

Міністерство освіти і науки України
Одеський національний технологічний університет
Кафедра криогенної техніки



ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА
до кваліфікаційної роботи

На тему: «Дослідження сорбційного поділу неону на ізотопи методом
низькотемпературної хроматографії»

Здобувача Терещенко О.В.
(прізвище, ініціали)

4 курсу ЕН-142 групи

Керівник доц. Грудка Б.Г.
(посада, прізвище та ініціали)

Консультанти: проф. Морозюк Л.І.
(посада, прізвище та ініціали)

Кваліфікаційна робота допускається до захисту

Рішення кафедри від _____ 2026 р., протокол № _____

Завідувач кафедри КТ _____ **Юрій СИМОНЕНКО**

Одеса - 2026 рік

ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІНСТИТУТ ХОЛОДУ, КРІОТЕХНОЛОГІЙ ТА ЕКОЕНЕРГЕТИКИ ІМ. В.С. МАРТИНОВСЬКОГО

Кафедра Кріогенної техніки
Ступінь вищої освіти Бакалавр
Спеціальність 142 «Енергетичне машинобудування»
Освітня програма Холодильні машини, установки
і кондиціонування повітря»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри КТ

д.т.н., проф. Симоненко Ю.М

«__» ____ 2026 року

ЗАВДАННЯ
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ ЗДОБУВАЧА

Терещенка Олексія Валентиновича

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи Дослідження сорбційного поділу неону на ізотопи методом
низькотемпературної хроматографії

керівник роботи к.т.н., доц. Грудка Богдан Геннадійович

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом вищого навчального закладу від 31 жовтня 2025 року № 613-03

2. Термін здачі здобувачем закінченої роботи 01 червня 2026 року

3. Вихідні дані до роботи: Експериментальна адсорбційна установка для поділу
неону на ізотопи хроматографічним методом на активному полімерному вугіллі марки СКН-2

4. Перелік питань, які потрібно розробити:

Вступ. Провести теоретичні дослідження існуючих методик поділу неону на його ізотопи.

Розробити загальну схему кріогенного хроматографічного процесу розподілу. Спроекувати
конструкцію та компонування експериментальної установки. Експериментально досліджувати
адсорбційну здатність активного полімерного вугілля марки СКН-2 по неону. Сформулювати
рекомендації щодо подальших досліджень з оптимізації процесу хроматографічного поділу

5. Перелік графічного матеріалу:

Презентація Power Point (17 слайдів)

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Охорона праці	Проф. Морозюк Л.І.		

7. Дата видачі завдання _____ 01.12.2025 _____

Керівник _____ доц. Грудка Б.Г.
Завдання прийняв до виконання _____ Терещенко О.В.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Термін виконання етапів роботи	Примітка
1	Вивчення технічного завдання	5 днів	
2	Огляд і аналіз літератури	30 днів	
3	Розробка математичної моделі об'єкта	10 днів	
4	Адаптація методів дослідження до практичного застосування	15 днів	
5	Теплові і конструктивні розрахунки елементів об'єкта	10 днів	
6	Розробка креслень і графічних моделей	20 днів	
7	Аналіз результатів досліджень	8 днів	
8	Оформлення пояснювальної записки	5 днів	
9	Обговорення та затвердження результатів роботи	5 днів	
10	Підготовка матеріалів роботи до захисту	5 днів	

Здобувач-дипломник _____
(підпис)

Терещенко О.В.
_____ (прізвище та ініціали)

Керівник роботи _____
(підпис)

Грудка Б.Г.
_____ (прізвище та ініціали)

Несу відповідальність за ідентичність електронного та друкованого варіантів кваліфікаційної роботи, даю згоду на обробку персональних даних та не заперечую проти розміщення кваліфікаційної роботи на офіційних web-ресурсах ОНТУ.

Підтверджую, що в кваліфікаційній роботі відсутні порушення норм академічної доброчинності

Здобувач-дипломник _____
(ПІБ)

Терещенко О.В.
_____ (підпис)

АНОТАЦІЯ

Об'єктом даної роботи є експериментальна лабораторна установка по поділу ізотопів неону хроматографічним методом, що працює в діапазоні температурах 77-55 К. Мета роботи – створення експериментальної адсорбційної установки для поділу неону на ізотопи із визначенням робочих параметрів. У цій науково-дослідній роботі проведено аналіз існуючих методик отримання ізотопів неону. Як найперспективнішими видаються сорбційні методи поділу. Простота апаратного оформлення, а також можливість проведення процесу поділу при температурах, що значно перевищують нормальні температури кипіння речовин, що розділяються за рахунок використання капілярних ефектів, що виникають у порах мікропористих сорбентів. Тому в роботі максимально використані потенційні можливості сорбційних методів, до яких належить і газова хроматографія. Поставлене завдання поділу ізотопів вирішується шляхом застосування процесу низькотемпературної адсорбції методом газової хроматографії. Для цієї мети створено спеціальну лабораторну установку. На установці при варіаціях різних параметрів проведено дослідження ефективності поділу неону на ізотопи в діапазоні температур 77-55 К. Знайдено значення параметрів, за яких може ефективно протікати процес поділу. Досліджено вплив температури на процес розподілу. Доведено, що поділ неону на ізотопи на цій установці реалізується у вузькому інтервалі парціальних тисків при обсягах дозованого неону близько $4 \times 10^{-6} \text{ м}^3$ (4 см^3) та температур 68-72 К.

Ключові слова: ізотопи неону, адсорбційна установка, газова хроматографія, мікропористі сорбенти, лабораторна установка.

ABSTRACT

The object of this work is an experimental laboratory installation for the separation of neon isotopes by the chromatographic method, operating in the temperature range of 77-55 K. The purpose of the work is to create an experimental adsorption installation for the separation of neon into isotopes with the determination of operating parameters. In this research work, an analysis of existing methods for obtaining neon isotopes was conducted. Sorption methods of separation appear to be the most promising. The simplicity of the hardware design, as well as the possibility of carrying out the separation process at temperatures significantly exceeding the normal boiling temperatures of the substances being separated due to the use of capillary effects that arise in the pores of microporous sorbents. Therefore, the potential capabilities of sorption methods, which include gas chromatography, were maximally used in the work. The task of isotope separation is solved by applying the process of low-temperature adsorption by the gas chromatography method. A special laboratory installation was created for this purpose. The efficiency of neon isotope separation in the temperature range 77-55 K was studied at the installation with variations of various parameters. The values of the parameters were found at which the separation process can proceed effectively. The effect of temperature on the separation process was studied. It was proved that the separation of neon into isotopes in this installation is realized in a narrow range of partial pressures at volumes of dosed neon of about $4 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ (4 cm^3) and temperatures of 68-72 K.

Keywords: neon isotopes, adsorption installation, gas chromatography, microporous sorbents, laboratory installation.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	7
1. Дослідження методик поділу неону на ізотопи.....	10
1.1. Області застосування ізотопів неону.....	10
1.2. Порівняльний аналіз різних технологій поділу неону на ізотопи	11
1.3. Висновки до розділу	47
2. Проектування та розробка кріогенної хроматографічної установки поділу ізотопів неону.....	49
2.1. Метод та завдання дослідження.....	49
2.2. Хроматографічна система.....	50
2.3. Проектування хроматографічної системи поділу неону на ізотопи.....	67
2.4. Проектування експериментальної установки	80
3. Постановка та проведення імпульсних хроматографічних експериментів у галузі температур 77 – 55 К.....	83
3.1. Постановка та завдання експериментальної частини.....	83
3.2. Перший етап експерименту за температури 77 К	84
3.3. Другий етап експерименту при температурах 70 – 55 К.....	87
3.4. Результати експериментів	94
3.5. Висновки та обговорення з проведених експериментів.....	98
4. Розрахунок та побудова ізотерм адсорбції неону.....	101
4.1. Рекомендації для оптимізації умов процесу сорбційного поділу неону на ізотопи	110
ВИСНОВКИ.....	112
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	113

					КРБ.КТ.1.613-03.1.20			
Змін.	Аркуш	№ документ.	Підпис	Дата	Дослідження сорбційного поділу неону на ізотопи методом низькотемпературної хроматографії	Лім.	Аркуш	Листів
Розроб.		Терешенко О						
Перевір.		Грудка Б.Г.						
Рецензування						ЕН-142		
Н. Контр.		Грудка Б.Г.						
Затверджені								

ВСТУП

З розвитком нових технологій виникла потреба у розширенні виробництва чистих та особливо чистих стабільних ізотопів інертних газів, таких як: гелій, неон, аргон, криптон, ксенон. Зокрема, дедалі ширше застосування знаходять стабільні ізотопи неону.

Газова суміш ізотопів неону (^{20}Ne та ^{22}Ne) є активним середовищем лазерного гіроскопа, що застосовується в навігаційних системах. Робота гіроскопа ґрунтується на ефекті Жоржа Саньяка. Сутність ефекту полягає в появі фазового зсуву зустрічних електромагнітних хвиль в кільцевому інтерферометрі, що обертається. Такі гіроскопи не чутливі до механічних впливів та мають стабільний масштабний коефіцієнт.

Ізотоп неону ^{22}Ne застосовується для синтезу трансуранових хімічних елементів. Такі елементи як курчатовий, нобелій, францій та астат у природі практично не зустрічаються, проте існує можливість їх одержання внаслідок ядерних реакцій. Реакції протікають в результаті синтезу ізотопів неону та ряду важких радіоактивних ізотопів шляхом бомбардування останніх ізотопами неону ^{22}Ne .

Ізотоп неону ^{21}Ne має великий інтерес у медицині, зокрема застосовується як біомаркер при МРТ – діагностиці легень, печінки, мозку, кровоносної та лімфатичної систем. Завдяки своїм атомним і фізичним властивостям допускається застосування його як альтернатива ізотопу ^3He і ^{129}Xe . Застосування таких стабільних ізотопів, що не володіють радіоактивним випромінюванням, є безпечним для людини і дозволяє багаторазово проводити процедуру МРТ-діагностики без шкоди для пацієнта. Крім того, застосування таких біомаркерів зменшують у десятки разів робоче магнітне поле томографа, що особливо важливо під час проведення досліджень на головному мозку.

Ще однією особливістю виробництва ізотопів неону в перспективі є, можливо, нижча вартість. Це зумовлено тим, що з усіх інертних газів саме ізотопи неону більш доступні. Оскільки відомо, що чим важчий хімічний елемент, тим трудомісткіший процес його поділу у зв'язку з великою кількістю ізотопів. Так, наприклад: криптон включає п'ять стабільних ізотопів, а ксенон - сім. У випадку

					КРБ.КТ.1.613-03.1.20	Лист
Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат		7

з більш легким елементом, таким як гелій, який містить всього два ізотопи (^3He і ^4He), основною проблемою в отриманні затребуваного ізотопу гелію ^3He є дуже низький вміст останнього в ізотопній суміші природного складу.

В основі цієї роботи лежить комплексний підхід до розгляду та дослідження системи поділу неону на ізотопи. Попередньо проведено огляд науково-технічної літератури для ознайомлення з існуючими та застосовуваними адсорбційними матеріалами, виділено технічні рішення, що обмежують технологію, та проведено пошук можливих шляхів їх вирішення. Зроблено детальне порівняння з технологіями, що конкурують.

Для дослідження технології сорбційного поділу ізотопів неону створено спеціальну лабораторну установку. В результаті проведених експериментів на установці при варіаціях різних параметрів проведено дослідження ефективності розподілу неону на ізотопи. Знайдено значення параметрів, за яких може ефективно протікати процес поділу. Доведено можливість поділу неону на ізотопи хроматографічними методами за низьких температур. Вивчено вплив температури на процес розподілу.

Надалі дані напрацювання можуть бути використані для оптимізації процесу хроматографічного поділу. Пропонується використовувати мікропористі та ультра мікропористі сорбенти для того, щоб максимально посилити топологічні ефекти поверхні, зокрема ефект капілярної конденсації, і за рахунок цього спробувати підняти температуру поділу.

Мета роботи: Створення експериментальної адсорбційної установки для поділу неону на ізотопи із визначенням робочих параметрів.

Основні завдання роботи:

1. Провести теоретичні дослідження існуючих методик поділу неону на його ізотопи.
2. Запропонувати обґрунтування вибору дослідницької методики поділу ізотопів.
3. Розробити загальну схему кріогенного хроматографічного процесу розподілу.

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

4. Спроекувати конструкцію та компонування експериментальної установки.
5. Експериментально підтвердити можливість поділу неону на ізотопи хроматографічним методом на активному полімерному вугіллі марки СКН-2.
6. Експериментально досліджувати термодинамічні параметри, у яких відбувається поділ.
7. Експериментально досліджувати адсорбційну здатність активного полімерного вугілля марки СКН-2 по неону.
8. Провести розрахунок та побудову ізотерм адсорбції неону на полімерному вугіллі марки СКН-2.
9. Сформулювати рекомендації щодо подальших досліджень з оптимізації процесу хроматографічного поділу.

Наукова новизна:

1. Отримано експериментальні дані процесу хроматографічного поділу неону на ізотопи на активному полімерному вугіллі марки СКН-2.
2. Вивчено механізм адсорбції неону на активному вугіллі марки СКН-2.
3. Побудовано ізотерми адсорбції неону на активному полімерному куті марки СКН-2.

Практична значимість:

1. Доведено можливість поділу неону на ізотопи хроматографічним методом на активному вугіллі.
2. Показано можливість проводити як збагачення ізотопних концентратів, і накопичення продуктів поділу.
3. Визначено значення параметрів, за яких протікає процес поділу.
4. Доведено можливість проведення процесу поділу при “азотних” температурах ~ 70 К.
5. Дана установка дозволяє досліджувати властивості сорбентів за різних умов оптимізації процесу поділу.

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

неону більш доступні. Оскільки відомо, що чим важчий елемент, то ширший його ізотопний ряд і, отже, більш трудомісткий процес поділу [3-4]. У випадку з більш легким елементом, таким як гелій, який містить всього два ізотопи (^3He і ^4He), основною проблемою в отриманні затребуваного ізотопу гелію ^3He є досить низький вміст останнього в ізотопній суміші природного складу.

Таким чином, неон, що складається з трьох стабільних ізотопів ($^{20}\text{Ne} = 90,51\%$, $^{21}\text{Ne} = 0,28\%$, $^{22}\text{Ne} = 9,21\%$) є найбільш перспективним.

1.2. Порівняльний аналіз різних технологій поділу неону на ізотопи

Поділ неону на ізотопи досить складне, тривале і трудомістке завдання, оскільки компоненти ізотопної суміші відрізняються своїми масами, але не хімічними властивостями. Хоча маси ядер ізотопів та його будова різні, заряди ядер однакові і, тому зовнішні електронні оболонки майже тотожні. Таким чином, для більшості практичних цілей ізотопи якогось елемента можна розділити за допомогою процесів, що залежать тільки від маси ядра.

Характерною особливістю виробництва ізотопів є виділення цільового ізотопу із суміші природного ізотопного складу, тобто зводиться до завдання поділу або концентрування. Сировиною служать природні або штучно одержані речовини природного ізотопного складу, що становлять суміш їх різних ізотопних форм. У більшості випадків природний вміст ізотопу, що виділяється мало, що викликає збільшення перероблюваних потоків і необхідного ступеня поділу [7].

Відомо [8-11], що молекули газу чи рідини перебувають у безперервному русі і що їхня середня кінетична енергія залежить тільки від температури і не залежить від хімічних властивостей молекули. Таким чином, у газі, що складається із суміші двох ізотопів, середня кінетична енергія легких і важких молекул буде однакою. Виходячи з теорії кінетичної енергії, середня швидкість молекули має вигляд:

$$V = \sqrt{\frac{2E}{m}} \quad , \quad (1)$$

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

де m -маса; V -швидкість молекули.

У середньому, швидкість легшої молекули повинна бути більшою за швидкість більш важкої, і хоча середні швидкості різняться, інтервали швидкостей значною мірою перекриваються. Тому будь-який процес, що залежить від середньої швидкості молекул, можна використовувати для поділу ізотопів.

Очевидно, немає практично здійсненого способу застосування механічних сил безпосередньо до окремих молекул. Однак на них впливають гравітаційні сили, якщо молекули іонізовані, електричні та магнітні поля. Гравітаційні сили пропорційні масі. Електричними і магнітними полями легше управляти, ніж гравітаційними чи псевдогравітаційними, тобто. полями відцентрових сил. Такі поля дуже ефективні у розподілі ізотопів різної маси.

Крім гравітаційних або електромагнітних сил, існують внутрішньоатомні та внутрішньомолекулярні сили. Це сили взаємодії між молекулами та ними визначаються швидкості хімічних реакцій. Такі сили залежить від зовнішніх електронів молекул, а чи не від маси ядра [6]. Однак там, де сили взаємодії між окремими атомами або молекулами призводять до утворення нових молекул, впливає маса.

Таким чином, можливо, головними факторами при виборі процесу ізотопного поділу є:

- рівність середньої теплової кінетичної енергії молекул за даної температури;
- гравітаційні чи відцентрові ефекти, пропорційні масі молекул;
- електричні або магнітні сили, що впливають на іонізовані молекули, та внутрішньоатомні або внутрішньомолекулярні сили.

Поділ ізотопів ґрунтується на незначних змінах фізичних або хімічних властивостей речовин, молекули яких містять різні ізотопи елементів, що їх утворюють. Для інертних газів, зокрема неону, найбільш застосовні фізико-хімічні методи поділу, що ґрунтуються на відмінності тих властивостей, які залежать від нульових енергій коливань як атомів у молекулах, так і самих молекул у кристалічних решітках або рідких тілах. Відмінності в нульових енергіях коливань,

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

зумовлені, у свою чергу, різницею мас ізотопних молекул і є причиною термодинамічних та кінетичних ізотопних ефектів [6-9].

Виходячи з властивостей неону та його ізотопів [12-14], а також факторів, що впливають на процес ізотопного поділу, набули поширення такі фізико-хімічні методи:

- дифузійний, заснований на різниці швидкостей проходження атомів різної маси через пористу перегородку або пари ртуті;
- термодифузійний, заснований на перерозподілі атомів з різною масою у просторі у напрямку температурного градієнта;
- центрифугування ґрунтується на перерозподілі атомів з різною масою в обсязі центрифуги у напрямку гравітаційних та доцентрових сил;
- ректифікація ґрунтується на протиточному тепло- та масообміні між парою та рідиною компонентів суміші з різними їх точками кипіння;
- електромагнітний поділ ґрунтується на ефекті просторового поділу частинок з різним ставленням заряду до маси;
- сорбційні методи являють собою вибіркоче поглинання компонентів суміші сорбентом, а саме, фізичні та хімічні сили тяжіння, що діють між окремими атомами газу (адсорбтиву) та атомами або іонами твердого тіла (адсорбенту).

1.2.1. Дифузійний метод поділу

У 1896 р. лорд Релей показав [15]), що суміш двох газів різних атомних ваг може бути частково розділена, якщо змусити суміш дифундувати через пористу перегородку у вакуум. Молекули легкого газу завдяки більшій їх швидкості дифундують через перегородку швидше, внаслідок чого газ, що пройшов через перегородку, збагачений більш легкою компонентою, а газ (який не пройшов через перегородку) збіднений легкою компонентою. Газ, максимально збагачений легкою компонентою, вийде в тому випадку, коли кількість газу, що проди-фундував, настільки мало, що не викликає помітного збіднення газу, що

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

залишився. Якщо процес дифузії триває до того часу, поки майже весь газ пройшов через перегородку, то середнє збагачення минулого газу природно зменшується.

Вперше при частковому поділі ізотопів неону автором [16] **Ошибка! Источник ссылки не найден.**] також був застосований метод газової дифузії. Дифузія проводилася при низькому тиску, і перегородка була зроблена з двох коротких послідовних глиняних розташованих трубок. Для поділу використовувалося близько 100 см^3 ($0,0001 \text{ м}^3$) неону. В результаті багаторазових експериментів були отримані густини речовини 20,15 та 20,28, які не змінювалися при подальшому очищенні. Ця зміна щільності мало, але вона набагато більша за те, що можна приписати домішкам або експериментальним помилкам, цим і було доведено частковий поділ. Величина розподілу приблизно збігається з тією, яку передбачає теорія розподілу дифузією [10-13]. Спектральний аналіз цих двох частин (20,15 та 20,28) не показав помітних відмінностей між ними. Це дало можливість припустити, що спектральні лінії відносяться до того самого хімічного елемента, зокрема до неону.

Пізніше автори у своїх роботах [17-18] змогли досягти практично повного поділу ізотопів неону, використовуючи багатоступінчасті дифузійні агрегати з рециркуляцією.

Однією з таких установок є апарат Герца [17] (див. рисунок 1). Автор застосував спосіб, заснований на принципі роботи фракційної колонки: послідовне фракціонування у багатоапаратному агрегаті, що утворює замкнуту систему. Така методика дала значний поділ ізотопів водню, вуглецю, азоту, кисню та неону. Апарат Герца складався з ряду осередків, кожна з яких утворена з двох глиняних трубок, вставлених у скляні колби, та ртутних пароструминних насосів, що служать для перекачування газу від одного осередку до іншого. Крайні осередки з'єднані з резервуаром, в якому збирається легка фракція, і приймачем, в якому збирається важка фракція.

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

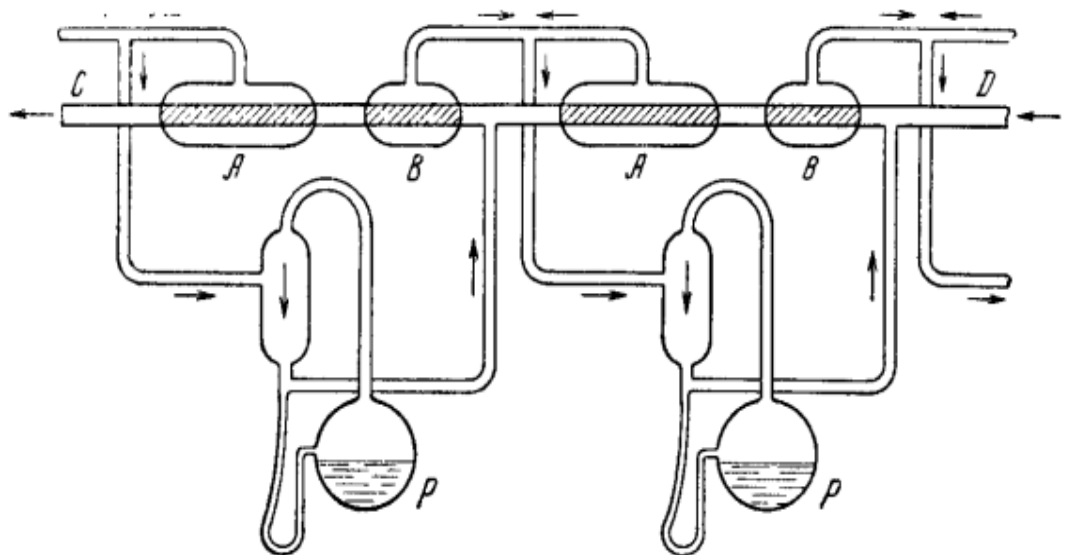


Рисунок 1 – Схема дифузійного апарату Герца для отримання стабільних ізотопів інертних газів, зокрема неону

У наступному експерименті Гармсен [18**Ошибка! Источник ссылки не найден.**] використав апарат, який складався з 19 осередків і в цьому приладі він піддав подальшому фракціонуванню важку фракцію Герца [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**] з $^{20}\text{Ne}: ^{22}\text{Ne} = 1: 2,5$ і отримав збагачення $^{20}\text{Ne}: ^{22}\text{Ne} = 2:1$. Тяжка фракція знову двічі фракціонувалась, після чого було досягнуто відношення $^{20}\text{Ne}: ^{22}\text{Ne} = 1:80$, а легка фракція давала чистий ^{20}Ne , після того, як від неї відокремлювався ^{21}Ne у пропорції $^{20}\text{Ne}: ^{21}\text{Ne} = 1:1$.

Згодом автором [18**Ошибка! Источник ссылки не найден.**] в результаті експериментальних напрацювань для прискорення досягнення стаціонарного стану було змінено конструкцію дифузійної установки. Вона була приладом, що складається з 24 осередків, при цьому передбачалося отримати збагачення ізотопу ^{22}Ne в 8,4 рази. Стаціонарний стан досягалося через кілька годин, після чого відношення $^{20}\text{Ne}: ^{22}\text{Ne}$ зменшувалося від 1: 9 до 1: 2,5. Це дозволило отримати неон, що містить 75% ^{22}Ne , тоді як у природному газі вміст ^{22}Ne лише 10%.

Також у роботах [17, 20] представлені дані про результати експериментів з дифузійним поділом на установці, що складається з 50 ступенів, де було отримано спектрально чистий ^{22}Ne .

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

Схема дифузійної установки каскадного типу, що застосовується в промисловості для поділу газоподібних сумішей на компоненти, описана в роботах [21]. Принципова схема установки зображена на рисунку 2. Установки такого типу здатні розділяти газоподібні суміші як хімічних сполук, так і ізотопів. Каскад складається з низки однотипних дифузійних ступенів, що включають сукупність елементів.

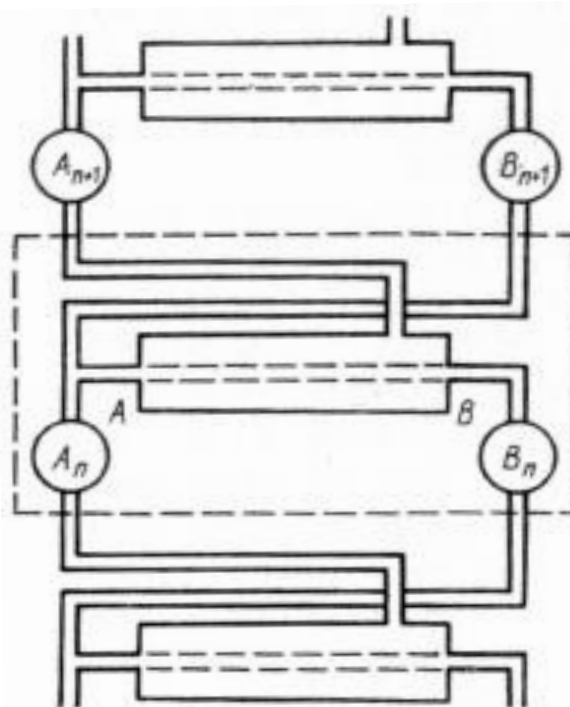


Рисунок 2 – Принципова схема дифузійної установки каскадного типу

Основним елементом кожного ступеня є дифузійна перегородка, позначена А-В, що являє собою пористу трубку, відкриту з обох кінців для протікання газу і концентрично розташовану всередині іншої непроникної металевої трубки, призначеної для збору збагаченого газу. Циркуляцію газу між ступенями забезпечує система насосів: A_n , B_n , A_{n+1} , B_{n+1} . Насос, що відкачує A_{n+1} грає на ступені $n+1$ ту ж роль, що і подає насос A_n на ступені n . Отже, на кожний ступінь поділу припадають два насоси. Якість ізотопного поділу такого типу установки залежить від кількості послідовно з'єднаних осередків каскаду.

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

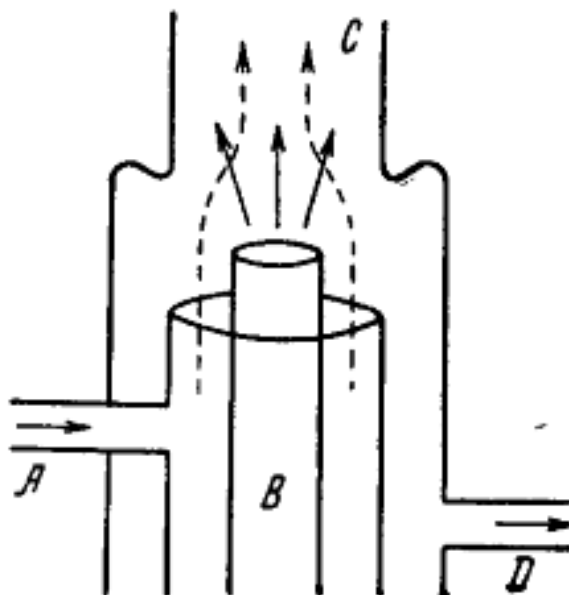


Рисунок 3– Схема дифузійного апарату Герца для поділу неону на ізотопи з дифузією через пари ртуті

Подальший розвиток установка Герца отримала у роботі Барвіха [23], який розробив прилад, що складається з 48 осередків, представлений на рисунку 4.

Кінцевий резервуар V_L мав об'єм 10 л. Апарат був заповнений сумішшю рівних об'ємів неону та гелію при тиску 2,2 мм рт. ст. (293,3 Па). Через 2,5 години встановлювався стаціонарний стан, при якому V_S спостерігалися в спектрі лише лінії ^{22}Ne .

Виконаний огляд проведених експериментальних досліджень у галузі дифузійних процесів дозволяє зробити ряд висновків про можливість застосування даного методу як отримання ізоотопів інертних газів і, зокрема, неону. До переваг дифузійних методів з використанням каскаду, відноситься висока продуктивність і ізотопна чистота одержуваного продукту. Однак складність конструкції та дорожня складова складових процесу є скоріше недоліком. Найбільшою проблемою є складність виробництва дифузійних бар'єрів чи мембран, і навіть їх герметизація. Використання великої кількості ртутних насосів ускладнює балансування системи. Проведення процесу при тиску, близько 2 мм рт. ст. (266,7 Па) підвищує ймовірність втрати хімічної чистоти газу. До того ж для проведення дифузійного

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

процесу необхідно досить багато ізотопної суміші для заповнення і циркуляції в системі.

