2$

Исходная смесь газов (в ммоль): $62\text{SF}_6 + 62\text{H}_2 + 10\text{Ar} + 2\text{O}_2$. Аргон ($m/z=40$) был введен для нормирования регистрируемых масс-спектрограмм. Основные линии, характерные для смеси газов в реакторе после воздействия электронного пучка, соответствуют $m/z=2, 67, 86$ и 127 . На рис. 4 показано изменение интенсивности линий с увеличением поглощенной дозы импульсного электронного пучка.

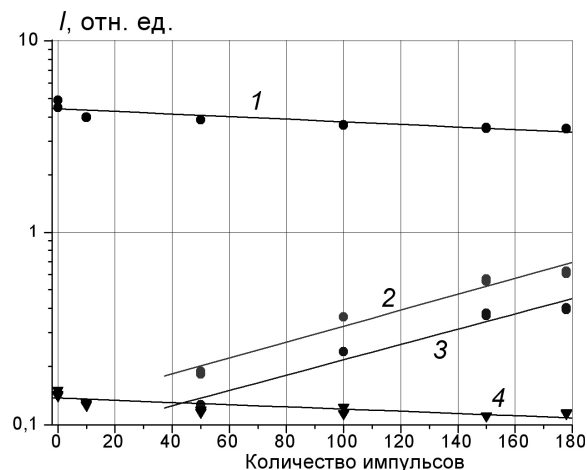


Рис. 4. Зависимость интенсивности линий от числа импульсов электронного пучка: 1) гексафторид серы ($m/z=127$), 2, 3) дифторид-оксид серы ($m/z=86$ и 67), 4) H_2^+ ($m/z=2$)

На рис. 5 приведены эталонные масс-спектры SF_6 и SOF_2 (электронная библиотека NIST).

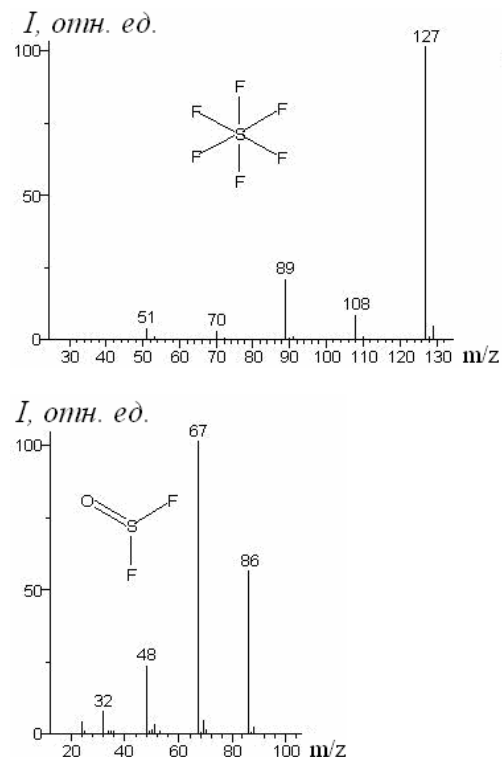


Рис. 5. Эталонные масс-спектры: а) гексафторида серы и б) дифторид-оксида серы

Выполненные исследования показали, что дифторид-оксид серы является основным газофазным соединением серы, синтезируемым при конверсии гексафторида серы (в смеси с кислородом и водородом) в низкотемпературной плазме.

4. Измерение изотопного состава газофазных соединений

Разрешающей способности MX-7403 было недостаточно для анализа изотопного состава серосодержащих соединений, поэтому дальнейшие масс-спектрометрические измерения гексафторида серы и продуктов его конверсии проводили с помощью хроматографа-масс-спектрометра TRACE DSQ.

Для определения точности измерения изотопного состава газофазных соединений с помощью TRACE DSQ был выполнен анализ масс-спектра исходного гексафторида серы (рис. 6).

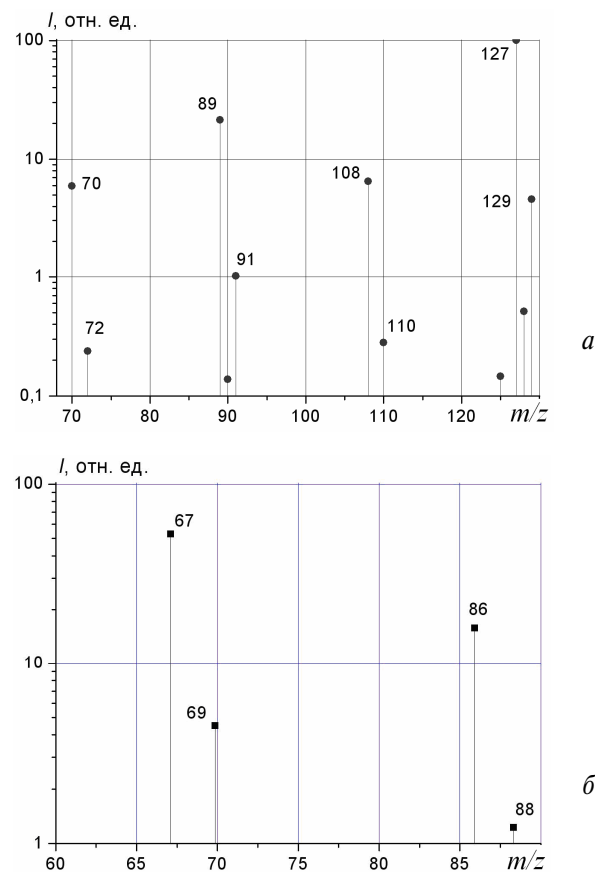


Рис. 6. Масс-спектр: а) исходного гексафторида серы и б) дифторид-оксида серы, синтезированного в плазме импульсного электронного пучка