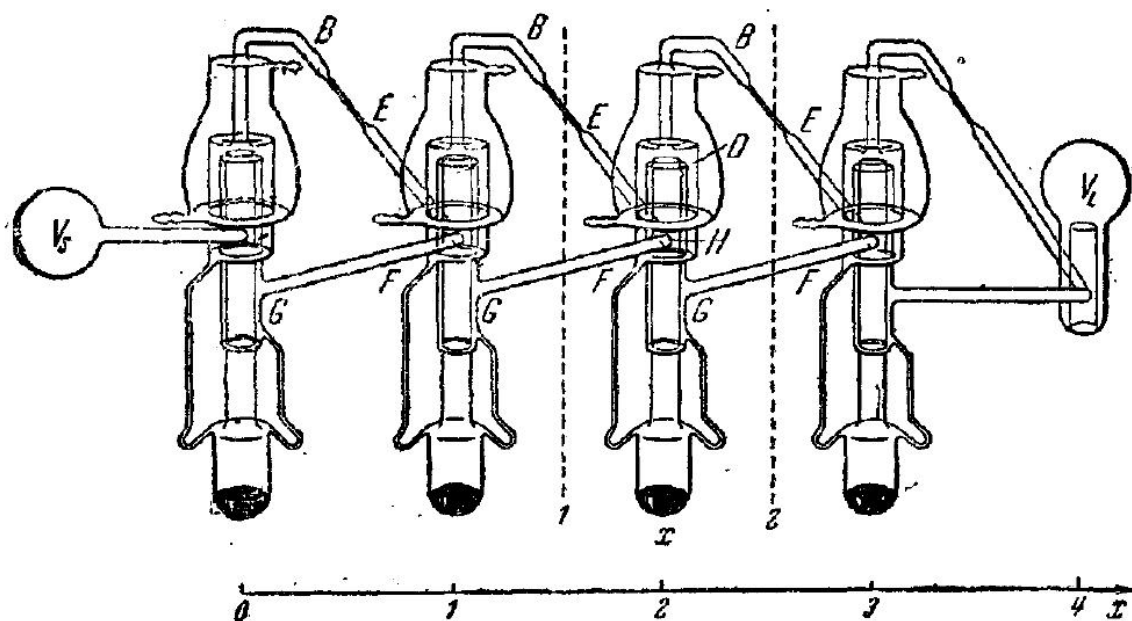


Рисунок 4 – Схема дифузійного апарату Барвіха для поділу неону на ізотопи з дифузією через пари ртуті

1.2.2. Термодифузійний метод поділу

З кінетичної теорії газів випливає [9], що швидкості дифузії газів із різними молекулярними вагами різні. Можливість практичного здійснення поділу ізотопів за допомогою термодифузії була вперше показана при теоретичному дослідженні зіткнень молекул та сил взаємодії між ними. Дослідження, проведені авторами [24 **Ошибка! Источник ссылки не найден.**], показали, що, якщо суміші газів є температурний градієнт, то один тип молекул буде прагнути концентруватися в холодній області, а інший - в гарячій. Це прагнення залежить тільки від молекулярних ваг, але й від сил взаємодії між молекулами. Якщо газ є сумішшю двох ізотопів, то більш важкий ізотоп може збиратися в гарячій області, або в холодній, або зовсім не накопичуватися, залежно від природи внутрішньомолекулярних сил.

У роботі [20] представлений метод термодифузії як типовий випадок незворотного процесу перерозподілу молекул суміші за напрямом температурного градієнта.

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

Температурний градієнт обумовлює часткове поділ компонентів суміші незалежно від того, йдеться про молекули різних речовин або про ізотопні молекули, причому суміш може перебувати в газоподібному, рідкому і навіть твердому стані.

Явище термодифузії вперше було використано для поділу ізотопів Клаузіусом та Дікелем у Німеччині в 1938 р.[25]. Була сконструйована вертикальна колона, що охолоджується зовні, вздовж осі, якою протягнутий дріт, що нагрівається електричним струмом і створювала різницю температур близько 600 °С між віссю і периферією.

Принципова схема термодифузійної колони представлена на рисунку 5. Такий пристрій забезпечувало поєднання термодифузії з протитечією, що дозволяло багаторазово посилити елементарний ефект.

На першому етапі в системі, що має обертальну симетрію, спостерігається накопичення легких елементів у теплій частині колони поблизу нитки розжарення, а важких ізотопів – на периферії.

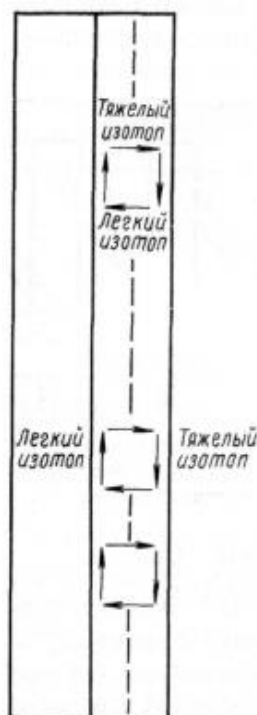


Рисунок 5 – Принципова схема дифузійної колони Клаузіуса та Дікеля

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

На другому етапі через відмінність густини теплого та холодного газів виникає ефект термоконвекції: важкі гази опускаються, а легші піднімаються. У ході цих переміщень гази зберігають ефект термодифузії, внаслідок чого колона поводить себе подібно до каскаду, складеного з безлічі ступенів. У результаті, важчий ізотоп накопичується в нижній частині колони, а легший відповідно - у верхній. Таким чином, для створення протитечії, ізотопна суміш подається вздовж осі вниз колони. При цьому концентрат, збагачений легкою компонентою, відбирається у осі верхньої частини колони, а концентрат, збагачений важким компонентом відповідно внизу на периферії. Рисунок 5 дозволяє зробити висновок, що при великій довжині (наприклад: від 4 до 6 м) і малому діаметрі (близько 1 см (0,01 м)) колона еквівалентна кільком тисячам теоретичних тарілок термодифузії, завдяки чому вдається досягти дуже високого відсотка збагачення. Більше того, об'єднавши кілька колон у каскаді, можна отримати у невеликих кількостях надзвичайно чисті ізотопи.

При обробці суміші кількох ізотопів у каскаді накопичуються ізотопи проміжних мас, виділити які у досить чистому вигляді неможливо. Ця проблема виникає для більшості інертних газів, зокрема неону, стосовно яких використовують дуже ефективний метод введення додаткових газів. Він полягає в тому, що до суміші додають сторонні гази з різними молекулярними масами, які вклинюються між масами ізотопів, що розділяються, і істотно розширюють обсяг, займаний одним з ізотопів, частка якого дуже мала. Додаткові гази підбирають таким чином, щоб їх можна було легко відокремити хімічним шляхом після поділу ізотопів. Завдяки особливій гнучкості використання термодифузійних колон цей метод видається досить простим: він зводиться до введення та вилучення правильно підібраних додаткових газів по ходу процесу.

Наприклад, при відділенні ^{21}Ne від ^{22}Ne як додатковий газ застосовують дейтерований метан CD_4 масою 20, але його високий момент інерції сприяє тому, що він веде себе майже як ізотоп з масою 22. Експериментально встановлено, що дейтерований метан вклинюється між ^{21}Ne і ^{22}Ne [20].

						КРБ.КТ.1.613-03.1.20	Лист
Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат			21

У виданні [25] наведено дані про роботу лабораторії професора Клаузіуса, де методом термодифузії вдалося виділити такі ізотопи (кожен зі ступенем чистоти вище 99%): ^{13}C , ^{15}N , ^{18}O , ^{21}Ne , ^{22}Ne , ^{35}Cl , ^{37}Cl , ^{37}Cl , ^{86}Kr та ^{136}Xe .

У роботах [16, 26] представлений принцип поділу ізотопів тепловою дифузією, а також фактори, що впливають на ступінь поділу. Автори довели, що якщо суміші двох газів різних молекулярних ваг надати вільно дифундувати в посудині, кінці якої утримуються при двох різних температурах T_1 і T_1' до тих пір, поки не встановиться рівновага, то в холодній частині повинен вийти невеликий надлишок більш важкої складової, а в теплій - більш легкої. Поділ залежить від закону взаємодії молекул і буде максимальним, якщо молекули поведуться як пружні кулі. Явище термодифузії було експериментально перевірено авторами на суміші CO_2 і H_2 і підтверджено, що поділ може проводитися безперервно, і що встановлення рівноваги невелике.

Автори в роботах [26] **Ошибка! Источник ссылки не найден.** припустили, що теплова дифузія може бути використана для поділу ізотопів. Було показано, що ступінь поділу залежить від постійної k_T , значення якої при малих різницях між масами m_1 , m_2 приблизно дається формулою:

$$k_T = \frac{17}{3} \times \frac{m_2 - m_1}{m_2 + m_1} \times \frac{\lambda_1 \lambda_2}{9,15 - 8,25 \lambda_1 \lambda_2} \quad , \quad (2)$$

де λ_1, λ_1' - обсяги кожного газу, що знаходиться в об'ємі суміші.

Таким чином, $\lambda_1 + \lambda_1' = 1$.

В даний час термодифузія є найбільш вивченим методом розподілу на ізотопи. Це обумовлюється простотою виконання методу, а саме простотою конструкції розділової колони. Разом з тим, простота колони не забезпечує достатній клас поділу, так як у разі поділу багатокомпонентних сумішей інертних газів доводиться вводити додаткові хімічні елементи. Ще однією перевагою даного методу є можливість концентрувати малі кількості речовини. Цей метод

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

характеризується низькою продуктивністю, оскільки у колоні протягом тривалого часу має встановитися рівновага.

Даний метод отримання ізотопів по відношенню до інертних газів має скоріше науковий інтерес і не підходить для промислового застосування. За допомогою методу термодифузії дуже складно отримати повний поділ інертних газів і, зокрема, неону.

1.2.3. Розділення методом центрифугування

Під центрифугуванням розуміють поділ двох ізотопів таким чином, що гравітаційні сили, що змушують молекули рухатися вниз, пропорційні молекулярним терезам, а внутрішньомолекулярні сили, що перешкоджають цьому руху, залежать від конфігурації електронів, а не від молекулярних ваг [8].

Г. К. Юрі [27] були запропоновані високі циліндричні центрифуги з протитечею. Вони знайшли успішне застосування. У протиточній центрифугі у зовнішній частині циліндра, що обертається, потік газу спрямований вниз, а в центральній або аксіальній області - вгору. Через поверхню розділу між двома потоками відбувається стала дифузія обох типів молекул з одного потоку в інший. Поле радіальних сил центрифуги діє сильніше важкі молекули, ніж легші, отже концентрація важких молекул збільшується на периферії і зменшується в аксіальній області; для легших молекул картина буде зворотною.

У роботі [20] **Ошибка! Источник ссылки не найден.** наведені дані щодо дифузії в гравітаційному полі або ультра-центрифугування. Показано, що в лабораторних масштабах центрифугування дозволяє створити силові поля незрівнянно інтенсивніші, ніж поле земного тяжіння. У центрифугі проточного типу легко отримати прискорення у 1000 – 10 000 разів, що перевищує прискорення тяжіння. Сучасні ультрацентрифуги, в яких може бути досягнута швидкість обертання до 75 000 об/хв, створюють прискоренні 100 000 g.

У цій же роботі [20] представлена газова центрифуга проточного типу. Схема ультрацентрифуги зображена на рисунку 6. Апарат складається з циліндра, що обертається в магнітному полі, на торцях якого розташовані коаксіально

канали для подачі та відбору газу. У циліндр з одного кінця подають газ, а з іншого видобувають газ, збагачений легким ізотопом (в осьовій частині), і газ, збагачений важким ізотопом (на периферії). Таким чином, цю комірку, що має типову структуру дифузійного елемента, можна об'єднати послідовним і паралельним з'єднанням з іншими елементами установки, ідентичну установці газодифузійного методу. Складністю методу є необхідність підводити до деталей центрифуги, що обертаються з дуже великою швидкістю, комунікації для подачі та вилучення газу. Для забезпечення герметичності таких пристроїв потрібен високий клас точності обробки деталей.

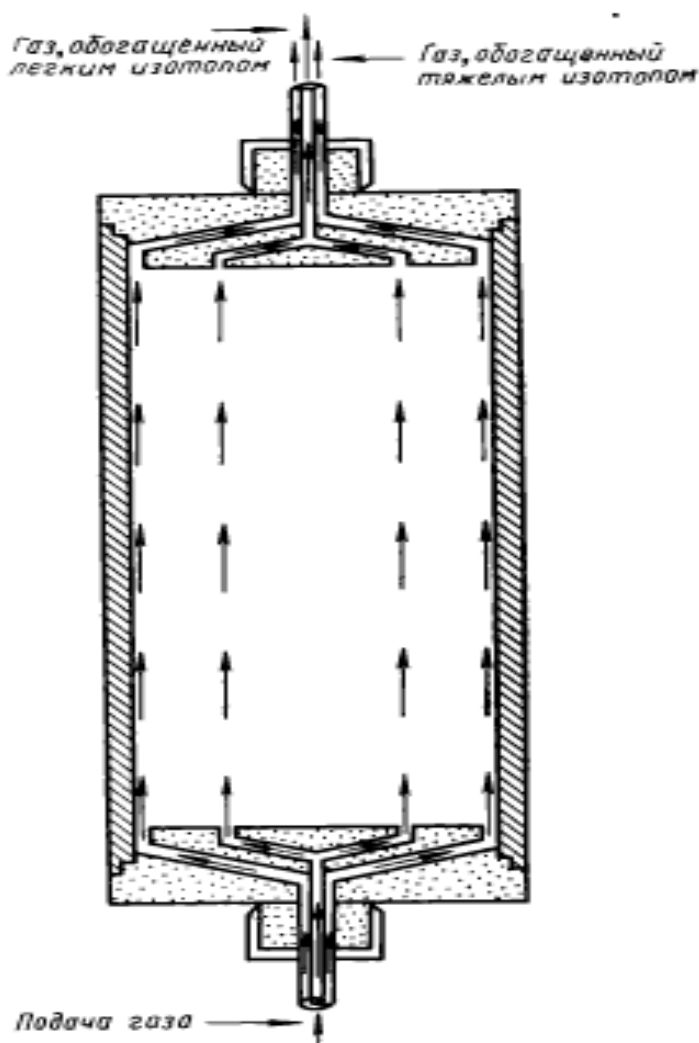


Рисунок 6 – Принципова схема прямої центрифуги

Для полегшення розв'язання задачі перенесення газу з однієї центрифуги до іншої, 1940 р. Ганц Мартін [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**] запропонував сконструювати центрифугу з протитечією. Принципова схема

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

протиточної центрифуги показана на рисунку 7. Один циліндр, що обертається, можна вважати еквівалентним серії послідовно з'єднаних центрифуг, якщо він розбитий перпендикулярно осі обертання на відсіки, що мають отвори біля осі і на периферії, що забезпечує можливість протитечії збагаченого і збідненого продуктів.

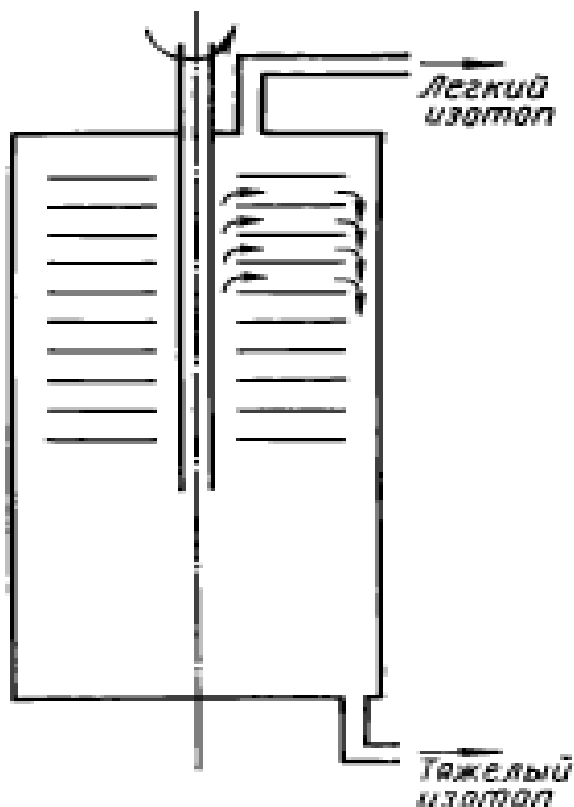


Рисунок 7 – Принципова схема центрифуги з протитечією

Виходячи з принципу роботи центрифуги, авторами [28] **Ошибка! Источник ссылки не найден.** припущено, кожен відсік у ній грає ту ж роль, як і тарілка дистиляційної колони. Отже, тут багаторазово відтворюється елементарний ефект і тому такий циліндр еквівалентний батареї центрифуг.

Згодом Гернотом Циппе [29] експериментально встановлено, що не обов'язково розділяти циліндр на відсіки. Достатньо взяти циліндр великої довжини (близько 1 метра) та відносно малого діаметра (порядку 15 – 20 сантиметрів), а також створити термогравітаційний ефект та каскад виходить сам собою. Було створено центрифугу, яка стала прототипом як радянських, і американських установок. Принципова схема протиточної центрифуги представлена на Рисунку 8.

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

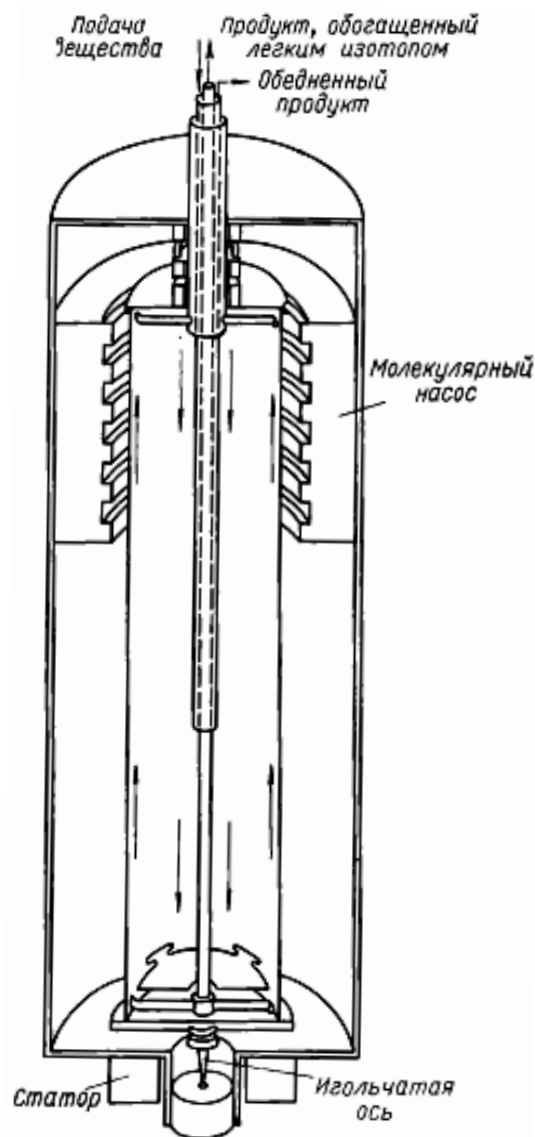


Рисунок 8 – Ультрацентрифуга Циппе з протитечею

Оскільки саме центрифугування створює ступінь стиснення порядку 3000, то центральній трубці виникає розрідження, тоді як тиск на периферії досить велике, щоб забезпечити циркуляцію збідненого і збагаченого газів по верхніх і нижніх сходах. Таким чином, створення каскаду центрифуг практично не вимагає жодних інших додаткових пристроїв, на кшталт циркуляційних насосів, як це має місце в газовій дифузії.

Описаний механізм циркуляції та відбору показує, що досягнення максимальної розділової здатності у ротора, що має задані геометричні розміри і швидкість обертання, визначається цілим рядом взаємозалежних параметрів та їх оптимізація, як в експерименті, так і в теорії, є досить складним завданням.

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

Принциповим перевагою методу газової центрифуги проти іншими молекулярно-кінетичними методами і те, що первинний ефект поділу реалізується за умов термодинамічного рівноваги. Крім того, радіальний коефіцієнт поділу для відцентрового процесу залежить від абсолютної різниці молекулярних мас компонентів на відміну багатьох інших розділових методів.

Розробка газових центрифуг для поділу ізотопів пов'язана з дослідженням і оптимізацією процесів, що протікають як усередині ротора, що швидко обертається, так і в його оболонці. Під першими розуміються перебіг, і дифузія ізотопної суміші у внутрішній порожнині циліндра, що обертається, під другими - аналіз напруг в роторі і його кінцевих елементах, а також проблеми, пов'язані з опорами і стійкістю обертового ротора [21].

Цей метод поділу особливо підходить для ізотопів важких елементів, оскільки залежить тільки від різниць мас. Найзручніше вести поділ тоді, коли потрібно отримувати легку фракцію і можна вводити речовину, що розділяється, у вигляді летючої рідини біля центру ротора. Тоді випаровування цієї рідини поповнюватиме витрата пари і можна від периферії приладу безперервно відбирати збагачений продукт.

Основною перевагою методу центрифугування є досить висока продуктивність установки. Коефіцієнт збагачення залежить від кількості щаблів у каскаді установки. Разом з цим виникає ціла низка труднощів, пов'язаних з вирішенням технологічних проблем конструювання установки, до різних деталей якої, що обертаються з дуже великою швидкістю, необхідно підвести комунікації для подачі та вилучення газу. Також існують проблеми складання та налагодження каскаду установки. Такий метод ефективніший при поділі ізотопів з великою масою молекули.

1.2.4. Метод ректифікації

Ректифікація є найбільш досконалим видом перегонки - процесу, що характеризується переведенням суміші з рідкого стану в пароподібний і назад. У роботі [30] представлені загальні принципи процесів ректифікації ізотопних

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

колони оцінюється в 200 теоретичних тарілок з висотою тарілки, що дорівнює 3 см.

У роботі [36] представлені результати досліджень із вилучення з природного неону його ізотопів у ректифікаційних колонах. Була спроба створення комплексу дослідно-промислових установок, здатних одночасно витягувати ізотопи ^{20}Ne і ^{22}Ne з досить високими концентраціями. Збагачення ізотопних концентратів неону досягалося шляхом каскадного включення кількох апаратів. Максимальна кількість каскадів сепарації ^{20}Ne дорівнює трьом, а сепарації ^{22}Ne - чотирьом. На рисунку 9 представлена система кріогенного забезпечення першого каскаду. Для ректифікаційного поділу неону на ізотопні компоненти потрібні температури на рівні 28 К. Потужність дросельних неонових циклів з попереднім азотним охолодженням склала приблизно 70 Вт. Особливістю схеми є поєднання холодильного та продукційного контурів. Завдяки цьому практично відпадає необхідність підведення в контур колони зовнішньої теплоти за допомогою електронагрівачів.

Установка, показана на рис. 9, працює наступним чином. При першому включенні системи обидва холодильні контури заповнені однаковим робочим тілом - неоном з природним вмістом ізотопів. Після виходу в режим відбувається поступове заміщення ^{20}Ne в контурі компресора МК1 рахунок його підживлення в точці А потоком віддування, що відбирається з колони в точці а. Концентрація ^{20}Ne у першому холодильному циклі поступово збільшується з 90,51% до 97%. Одночасно контурі компресора МК2 співвідношення ізотопів змінюється у зворотний бік з 90,51 % до 50 %, тобто. там накопичується концентрат ізотопу ^{22}Ne . Цей процес забезпечується підживленням всмоктувальної лінії компресора МК2 в точці Б кубовим продуктом колони з точки б. Через переважання в неоні продукту ^{20}Ne процес збагачення циклі МК1 йде швидше, ніж у контурі МК2. У першому контурі стабільна концентрація 97% ^{20}Ne настає практично до результату першої доби з початку процесу заміщення. У циклі, який забезпечує компресор МК2, процес оновлення робочого тіла до 50 % складу триває до п'яти діб.

					КРБ.КТ.1.613-03.1.20	Лист
Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат		30

Застосування компресорів холодильних циклів для компримування продуктів поділу дає змогу відбирати ізотопні концентрати без використання газгольдерів та додаткових компресорів. За рахунок цього вміст побічних домішок в ізотопах удалося знизити до 10 ppm.

Перевагою методу ректифікації є досить висока чистота продуктів поділу. Проте сам процес найбільше підходить для бінарних сумішей. Тому поділ ізотопних сумішей з трьома та більше ізотопами зводиться до багаторазових та тривалих концентрувань. Проведення процесу при температурах близько 28 К призводить до застосування неонових холодильних циклів, а отже – великих енергетичних витрат. Найбільш вагомим аргументом є те, що для заповнення системи потрібна велика кількість ізотопної сировини, при цьому відсутня повний вихід продуктів поділу.

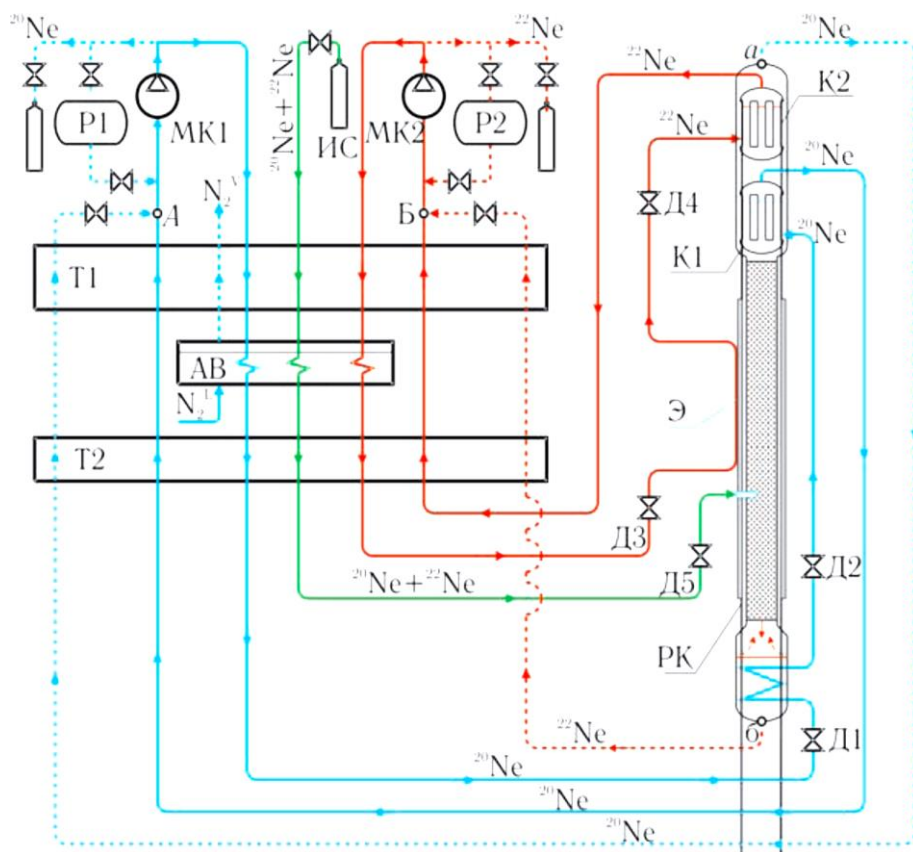


Рисунок 9 – Схема криогенного забезпечення колони першого каскаду: МК1, МК2 – мембранні компресори; P1, P2 – ресивери; IB – балон з вихідним неоном; T1, T2 – рекуперативні теплообмінники; AB – азотна ванна; РК - ректифікаційна колона; Э – екран; К1, К2 – конденсатори-випарники; Д1–Д5 – вентиля

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

1.2.5 Електромагнітний метод поділу

Усі пристрої, що використовують принцип електромагнітного поділу ізо-топів, поділяються на кілька типів: аналітичні маспектрометричні прилади, ла-бораторні, напівпромислові та промислові розділові установки [37]. Процес по-ділу на кожній установці розбивається на чотири самостійні частини: розподіл ізо-топів (фізичні процеси), переробка ізо-топів (хімічні процеси), контроль виро-бництва (аналітичні процеси), енергозабезпечення та виготовлення обладнання (допоміжні процеси).

В електромагнітному сепараторі, так само як і маспектрометрі, викорис-товується ефект просторового поділу частинок з різним ставленням заряду до маси e/M . Принцип роботи електромагнітного сепаратора полягає в наступному: іони, що виникають у джерелі, витягуються з нього і прискорюються електрич-ним полем. Потрапляючи в область магнітного поля, перпендикулярного напря-мку руху іонів, прискорені заряди рухаються по кола радіуса R , фокусуєчись на приймачі після повороту на кут φ (Див. рисунок 10).

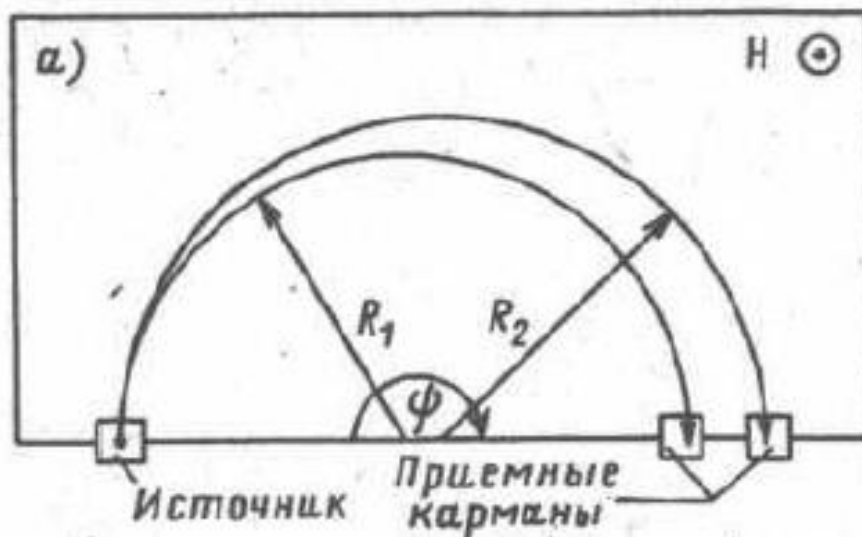


Рисунок 10 – Принципова схема камери електромагнітного сепаратора

У 1912 р. Томсон [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**] сконструював прилад спектрограф вивчення пучків позитивних іонів, роздільна здатність якого дозволяла встановлювати 10% різницю між масами. В результаті експерименту спостерігалася дуже інтенсивна лінія спектру неону масою 20 і більш слабка,

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

відповідна масі 22. Неон привертав особливу увагу, оскільки він не тільки легко іонізував, як і всі інертні гази, але був єдиним серед легких елементів, атомна маса якого помітно відрізнялася від атомної маси.

У виданнях [20, 39] описується принцип роботи маспектрометра, створеного в 1919 р. Астоном. Цей спосіб отриманий в результаті розщеплення пучка спочатку електростатичним полем і потім відхиляючи його в поперечному магнітному полі, розрахованому так, щоб різні траєкторії частинок одного сорту сходилися в одну точку. Схема, представлена на рисунку 11, дає якісне уявлення про принцип фокусування. Діафрагма D на виході з електростатичного поля виділяє приблизно монокінетичний пучок іонів. Він проходить між циліндричними полюсами електромагніта, де вдруге відхиляється від початкового напрямку, але вже в інший бік. В результаті двох послідовних відхилень повільніші іони відхиляються найбільшою мірою, таким чином, відбувається вирівнювання іонних траєкторій, в результаті чого частинки з однаковим відношенням e/M потрапляють на те саме місце фотопластинки F .

Ця установка дозволила Астон досягти коефіцієнта поділу порядку 1000, завдяки чому він довів наявність ізотопів неону з масами 20 і 22.

У роботах [20, 37, 40] розглянуто варіант маспектрометра високої інтенсивності і на рисунку 12 представлена схема такого типу апаратів як калутрон.

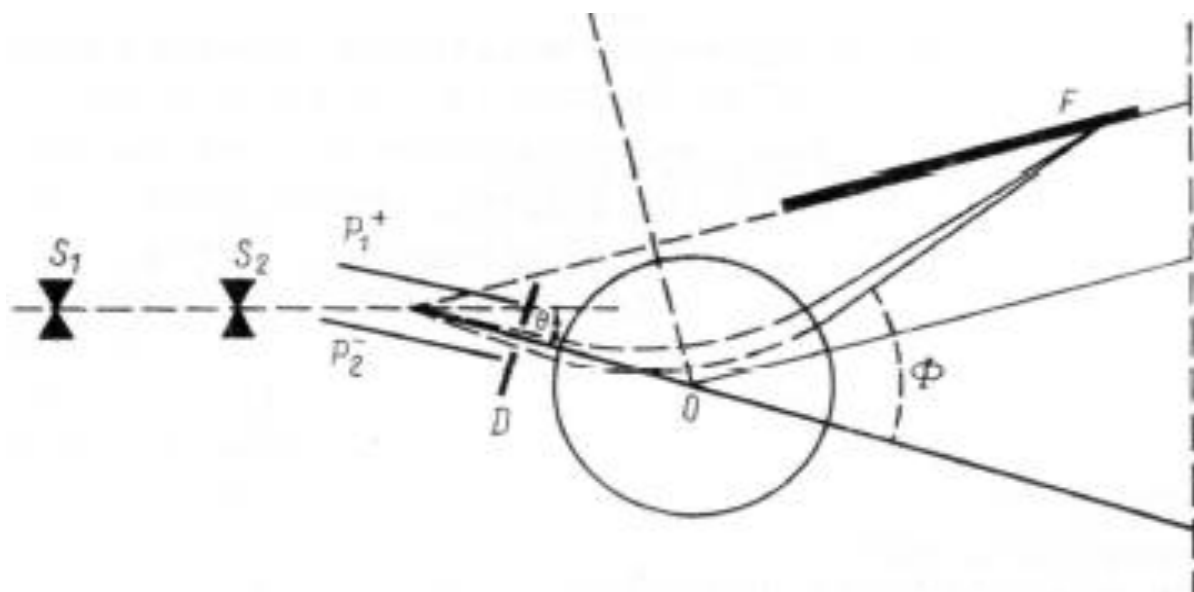


Рисунок 11 – Принципова схема траєкторій руху іонних пучків у мас-спектрометрі Астона

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

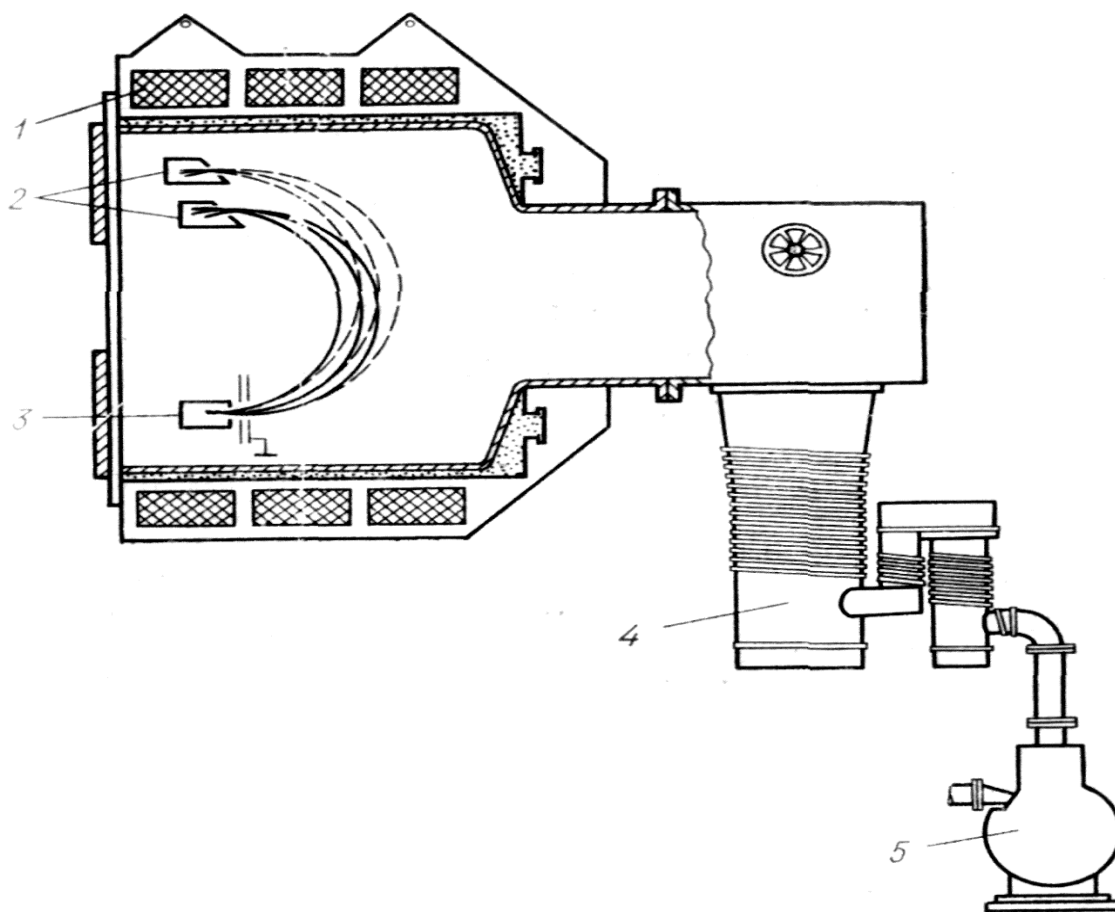


Рисунок 12 – Схема калутрону: 1 – котушки електромагнітів;
 2 – колектори іонів; 3 – джерело іонів; 4 – вторинний дифузійно-масляний насос; 5 – форвакуумний насос.

З огляду на необхідність отримання дуже чистих ізотопів створені лабораторні електромагнітні сепаратори. Це потрібно в тих випадках, коли помітно розрізняються ефективні перерізи двох ізотопів або коли в ядерній спектроскопії потрібно розпізнати два випромінювання однакової природи та близькі за енергією, але відносні частки яких неоднакові.

Через один ступінь магнітного поділу важко досягти відтворюваним чином коефіцієнт збагачення 10^4 для важких елементів, а дуже низька ефективність сепараторів виключає можливість повторного циклу в апаратах малої потужності, тому створений агрегат з послідовно з'єднаними двома магнітними сепараторами, що здійснюють дворазовий поділ іонів. Слід зазначити, що на другому

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

етапі поділ мас протікає в кращих умовах, ніж на першому внаслідок нижчого тиску і меншої інтенсивності іонного пучка.

Принцип роботи калутрону полягає в наступному. За допомогою системи вакуумних насосів у порожнині розділової камери створюється необхідне розрядження (вакуум). Глибина вакууму впливає якість поділу. Газ (пар) подається з невеликим натіканням на вхід джерела іонів. Частинки, що у вакуум, отримують заряд у джерелі іонів і продовжують свій рух, відхиляючись по колу в магнітному полі, після чого потрапляють на колектори іонів. Точність попадання іона в колектор в основному залежить від: маси частинки, енергії заряду частинки у джерелі іонів та кута відхилення магнітного поля. Таким чином, знаючи енергію заряду частинки та кут відхилення магнітного поля – можна визначити масу частинки. Варіюючи ці параметри, можна домогтися, щоб частинки відомої маси потрапляли в певний іонний колектор.

Далі після колектора знаходяться приймачі іонів для збирання та накопичення розділеної речовини.

Для підвищення продуктивності електромагнітних сепараторів застосовують [37**Ошибка! Источник ссылки не найден.**] установки з кількома джерелами та приймачами іонів одночасно. Схема розташування іонних пучків у розділовій камері сепаратора під час роботи двох джерел представлена на Рисунку 13.

Застосування камер такого типу значно ускладнює процес поділу та накопичення ізотопів. Так як не завжди частинки з тією ж масою отримують один і той же заряд у джерелі іонів, то траєкторія руху всіх іонів різна. Отже, при малих розмірах вікна приймача іонів частина вже розділених ізотопів пролітає повз вікно і не накопичується. Через різницю рівня іонізації частинок, існує ймовірність поєднання траєкторій руху іонів різної маси, що також негативно впливає на процес поділу та накопичення.

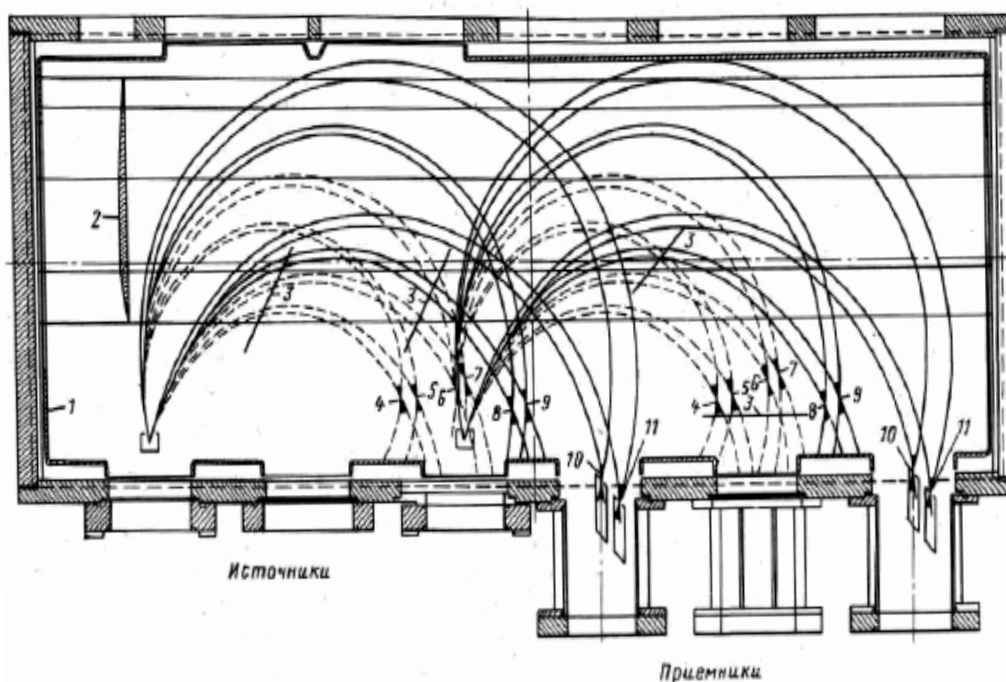


Рисунок 13 – Схема розташування іонних пучків у розділовій камері сепаратора під час роботи двох джерел: 1 – чохол; 2 – профіль магнітної накладки; 3 – графітові пластини; 4-11 – пучки низки ізотопів.

Тому були розроблені сепаратори з одним джерелом та одним приймачем іонів [37]. У таких агрегатах зменшується розсіювання іонів, і всі вони фокусуються в один приймач. Поділ здійснювався рахунок подвійного заломлення траєкторії руху частинок. При цьому потрапляння частинок у колектор зміщувалося у часі. Перший промисловий електромагнітний сепаратор із подвійним заломленням було розроблено в інституті ядерної фізики в Орсе (Франція). Схема сепаратора з подвійним заломленням представлена на рисунку 14. Принцип поділу полягає в наступному. Газ, що проходить джерело іонів, іонізується і потрапляє у перший магнітний аналізатор. У ньому, в однорідному магнітному полі, відбувається відхилення пучка іонів на 60° , після чого відбувається первинний поділ іонів, і вони зміщуються в часі один щодо одного. Причому частинки із меншою масою летять швидше. Завдяки магнітному полю, що відхиляє, іони необхідних мас потрапляють на проміжний колектор, де додатково іонізуються. Дозаряджені частинки потрапляють у наступний ступінь з неоднорідним магнітним полем, що

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

відхиляє пучок з урахуванням поля розсіювання на $191,4^\circ$. Розділені таким чином частинки потрапляють у вихідний колектор з відносно великим розкидом у часі один до одного. Таке розташування дозволило значно підвищити коефіцієнт збагачення, проте призвело до проведення процесу поділу в імпульсному режимі, і тим самим знизило продуктивність.

Електромагнітний поділ, заснований на тому самому принципі, що і мас-спектрометрія, займає особливе місце серед методів поділу ізотопів: це єдиний практично універсальний метод, яким можна, принаймні теоретично, повністю розділити ізотопи за одну операцію. Основним недоліком таких методів є надзвичайно низька продуктивність та дуже мала рентабельність.

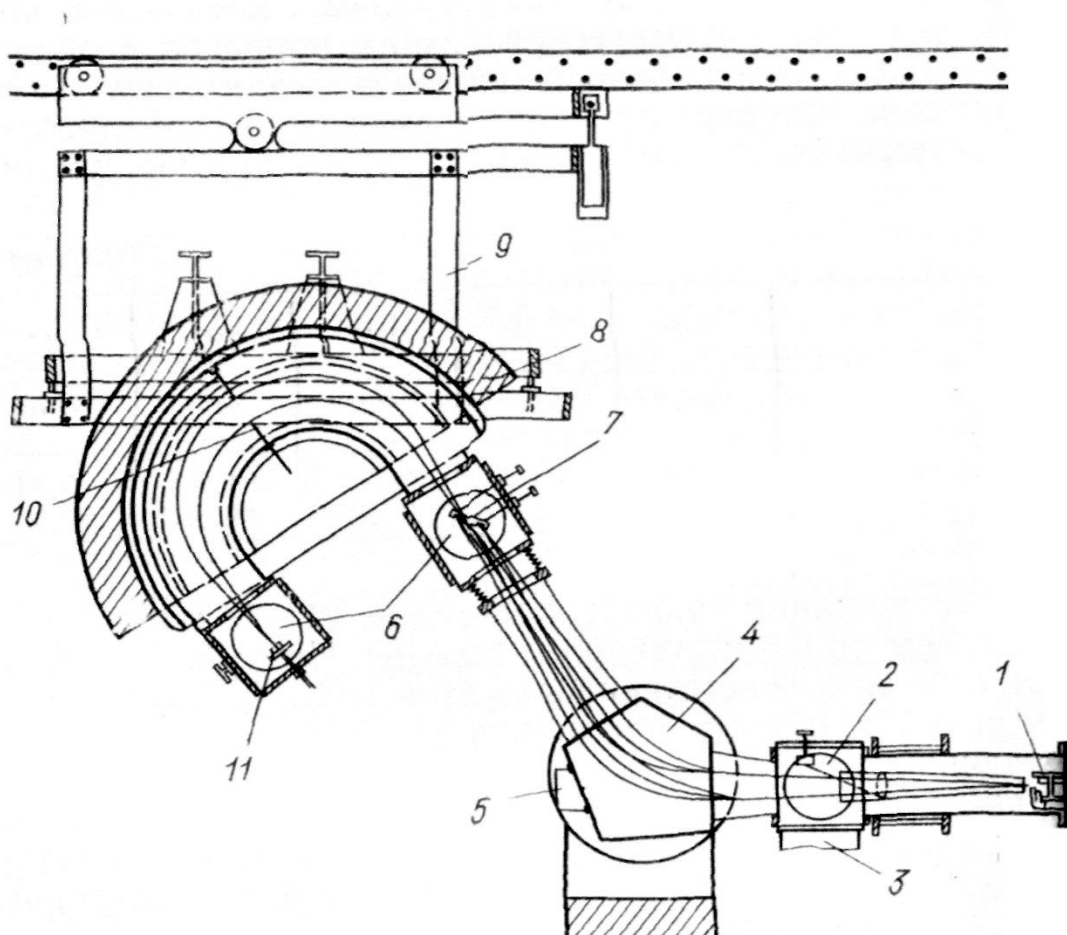


Рисунок 14 – Схема електромагнітного сепаратора з подвійним заломленням пучка іонів: 1 – джерело іонів; 2 – прозоре вікно; 3 – відкачування; 4 – перший магнітний аналізатор; 5 – осьовий отвір; 6 – прозоре вікно; 7 – проміжні колектори та діафрагма; 8 – магніт другого магнітного аналізатора; 9 – стійка магніту, що несе; 10 – верхня діафрагма; 11 – колектор.

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

1.2.6 Каскадний метод у розподілі ізотопів

Отримання ізотопів є досить тривалим і трудомістким процесом, який зводиться до концентрування і подальшого накопичення елементів, що важко розділяються. Враховуючи малі кількості необхідних ізотопів в ізотопній суміші і часто неможливість повністю відокремити потрібний ізотоп за один цикл, постає питання про рентабельність виробництва. Таку проблему вирішує застосування каскадного методу. Застосування такого методу дає можливість поєднати кілька однотипних розділових установок в одну, тим самим значно підвищити як продуктивність установки, так і чистоту продукту.

У роботі [20] представлений принцип каскадних розділових установок, а також порівняльний аналіз прямокутного та ідеального каскаду.

Ідеальний каскад є установкою, де немає необхідності проводити примусову циркуляцію потоку між ступенями. До таких каскадів можна віднести, наприклад установки з ультрацентрифугами, ректифікаційними колонами. На практиці, якщо необхідно по можливості найбільш наблизитися до умов ідеального каскаду, а технологія виробництва пов'язана з умовою сталості потоку, що суперечить цій умові, створюють прямокутні каскади у вигляді системи секцій з постійним витратою, який в той же час зменшується при переході від однієї секції до наступної. Порівняльний графік прямокутного та ідеального каскаду представлений на Рисунку 15. Даний графік є залежністю кількості секцій у каскаді n від питомої кількості отриманого ізотопу V/L , де V – маса загального потоку, L – маса вилученої речовини.

Як видно з графіка, повний каскад складається з невеликої кількості секцій n . Кожна секція працює при постійному протитоці, що спрощує проблему конструювання. До того ж у разі потреби прямокутний каскад може бути складений з тотожних елементів шляхом поєднання послідовних і паралельних комбінацій (див. Рисунок 16).

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

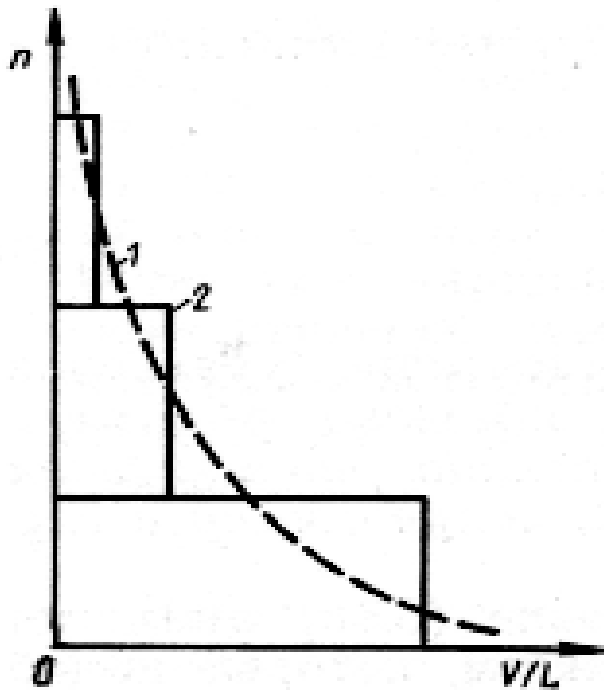


Рисунок 15 – Послідовність секцій з постійною витратою у прямокутному каскаді: 1 – ідеальний профіль; 2 – секції з постійною витратою

Якщо говорити про кількість оброблюваної речовини, то бажана продуктивність установки може бути досягнута шляхом нарощування щаблів, з'єднаних паралельно. Навпаки, якщо йдеться про якість кінцевої продукції, т. е. про коефіцієнт збагачення, має значення число щаблів, з'єднаних послідовно. Практично для оптимальної витрати енергії потрібно точно підібрати число не тільки послідовно з'єднаних ступенів, а й паралельних осередків, що не одне й те саме щодо протяжності каскаду.

Різні варіанти технологічних схем каскадів, закономірності, що описують роботу установок, а також розрахунок ступеня поділу та кількості щаблів каскаду наводиться в роботах [7, 20, 22]. У каскаді можуть бути поєднані практично всі фізико-хімічні методи ізотопного поділу. На сьогоднішній день працюють каскади дифузійних та термодифузійних установок, а також центрифуг та ректифікаційних колон. Застосування каскадного методу значною мірою дає можливість підвищити як продуктивність установки, і ізотопну чистоту продуктів поділу. Однак у тій же мірі підвищується складність налагодження та дорожняча процесу, а також потрібна більша кількість ізотопної сировини. У зв'язку з великою

кількістю щаблів підвищується ймовірність втрати хімічної чистоти продуктів поділу.

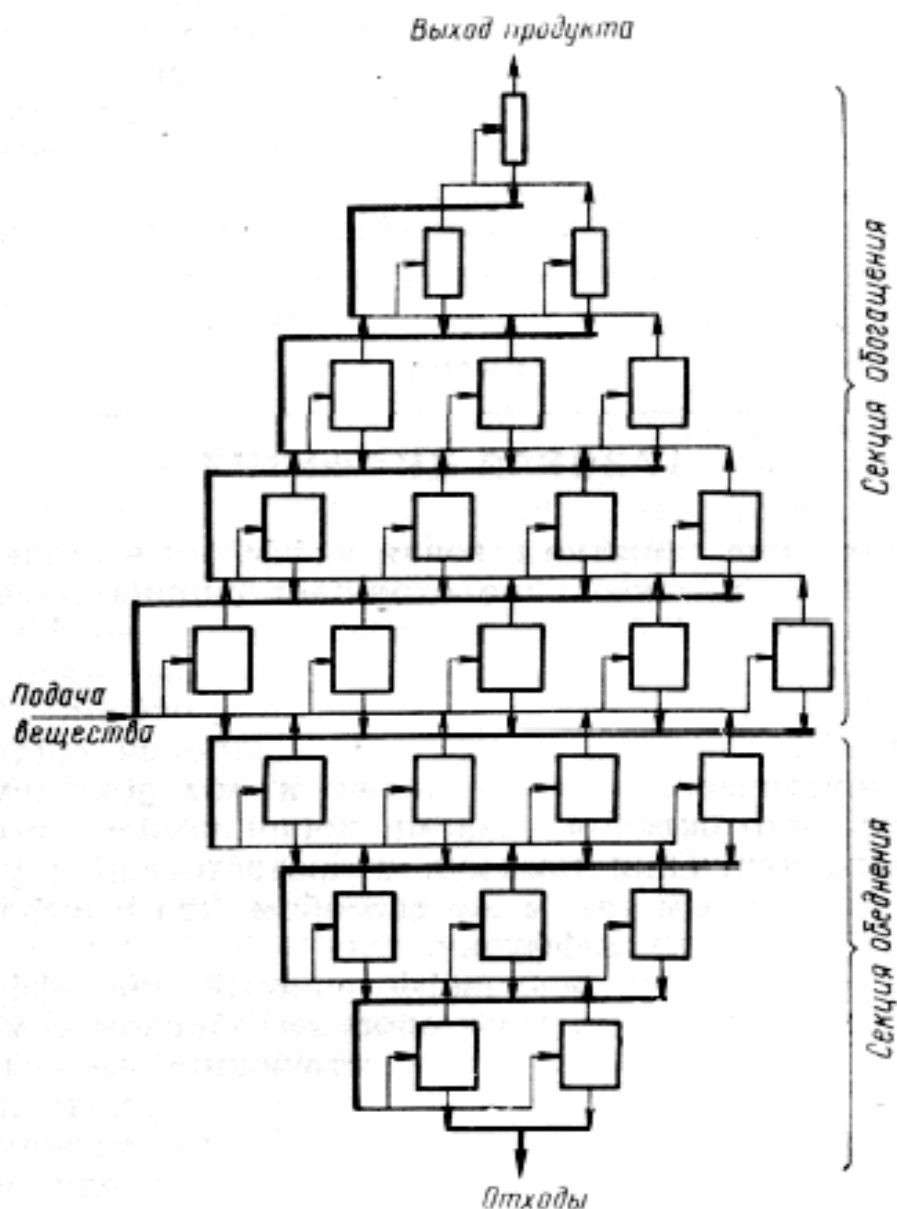


Рисунок 16 – Схема каскаду поділу ізотопів

1.2.7. Сорбційні методи поділу

При сорбційному поділі ізотопів інертних газів використовується їх вибіркоче поглинання, що відбувається, як з використанням капілярної конденсації, так і власне адсорбції, а саме фізичних та хімічних сил тяжіння, що діють між окремими молекулами газу (адсорбтиву) та атомами або іонами твердого тіла (адсорбенту) [41]. Іншими словами, поділ відбувається у зв'язку з різницею констант ізотерм адсорбції для різних складних компонентів ізотопних сумішей.

У роботі [19] описано фракціонування ізотопів неону перегонкою в комбінації з фракційною адсорбцією. Астоном [42] в 1913 р. був побудований прилад, що складається з 4 колб з деревним вугіллям, охолоджуваних рідким повітрям, в яких проводилося фракціонування протягом трьох тижнів. Крайні фракції відбиралися та піддавалися подальшій обробці. Після 3000 перегонки було отримано 7 фракцій, ідентичних за щільністю первісного газу, проте повного поділу отримано не було.

Успішні результати отримали Кеезом, Ван-Дейком і Гантессом [43] у фракційній капілярній колонці висотою 2 м, еквівалентної 60 теоретичним тарілкам, з охолодженням за допомогою рідкого водню. З 420 літрів газоподібного неону було отримано 2 фракції по 5 літрів з атомними вагами на 0,092 одиниць менше і 0,391 одиниць більше початкового. У наступній роботі [44] була застосована колонка з 85 тарілок, кожна з яких містила 1 см³ рідини. Перегонка велася при температурі та тиску потрібної точки неону. Рівновага встановилося за 4 дні. Було отримано низку фракцій з атомними вагами від 20,043 до 20,785. Для різних фракцій було визначено пружність пари, яка виявилася лінійною функцією від атомної ваги. Потрійна точка ²²Ne на 0,134 вище за потрібну точку ²⁰Ne, а теплота випаровування вище на 1,18 кал/моль.

У роботі [45] представлений метод поділу неону на ізотопи на скляній капілярній адсорбційній хроматографічній колонці довжиною 82 метри та внутрішньому діаметрі $2,8 \times 10^{-4}$ м. Процес поділу протікав при температурі 19 К. Температурний рівень досягався за допомогою холодильного гелієвого циклу. Коефіцієнт поділу становив $\alpha = 1,04$ при розрахункових 45000 теоретичних тарілок.

Недоліками цього є низька продуктивність, т.к. використовується капілярна колонка $\varnothing 2,8 \times 10^{-4} \dots 3 \times 10^{-4}$ м, а також необхідність застосування холодильних циклів, що характеризуються низьким ККД для досягнення температур поділу ($T = 19$ К).

Авторами [46] представлений хроматографічний експеримент із розділення ізотопів неону. Показано можливість поділу ізотопів неону на

активованому вугіллі при азотних температурах. Наводяться дві важливі схеми експериментальних установок поділу ізотопів, зображені на рисунку 17.

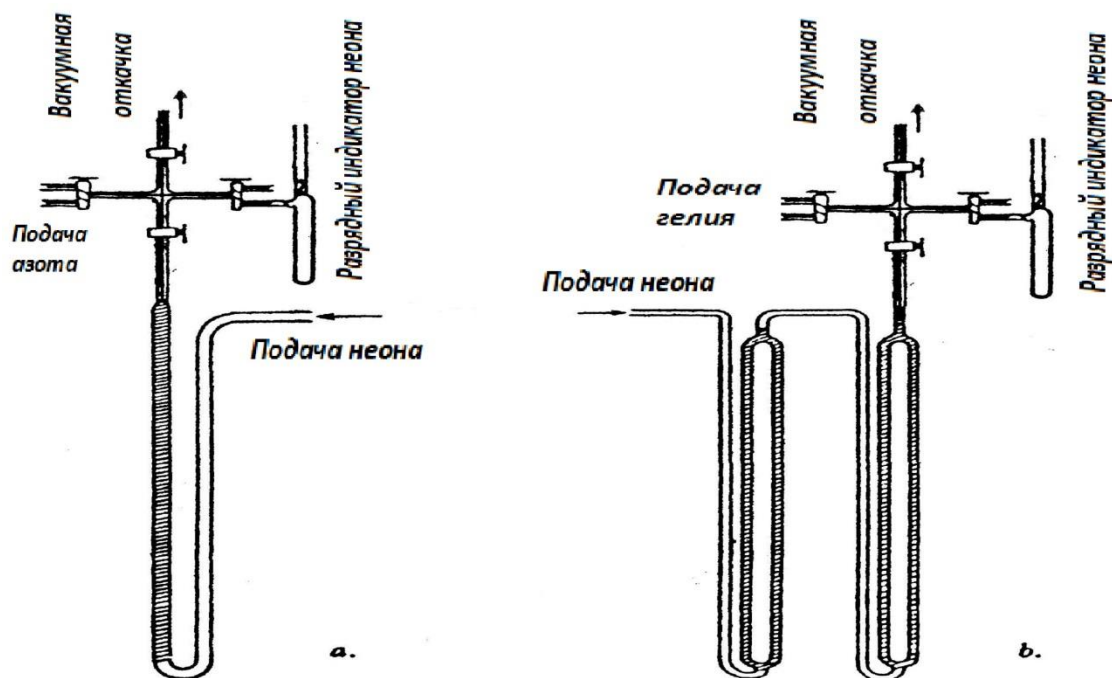


Рисунок 17 – Принципова схема експериментальних установок хроматографічного поділу ізотопів неону

Подано два експерименти. Перший експеримент (див. рисунок 17 а) проводився на скляній трубці довжиною 0,25 м і діаметром 7×10^{-5} м заповненою активованим вугіллям, в один кінець якої подавався неон під атмосферним тиском. Інший кінець вів до системи розподілу з низкою трубок для зразків, проаналізованих спектрографом маси. Колонка з активованим вугіллям була заповнена азотом і залишалася сполученою із ємністю атмосферного неону. Посудина Дьюара з рідким азотом була повільно піднята, таким чином поступово охолоджуючи трубку з вугіллям з кінця. Це викликало постійний приплив неону до вугілля до кінця низькотемпературної області. Після встановлення рівноваги посудина з рідким азотом опускалася, тим самим неон десорбувався. При цьому відбувалося збагачення одного із ізотопів.

Виходячи з даних, авторами було прийнято рішення модифікувати роздільну установку (див. Рисунок 17b). Були використані довші та тонкі трубки: дві подвійні трубки по 0,25 м і діаметром 0,003 м. Експеримент проводився за

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

тією самою методикою (див. рисунок 17 а) при температурах рідкого азоту. Це дозволило значно підвищити роздільну здатність. При цьому було накопичено близько міліграма збагаченого ізотопу.

Даний метод має дуже низьку продуктивність, проте з'являється можливість вивчати властивості сорбентів за різних умов та відпрацювати методики поділу для промислових сорбційних установок.

Ефективність міжфазного ізотопного обміну в системах сорбат – сорбент вивчено у роботі [47]. Отримано дані щодо ефективності міжфазного ізотопного обміну в системах водень - гранульовані сорбенти на основі інтерметалічних сполук та синтетичних цеолітів. У роботі розглядається механізм та встановлені стадії, що лімітують процес ізотопного обміну на сорбентах, що дозволяє проводити розрахунок висоти одиниці перенесення залежно від температури, тиску, розміру зерна сорбенту та витрати газу в масообмінній колоні. Для досліджень використовували метод ступінчастої зміни концентрацій одного з компонентів, що розділяються на вході в колону і вимірювання розмивання фронту речовини на виході з колонки. Експерименти проводили на скляній установці, схема якої наведена на рисунку 18.