Хроматограмма продуктов конверсии гексафторида серы в смеси с кислородом и водородом содержала два пика. На рис. 6 представлены также линии масс-спектра синтезированного дифторид-оксида серы. Степень конверсии SF_6 не превышала в данной серии экспериментов нескольких процентов. В таблице представлены интенсивности

Таблица. Интенсивность линий масс-спектра серосодержащих соединений I , о. е., содержание изотопов, %

Показатель m/z	$^{32}\text{SF}_6$ ($^{34}\text{SF}_6$)				$^{32}\text{SOF}_2$ ($^{34}\text{SOF}_2$)	
	70(72)	89(91)	108(110)	127(129)	67(69)	86(88)
$I_{^{32}\text{S}}$	5,95	21,4	6,48	100	52,7	15,8
$I_{^{34}\text{S}}$	0,238	1,02	0,282	4,6	4,5	1,23
Содержание изотопа ^{34}S	3,9	4,5	4,2	4,4	7,9	7,2

линий масс-спектра осколочных ионов гексафторида серы (SF_3^+ , $(\text{SF}_4)^+$, $(\text{SF}_3)^+$ и $(\text{SF}_2)^+$, содержащих изотопы ^{32}S и ^{34}S , а также дифторида-оксида серы $(\text{SOF}_2)^+$ и его осколочного иона $(\text{SOF})^+$, содержащих изотопы ^{32}S и ^{34}S .

Заключение

Показано, что при конверсии гексафторида серы в плазме импульсного электронного пучка реализуется изотопический эффект. Содержание ^{34}S в продуктах реакции превышает исходное значение в 1,8 раза, что значительно выше погрешности измерения. Термодинамическое моделирование конверсии гексафторида серы удовлетворительно описывает состав конечных продуктов разложения SF_6 в плазме импульсного электронного пучка.

Авторы выражают благодарность сотрудникам НАЦ ТПУ за помощь в измерении и анализе масс-спектров исследованных соединений.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 06-08-00147.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горшунов Н.М., Гуденко С.В. О возможности разделения изотопов за счет неравновесного колебательного обмена в после-разрядной зоне // Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул: Сб. докл. 8-ой Всеросс. научн. конф. — М.: ЦНИИатоминформ, 2003. — С. 133–136.
2. Туманов Ю.Н. Низкотемпературная плазма и высокочастотные электромагнитные поля в процессах получения материалов для ядерной энергетики. — М.: Энергоатомиздат, 1989. — 279 с.
3. Пушкарев А.И., Новоселов Ю.Н., Ремнев Г.Е. Цепные процессы в низкотемпературной плазме. — Новосибирск: Наука, 2006. — 226 с.
4. Власов В.А., Пушкарев А.И., Ремнев Г.Е., Сосновский С.А., Ежов В.В., Гузеева Т.И. Экспериментальное исследование и математическое моделирование восстановления фторидных соединений импульсным электронным пучком // Известия Томского политехнического университета. — 2004. — Т. 307. — № 5. — С. 89–93.
5. Ремнев Г.Е., Фурман Э.Г., Пушкарев А.И., Карпузов С.Б., Кондратьев Н.А., Гончаров Д.В. Импульсный силовоточный ускоритель с согласующим трансформатором // Приборы и техника эксперимента. — 2004. — № 3. — С. 130–134.
6. Трусев Б.Г. Программный комплекс TERRA для расчёта плазмохимических процессов // Матер. 3 Междунар. симп. по теоретической и прикладной плазмохимии. — Плес, 2002. — С. 217–218.

Поступила 07.12.2006 г.

УДК 621.039.337

СЕЛЕКЦИЯ ИЗОТОПОВ МАГНИЯ ПРИ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

О.С. Андриенко*, Н.Б. Егоров, И.И. Жерин, Д.В. Индык, Е.А. Цепенко, А.С. Дьяченко

*Институт оптики атмосферы СО РАН
Томский политехнический университет
E-mail: ego@phtd.tpu.ru

Исследовано изменение изотопного состава Mg при зонной перекристаллизации $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Показано, что обогащение по легкому изотопу ^{24}Mg происходит на том конце кристалла, к которому движется зона перекристаллизации. Изотопы ^{25}Mg , ^{26}Mg концентрируются в начальной зоне кристаллизации. При воздействии на зону расплава постоянного магнитного поля или постоянного электрического тока коэффициент разделения увеличивается. Проведено сравнение полученных данных с данными по разделению изотопов магния другими физико-химическими методами.

Введение

Зонная перекристаллизация, часто называемая зонной плавкой, применяется для глубокой очистки веществ и получения их в монокристаллическом виде. Так как зонной перекристаллизацией можно разделять вещества с очень близкими свойствами, а изотопы с низким содержанием можно с известной долей приближения рассматривать как своеобраз-

разную примесь к основному изотопу, то существует возможность изменения соотношения стабильных изотопов в солях и металлах под влиянием зонной перекристаллизации [1].

В качестве основного объекта исследования был выбран гексагидрат хлорида магния ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Такой выбор обусловлен тремя факторами. Во-первых, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ плавится при низ-