В роботі використовували колони з внутрішнім діаметром 10×10^{-3} та 21×10^{-3} м різної довжини (від 0,75 до 0,15 м), які заповнювали гранульованими цеолітами.

Порядок проведення експериментів був таким. Вакуумований до залишкового тиску 2,6 Па при прогріванні до 623 К цеоліт в колоні 10 насичувався з балона через 1 пастки 5, 6 і маностат 7 воднем певного ізотопного складу (чистим протієм). Колона 10 при цьому термостатувалася. Після насичення цеоліту в колоні 10 і регенерації силікагелю в пастці 5 проводилася продування колони воднем іншого ізотопного складу (сумішшю протію та дейтерію). Газ, що проходить колону, піддавався ізотопному обміну з воднем, сортованим на цеоліті, і відбирався через певні проміжки часу на аналіз у проточні ампули 12.

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

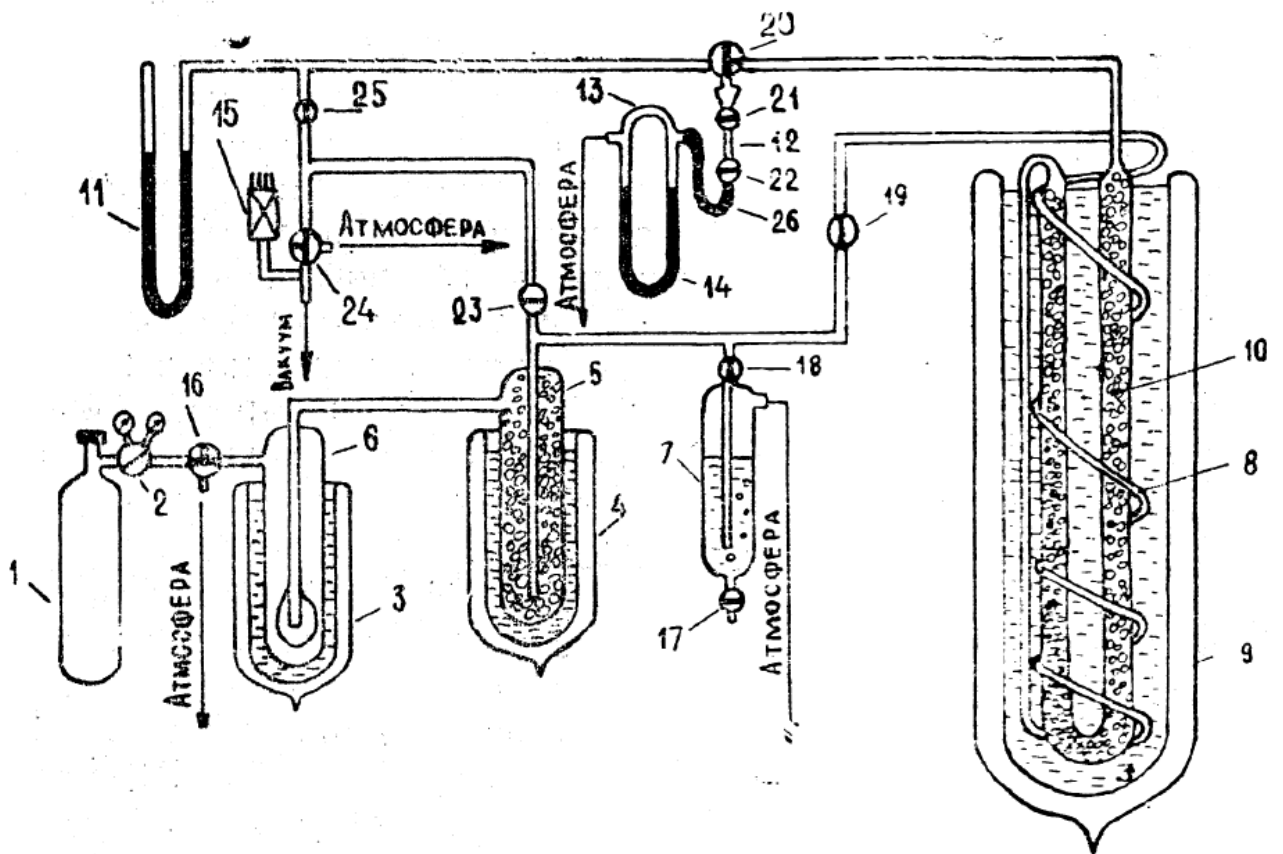


Рисунок 18 – Схема експериментальної установки вивчення міжфазного ізотопного обміну: 1 – балон із воднем; 2 – редуктор; 3,4,9 - судини Дьюара; 5, 6 - пастки з силікагелем; 7 – маностат; 8 – змійовик; 10 – колона ізотопного обміну; 11 – ртутний манометр; 12 – проточні аналізні ампули; 13 - калібрований капіляр з дибутилфталатом; 14 – диференціальний манометр; 15 – термопарна вакуумна лампа; 16 – 25 – вакуумні крани; 26 – гумовий шланг

Ізотопний аналіз проб водню проводили спектральним (на дейтерій) та радіометричним (на тритій) методами. За наслідками аналізу будували криву залежності ізотопної концентрації на виході з колони від часу.

В результаті експериментальних досліджень було виявлено залежності, що відповідають за процес поділу: властивості сорбенту, робочий тиск, температура процесу, швидкість скидного потоку.

Проаналізувавши роботу авторів можна припустити, що:

- можливий випадок застосування експериментальної установки та для поділу ізотопів неону;

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

- робота установки заснована на принципі короткоциклової безнагрівної адсорбції, на кшталт PSA (Pressure Swing Adsorption), що у свою чергу підвищує продуктивність сорбційних методів.

Процес короткоциклової адсорбції дає можливість застосовувати сорбційний поділ ізотопів у промислових масштабах, чим ставить такий метод на продуктивний рівень з ректифікацією та дифузією. Цей метод привертає до себе особливу увагу у зв'язку із простотою конструктивного виконання. Відмінною особливістю методу є те, що він здійснюється у безнагрівних умовах, тобто без підведення тепла на стадії регенерації.

В останні роки знайшли широке застосування адсорбційні процеси типу PSA. Ці процеси реалізуються за допомогою автоматичних систем перемикання без втручання обслуговуючого персоналу.

Таким чином, якщо розглядати поділ неонові ізотопної суміші з позицій процесів короткоциклової безнагрівної адсорбції, то, як ми вважаємо, використання даного методу для промислового використання може виявитися досить реальним. Однак при цьому завдання розгляду адсорбційних процесів істотно ускладнюється, тому що при використанні процесу ізотермічної адсорбції (PSA) десорбція ізотопів неону йтиме не повністю і кожна стадія процесу впливає на наступну. Усі стадії адсорбційного циклу необхідно розглядати в їх взаємозв'язку та з урахуванням циклічної нестационарності. Тому для проектування PSA установок необхідно провести низку досліджень щодо вибору умов сорбційного поділу. Такими умовами є вибір: сорбенту, температурного режиму, тиску, час адсорбції і т. д. На такі питання, як ми вважаємо, здатний відповісти метод хроматографічного поділу.

У роботі [36] представлено отримання ізотопних концентратів неону методом хроматографії. Процес збагачення у всіх експериментах здійснювався у середовищі гелію, що виконує функцію газ-носія. Кожен цикл сепарації складався з кількох послідовних етапів. Він включав: регенерацію сорбенту; заповнення каналу гелієм чистотою 99,999%; охолодження до температур 56-80 К, що супроводжується підживленням гелію; введення у потік неонові проби;

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

одержання зразків на виході з каналу. При відборі продуктів реєструвалося поточне значення ізотопного усунення неону за показаннями мас-спектрометра. Одночасно проводився контроль динаміки зміни концентрації неону у гелії за допомогою детектора теплопровідності. Поточні показання приладів мали другорядне значення та були необхідні лише для оперативного управління процесом відбору проб. Основну інформацію про зміну ізотопного складу отримали з розрахунків на підставі даних контролю продукту балонах. Достовірність інформації підтверджувалася багаторазовими вимірами з використанням кількох мас-спектрометрів. Продукт у пробах, що відбираються, сортувався за фракціями, отримувана інформація дозволяла контролювати баланси неону в цілому, а також його ізотопних складових.

У ході випробувань оптимізувалися наступні експлуатаційні фактори: витрата газу-носія, робочий тиск у колонці, температура процесу, обсяг і концентрація неону у складі проби, що вводиться. Оцінювався вплив масштабного фактора, геометрія каналу, тип та розміри гранул сорбенту. Принагідно вирішувалися проблеми кріогенного забезпечення процесу при $T < 60\text{K}$ і очищення продукту від гелію методом виморожування неону при $T < 10\text{K}$.

Дослідження показали можливість досягнення концентрації $^{20}\text{Ne} = 92 \dots 93\%$ при одноразовому поділі. Двокаскадна очищення дозволяла отримати продукт вже з $^{20}\text{Ne} = 96\%$. Для кріогенного забезпечення використовувався рідкий та твердий азот. Холодоагент заливався в кріостати до початку експерименту. Зниження тиску кипіння N_2 рівня потрібної точки ($P=12,5 \text{ кПа}$; $T=63,15 \text{ К}$) здійснювалося водокольцевим насосом. Подальше охолодження ванни проводилося за рахунок відкачування пар двоступеневим ротаційним насосом до $1,5 \text{ кПа}$. За рахунок цього температура стінок колонки падала до 56 К . Через невелике теплове навантаження, поповнення холодоагенту в процесі роботи не потрібно. Встановлено, що ступінь вилучення продукту, придатного для наступних циклів переробки, становить близько 75% від обсягу проби, що вводиться.

З роботи авторів [36] можна побачити, що за допомогою методу газової хроматографії існує можливість проводити збагачення та накопичення ізотопних концентратів.

Провівши аналіз робіт [19, 36, 41-47] в галузі отримання стабільних ізотопів інертних газів сорбційними методами робилися спроби збагачення одного з ізотопів. Можна припустити, що є можливість повного поділу та накопичення ізотопів неону. У цьому напрямі дослідження раніше проводилися. Тому метою цієї роботи є повне поділ ізотопів неону адсорбційними методами.

Серед адсорбційних методів найбільш швидкими та інформативними є хроматографічні методи. У зв'язку з цим ми шукатимемо метод як оптимізацію хроматографічного поділу неону на ізотопи.

1.3. Висновки до розділу

1. За останні роки проведено багато досліджень, пов'язаних із розробкою установок одержання неонових ізотопів. Створено низку працюючих дослідних зразків.

2. Поділ інертних газів на ізотопи і, зокрема, неону є досить складним і трудомістким завданням.

3. До поділу ізотопів неону були застосовані такі методи: дифузія, термодифузія, ультрацентрифугування, електромагнітний метод та сорбційні методи.

4. На сьогоднішній день найбільш продуктивними методами збагачення ізотопів неону є: ректифікація та дифузія. Однак це досягається за рахунок застосування багатокаскадних установок зі складними розділовими рециклами, а в деяких випадках із застосуванням додаткових холодильних неонових циклів, що характеризуються низьким ККД.

5. Методи дифузії, термодифузії, ректифікації та ультра центрифугування не дають можливості отримати повний поділ ізотопної суміші. Найчастіше завдання поділу зводиться до збагачення одного з ізотопів.

6. Роботи з поділу неону на ізотопи, що проводилися методами хроматографії, як окремого випадку сорбційних процесів, мали дослідницький характер.

У цьому був повного поділу, завдання зводилася до збагачення одного з ізотопів. Видно перспективи застосування хроматографічних методів у поділі ізотопів, це зумовлено простотою апаратного оформлення та робочого циклу.

7. Перспективою розвитку сорбційного поділу ізотопів неону хроматографічним методом є зниження енергетичних витрат (стосовно ректифікації) за рахунок підвищення температури проведення процесу до рівня 77-65 К.

8. Підвищення продуктивності процесу хроматографічного поділу реалізується шляхом переходу від аналітичного методу до препаративного.

9. У цій роботі подальші дослідження будуть проводитися з вивчення можливості поділу неону на ізотопи методом хроматографії як найбільш швидкого та інформативного методу.

10. Хроматографічний метод поділу може дозволити вирішити низку завдань:

- проводити повний поділ неону на ізотопи;
- практично повністю переробляти малі кількості ізотопної суміші;
- одержувати ізотопи неону та їх концентрати високої хімічної чистоти;
- досліджувати властивості сорбентів за різних умов для оптимізації процесу поділу та надалі застосовувати отримані дані у проектуванні промислових збагачувальних сорбційних установках;
- застосовувати як аналітичний метод для якісного та кількісного визначення ізотопів неону;
- проводити процес розподілу на температурних рівнях 77-65 К;

11. Розпочато розробку хроматографічних установок для поділу ізотопів неону, проте ці дослідження знаходяться на початковій стадії.

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

2 Проектування та розробка кріогенної хроматографічної установки поділу ізотопів неону

2.1 Метод та завдання дослідження

Газова хроматографія, що має головним чином широке аналітичне застосування, в даний час знаходить все більше застосування і в фізичній хімії, і в кріогенній техніці для швидкого дослідження різних явищ в газах, на поверхні твердих тіл і визначення відповідних фізико-хімічних констант [48]. Сюди відносяться застосування газохроматографічного методу для визначення коефіцієнтів дифузії газів, ізотерм адсорбції, дослідження міжмолекулярної взаємодії адсорбат - адсорбент та адсорбат - адсорбат, а також питомої поверхні твердих тіл, кінетики адсорбції, вимірювання міжфазного опору газ - рідина [48].

Газохроматографічний метод визначення цих фізико-хімічних характеристик вигідно відрізняється від відповідних статичних сорбційних методів швидкістю проведення процесу і можливістю застосування простої стандартної не вакуумної апаратури, а також можливістю роботи в широких інтервалах температури, що дозволяє досліджувати багато речовин, що розчиняються або адсорбуються.

Саме тому подальші дослідження в галузі сорбційного поділу ізотопів неону в даній роботі проводитимуться методом газової хроматографії.

Хроматографічний метод дозволяє практично повністю розділити газову суміш за один цикл, а також може дозволити отримувати продукти поділу високої ізотопної та хімічної чистоти. Вивчення сорбційних характеристик адсорбенту хроматографічними методами дає можливість у перспективі проектувати промислові розподільчі установки.

Застосування хроматографічного циклу передбачає використання газоподібного гелію, як газу-носія як рушійну силу процесу адсорбція-десорбція. Це призводить до значного розведення отриманого ізотопу в об'ємі гелію, що ускладнює одержання (чистого) ізотопу. Таке застосування гелію, у свою чергу, дає можливість знижувати технологічні втрати ізотопів. Тобто при перекачуванні

					КРБ.КТ.1.613-03.1.20	Лист
Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат		49

ізотопних концентратів в ємності існують незворотні втрати. Враховуючи, що основний газовий обсяг складає гелій - втрати будуть мізерно малі. Надалі гелій легко відокремлюється від ізотопів неону адсорбцією.

Хроматографія являє собою метод поділу, аналізу та фізико-хімічних досліджень речовин, заснований на переміщенні зони речовини вздовж шару сорбенту в потоці рухомої фази з багаторазовим повторенням сорбційних та десорбційних актів. При цьому розділяються речовини розподіляються між двома фазами, що не змішуються (залежно від їх відносної розчинності в кожній фазі): рухомий і нерухомий [49].

2.2. Хроматографічна система

Хроматографічну систему можна як систему функціональних елементів [Ошибка! Источник ссылки не найден.]. Система має вхід, куди вводиться проба, призначена для аналізу. Проба характеризується масою m_s , об'ємом V_s і може містити від 1 до компонентів l , концентрація кожного з яких дорівнює c_{oi} . Система має два взаємозалежні виходи. Один вихід фізичний, для потоку, що виходить з колонки, тобто для суміші рухомої фази з розділеними компонентами проби, що аналізується, концентрації яких $c_i(t)$ є функцією часу (t). Другим виходом є інформація про склад аналізованої проби, що надається сигналом, тобто відгуком детектора на склад потоку, що виходить із хроматографа. По зміні сигналу та інших відомих робочих параметрів приладу судять про кількість та якість вихідного компонента. На рисунку 19 наведено принципову схему хроматографічної системи.

Функції окремих елементів хроматографічної системи значною мірою взаємозалежні і часто принципово впливають на результат поділу. Сам процес поділу компонентів протікає в одній колонці або системі хроматографічних колонок.

Існує ряд необхідних умов для стабільної роботи хроматографічної системи: стабільність об'єму вхідної проби, стабільність потоку рухомої фази (газ-носія), стабільність температури хроматографічної колонки по всій її довжині.

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

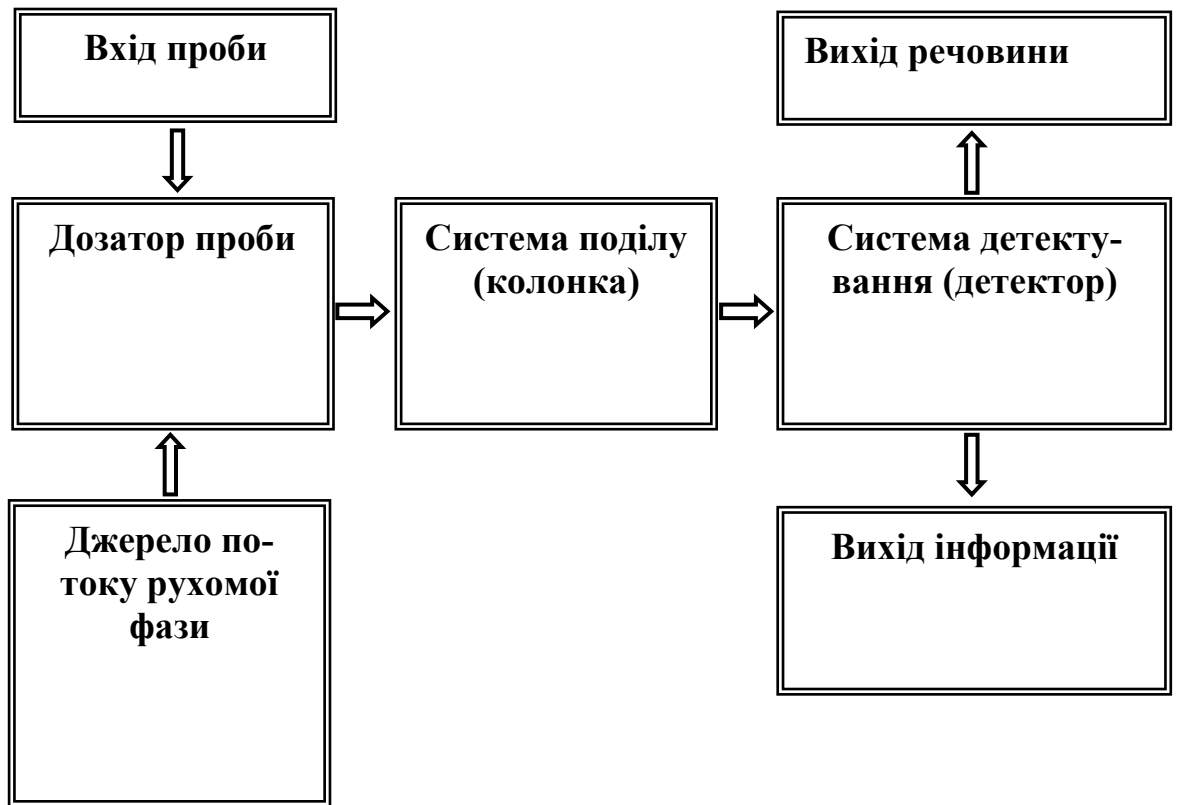


Рисунок 19 – Схема хроматографічної системи

2.2.1. Джерело потоку рухомої фази

Джерелом рухомої фази в хроматографічній системі є гази-носії та допоміжні гази [51 **Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. Газ-носії проходять через регулятори, дозуючий пристрій, колонку та детектор і бере участь у процесі поділу, тоді як допоміжні гази необхідні для функціонування деяких типів детекторів, а також застосовуються для керування пневматичними елементами приладу та для охолодження або нагрівання дозатора або частини колонки.

Газ-носії є рушійною силою процесу розподілу. Проходячи через колонку газ-носії, безперервно витісняє адсорбовану пробу від початку до кінця. При цьому, завдяки різноманітним зв'язкам адсорбент - адсорбат, менш утримувані компоненти пробної речовини десорбуються і переміщуються по колонці. Процес адсорбції – десорбції у колонці протікає безперервно. Компоненти пробної речовини поділяються в обсязі колонки і по черзі виходять із неї, розведені газом-носієм.

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

Як газ-носії може застосовуватися будь-який досить чистий газ, інертний по відношенню до компонентів проби і до нерухої фази і не надає негативного впливу на роботу детектора. Таким газом можуть бути аргон, азот, гелій, водень. До допоміжних газів відноситься повітря, кисень, азот, водень, метан, діоксид вуглецю, вуглекислий газ, оксид азоту та ін.

При проведенні аналізу наявність інертних газів чи компонентів повітря найбільш ефективним газом-носієм є гелій. Гелій марки А, що застосовується в хроматографії, має ступінь чистоти, що дорівнює 99,994 %, і у разі використання детектора по теплопровідності або полум'яно-іонізаційного детектора цей газ не потрібно додатково чистити. Однак у разі застосування гелієвого іонізаційного детектора газ не повинен містити навіть слідів домішок. Тільки у разі необхідності виконання виключно точних вимірювань його позбавляють слідів вологи та компонентів повітря. Застосовувати гелій як газ-носії вигідно, оскільки він не вибухонебезпечний, абсолютно інертний і має найменшу щільність і найбільшу енергію іонізації.

Порівняно низька густина гелію дозволяє застосовувати хроматографічні колонки з високим гідравлічним опором. Тобто колонки більшої довжини та з більшою роздільною здатністю.

Гази, що застосовуються, зазвичай містять домішки в мізерно малих концентраціях. Присутність цих домішок не повинна впливати на процес поділу, проте вони шкідливо впливають на нерухому фазу, що знаходиться в колонці. На стадії охолодження колонки ці речовини накопичуються на її початку і в міру підвищення температури мігрують до її кінця. Іноді ці домішки можуть виходити з компонентами, що розділяються, і при знижених концентраціях останніх навіть маскувати їх. Тому всі домішки рекомендується видаляти із застосовуваних газів фізичними чи хімічними методами.

Для вирішення поставлених завдань у роботі як газ-носії, завдяки своїм хімічним і теплофізичним властивостям буде застосовуватися газ гелій.

У переважній більшості випадків застосовуються гази-носії, стиснуті до тиску 15 МПа і що містяться в балонах ємністю 40 л. Майже у всіх високоточних

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

газохроматографічних дослідженнях необхідний двоступінчастий регулятор тиску, що дозволяє знизити тиск газу з балона до робочого рівня близько кількох десятих атмосфери вище за нормальний тиск.

Оскільки потрібна точність якісної та кількісної аналітичної інформації є функцією постійного перепаду тиску та постійної швидкості потоку газів, всі гази проходять через регулятори тиску, а газ-носій проходить ще й через регулятор швидкості потоку.

Регулятор тиску являє собою пристрій, що підтримує на виході постійний тиск при мінливому надлишковому тиску на вході (наприклад, при постійно знижується тиск у балоні в міру витрати газу) з одночасним відбором газу з регулятора.

Для забезпечення високої чистоти газу застосовують регулятори тиску із нержавіючими мембранами. Якщо виникає потреба в прецизійній роботі, регулятор тиску слід термостатувати.

Важливу роль у проведенні процесу хроматографічного поділу грає об'ємна швидкість потоку рухомої фази F_m :

$$F_m = \frac{\pi}{4} d^2 \varepsilon_T \frac{L}{t_M} , \quad (3)$$

де d - Діаметр колонки; ε_T - загальна пористість; L - Довжина колонки; t_M - Мертвий час утримання.

Для підтримки необхідної та постійної швидкості потоку застосовують регулятори витрати. Регулятор витрати є пристроєм, який підтримує постійну швидкість потоку газу навіть при зміні величини пневматичного опору на виході з регулятора.

Регулятори об'ємних витрат газу застосовуються в з'єднанні з регуляторами тиску.

Контроль рівня та стабільності витрати газу-носія здійснюється на виході хроматографічної колонки [51 **Ошибка! Источник ссылки не найден.**].

2.2.2 Дозатор проби

Дозатор є складовою хроматографічної системи, яка дозволяє вводити пробу в потік газу-носія [52].

Введення проби має бути кількісним і відтворюваним, по можливості менше спотворювати швидкість потоку газу-носія, а забруднення проби має бути зведене до мінімуму. Однією з необхідних умов найбільш ефективного хроматографічного поділу є те, що введена проба повинна займати якомога менший обсяг. Тому система введення проби має забезпечувати введення проби заданої величини й у найкоротший час.

Для вирішення цих завдань у газовій хроматографії найчастіше застосовуються механічні дозатори, сконструйовані у вигляді шестиходових кранів, що обертаються. Схема шестиходового крана представлена на рисунку 20.

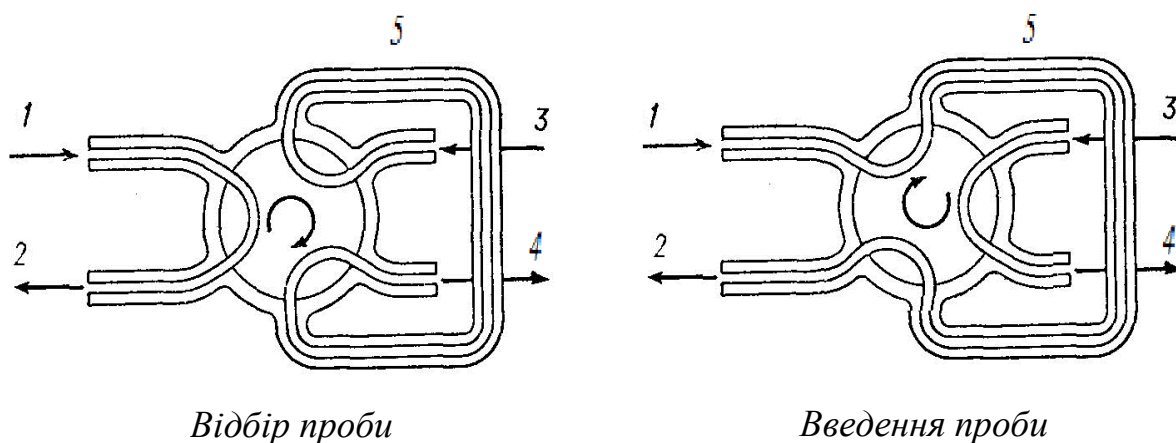


Рисунок 20 – Принципова схема шестиходового крана-дозатора: 1 - введення газу-носія; 2 – до хроматографічної колонки; 3 – введення аналізованого газу; 4 - виведення аналізованого газу; 5 - дозуюча петля.

Шести – ходовий кран – дозатор є циліндр – статор з розташованими шістьма отворами по колу, всередині якого обертається ротор. На поверхні ротора знаходяться три канавки, що поперемінно з'єднують три пари отворів зовнішнього циліндра. Кут повороту ротора обмежується 60° і відповідає відстані між двома сусідніми отворами циліндра. Через два сусідніх отвори безперервно

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

продувається газ-носієм, а через два інших, симетрично розташованих продувається аналізований газ. До двох отворів, що залишилися, підключена дозуюча петля. Залежно від положення ротора проводиться відбір або дозування газової проби.

Під час відбору проби газ, що надходить на поділ, продує дозуючу петлю. Відбувається продування та заповнення петлі. Якість заповнення дозуючої петлі газом відповідає за точність хроматографічного аналізу.

У момент введення проби - ротор повертається, при цьому петля, що дозує, заповнена аналізованим газом, включається в потік газу-носія. Аналізований газ виштовхується газом-носієм з петлі і надходить у розділову колонку.

Поворот ротора відбувається за певний проміжок часу, у процесі якого отвори ротора та статора не збігаються. Відбувається тимчасове перекривання протоки газу через пристрій, що дозує, що в свою чергу може впливати на процес хроматографічного поділу. Така дія зводиться до мінімуму шляхом автоматизації. Застосування автоматичних кранів-дозаторів дозволяє зменшити та стабілізувати час на поворот ротора.

Процес хроматографічного поділу значною мірою залежить від кількості газу, що знаходиться в дозуючій петлі, що надходить у колонку і описується залежностями:

$$m_s = V_s \sum_1^l c_{oi} \quad , \quad (4)$$

$$V_{s,max} = aV_R \sqrt{n} \quad , \quad (5)$$

де m_s - загальна маса проби; V_s - Обсяг проби; c_{oi} - Концентрація компонента i в пробі; l - Число компонентів у пробі; $V_{s,max}$ - Максимальний розмір проби; a - Константа; V_R - Об'єм, що утримується; n - Число теоретичних тарілок колонки.

У процесі оптимізації процесу поділу існує необхідність зміни обсягу дозованого газу [52 **Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. Для цього існує два шляхи: заміна петлі та плавне регулювання газового об'єму в петлі. Заміна дозуючої петлі є найпростішим і найточнішим методом. У той же час часта заміна

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

комунікацій може призводити до втрати герметичності, а згодом і якості аналізу. Другим методом є плавне регулювання газового об'єму в петлі. Таке регулювання здійснюється за рахунок точного редукування аналізованого газу в петлі. На рисунку 21 представлена принципова схема пристрою плавного регулювання обсягу петлі, що дозує.

Така схема вирішує одразу кілька завдань:

- можливість застосовувати петлю різного фізичного обсягу;
- можливість плавного регулювання кількості дозованого газу;
- відсутність додаткової перевірки устаткування герметичність;
- можливість наблизити тиск у петлі до тиску газу-носія.

Вибір методики варіювання кількості дозованого газу диктує експеримент.

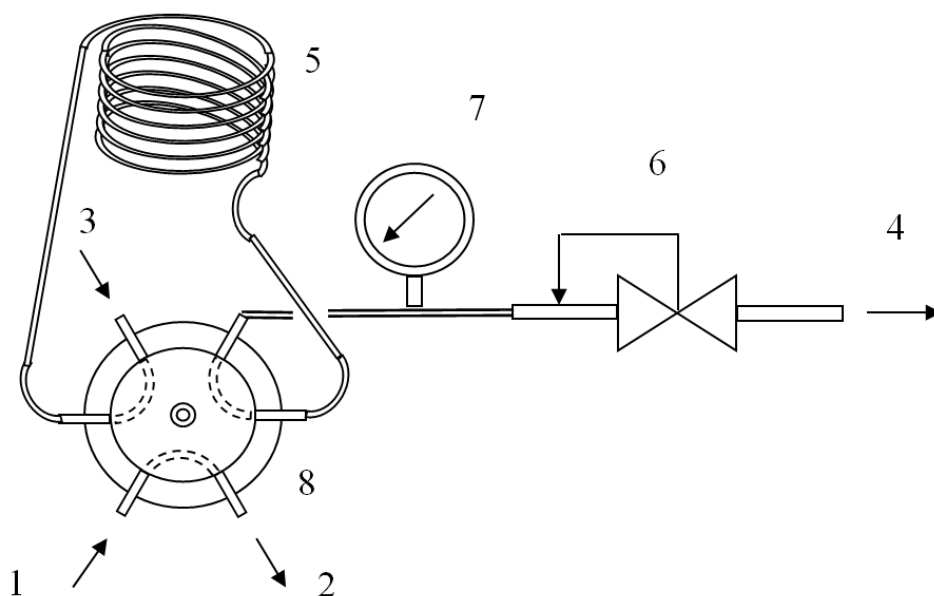


Рисунок 21 – Принципова схема пристрою плавного регулювання обсягу дозуючого газу: 1 - введення газу-носія; 2 – до хроматографічної колонки; 3 – введення аналізованого газу; 4 - виведення аналізованого газу; 5 - дозуюча петля; 6 – редуктор; 7 – манометр; 8 – кран-дозатор.

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

2.2.3 Хроматографічна колонка

Основною частиною хроматографічної системи є колонка [49-52]. Хроматографічна колонка є трубкою з фіксованою нерухомою фазою, через яку протікає рухлива фаза. Процес поділу газової суміші на складові, що протікає на верхній нерухомої фази (адсорбенту), під впливом потоку рухомої фази (газу-носія) в об'ємі хроматографічної колонки при постійній температурі.

Залежно від розташування нерухомої фази колонки поділяються на насадкові та капілярні.

Капілярні колонки виготовляють з нержавіючої сталі, скла або кварцу і застосовують у тих випадках, коли насадкові колонки не дозволяють досить добре розділяти компоненти або коли для хорошого поділу потрібно занадто тривалий час. Скляні капілярні колонки отримують витягуванням капілярів з товстостінних трубок з подальшою обробкою. Внутрішню поверхню капіляра обробляють соляною кислотою, промивають, сушать, силілюють при високій температурі (понад 400°C) і змочують розчином нерухомої фази. Кварцові капіляри обробляють аналогічним способом. Перевага останніх перед скляними капілярами полягає в інертності та гнучкості. Якщо капіляри захищені поліімідною плівкою з внутрішньої сторони, то при роботі з ними не можна перевищувати температури 330 °C. Значне зниження температур колонки призводить до відшарування нерухомої фази та втрати працездатності. Капілярні колонки мають діаметр від 50 мкм до 1×10^{-3} м та довжину від одиниць до сотень метрів.

Насадочні колонки наповнені адсорбентом, зазвичай є трубки довжиною від 1 до 5 м і діаметром 2×10^{-3} м до 3×10^{-3} м. Трубки виконуються з нержавіючої сталі, нікелю, міді, скла або пластмас. Для зменшення загального габариту трубку навивають у спіраль і заповнюють ретельно приготовленою нерухомою фазою за допомогою віброустрою для забезпечення однорідної щільності насадки. Ефективність цих колонок залежить від розмірів зерен насадки, якості мікро- і макроповерхні насадки і від ретельності набивання трубки сорбентом.

До адсорбентів належать всі тверді речовини з питомою поверхнею $10 - 10^3$ м²/г. Найбільш підходящими для газової хроматографії адсорбентами є такі, у

					КРБ.КТ.1.613-03.1.20	Лист
Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат		57

яких питома поверхня коливається в межах від 60 до 400 м²/г. До них відносяться активні вугілля, силікагель, активний оксид алюмінію, молекулярні сита та пористі полімери (порапак, полісорб та ін.).

Для найбільш ефективного використання хроматографічної колонки слід вводити в неї проби якомога меншого обсягу, а швидкість потоку газу-носія повинна бути якомога більшою, з урахуванням того, щоб забезпечувалося повне поділ компонентів суміші.

Кожна хроматографічна колонка має власну роздільну здатність або ступінь поділу. Ступінь поділу компонентів суміші i та j характеризується коефіцієнтом поділу R_{ij} .

$$R_{ij} = \frac{1}{4} \frac{r_{ij}-1}{r_{ij}} \frac{k}{1+k} \sqrt{n} \quad , \quad (6)$$

$$r_{ij} = \frac{k_i}{k_j} \quad , \quad (7)$$

$$k = \frac{K_D V_S}{V_M} \quad , \quad (8)$$

де r_{ij} – співвідношення часів утримання компонентів; k - Коефіцієнт ємності колонки; n - Число теоретичних тарілок хроматографічної колонки; K_D - Константа розподілу; V_S - Об'єм нерухомої фази в колонці; V_M - Об'єм рухомої фази в колонці.

Коефіцієнт поділу R_{ij} є функцією співвідношення коефіцієнтів ємності k_i , k_j і співвідношення часів утримування r_{ij} , водночас коефіцієнт поділу є також функцією числа теоретичних тарілок n . Число теоретичних тарілок характеризує ступінь розмивання хроматографічного піку. Розмивання відбувається у всіх частинах хроматографа, що знаходяться в контакті з аналізованою пробєю, і описується стандартним відхиленням.

$$n = \frac{V_R^2}{\sigma_V^2} \quad , \quad (9)$$

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

$$n = \frac{V_R^2}{\sigma_{V_s}^2 + \sigma_{V_c}^2 + \sigma_{V_d}^2}, \quad (10)$$

де V_R - об'єм, що утримується; σ_V - Стандартне відхилення, що характеризує загальне розмивання піку.

Квадрати стандартних відхилень, що відповідають розмиванню в дозаторі σ_{V_s} , в колонці σ_{V_c} , і в детекторі σ_{V_d} , можна підсумувати, отримавши при цьому загальну картину розмивання в хроматографі.

У газовій хроматографії розмивання піку обумовлено переважно дифузійними явищами колонці. Іноді має місце спотворення сигналу детектора у процесі його електричного перетворення у відповідь. Однак для більшості сучасних хроматографів це перекручування мізерне. Розмивання хроматографічного піку в колонці і просторах поза колонки у поєднанні з утримуванням речовини веде до розведення аналізованої речовини в процесі хроматографічного аналізу.

У цій роботі на нашу думку доцільніше застосовувати колонку насадкового типу. Це дозволить експлуатувати колонку досить широкому діапазоні температур і дасть можливість значно підвищити сорбційну ємність колонки, а також проводити оптимізацію процесу поділу в широкому діапазоні об'ємів проб. Це своє чергу може підвищити продуктивність поділу і прискорити процес накопичення продуктів поділу.

Застосування в хроматографічному експерименті не агресивних інертних газів неону та гелію дає можливість виконати колонку з мідної труби. Це значно полегшує процес виготовлення. Мідні безшовні трубки мають високу механічну міцність, стійкі до корозії, екологічно безпечні та мають досить високу теплопровідність.

Для виготовлення хроматографічної колонки буде використана безшовна мідна трубка із зовнішнім діаметром $6,2 \times 10^{-3}$ м, товщиною стінки $0,7 \times 10^{-3}$ м та загальною довжиною 50м. Мідна труба з такими конструктивними параметрами є стандартним виробом і широко застосовується у низькотемпературній техніці. Внутрішній діаметр труби $4,8 \times 10^{-3}$ м відповідає вимогам хроматографічного поділу. Дані параметри труби дають можливість підвищити продуктивність і

роздільну здатність колонки в порівнянні з дослідженнями, що проводилися раніше. Отже, можливий перехід від аналітичної хроматографії до препаративної.

2.2.4. Система детектування

Проходячи через хроматографічну колонку, зразок поділяється на кілька компонентів, які потім по черзі надходять у детектор потоку газу-носія. Призначення детектора - виявляти присутність цих компонентів та генерувати сигнал, величина та тривалість якого є мірою кількості зразка або концентрації компонента.

Детектор являє собою пристрій, який реагує на зміну складу протікаючого газу і перетворює цю реакцію в величини, що електрично вимірюються [53-54]. До критеріїв оцінки детекторів відносяться: чутливість, відгук, шум, мінімально детектована концентрація або масова швидкість потоку, динамічний лінійний діапазон відгуку, ефективний обсяг та час відгуку.

В даний час найбільш поширеними типами є універсальний детектор теплопровідності (катарометр), полум'яно-іонізаційний детектор, а з селективних детекторів - полум'яний фотометричний і термоіонізаційний, а також детектор електронного захоплення і іонізаційний гелієвий детектор.

Полум'яно-іонізаційний детектор (ПІД), універсальний для аналізу багатьох органічних сполук; застосовуються також його селективні варіанти: полум'яний термоіонізаційний (ПТІД) та полум'яний фотометричний детектори (ПФД). Вони мають незначний ефективний об'єм ($0,06 - 4$ мкл ($6 \times 10^{-11} - 4 \times 10^{-8}$ м³)), низьку постійну часу (одиниці мілісекунд), високу чутливість до всіх органічних вуглець з'єднань (межа виявлення до пікограмів) і широкий лінійний діапазон.

Полум'яний термоіонізаційний детектор (ПТІД) відрізняється від (ПІД) лише тим, що в безпосередній близькості від полум'я міститься сіль лужного металу у вигляді силікатної лусочки, укріпленої на платиновому дроті, або керамічне кільце, просочене розчином солі і закріплене біля гілки, солі та насаджене на

пальник. Цей детектор має високу селективність по відношенню до речовини, що містить в молекулі азот або фосфор.

Полум'яний фотометричний детектор (ПФД) застосовується як селективний детектор речовин, що містять в молекулі сірку або фосфор.

Завдяки цим особливостям зазначені детектори придатні для з'єднання, як з капілярними, так і з препаративними колонками, коли в детектор підводиться лише частка речовини, що вимивається. Детектори прості за своїм пристроєм і надійно функціонують протягом тривалого часу, проте зовсім не чутливий до неону та його ізотопів.

Детектор електронного захоплення(ДЕЗ) селективно виявляє усі речовини, які захоплюють вільні електрони з утворенням стабільних іонів. Найчастіше такий детектор застосовують виявлення сполук, що містять галогени, фосфор і сірку, але він реагує також і на NO_2 , кисень, озон і водяні пари. Тому необхідне ретельне попереднє очищення газу-носія та допоміжного газу.

Гелієвий іонізаційний детектор (ГІД), який найкраще підходить для ультрамікроаналізу постійних газів. У цьому детекторі гелій переходить у метастабільний стан під дією коронного розряду, і детектуються зміни в іонізуючому потоці, викликані іонами, що утворюються при взаємодії між метастабільним гелієм та аналізованими речовинами, що вимиваються з колонки. Висока чутливість цього детектора висуває екстремальні вимоги до чистоти газу-носія.

Детектор теплопровідності(ДТП) або катарометр є універсальним деструкуючим детектором, що реагує на зміну теплопровідності, що виникає в результаті зміни складу газу. Як датчики застосовуються платинові, вольфрамові або позолочені вольфрамові волокна у вигляді спіралек, поміщених у канали металевого блоку, через які проходить газ-носії. Волокна, що служать як датчики, зазвичай є складовою частиною мосту Уїтстона, і через них або пропускають постійний електричний струм з подальшим вимірюванням зміни їх опору в міру зміни температури, або підтримують їх постійну температуру і вимірюють відповідну зміну електричного струму. Катарометр працює за принципом порівняння теплопровідностей двох потоків газу. Через одну лінію (ДТП) проходить

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

газ порівняння, а через іншу - аналізований газ у потоці газу-носія. Причому, газом порівняння є газ-носії, що відбирається перед дозуючим пристроєм.

При проходженні у вимірювальній комірці газу, що відрізняється від газу-носія, змінюється потік тепла, що відводиться від нитки, і, отже, змінюється температура та опір нитки. По зміні опору нитки, електрична схема детектора генерує сигнал. Величина сигналу катарометра визначається теплопровідністю компонентів суміші, що розділяється відносно теплопровідності газу-носія, а знак сигналу залежить від того, більша або менша теплопровідність компонента теплопровідності газу-носія.

Для найбільшої достовірності роботи катарометра швидкості потоків через його канали повинні бути однакові і температура корпусу повинна бути постійна. Даний детектор є найбільш універсальним та простим в експлуатації пристроєм із широким лінійним діапазоном.

Істотна різниця теплопровідностей між газом-носієм гелієм і газом, що розділяється неоном, дозволяє в якості детектуючої системи використовувати датчик по теплопровідності (ДТП). Застосування датчиків такого типу дозволяє миттєво реагувати на процес поділу та проводити селективний відбір продуктів поділу.

Завдяки простоті експлуатації, широкому лінійному діапазону та властивостям застосовуваних газів, подальші хроматографічні дослідження проводитимуться за допомогою приладу на базі детектора теплопровідності.

2.2.5. Обробка сигналу детектора та вихід інформації

Зміна величини електричного сигналу детектора (ДТП) залежить від зміни теплопровідності газу, що потрапляє до вимірювального осередку детектора. Електричний сигнал детектора є електричною напругою, що вимірюється в мілівольтах [53-54].

При постійному потоці газу-носія через детектор формується відносний нульовий рівень сигналу фоновому детектора. Зміна величини сигналу щодо

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

нульового рівня характеризується зміною концентрації одного з компонентів проби у часі.

Хроматограмою є графічне чи інше уявлення залежності величини електричного сигналу детектора від часу. Нульова лінія представляє частину хроматограми, отримана при робочих умовах колонки, коли з колонки не виходить жодного компонента суміші, що розділяється.

В результаті виходу компонента, що розділяється з колонки, його концентрація змінюється відповідно до дифузійних явищ в колонці. Тому відображення сигналу виглядає як хроматографічний пік, який відповідає виходу компонента проби з колонки. По зміні рівня сигналу можна судити про зміну концентрації компонента проби в газі носії, що проходить через комірку катарометра в даний момент часу, а отже, і про його кількість.

Кожен компонент проби характеризується своїм часом утримування, тобто часом від початку введення проби до максимуму концентрації (вершини піку).

Ідеальний випадок повного хроматографічного поділу є, коли піки розведені в часі, так що початки і кінці піків знаходяться на одному рівні нульового фону детектора (нульової лінії). На рисунку 22 зображена хроматограма повного поділу трикомпонентної суміші.

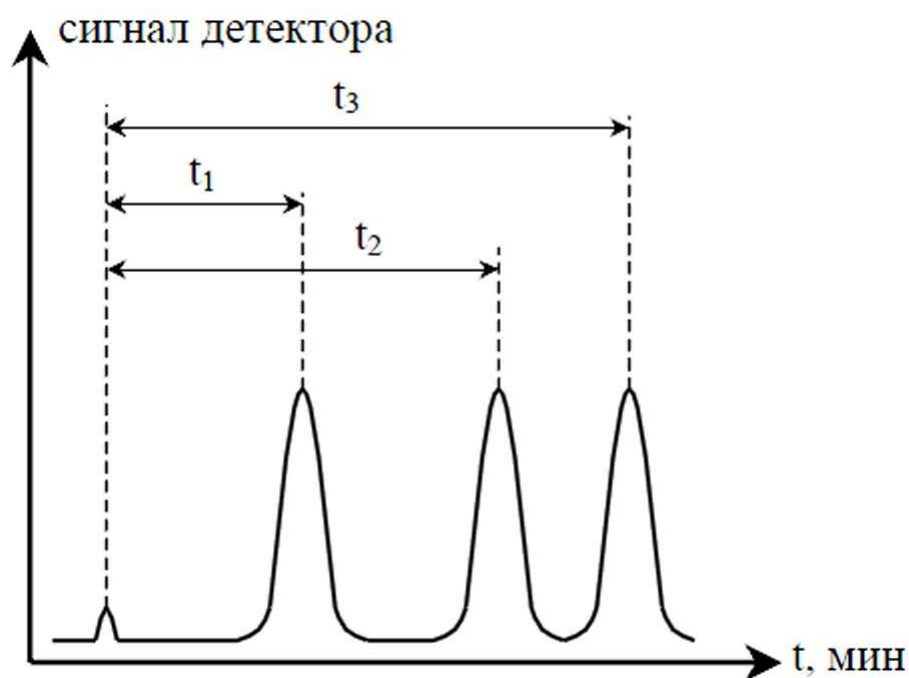


Рисунок 22 – Хроматограма поділу трикомпонентної суміші

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

Перший малий пік на хроматограмі є реакцією на введення проби. З цього моменту починається відлік часу утримання компонентів проби.

Оскільки з'єднання, що розділяються, не вступають у будь-які відчутні взаємодії з газом-носієм, час перебування кожного з них в обсязі газу-носія в колонці є постійним, однаковим для всіх компонентів, що розділяються, і визначається величиною внутрішнього об'єму колонки, не заповненого твердою насадкою і швидкістю потоку газу-носія.

Час перебування компонентів, що розділяються в нерухомій фазі, навпаки, залежить тільки від індивідуальних особливостей взаємодії компонентів, що розділяються, з нерухомою фазою. Внаслідок відмінності цих особливостей взаємодії для поділюваних речовин воно виявляється різним і є індивідуальною характеристикою сполук, що розділяються, на даній нерухомій фазі в даних умовах, яка використовується для якісного аналізу.

Для якісного визначення речовини необхідно знати час виходу піку та його висоту (рівень сигналу). Ці параметри дозволяють в режимі реального часу керувати процесом збирання розділених компонентів проби.

Для кількісного визначення речовини необхідно вимірювати площу піку. Ця можливість виникає після отримання всієї хроматограми. Розрахунок площ піків здійснюється кількома методами. Найбільш ефективним на наш погляд є застосування програмно-цифрових комплексів на базі ПК, які дозволяють запам'ятовувати та оцифровувати хроматограму з автоматичним обчисленням площ та часів утримання піків. Ці ж комплекси успішно застосовні й у якісного визначення речовини для автоматизації процесу поділу.

В результаті обробки отриманої хроматограми ми отримуємо час виходу кожного з розділених компонентів та їх концентрації у газі-носії. Також досліджуючи форму піків існує можливість оптимізації процесу поділу.

2.2.6. Обґрунтування вибору та підготовка хроматографічного сорбенту

Поділ газів у хроматографічній колонці з адсорбентом, як правило, є складним процесом. Основним процесом при цьому є фізична адсорбція з

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

Важливим параметром при виборі адсорбенту є розмір і форма гранул, розмір пір та розподіл пір по радіусах. Ці параметри безпосередньо впливають на процес хроматографічного поділу [50]. Для оцінки ефективності хроматографічного поділу розглядається обернена їй характеристика - розмивання речовини в колонці. Проходження зони речовини через колонку завжди супроводжується її розмиванням. Розмивання обумовлено трьома основними механізмами: поздовжньою дифузією речовини в рухомій та нерухомій фазах, вихровою дифузією та кінцевою швидкістю встановлення рівноваги розподілу речовини за хроматографічною фазою [55]. Вихрова дифузія обумовлена різною лінійною швидкістю рухомої фази у різних ділянках даного перерізу колонки. Для мінімізації впливу механізмів дифузії необхідно підбирати сорбент із низкою вимог:

- Кругла форма гранул;
- Одинаковий розмір гранул;
- Висока питома поверхня;
- Одинаковий розмір пор;
- Рівномірний розподіл пір по радіусах;
- Низька насипна густина.

Ці вимоги можуть задовольняти сферичні синтетичні активні вугілля.

Рівноважна адсорбція неону та гелію на різних сорбентах при різних температурах та тисках досліджувалась багатьма авторами. Усі дослідники констатували сорбуємість неону усім сорбентах. Величини адсорбції ізотопних компонентів за нормальних температур дуже малі. Тому для цілей поділу цікавить адсорбція при криогенних температурах.

У зв'язку з перерахованими умовами подальша робота проводитиметься на синтетичному активованому вугіллі типу СКН-2 при криогенних рівнях температур у діапазоні 77-55 К.

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

2.3 Проектування хроматографічної системи поділу неону на ізотопи

2.3.1 Проектування схеми встановлення

Основні завдання під час проектування схеми установки можуть бути сформульовані наступним чином:

- проектування загальної схеми експериментальної хроматографічної системи;
- Проектування системи термостатування;
- Проектування хроматографічної колонки;
- вибір системи дозування проби;
- Вибір системи детектування та реєстрації сигналу.

Для реалізації процесу поділу на ізотопи розроблено схему експериментальної установки, представлену на рисунку 23.

Хроматографічна колонка (1) – мідна трубка із зовнішнім діаметром $6,2 \times 10^{-3}$ м, товщиною стінки $0,7 \times 10^{-3}$ м та довжиною 50 м, навита в спіраль, заповнена сорбентом. У робочому положенні колонка знаходиться в кріостаті (2), до певного рівня, заповненого рідким азотом. Температурний режим у кріостаті підтримується вакуумуванням азотної ванни та знаходиться в межах (77-63 К).

Такий вибір термостатування колонки зумовлений простотою апаратного оформлення та задовольняє можливості проведення експериментальних досліджень. Для цих цілей у кріостат введено два потоки. Один потік необхідний наповнення рідким азотом, інший – відведення парів.

Поплавковий ротаметр (3) – вертикальна градуйована скляна трубка з поплавцем, встановлена на вихлоп колонки (1), контролює витрату газу через систему поділу. Перед ротаметром (3) встановлений вентиль дільника потоку та газове відведення на аналіз «компаратор». Цей вентиль потрібний для перенаправлення частини газу на аналіз.

Для контролю температурного режиму хроматографічного процесу обсяг кріостата введено три точки вимірювання, розподілені по висоті апарата.

Вхід газу в колонку (1) здійснюється через дозуючий пристрій кран-дозатор (4). Цей пристрій необхідний для забезпечення постійної протоки газу через колонку (1) та можливості введення проби газу, що надходить на поділ.

До пристрою, що дозує, підключаються дві газові лінії, на одну з яких підключений балон з газом неонем (5), на іншу – балон з газом-носієм гелієм (6). Для регулювання та стабілізації потоків газу через систему на балонах встановлені газові редуктори.

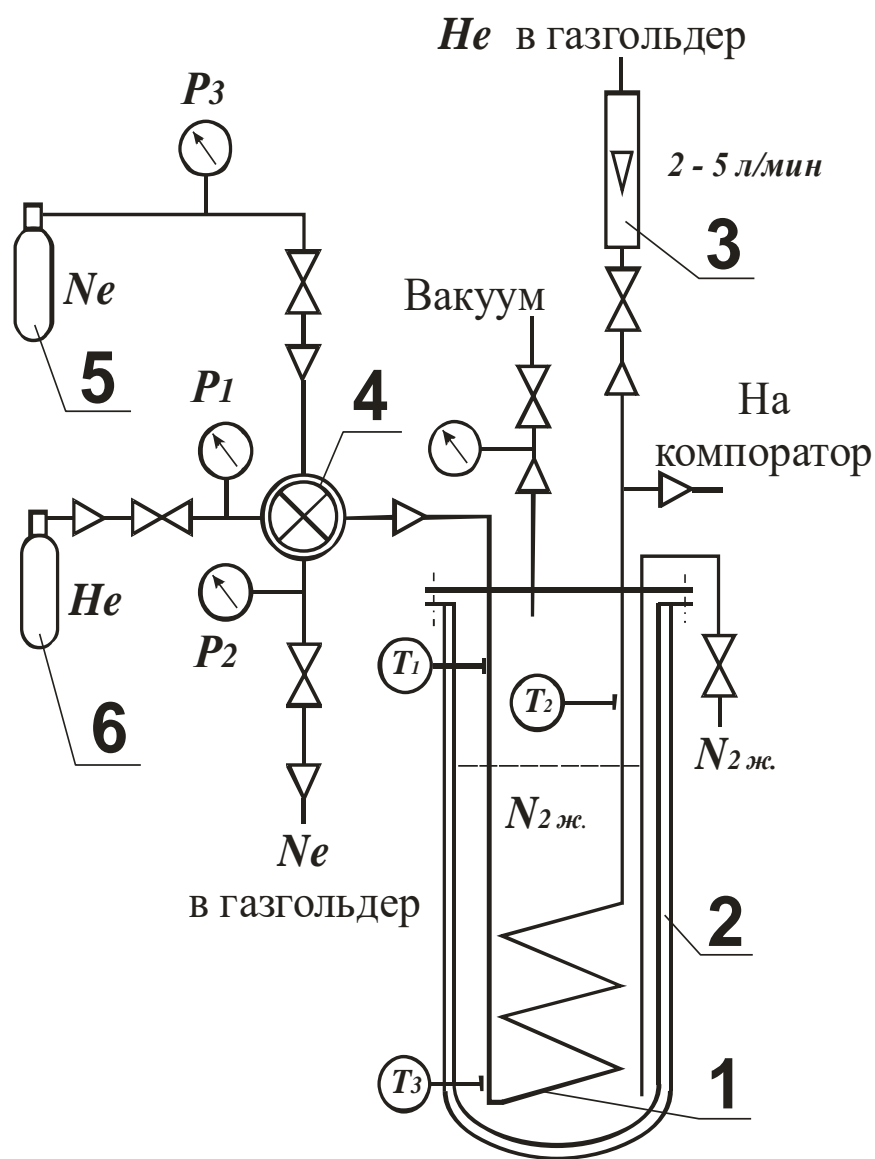


Рисунок 23 – Схема лабораторної установки для отримання ізотопів неону (^{20}Ne , ^{21}Ne , ^{22}Ne): 1 – колонка; 2 – кріостат; 3 – витратомір; 4 – кран-дозатор; 5 – балон із газоподібним неоном; 6 – балон із газоподібним гелієм

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

2.3.2 Проектування системи термостатування

Кріостат є циліндричною ємністю з нержавіючої сталі з екранно-вакуумною ізоляцією. Внутрішній діаметр кріостата 0,3 м та глибина 1,300 м. Пневматичні, гідравлічні та електричні введення в кріостат реалізовані на верхній плоскій кришці з нержавіючої сталі. З них: два канали необхідні для введення та виведення технологічного газу в хроматографічну колонку, один вихід каналу необхідний для відведення парів азоту та один канал для підливу рідкого азоту. На додатковому каналі встановлено герметичний електричний роз'єм для підключення датчиків температури та рівня рідкого та газоподібного азоту. Герметичність кріостата здійснювалася завдяки фланцевому з'єднанню кріостата та кришки за допомогою ущільнення із вакуумної гуми. Безпека системи від надлишкового тиску парів азоту здійснював запобіжний клапан, встановлений на кришці.

Для зменшення теплоприпливів у систему, з внутрішньої частини кріостата на плоску кришку встановлений утеплювач із плити щільного пінопласту завтовшки 0,05 м.

Термостатована хроматографічна колонка встановлюється в об'ємі кріостата у підвішеному стані та закріплена на трьох напрямних. Напрявні являють собою три нержавіючі труби з діаметром 0,008 м і довжиною 1,250 м, закріплені на верхній кришці кріостата по трикутнику з описаним діаметром кола 0,245 м. В основі тяг закріплено опорне кільце, на якому фіксується колонка.

В об'ємі кріостата встановлено три датчики температури. Датчик температури (Т1) – закріплений на лінії входу газу на відстані від кришки 0,5 м. Датчик температури (Т2) – встановлений у нижній частині кріостата та закріплений на вході у хроматографічну колонку та датчик (Т3) – закріплений на виході хроматографічної колонки. Датчики температури є платиновими термометрами опору ТСП100. Таким чином, реалізовано можливість проводити вимірювання температури в усьому обсязі кріостата з високою точністю.

Для контролю рівня рідкого азоту у кріостаті спроектовано систему дискретного типу. Є лінійкою датчиків опору встановлених за висотою над

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

хроматографічною колонкою. Висота лінійки датчиків становить $\sim 0,5$ м з дискретністю $\sim 0,03$ м і дозволяє гарантовано контролювати занурення хроматографічної колонки рідкого азоту.

Підтримка необхідного рівня температури здійснюється шляхом вакуумування азотної ванни. Створюючи потрібний рівень тиску над поверхнею рідини, формується необхідна температура кипіння. Цей принцип описується рівнянням ідеального газу (Клапейрона-Менделєєва):

$$PV = nRT, \quad (11)$$

де n - число молей газу; P – тиск газу; V – обсяг газу; T – температура газу; R – постійна газова.

Вакуумування азотної порожнини здійснюється двоступеневим вакуумним насосом роторно-пластинчастого типу моделі 2НВР-5ДМ. Даний вакуумний насос має продуктивність відкачування газу $0,0055 \text{ м}^3/\text{с}$ з залишковим тиском (глибиною вакууму) до $6,7 \times 10^{-4}$ кПа. Для запобігання попаданню частинок олії з насоса у вакуумну порожнину кріостата на лінії відкачування встановлена азотна пастка.

Для здобуття необхідного рівня температури кипіння рідкого азоту створюється необхідний тиск (розрядження) над поверхнею рідкого азоту. Тиск формується регулюванням вакуумного потоку.

Процес рівномірної підтримки температури хроматографічної системи відбуватиметься доти, доки колонка омивається рідиною. При цьому відбувається перемішування шарів рідини та хроматографічна колонка має постійну температуру по всій її довжині. Нижня допустима межа температур і тисків у кріостаті перевищує температуру плавлення азоту, тобто вище переходу в тверду фазу (~ 63 К). Подальші дослідження проводять у діапазоні температур від 77 до 63 К.

2.3.3. Проектування хроматографічної колонки

Для виготовлення хроматографічної колонки застосовується безшовна мідна труба із зовнішнім діаметром $6,2 \times 10^{-3}$ м, товщиною стінки $0,7 \times 10^{-3}$ м і довжиною 50 м. При цьому внутрішній обсяг колонки склав $9,0432 \times 10^{-4} \text{ м}^3$. Труба

					КРБ.КТ.1.613-03.1.20	Лист
Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат		70

навіта в спіраль із середньощільною навивкою та має конструктивні розміри: діаметром 0,260 м та висотою 0,390 м.

Після навивки колонки проводилося очищення внутрішньої поверхні. Очищення проводилось у кілька етапів. На першому етапі проводилося очищення поверхні етиловим спиртом. На другому етапі проводилося сушіння та продуванням інертним газом.

В якості сорбенту було обрано сферичне активоване вугілля марки "СКН - 2". Цей вибір обумовлений тим, що характерний для вугілля цього типу бімодальний розподіл пір по радіусах (див. рисунок 24) [56], дозволяє задовольнити дві взаємовиключні вимоги:

- створити оптимальні умови для процесу капілярної конденсації, причому ~50% обсягу посідає пори радіусом до 1 нм;
- забезпечити вільний доступ сорбату в глибину гранул сорбенту і тим самим мінімізувати розмивання фронту за рахунок поперечної дифузії для пір радіусом до 5 нм.

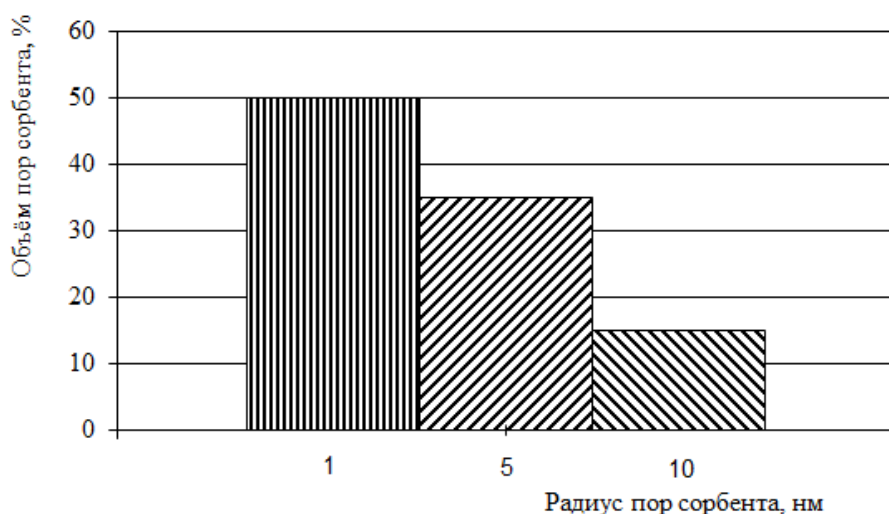


Рисунок 24 – Діаграма розподілу пір по радіусах в активному куті СКН-2

Розмір гранул сорбенту було обрано, виходячи з необхідності задовольнити вимогу мінімізації вихрової дифузії $D_{\text{сорб.}} \leq 1/10 D_{\text{кол.}}$, де $D_{\text{сорб.}}$ - діаметр гранул сорбенту, $D_{\text{кол.}}$ - внутрішній діаметр колонки [Ошибка! Источник ссылки не найден.]. Значить, при внутрішньому діаметрі колонки $4,8 \times 10^{-3}$ м діаметр гранул сорбенту повинен бути в межах фракції 0,40...0,315 мм.

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

Об'єм сорбенту піддавався попередньої підготовки:

- Поділ на фракції за розміром зерна шляхом розсіювання;
- Видалення пилу;
- Відділення не круглих гранул із обсягу сорбенту.

В результаті розсіювання на ситах отримано фракцію адсорбенту з розміром гранул $0,315 \times 10^{-3}$ м в об'ємі 1×10^{-3} м³.

Колонка наповнювалася адсорбентом через завантажувальний пристрій у протоці гелію.

Для активації хроматографічної колонки виконано високотемпературну регенерацію, яка проводилася в протоці гелію марки "А" при температурі 200 °С протягом 48 годин.

2.3.4. Вибір системи дозування

Як дозуючий пристрій вибрано автоматичний блок дозування газів БДГ-115. Блок є стандартним виробом, яким комплектувалися газові хроматографи серії Колір-500. **Ошибка! Источник ссылки не найден.**]

БДГ-115 дозволяє вирішити низку завдань:

- Повністю автоматизувати процес дозування проби;
- Виключити вплив людського фактора на дозування;
- стабілізація часу спрацьовування крана-дозатора за мінімальний період;
- Зручна заміна дозуючого об'єму «петлі»;
- Підтримка стабільної температури крана-дозатора та дозуючого об'єму.

Даний блок являє собою пневмоелектричний пристрій, що включає: газовий кран-дозатор, пневмоциліндр, електропневматичні клапана, газові та електричні комунікації.

Положення крана в блоці дозування газів БДГ-115 разом з пневмоприводом і клапанами показано на малюнку 25. Процес дозування здійснюється шляхом натискання тумблера на передній панелі блоку. На задній стінці блоку БДГ-

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

115 є штуцер для введення газів. З них два штуцери - для підключення потоків газу-носія, два штуцери - для підключення потоків газу, що дозується, і один штуцер з керуючим газом для пневмоциліндра. Два електропневмоперетворювачі працюють під тиском 507-608 кПа з напругою 24 В і спрацьовують при натисканні тумблера. У момент натискання тумблера на передній панелі замикається електричний ланцюг та спрацьовує один із клапанів. При цьому клапан подає тиск в одну із порожнин пневмоциліндра. Поршень циліндра передає рух через важіль поворот газowego крана-дозатора. Тумблер має два положення, які відповідають переведенням крана-дозатора в режими, при яких відбувається включення і вимкнення об'єму, що дозується, в потік газу-носія.

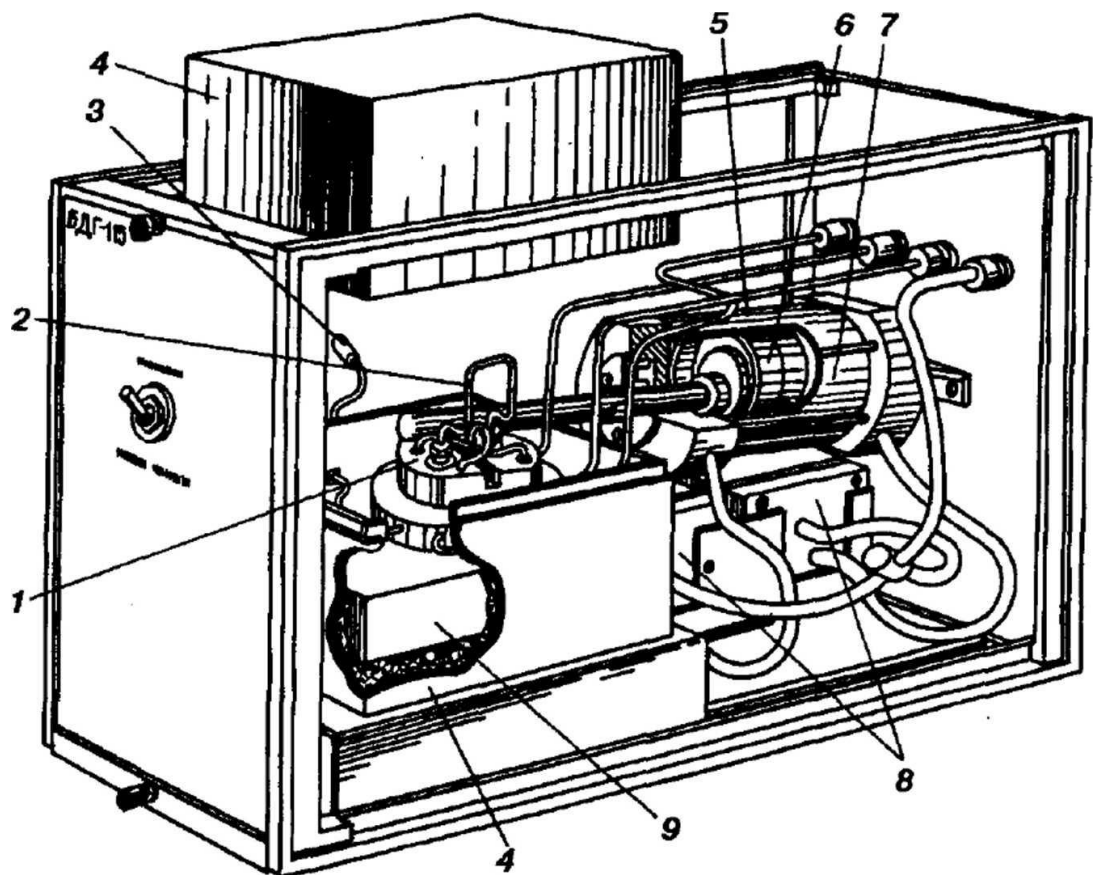


Рисунок 25 – Блок дозування газів БДГ-115: 1 - газовий кран-дозатор; 2 - змінна доза; 3 - перехідна трубка кран-колонка; 4, 9 - елемент термостатування; 5 - пневмоциліндр; 6 - поршень; 7 - пневмопривід; 8 - електропневмоперетворювач

Газовий дозатор являє собою кран (див. рисунок 26) з поворотною головкою, на яку встановлена змінна доза, що продувається в одному положенні крана аналізованим газом, в іншому газом-носієм. Доза являє собою трубку з відомим

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

внутрішнім об'ємом. На кінцях трубки знаходяться гайки та кільця ущільнювачів для з'єднання з краном-дозатором. Для зручності та зменшення геометричних розмірів дози трубка навита у спіраль. Об'єм, що дозується, визначається і підбирається в процесі експерименту.

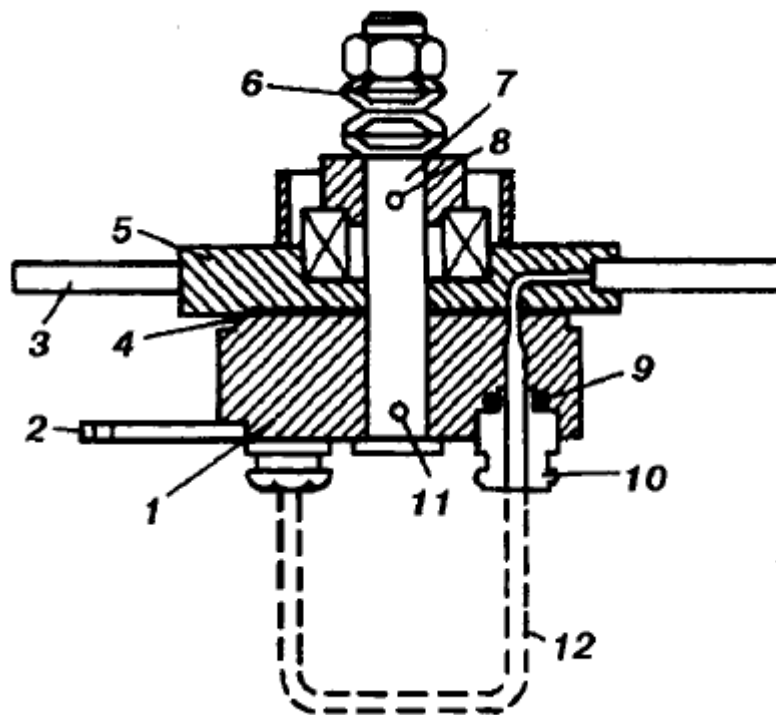


Рисунок 26 – Газовий кран – дозатор: 1 – поворотна головка; 2 – вушко; 3 – фланець; 4 – ущільнювальна прокладка; 5 – корпус; 6 – пружина; 7 – вал; 8, 11 – штифти; 9 – кільце ущільнювача; 10 – гайка; 12 – доза

2.3.5. Вибір системи детектування та реєстрації сигналу

Контроль роботи хроматографічної системи здійснюється завдяки детектуванню складу газу на виході з розділової колонки. Як детектор застосовуватиметься датчик по теплопровідності (ДТП). Детектор даного типу має широкий лінійний діапазон вимірювань і повністю задовольняє вимоги досліджень, що проводяться. Застосування ДТП дозволяє миттєво реагувати на процес поділу та проводити селективний відбір продуктів поділу.

ДТП конструктивно є складовою приладів хроматографічного аналізу. Необхідною умовою роботи детектора є його зв'язок із газовими та електричними частинами хроматографічної системи. Тому для індивідуального використання

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

ДТП необхідний автономний пристрій, який включає: детектор, систему газорозподілу та електронні блоки управління.

Для реалізації поставлених завдань спроектовано прилад – компаратор. Газова схема компаратора представлена на рисунку 27.

Принцип роботи приладу полягає у підготовці та розподілі необхідних потоків газів, що надходять на детектування. Чотири газові входи дозволяють підключити до приладу одночасно кілька газових потоків. Одним із таких потоків є балон із гелієм марки «А». Застосування гелію обумовлено наявністю його в процесі хроматографічного поділу як газ-носій. Оскільки детектор порівнює теплопровідність двох газів, нам необхідно мати опорний або так званий нульовий сигнал. Такий сигнал виходить шляхом подачі гелію в обидва канали детектора.

Додаткові газові входи необхідні підключення газів які йдуть аналіз. Ці газові потоки підключаються на етапі збирання всього хроматографічного дослідницького комплексу з перевіркою герметичності системи в цілому. До таких потоків відносяться як перевірочний газ із балона, так і газ, що виходить із хроматографічної колонки. Перевірочним газом є неон з хімічною чистотою 99,9999%, необхідний для перевірки та налаштування чутливості детектора.

Перемикання газових потоків, що входять у прилад, здійснюється краном – селектором. Даний селектор є краном, на корпусі якого знаходиться чотири вхідних і один вихідний газовий канал, а також поворотний ротор. У конструкції ротора передбачено канал, що з'єднує при повороті вихідний канал з одним із вхідних. Застосування такого крана-селектора дозволяє перенаправити один із чотирьох потоків газу на аналіз без втрати герметичності системи приладу.

Одним з необхідних параметрів, що відповідають за достовірність роботи детектора, є витрати газу через його чутливі елементи. Постійність витрати газу відповідає за стабільність та повторюваність вимірювань. Лінійність залежності зміни сигналу детектора від концентрації тим вища, що менше різниця між витратами газу через чутливі елементи. Для реалізації поставлених вимог на обидва вхідні в детектор каналу встановлені газові редуктори. Це дозволяє з високою точністю регулювати тиск і відповідно витрата в кожному каналі та через кожен

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

чутливий елемент детектора. Така схема дозволяє згладити стрибки тиску та витрати при переході на наступне джерело аналізу з іншими параметрами тиску.

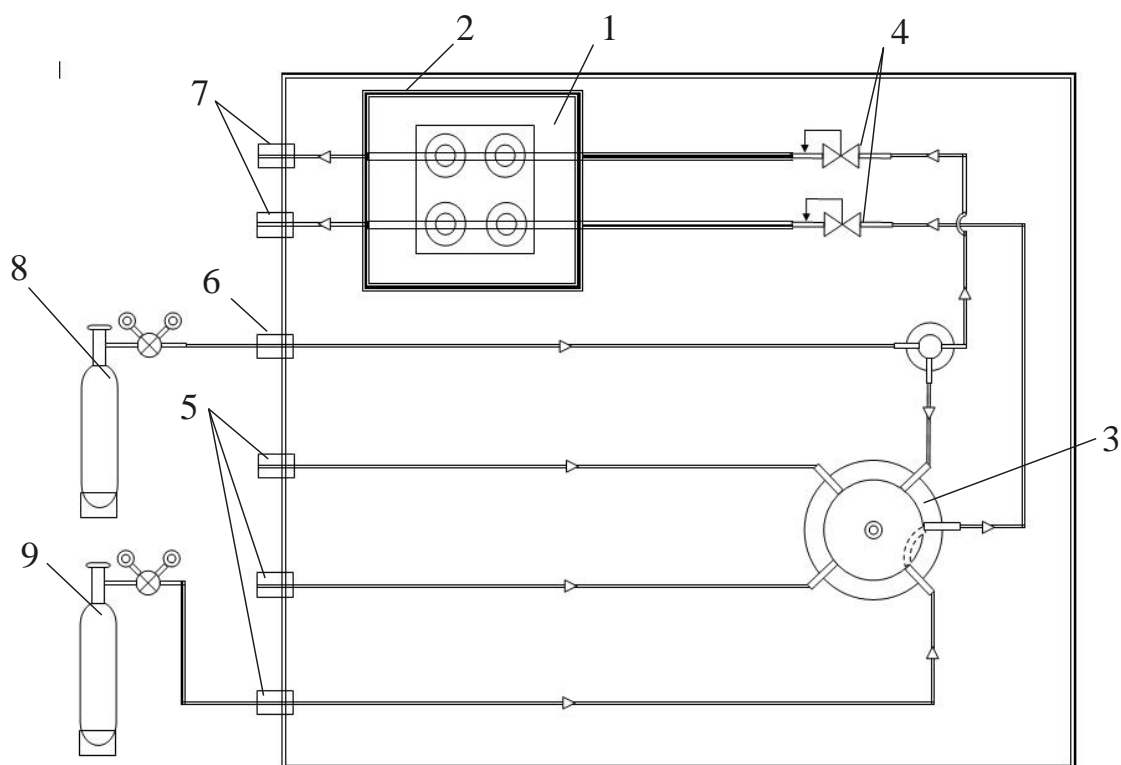


Рисунок 27 – Газова схема компаратора: 1 – детектор ДТП; 2 – теплоізолюючий корпус детектора; 3 – кран – селектор; 4 – газовий редуктор; 5 – штуцера входу; аналізованого газу; 6 – штуцер входу газу порівняння (гелію); 7 – штуцера виходу газу з детектора; 8 – балон із гелієм; 9 – балон з неоном

Таке компонування газової схеми приладу дозволяє вирішити декілька завдань:

- Контролювати витрати газу одночасно через два канали детектора;
- Редукування газу перед детектором дозволяє плавно і точно регулювати витрати газу через чутливі елементи;
- Застосування крана – селектор дозволяє подавати газ на аналіз із різних джерел, не втрачаючи герметичності системи;
- Подача гелію одночасно у два канали детектора дозволяє калібрувати нульовий сигнал;

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

- Перевіряє калібрування детектора по чистому неону в процесі аналізу.

При проектуванні компаратора застосовувався чотирьох - плечовий датчик теплопровідності проточного типу (див. рисунок 28). Являє собою бронзовий корпус із чотирма вертикальними осередками для встановлення чутливих елементів. Осередки попарно з'єднані проточними каналами з впаяними в них нержавіючими комунікаціями. Корпус детектора знаходиться у своєму контактному термостаті. Температура корпусу детектора підтримується постійною на рівні сотих часток градуса. У комірки корпусу встановлені чотири чутливі елементи. Кожен елемент є вольфрамовою спіраль товщиною 20 мкм і опором $30 \pm 0,2$ Ом.

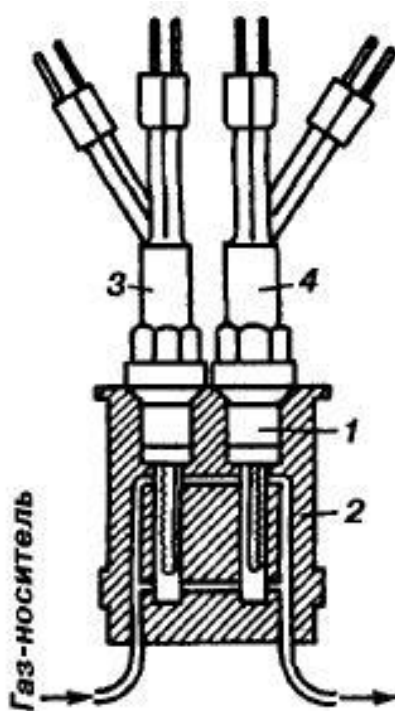


Рисунок 28 – Чотирьох – плечовий детектор теплопровідності проточного типу

1 - чутливий елемент; 2 - корпус; 3, 4 - висновки чутливих елементів

Електрична схема підключення детектора представлена на рисунку 29. Є електричною мостовою схемою, що складається з чотирьох плечових елементів. На одному плечі моста детектора відбувається стабілізація струму, а на іншому вимірюється електрична напруга. Отримана напруга є сигналом детектора. Зміна сигналу характеризується зміною теплопровідності газу, що проходить через чутливі плечові елементи. Ця електрична схема з підсилювачем сигналу

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

реалізована в приладі БІД-36. Цей прилад, як і детектор, є серійним виробом, яким комплектувалися газові хроматографи Колір-500.

У подальшій роботі як аналітичний комплекс застосовуватиметься система детектування, що складається з двох приладів: «компаратора» та серійного приладу БІД-36 (див. рисунок 30).

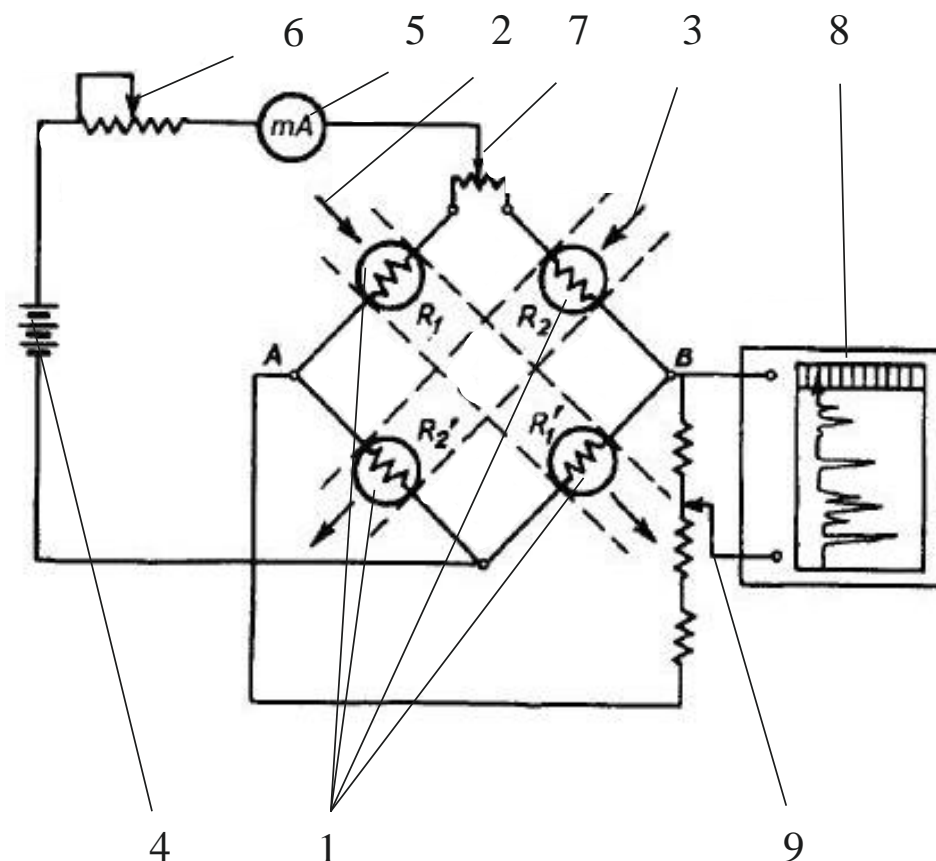


Рисунок 29 – Електрична схема включення чотирьох – плечового катарметра:
 1 – чутливі елементи; 2 – лінія порівняння; 3 – лінія виміру; 4 – джерело постійного струму; 5 – амперметр; 6 – регулятор струму; 7 – регулювання нульового сигналу; 8 – система виміру сигналу; 9 – регулювання відображення сигналу

Реєстрація сигналу детектора здійснюється за допомогою типового планшетного пристрою. Даний прилад являє собою пристрій, який перетворює вимірюваний сигнал або напругу на графічну побудову. Точки вимірюваного сигналу детектора, що безперервно одержуються, у часі графічно з'єднуються між собою. Отриманий у результаті графік є хроматограмою.

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

В результаті вимірювань, що проводяться, існує можливість налаштування: рівня нульового сигналу, повної розгортки хроматограми, швидкості реєстрації сигналу і подальше збереження хроматограми. Дані налаштування дозволяють отримати коректне відображення отриманої хроматограми на папері для подальшого дослідження кількості речовини.



Рисунок 30 – Аналітичний комплекс формування, перетворення та посилення електричного сигналу детектора: Прилад зверху – БІД-36; Прилад знизу - "Компаратор"

В результаті хроматографічного поділу речовини на компоненти відбувається їх реєстрація детектором з відображенням на хроматограмі. Компоненти відображаються як піки, розташовані на лінії нульового сигналу.

Нульовий сигнал є деякою напругою, при якому в обидва канали детектора подається один і той же газ гелій. При цьому різниця теплопровідностей газу на чутливих елементах детектора дорівнює нулю. Лінія нульового сигналу є усередненою лінією ряду точок сигналу з'єднаних між собою. Нульова лінія є опорним значенням для розрахунку площ отриманих піків на хроматограмі.

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

Для отримання повної розгортки хроматограми необхідно замінити вимірювальному каналі детектора гелій на неон. Це можливо шляхом перемикання крана – селектора приладу «Компаратор» на лінію неону з балона. При цьому детектор формує сигнал, що відповідає 100% концентрації неону в лінії вимірювання. Відстань між лінією нульового сигналу та лінією при 100% неону і є повна розгортка хроматограми по висоті. Отримання розгортки хроматограми за часом визначається процесі проведення експериментальних досліджень і від кількох чинників: витрата газу через хроматографічну колонку, обсяг дозованого неону. Нерозділений пік неона, отриманий у процесі експерименту, відповідає 100% його концентрації.

Для визначення точної кількості кожної певної речовини необхідне калібрування детектора. Вона здійснюється шляхом присвоєння площі хроматографічного піка відомої концентрації даного компонента. При відомій лінійній характеристиці детектора маємо на увазі, що площі піків, що отримуються в процесі досліджень, у своїй сумі відповідатимуть 100% кількості неону. Тому, відсоткове співвідношення площ отриманих піків буде відповідати їхній процентній концентрації.

Для розрахунку площі кожного піку хроматограми існує необхідність коректного визначення його меж. Початок та кінець отриманого піку визначається, коли значення рівня сигналу відрізняється від значень нульової лінії.

2.4. Проектування експериментальної установки

У межах цієї роботи проектується експериментальна установка з урахуванням раніше розробленої схеми. У цілому нині є криогенну хроматографічну систему. Даний комплекс, зображений на малюнку 31, призначений для проведення досліджень з вивчення сорбційного поділу неону на ізотопи методами хроматографії.

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

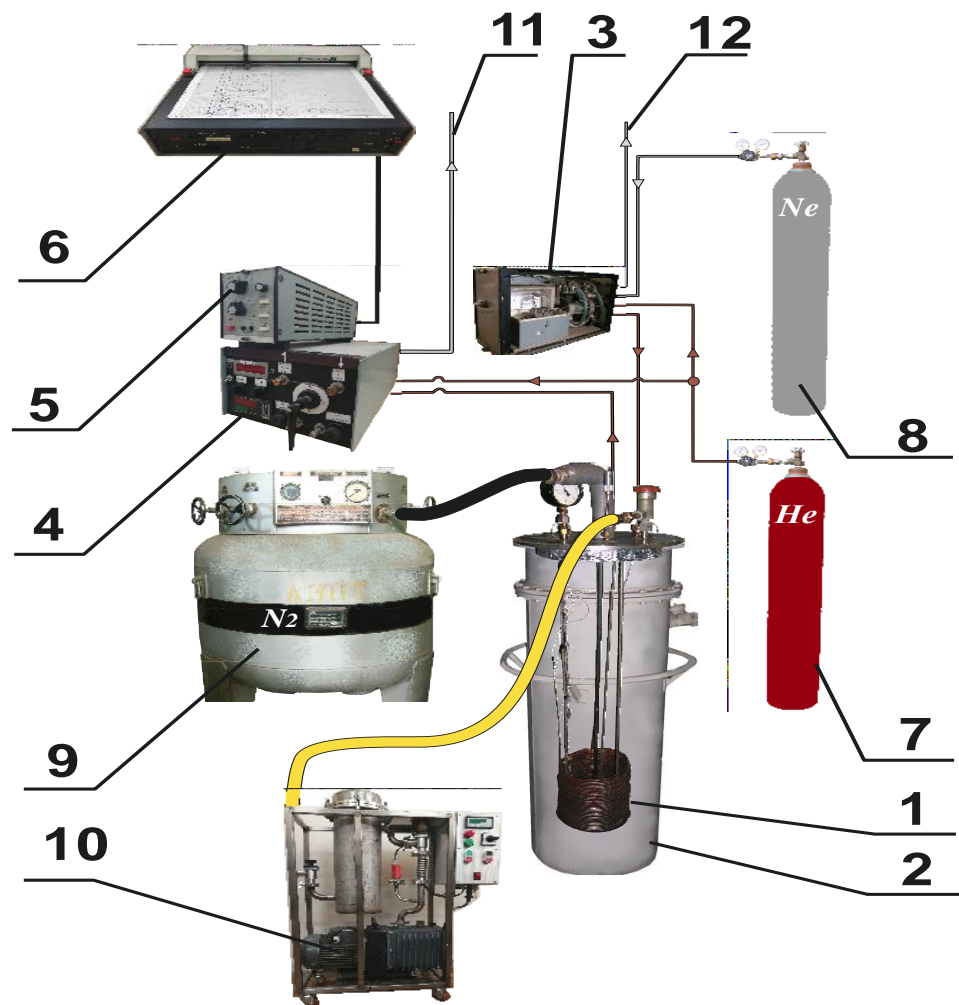


Рисунок 31 – Зображення криогенної експериментальної хроматографічної установки у зборі: 1 – хроматографічна колонка; 2 – криостат; 3 – БДГ-115; 4 – компаратор; 5 – БІД-36; 6 - самопишучий пристрій; 7 – балон із газом-носієм гелієм; 8 – балон із неоном; 9 – ємність із рідким азотом; 10 - вакуумний насос 2НВР-5ДМ; 11 - лінія контролю об'ємної швидкості газу-носія з колонки; 12 – лінія контролю витрати дозованого неону

Колонка конструктивно встановлюється на трьох напрямних, зафіксованих на верхній кришці. Для монтажу колонки на напрямних використовується плоске кільце, яке кріпиться знизу гвинтами. Конструктивні параметри системи дозволяють встановити колонку у підвішеному стані нижньої частини криостату. Такий монтаж дозволяє мінімізувати теплоприпливи в систему з навколишнього середовища, а також підтримувати рівномірну температуру на всій висоті колонки.

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

На початковому етапі складання експериментальної установки проводиться перевірка комплектності та працездатності окремих її вузлів: пристрій дозування БДГ-115, пристрій перетворення сигналу детектора БД-36, пристрій отримання сигналу детектора «Компаратор», пристрій для самопису, вакуумний насос 2НВР-5ДМ.

Для коректного проведення експериментів необхідно здійснити регенерацію колонки. Для цього встановлену в робочому положенні колонку підключаємо до потоку гелію. Підключення здійснюється через дозуючий пристрій БДГ-115. Проводиться перевірка герметичності системи. Далі виконується кондиціювання хроматографічної колонки протягом 2 діб у протоці гелію з витратою $2,5 \times 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$ при температурі $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Охолодження колонки проводилося при постійній протоці гелію. На протязі всіх експериментальних досліджень через хроматографічну колонку завжди протікає гелій. Це необхідно для запобігання адсорбції сторонніх домішок на поверхні вугілля.

Після остигання колонки проводиться установка датчиків температури та рівня. Далі колонка встановлюється корпус кріостата з ущільненням верхньої кришки через вакуумне ущільнення шляхом закручування фланцевого з'єднання.

Здійснюється підключення кріостата до наповнювальної ємності з рідким азотом. Після наповнення кріостата рідким азотом та стабілізації температур за трьома точками хроматографічна дослідницька установка готова до роботи.

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

3 Постановка та проведення імпульсних хроматографічних експериментів у галузі температур 77 – 55 К

3.1 Постановка та завдання експериментальної частини

Хроматографічне поділ є досить складний процес, що складається з багатоступінчастої об'ємно-температурної адсорбції та десорбції в колонці. На проведення такого процесу, крім сорбційних властивостей сорбенту, впливає низка факторів:

- температура проведення процесу;
- тиск газу-носія у колонці;
- витрата газу-носія через колонку;
- обсяг газу надходить на поділ.

Вплив перерахованих факторів визначається за результатами експерименту і буде відображено на графіках (хроматограмах) у вигляді зображених піків. Оцінка роботи хроматографічної системи та процесів сорбційного поділу зводиться до подальшого аналізу хроматограм.

Під час проведення експериментів варіюються вище перелічені чинники.

Експерименти проводять у кілька етапів згідно з рядом поставлених завдань. Кожен етап обмежується певним рівнем температури, тобто цей параметр найбільш складний у варіюванні та вимагає тривалого часового діапазону для стабілізації.

Основні завдання експериментальної частини роботи можуть бути сформульовані таким чином:

1. Проведення ряду імпульсних хроматографічних експериментів при температурах рідкого азоту (77 К) з метою визначення:

- часу утримання неону в колонці;
- відображення сигналу ДТП на пристрої, що реєструє;
- параметрів чутливості детектора шляхом налаштування струму ДТП;
- величини витрати газу-носія через хроматографічну колонку;
- величини витрати газу-носія гелію через канали ДТП;

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

- впливу тиску та витрати газу-носія в колонці на час утримання неону в колонці;
 - впливу обсягу дозованого неону в колонку на час утримання;
2. Проведення експерименту з вакуумуванням кріостата з рідким азотом задля досягнення заданих рівнів температур у діапазоні 77 – 55 К.
 3. Проведення ряду імпульсних хроматографічних експериментів на різних рівнях температур з метою визначення:
 - вплив рівня температури на час утримання неону в колонці;
 - рівня температури, за якої можливий процес поділу неону на ізотопи.
 4. Провести відбір та накопичення зразків газу для проведення маспектроскопічного дослідження ізотопного складу.
 5. За результатами перерахованих вище експериментальних досліджень необхідно отримати ряд хроматографічних діаграм (хроматограм), що дозволяють надалі провести аналіз залежностей параметрів, що впливають на сорбційні властивості неону на вугіллі СКН-2.

3.2. Перший етап експерименту за температури 77 К

Кріостат із встановленою в нього хроматографічною колонкою наповнюється рідким азотом із контролем рівня рідини. Протягом експерименту газовий об'єм кріостата з'єднаний із атмосферою. Це дозволяє підтримувати температуру кипіння рідкого азоту на рівні 77 К по всій висоті стовпа рідини в кріостаті.

Стабільність температурного режиму хроматографічного процесу впливає в'язкість газів у колонці, отже, і його сорбційні властивості. Тому необхідно дочекатися охолодження всіх частин системи рідким азотом, що омиваються. Це контролюється як за датчиками температури, встановленими в об'ємі кріостата, так і зменшення випаровуваності азоту.

У таблиці 1 представлені експериментально підібрані параметри налаштування систем, що детектирує і реєструє.

даного експерименту представлені в Таблиці 3. Візуальний аналіз хроматограми показує відсутність поділу неону на ізотопи. Неон показаний у вигляді одиничного піку.

Таблиця 3 - Основні умови проведення імпульсного хроматографічного експерименту

Задані умови процесу	Познач.	Одиниці виміру	Величина
Температура у кріостаті	T	До	77
Тиск на вході в колонку	P	Па	405300
Об'ємна швидкість газу-носія на виході з колонки	w	м ³ /с	$1,05 \times 10^{-5}$
Обсяг дозованого в колонку неону	$V_{доз}$	м ³	4×10^{-6}

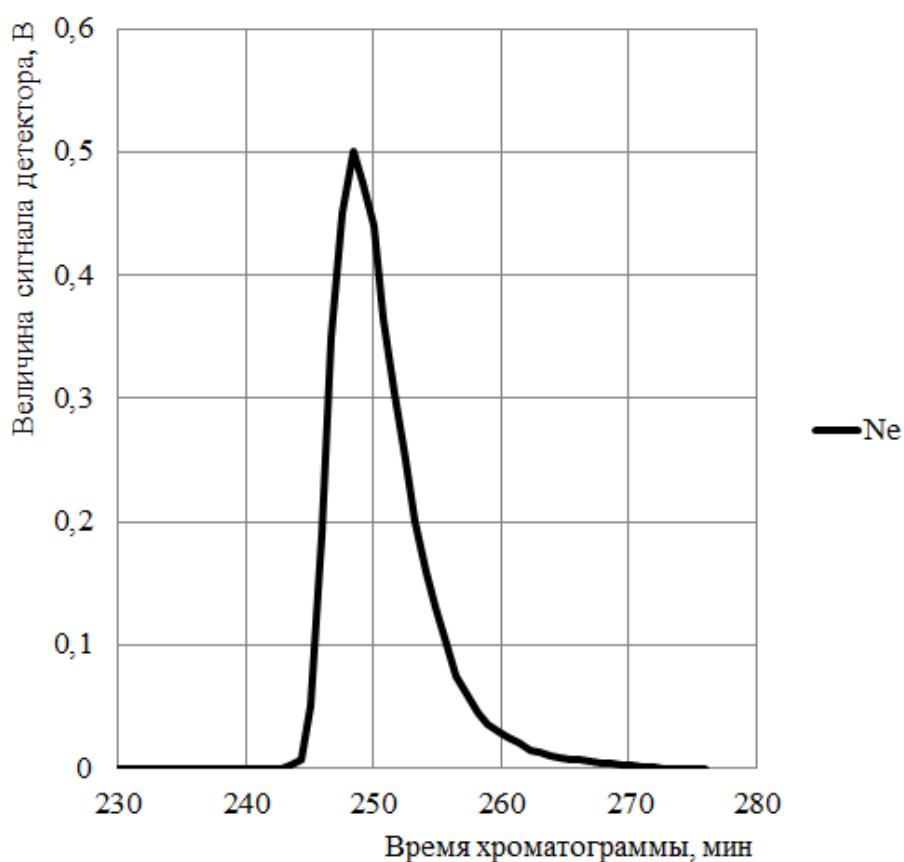


Рисунок 32 – Хроматограма залежності величини сигналу детектора від часу утримування Ne колонці.

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

3.3 Другий етап експерименту при температурах 70 – 55 К

Подальше проведення імпульсних хроматографічних експериментів проводиться при температурах від ~70 до 55 К шляхом вакуумування кріостату порожнини з рідким азотом.

Прийнято рішення проводити експерименти на температурах з дискретністю 5 К. Досягнення температури 70 К проводилося кілька етапів.

На початковому етапі кріостат наповнювався рідким азотом до максимального рівня, після стабілізації температури на рівні 77 К здійснювалося включення вакуумної системи. Вакуумування тривало протягом 24 годин. За цей час температура в кріостаті знижувалася до ~ 63 К, при цьому об'єм рідкого азоту зменшувався в ~ 2 рази. Вакуумування припинялося і проводилося наповнення кріостата рідким азотом до максимального рівня. Після стабілізації температури на рівні 70 К тривало вакуумування азотної порожнини з регулюванням вакуумного потоку. Щогодини проводився контроль температури рідкого азоту за трьома точками.

Шляхом регулювання вакуумного потоку вдалося стабілізувати температуру лише на рівні 71 К за висотою стовпа рідкого азоту.

За цієї температури проводився ряд імпульсних хроматографічних експериментів. Параметри налаштування детектора та самописного пристрою представлені в Таблиці 4. Основні умови проведення даного експерименту представлені в Таблиці 5.

На рисунку 33 представлена одна з хроматограм імпульсного експерименту. Візуальний аналіз хроматограм показує наявність поділу неону на компоненти. Форма та площа отриманих піків дає можливість припустити наявність поділу неону на ізотопи. Однак розподіл не є повним. Повноту поділ хроматографічних піків прийнято оцінювати за величиною критерію Рейнольдса (Re) [56], який обчислюється за такою формулою:

$$Re = \frac{t_2 - t_1}{\mu_{1/2}^{-\mu_{1/2}}}, \quad (12)$$

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

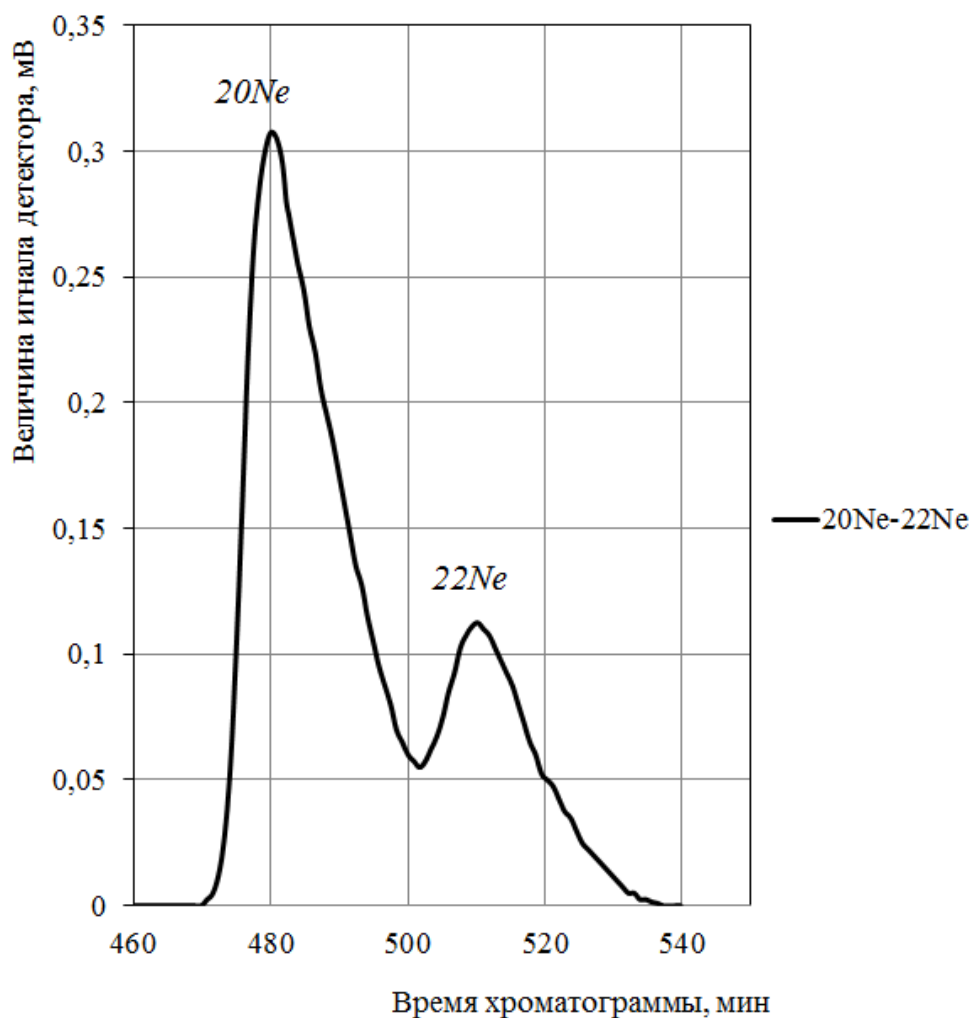


Рисунок 33 – Хроматограма залежності величини сигналу детектора від часу утримування Ne в колонці за температури 71 К

Оскільки в умовах експерименту сумарна концентрація Ne в момент виходу найбільшого піку не перевищує 0,01%, а для надійного визначення співвідношення ізотопів необхідно мати концентрацію не менше 0,1%, було вирішено збільшити концентрацію неону в потоці газу-носія. Для цього збільшений обсяг дозованого неону з 4 мл (4×10^{-6} м³) до 10 мл (1×10^{-5} м³). Умови експерименту представлені Таблиці 6.

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

Таблиця 6 – Основні умови проведення імпульсного хроматографічного експерименту

Задані умови процесу	Параметр	Одиниці виміру	Величина
Температура у кріостаті	T	До	69
Тиск на вході в колонку	P	Па	405300
Об'ємна швидкість газу-носія на виході з колонки	w	м ³ /с	$5,5 \times 10^{-6}$
Обсяг дозованого в колонку неону	$V_{доз}$	м ³	1×10^{-5}

В процесі проведення експерименту отримана хроматограма, представлена на рисунку 34, яка показує відсутність поділу піку неону.

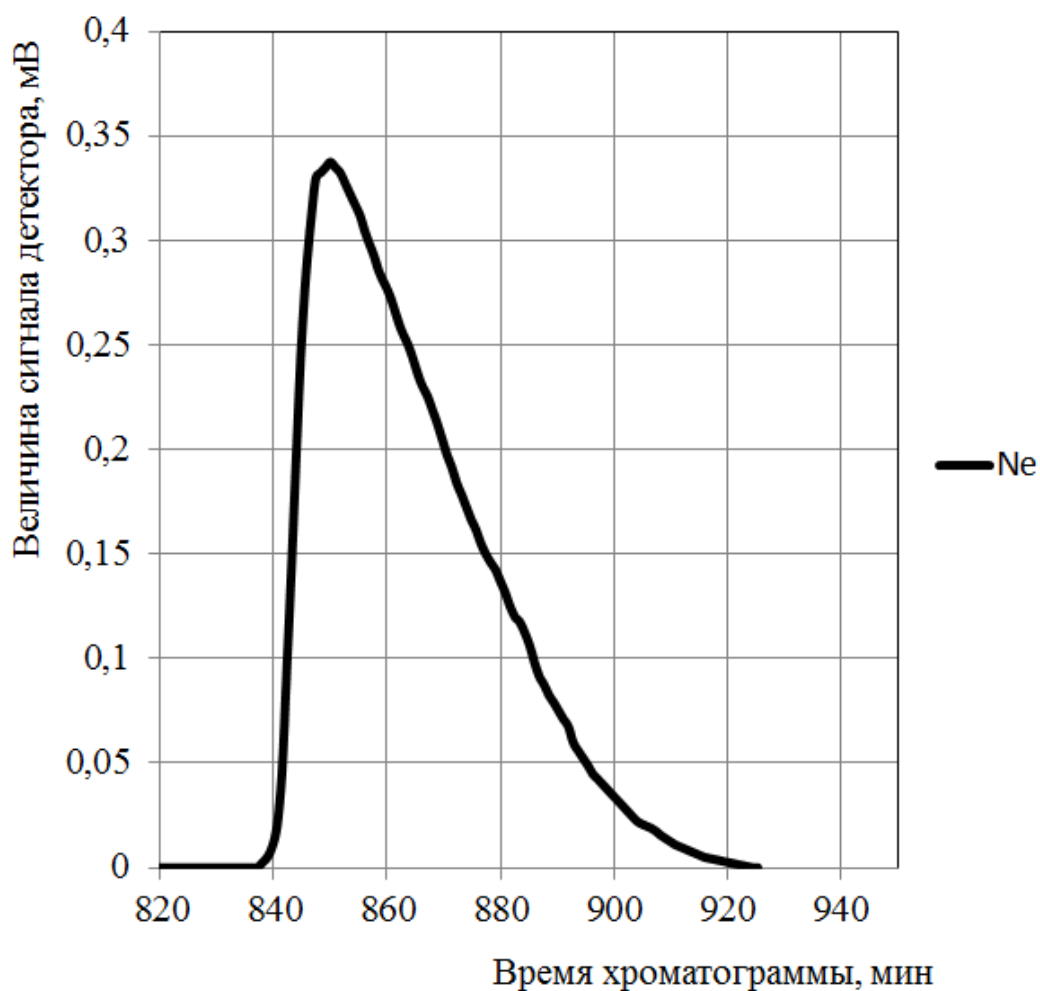


Рисунок 34 – Хроматограма залежності величини сигналу детектора від часу утримування Ne у колонці при температурі 69 К

Для уточнення інтервалу часу, в межах якого можливий вихід чистого ^{20}Ne була проведена математична обробка експериментальних кривих (див. рис. 33 і 34), заснована на методі максимуму правдоподібності для реальних експериментальних даних з статистикою гауса [57 **Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. В результаті отримано дві незалежні криві (див. рисунок 35 і 36), що відображають зміну концентрації ^{20}Ne і ^{22}Ne . Для підтвердження достовірності цих розрахунків провели маспектроскопічний аналіз продуктів поділу Ne. Відбір проб проводився на передньому фронті першого піку. Проби відбиралися за допомогою крана-селектора протягом однієї хвилини, на 1-ій та 3-ій хвилині після початку виходу піку Ne.

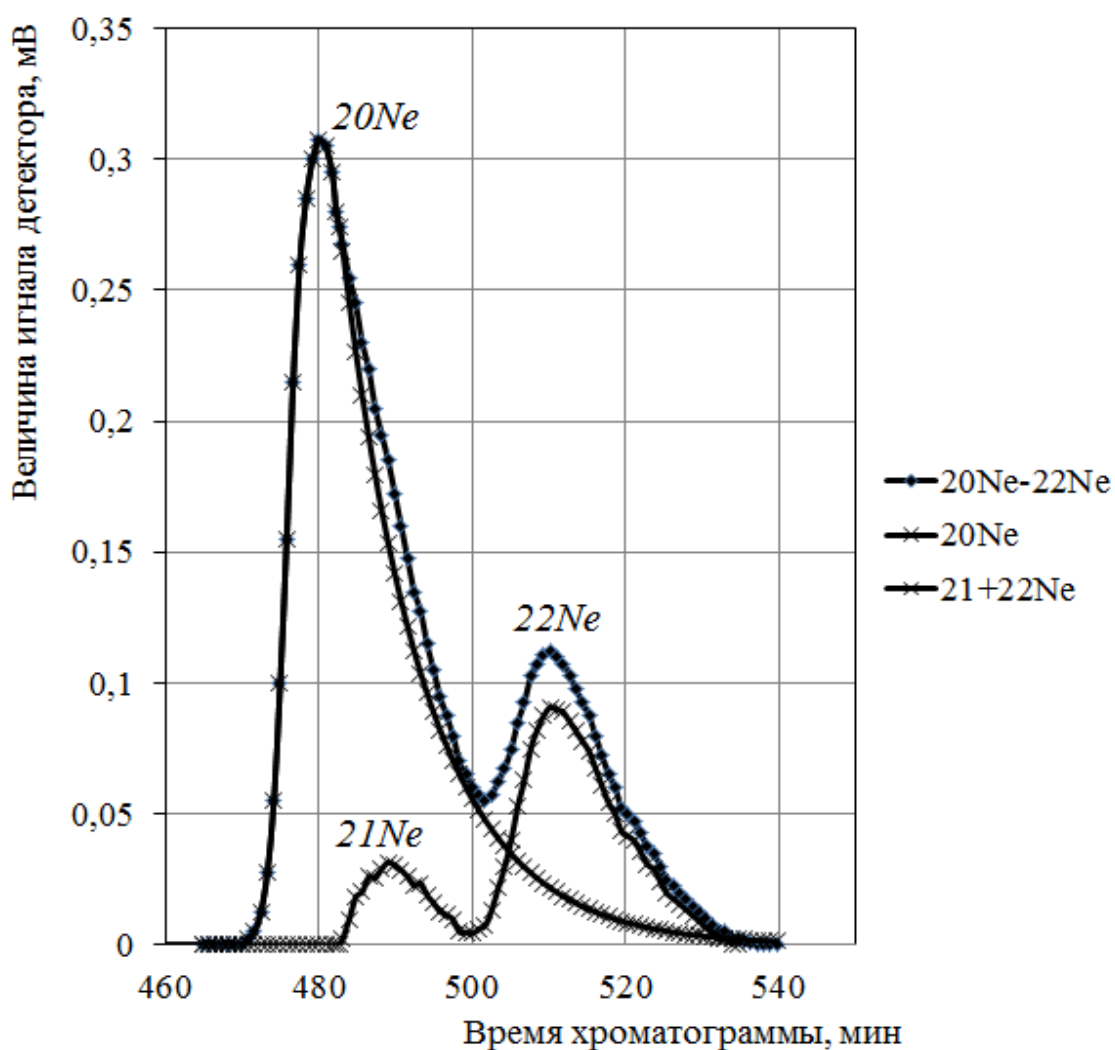


Рисунок 35 – Хроматограма залежності величини сигналу детектора від часу утримування Ne в колонці за температури 71 К після математичної обробки

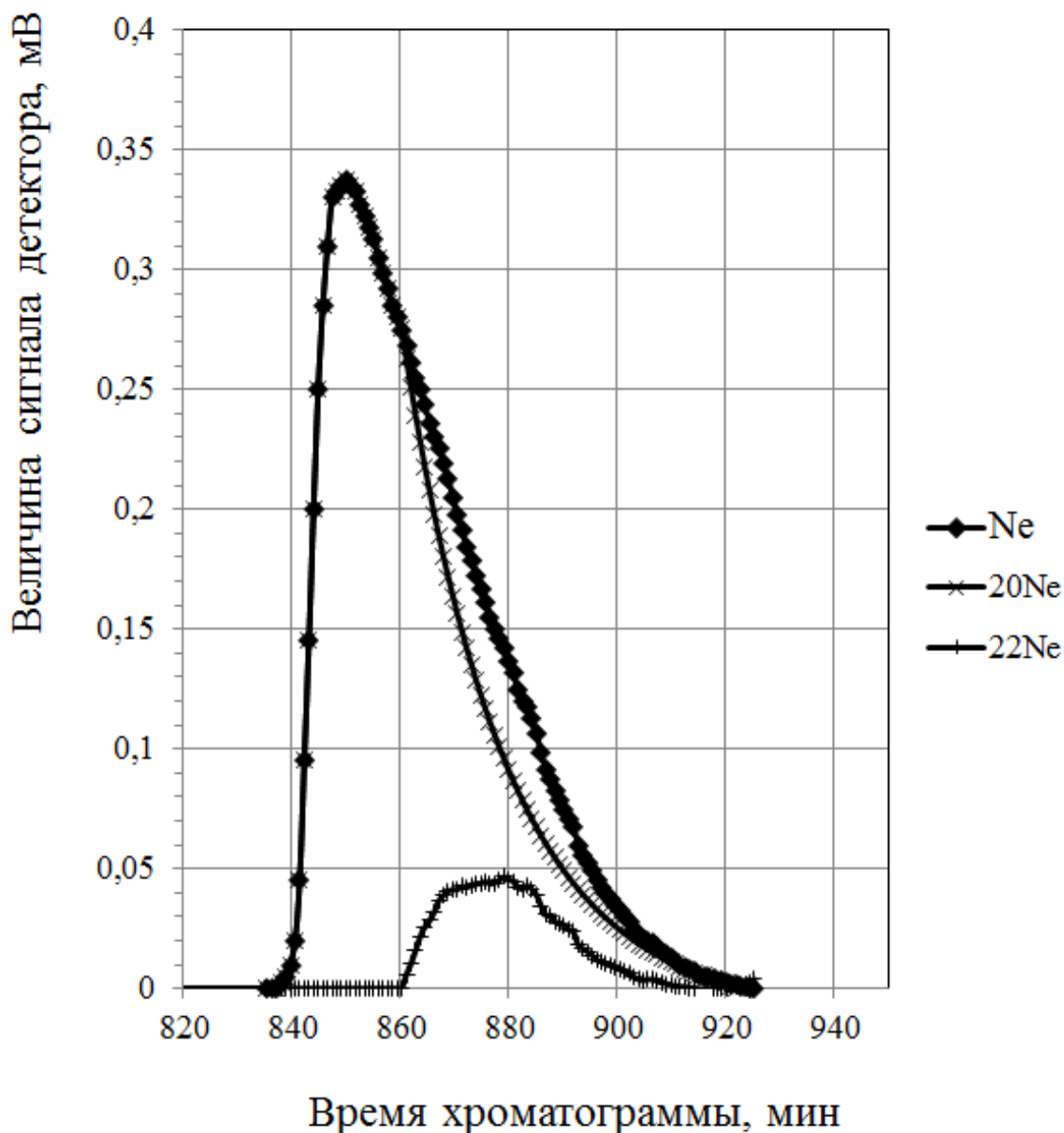


Рисунок 36 – Хроматограма залежності величини сигналу детектора від часу утримування Ne у колонці при температурі 69 К після математичної обробки

Для отримання необхідного обсягу проби, що відбирається для аналізу, її накопичення проводилося в ході десяти послідовних експериментів. Отримані у такий спосіб проби аналізувалися на маспектрометрі типу МХ-7304. Найкращі результати були отримані для проб, відібраних через одну хвилину після початку виходу піку, вміст ^{20}Ne і ^{22}Ne у них становив 96% і 4% відповідно.

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

Масспектроскопічний аналіз проб не узгоджується з результатами математичної обробки експериментальної кривої. Така розбіжність пояснюється суттєвою зміною умов поділу внаслідок збільшення обсягу дози. Справді, збільшення обсягу дози призводить до зростання парціального тиску неону у потоці гелію. При цьому зростає ймовірність капілярної конденсації неону в ультра-мікропорах сорбенту при даній температурі, навіть якщо ця температура вище необхідної для конденсації неону без капілярних ефектів.

Для визначення граничних умов процесу поділу неону на ізотопи проведено два імпульсні хроматографічні експерименти з обсягом дозованого неону 4 мл (4×10^{-6} м³) і при температурах 65 К, 55 К. Основні умови проведення імпульсного хроматографічного експерименту при температурі 65К представлені в Таблиці

Таблиця 7 - Основні умови проведення експерименту

Задані умови процесу	Параметр	Одиниці виміру	Величина
Температура у кріостаті	T	До	65
Тиск на вході в колонку	P	Па	405300
Об'ємна швидкість газу-носія на виході з колонки	w	м ³ /с	1×10^{-5}
Обсяг дозованого в колонку неону	$V_{\text{доз}}$	м ³	4×10^{-5}

При температурі 65 К поділу неону на ізотопи не спостерігалось (див. рис. 37), при цьому неон відображається єдиним піком.

Подальше зниження температури процесу до 55 К призводить до незворотної адсорбції неону в кількостях, що перевищують обсяг десяти послідовних доз аж до 30 годин проведення експерименту. Цей факт свідчить про незворотну конденсацію неону в ультра-мікропорах вугілля.

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

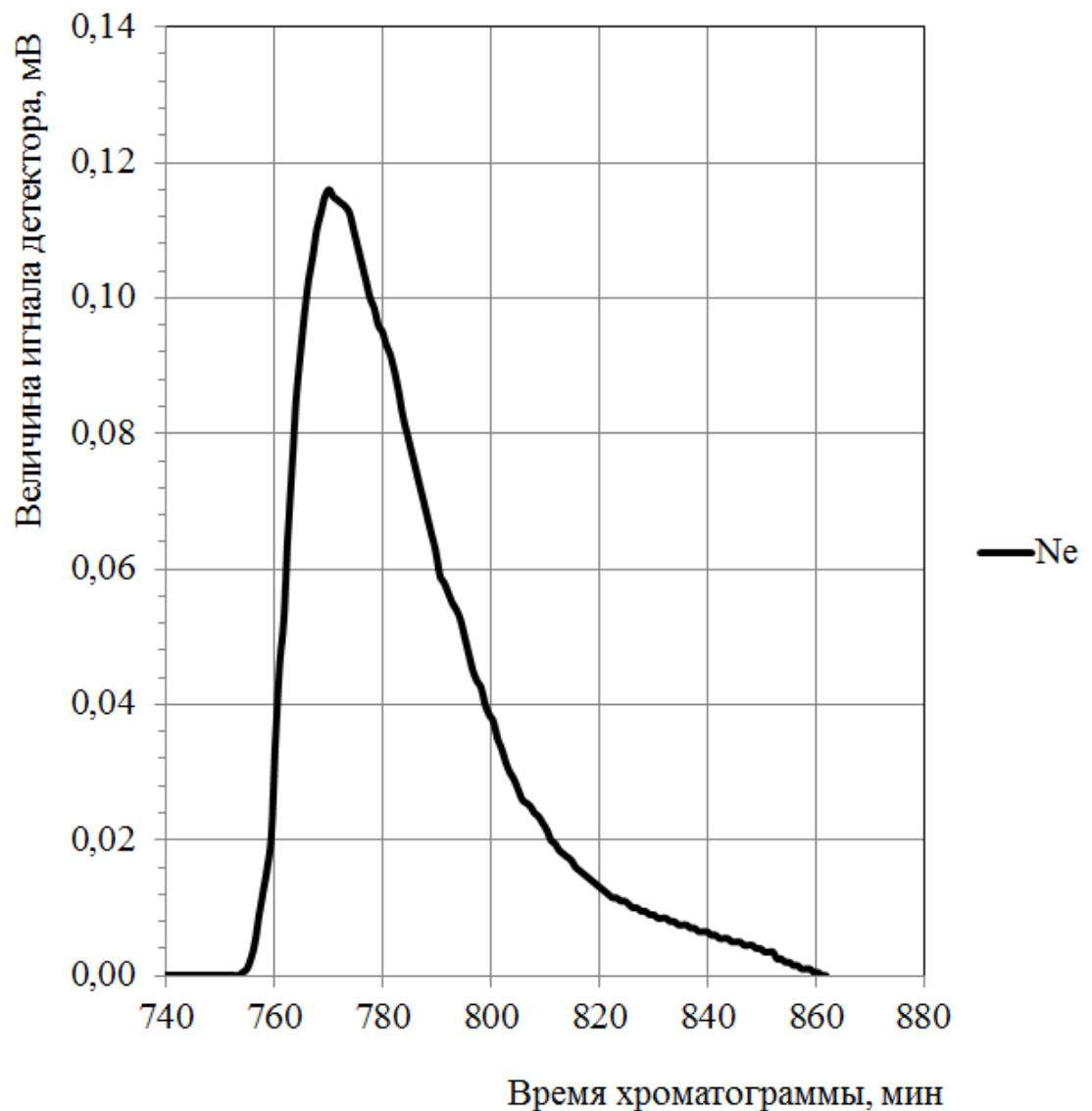


Рисунок 37 – Хроматограма залежності величини сигналу детектора від часу утримування Ne у колонці при температурі 65 К

3.4. Результати експериментів

В результаті серії проведених експериментів у діапазоні температур 77 - 55 К при варіюванні тиску в колонці та обсягу дозованого неону отримано ряд хроматограм. Проаналізувавши отримані дані, побудовано низку залежностей, що дозволяють оцінити характерні сорбційні властивості вугілля СКН-2, а також режими, за яких можливий поділ неону на ізотопи.

Залежність зміни об'ємної швидкості газу від тиску в колонці при температурі процесу 77 К представлена на рисунку 38.

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

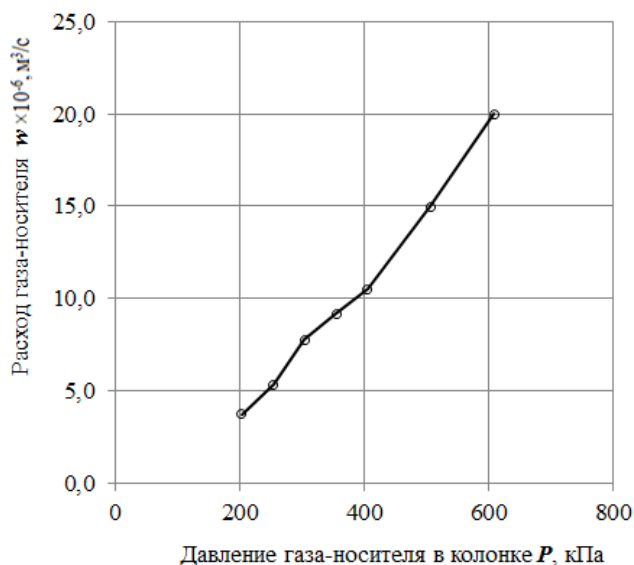


Рисунок 38 – Залежність зміни гідравлічних характеристик хроматографічної системи за температури процесу $T = 77$ К

У процесі проведених експериментів при температурах 77 К зі збільшенням порції неону вступника в колонку отримано залежність від величини розмівання піку (див. рис. 39). Поряд із зміною обсягу дозування проводилося ступінчасте підвищення тиску в колонці. На рисунку 40 представлена залежність часу утримування неону від тиску в колонці.

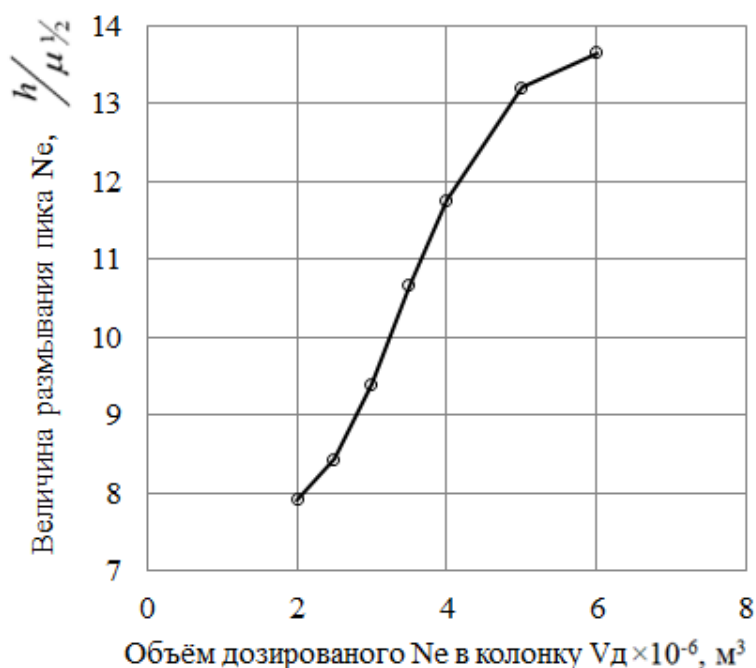


Рисунок 39 – Залежність розмівання піку неону у колонці від зміни обсягу дозування

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

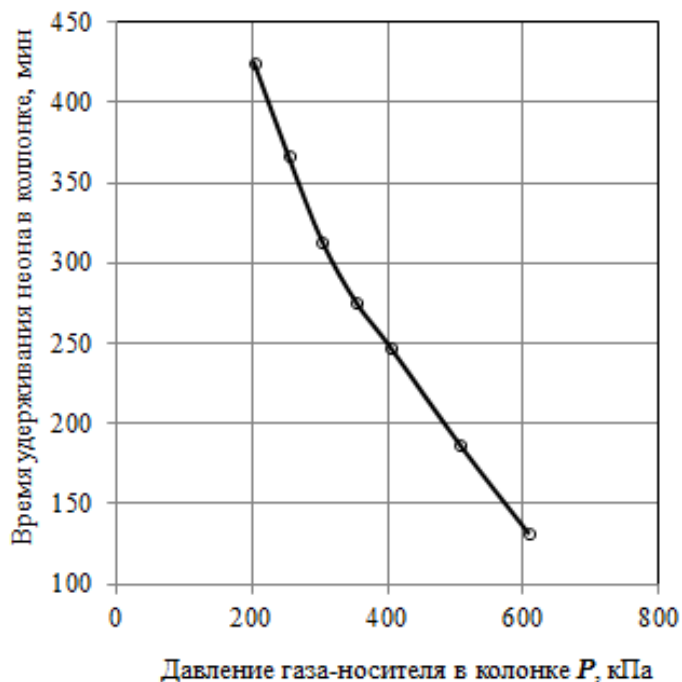


Рисунок 40 – Залежність часу утримання неону у колонці від зміни обсягу дозування

При варіюванні температур імпульсних хроматографічних експериментів у діапазоні 77 – 65 К отримано залежність часу утримання неону в колонці від температури (див. рис. 41).

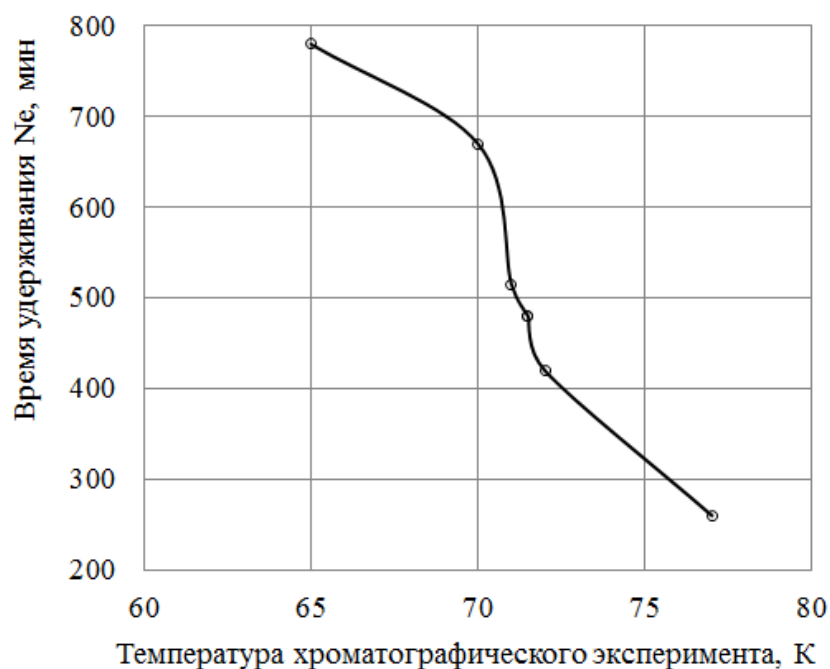


Рисунок 41 – Графік залежності часу утримання неону в колонці від температури процесу

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

На рисунку 42 представлений графік, що відображає залежність величини розмивання піку неону в колонці від температури при тиску в колонці 405,3 кПа та об'ємі дозованого неону 4×10^{-6} м³.

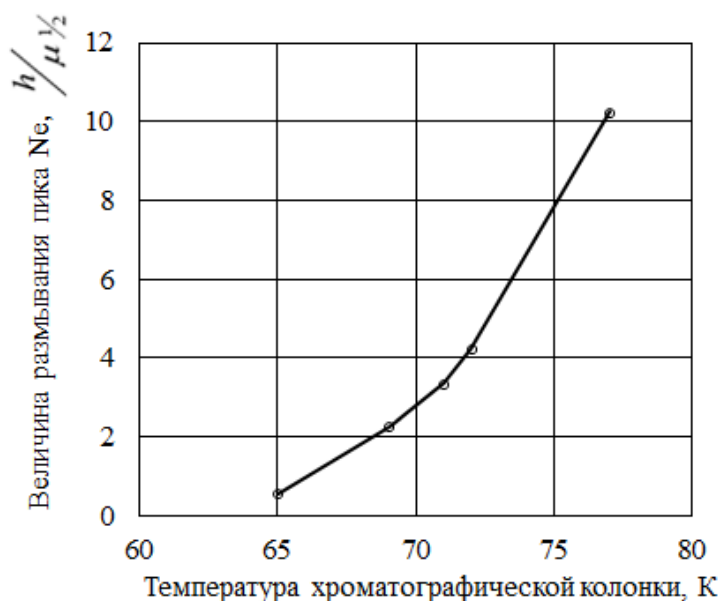


Рисунок 42 – Графік залежності розмивання піку неону в колонці від температури

На Рисунку 43 представлений графік, що відображає залежність величини розмивання піку неону від об'єму неону, дозованого в колонку при температурі імпульсного експерименту 69 К.

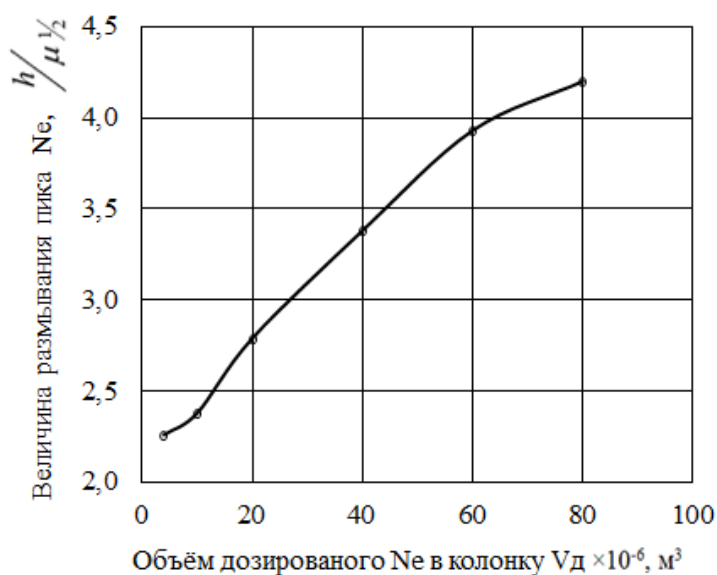


Рисунок 43 – Графік залежності величин розмивання піку від об'єму дозованого неону в колонку за температури 69 К

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

3.5. Висновки та обговорення з проведених експериментів

В ході експериментів методом класичної газової хроматографії визначено час утримання неону за різних температур і обрані умови придатні для його поділу на ізотопи ^{20}Ne та ^{22}Ne (див. рисунки 40, 33).

Встановлено, що поділ ізотопів відбувається у вузькому інтервалі температур та концентрацій ($T = 70 \pm 2 \text{ K}$ та $V_{\text{доза}} = 4 \times 10^{-3} \text{ м}^3$), і не є повним.

Повноту поділ хроматографічних піків прийнято оцінювати за величиною критерію Рейнольдса (Re) [56**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. У нашому випадку (див. рисунки 33) значення критерію Рейнольдса не перевищує величини 0,81, тоді як вершини вважаються повністю розділеними при $Re \geq 1,0$ [56]. Однак, незважаючи на те, що піки не повністю розділені на підставі аналізу їх форми, можна припустити існування інтервалу часу, в межах якого виходить чистий неон ^{20}Ne .

Для уточнення інтервалу часу, в межах якого можливий вихід чистого ^{20}Ne була проведена математична обробка експериментальної кривої піку хроматограми (див. рис. 34), заснована на методі максимуму правдоподібності для реальних експериментальних даних з гаусової статистикою [57**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. В результаті отримано дві незалежні криві (див. рисунки 35 і 36), що відображають зміну концентрації ^{20}Ne і ^{22}Ne . Для підтвердження достовірності цих розрахунків провели маспектроскопічний аналіз продуктів поділу неону. Відбір проб проводився на передньому фронті першого піку. Проби відбиралися за допомогою крана-селектора протягом однієї хвилини, на 1-ій та 3-ій хвилині після початку виходу піку неону.

Оскільки в умовах експерименту сумарна концентрація неону в момент виходу найбільшого піку не перевищує 0,01%, а для надійного визначення співвідношення ізотопів необхідно мати концентрацію не менше 0,1%, було вирішено збільшити концентрацію неону в потоці газу-носія шляхом збільшення обсягу дози з $4 \times 10^{-6} \text{ м}^3$ до $4 \times 10^{-5} \text{ м}^3$. Для отримання необхідного обсягу проби, що відбирається для аналізу, її накопичення проводилося в ході десяти послідовних експериментів. Отримані у такий спосіб проби аналізувалися на маспектрометрі

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

типу МХ-7304. Найкращі результати були отримані для проб, відібраних через одну хвилину після початку виходу піку, вміст ^{20}Ne і ^{22}Ne у них становив 96% і 4% відповідно.

Легко бачити, що маспектроскопічний аналіз не узгоджується з результатами математичної обробки експериментальної кривої. Така розбіжність пояснюється суттєвою зміною умов поділу внаслідок збільшення обсягу дози. Справді, збільшення обсягу дози призводить до зростання парціального тиску неону у потоці газу-носія гелію. При цьому зростає ймовірність капілярної конденсації неону в ультра мікропорах сорбенту при даній температурі, навіть якщо ця температура вище необхідної для конденсації неону без капілярних ефектів.

Формування рідкої фази в порах певного радіусу призводитиме до підвищеного розмивання піків внаслідок уповільнення внутрішнього масообміну. До подібних результатів буде призводити зниження температури сорбенту при збереженні постійного обсягу проби.

Вплив обсягу проби на величину розмивання піків було вивчено в окремому експерименті (див. рис. 39). Як величина характеризує розмивання піків було обрано відношення висоти одиничного піку h до його ширини на половині висоти $\mu^{1/2}$. З графіка видно, що відбувається різке посилення розмивання піків зі збільшенням обсягу дози від $1 \times 10^{-5} \text{ м}^3$ до $\times 10^{-5} \text{ м}^3$. Аналогічна тенденція спостерігається на графіку залежності величини розмивання від температури (див. рис. 41). З графіка видно, що при температурі $T = 71 \text{ К}$ відбувається помітна зміна нахилу кривої, що вказує на те, що характер взаємодії в системі адсорбат - адсорбент змінюється. Ці дані підтверджують зроблене вище припущення про те, що при даних температурах та концентраціях відбувається конденсація неону в ультра-мікропорах сорбенту, їх обсяг заповнюється рідиною, змінюючи тим самим перебіг процесу хроматографічного поділу.

Можна припустити, що поділ ізотопів неону відбувається насправді не за рахунок його адсорбції поверхнею вугілля, а за рахунок розчинення обсягом фази рідкого неону, деяка кількість якого утворюється в порах сорбенту. Той факт, що площа піків неону відповідних першим дозуванням після регенерації

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

сорбенту завжди менша за площу наступних піків, вказує на те, що частина неону зв'язується незворотно. Можна припустити так само, що саме цей незворотно пов'язаний неон формує рідку фазу, відповідальну за поділ ізотопів. Висловлені припущення є дискусійними та потребують додаткових експериментальних доказів.

Спроби проведення процесу при температурах нижче 72 К призводять до зникнення поділу та різкого посилення розмивання піків. Подальше зниження температури до 55 К призводить до незворотної адсорбції неону в кількостях, що перевищують об'єм десяти послідовних дозувань. Цей факт дає можливість застосовувати полімерне активне вугілля марки СКН-2 для виморожування ізотопів та їх концентратів із потоку гелію.

Цей результат був інтерпретований як заповнення пір сорбенту рідкою фазою, що перебуває у стані динамічної рівноваги з газом.

Ймовірно, рідкий неон блокує транспортні пори $R \geq 5$ нм, ускладнюючи масообмін і тим самим погіршуючи умови поділу ізотопів, а також служить джерелом "хвостів" на задньому фронті піків неону.

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

4 Розрахунок та побудова ізотерм адсорбції неону

Так як сорбційні властивості вугілля СКН-2 малодосліджені в газовій області і в літературі відсутні дані щодо поглинання неону даним сорбентом, тому поставлено завдання у проведенні розрахунку та побудові ізотерм адсорбції. Отримані дані дозволять надалі оптимізувати параметри системи сорбційного поділу, а також продовжити теоретичні дослідження сорбції неона ізотопів на вугіллі СКН-2.

У теорії рівноважної хроматографії передбачається, що в газохроматографічних дослідах дотримуються умови, що дозволяють знехтувати дифузійним та кінетичним розмиванням хроматографічної смуги. Спотворення смуги пояснюється лише відхиленням рівноважної ізотерми адсорбції від ізотерми Генрі. Пропонується провести оцінний розрахунок ізотерми адсорбції методом Глюка-уфа [Ошибки! Источник ссылки не найден].

Величина гіббсівської адсорбції $n^S = \Gamma_m$ при рівноважній концентрації адсорбату (c) у газовій фазі може бути розрахована за рівнянням:

$$n^S = \frac{1}{m} \int_0^c V_c dc, \quad (13)$$

де m - Маса адсорбенту в колонці, кг; V_c - обсяг адсорбату при концентрації m^3 .

Рівняння (13) дозволяє знайти величину n^S для різних значень рівноважної концентрації, тобто ізотерму адсорбції $n^S = f(c)$. Для чисельного розрахунку ізотерми це рівняння необхідно ввести значення утримуваного обсягу V_c і концентрації z , виражені через величини, записані на діаграмній стрічці в хроматографічному досвіді. Як для обчислення інтеграла в рівнянні (13), так і для визначення рівноважної концентрації адсорбату в газовій фазі c , необхідної для побудови ізотерми адсорбції $n^S = f(c)$ і $n^S = f(p)$, де p - парціальний тиск адсорбату в газовій фазі ($p = cRT$), потрібно виразити показання детектор. Так як відхилення пера самописця h зазвичай пропорційні концентрації c , то отримаємо рівняння:

$$c = k \times h, \quad (14)$$

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

де k – стала величина даного адсорбату і даного діапазону чутливості детектора, тобто. ϵ калібрувальною константою детектора і може бути виражена за формулою [58]:

$$k = \frac{m_a v}{S_{\text{пик}} w}, \quad (14)$$

де m_a – маса адсорбату у хроматографічній колонці; v – швидкість руху діаграмної стрічки, м/с; w – Об'ємна швидкість газу-носія через колонку, м³/с; $S_{\text{пик}}$ – Площа піка Не отримана при обробці хроматограми, м².

Для розрахунку площі піку неону проводиться оцифрування хроматограм з отриманням точок декартової системи координат. Отримані точки, що описують пік, розглядаємо як багатокутник і проводимо розрахунок площі за формулою Гауса (формула площі багатокутника):

$$S = \frac{1}{2} \left| \sum_{i=1}^{n-1} x_i y_{i+1} + x_n y_1 - \sum_{i=1}^{n-1} x_{i+1} y_i - x_1 y_n \right|, \quad (15)$$

де n – кількість сторін багатокутника; x_i, y_i – координати вершин багатокутника

Підставляючи у формулу (13) вирази:

$$dc = k \times dh, \quad (16)$$

$$Vc = w(tc - t_0) = w/v(lh - l_0), \quad (17)$$

де $l_h - l_0$ – відстань на діаграмній стрічці самописця від моменту виходу, що не адсорбується компонента до моменту виходу газу з концентрацією адсорбату (тобто до відповідного відхилення h), отримуємо вираз:

$$n^S = \frac{kw}{mv} S_{\text{адс}}, \quad (18)$$

де $S_{\text{адс}}$ - являє собою площу, що визначається на діаграмній стрічці самописця між віссю h при $l = l_0$ і розтягнутим переднім фронтом піку адсорбату на заданій висоті h .

Підставляючи вираз (14) у формулу (18), отримуємо гібсовську адсорбцію [58]:

$$n^S = \frac{m_a S_{\text{адс}}}{m S_{\text{пик}}}, \quad (19)$$

З виразу (14) випливає, що рівноважна концентрація адсорбату в газі, що відповідає цій величині адсорбції n^S :

$$k = \frac{m_a v h}{S_{\text{пик}} w}, \quad (20)$$

і його парціальний тиск дорівнюватиме:

$$P = \frac{m_a v h R T}{S_{\text{пик}} w}, \quad (21)$$

Подальші розрахунки для отримання ізотерм адсорбції неону на вугіллі СКН-2 проводяться за даними отриманими в результаті проведених експериментів при температурах 77, 69, 65 К. Такий вибір рівнів температур обумовлений методикою розрахунку ізотерм адсорбції при проведенні імпульсних експериментів з відображенням адсорбенту. У Таблиці 8 наведено вихідні дані адсорбату (Ne) і адсорбенту СКН-2, які застосовуються до розрахунку ізотерм адсорбції.

Таблиця 8 – Вихідні дані адсорбату та адсорбенту для розрахунку ізотерм

					КРБ.КТ.1.613-03.1.20	Лист
						103
Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат		

адсорбції неону на вугіллі СКН-2

Вихідні дані	Позначення	77 К, 65 К	69 К
Об'єм (адсорбенту) вугілля у колонці	$V, \text{ м}^3$	$9,04778 \times 10^{-4}$	
Насипна щільність СКН-2	$\rho, \text{ кг/м}^3$	549	
Маса (адсорбенту) вугілля у колонці	$m, \text{ кг}$	0,49672	
Об'єм (адсорбату) дозованого неону в колонку	$V, \text{ м}^3$	4×10^{-6}	1×10^{-5}
Щільність неону при 20 °С, 100 кПа	$\rho, \text{ кг/м}^3$	0,8376	
Атомна маса неону	$m_a, \text{ кг/моль}$	0,0201797	
Універсальна газова постійна	$R, \text{ Па} \times \text{ м}^3 / \text{ моль} \times \text{ К}$	8,314472	
Маса (адсорбату) дозованого неону	$m_a, \text{ моль}$	$1,660282 \times 10^{-4}$	$4,150706 \times 10^{-4}$

Проведено оцифрування графічних хроматограм з метою одержання координат точок побудови хроматографічних піків неону, отриманих при відповідних рівнях температур. Координати внесені до таблиць Excel, після чого проводився розрахунок площі піків та площ адсорбції на різних рівнях висоти піків за формулою (15). Результати розрахунку площ адсорбції неону на різних рівнях висоти піку та площ піків представлені: при температурі 77 К у Таблиці 9, при температурі 69 К у Таблиці 10, при температурі 65 К у Таблиці 11 відповідно.

Таблиця 9 – Результати розрахунку площі піку та площ адсорбції неону за висотою піку при температурі 77 К

Малюнку 44, для температури 69 К на Малюнку 45, для температури 65 К на Малюнку 46 відповідно. Розрахунок площі проводився від початку дозування неону в колонку і переднього фронту піку на заданій висоті сигналу детектора.

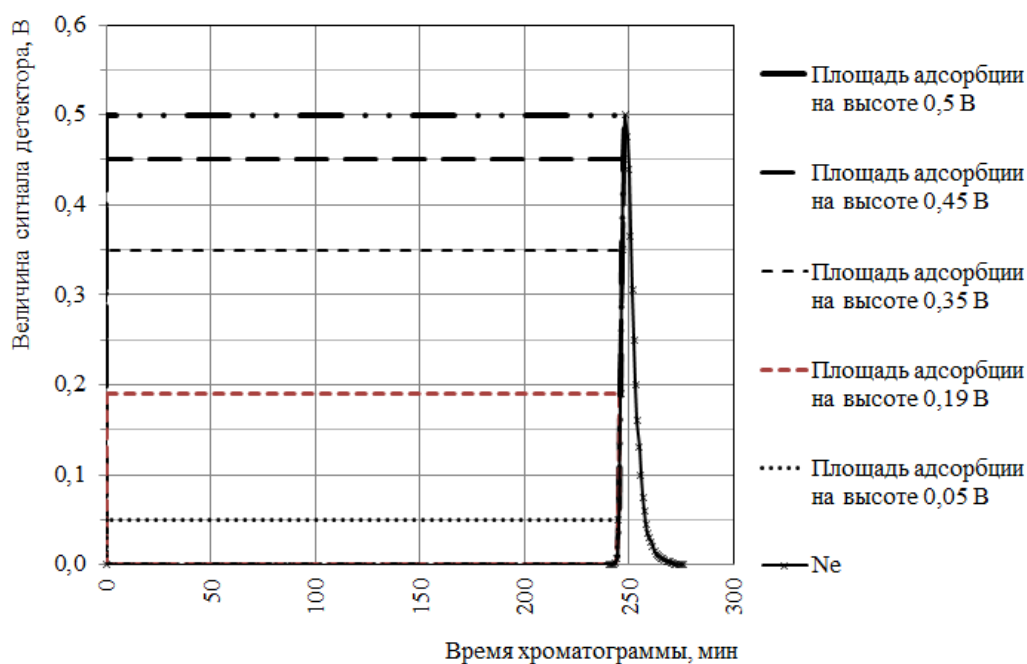


Рисунок 44 – Хроматограма імпульсного хроматографічного експерименту при температурі 77 К з розподілом площ адсорбції за висотою

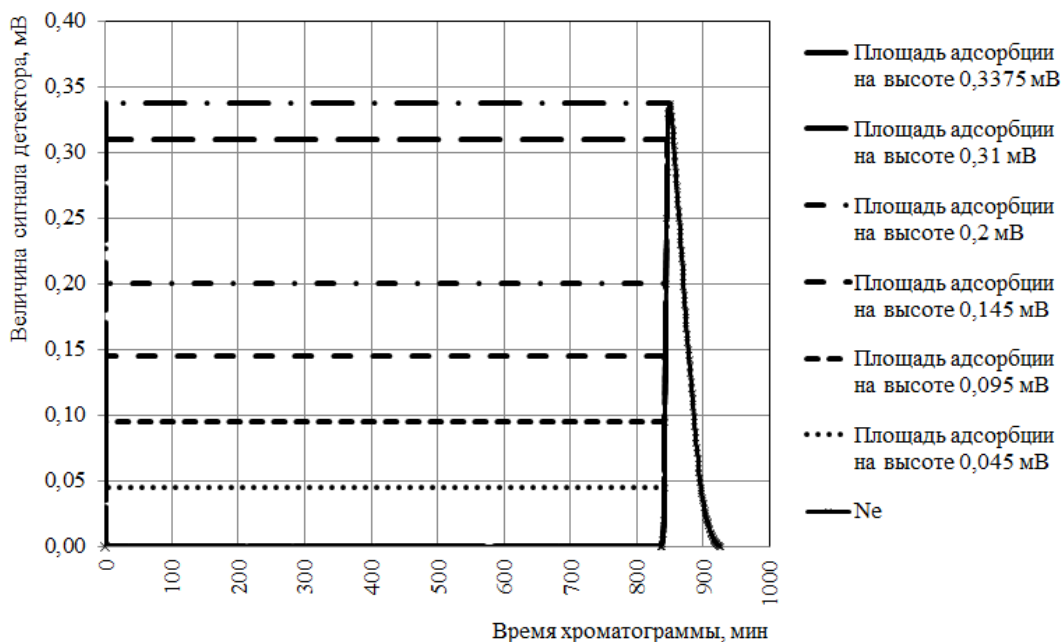


Рисунок 45 – Хроматограма імпульсного хроматографічного експерименту при температурі 69 К з розподілом площ адсорбції за висотою

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

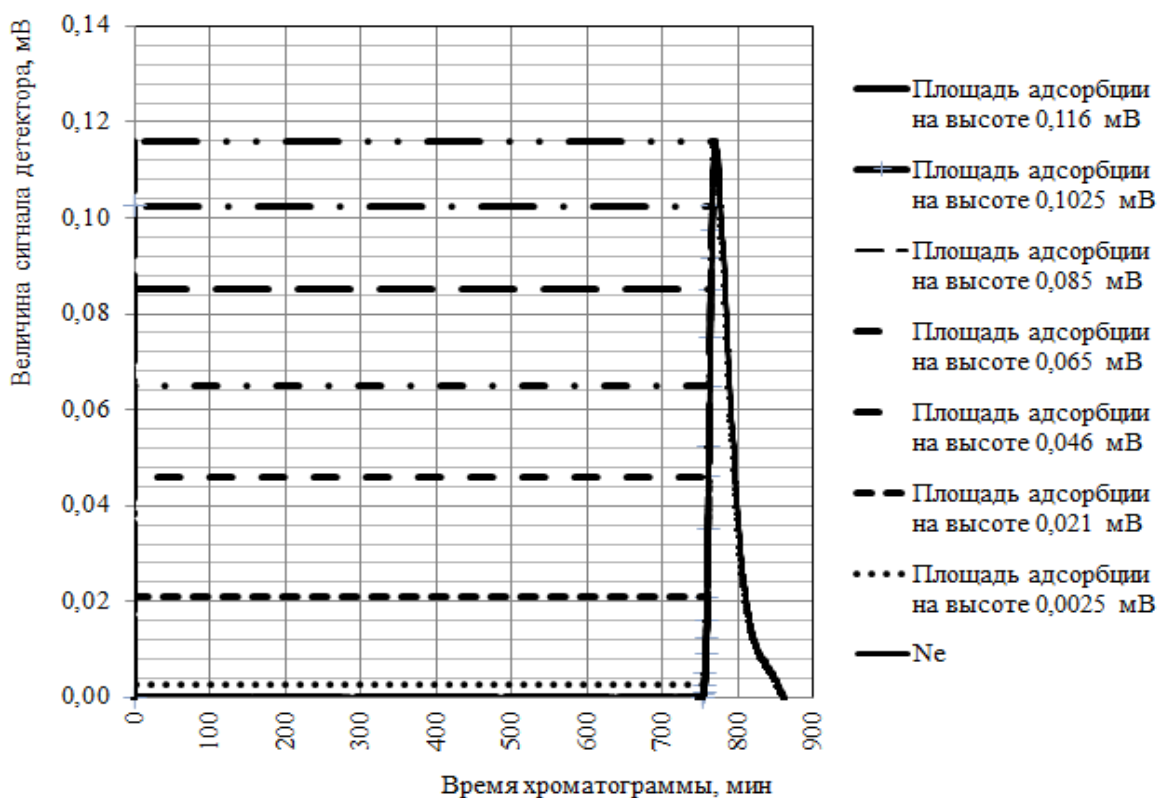


Рисунок 46 – Хроматограм імпульсного хроматографічного експерименту при температурі 65 К з розподілом площ адсорбції за висотою

Результати розрахунків калібрувальної константи детектора k за формулою (20) при рівнях температур 77 К, 69 К і 65 К та задані параметри налаштування чутливості детектора (див. Таблиця 1 і 4) представлені в Таблиці 12.

Таблиця 12 – Результати розрахунку калібрувальної константи детектора при заданих рівнях температур

Температура експерименту	Калібрувальна константа детектора
T, K	k
77	0,37247732
69	0,561962594
65	0,345874176

Результати розрахунків гібсовської адсорбції n^S , рівноважної концентрації неону в колонці з і парціального тиску неону в колонці Р на заданих рівнях площ

адсорбції імпульсних експериментів представлено: для температури 77 К – Табл. 13, для температури 69 К – Табл. 14, для температури 65 К – Табл. 14.

Таблиця 13 – Функціональні залежності ізотерми адсорбції неону на вугіллі СКН-2 за температури 77 К

T, K	h, B	$c, \text{моль/м}^3$	$P, \text{Па}$	$n^S \times 10^{-5}$
77	0,05	0,003724773	2,384653233	2,3292
	0,19	0,014154138	9,061682287	8,8837
	0,35	0,026073412	16,69257263	16,3994
	0,45	0,033522959	21,4618791	21,1122
	0,5	0,037247732	23,84653233	23,4764

Таблиця 14 – Функціональні залежності ізотерми адсорбції неону на вугіллі СКН-2 за температури 69 К

T, K	h, B	$c, \text{моль/м}^3$	$P, \text{Па}$	$n^S \times 10^{-5}$
69	0,045	5,057663	2,90157	5,6914
	0,095	10,677289	6,12554	12,0339
	0,145	16,296915	9,34951	18,3830
	0,2	22,478504	12,89588	25,3740
	0,31	34,841681	19,98862	39,3812

Таблиця 15 – Функціональні залежності ізотерми адсорбції неону на вугіллі СКН-2 за температури 65 К

T, K	$h \times 10^{-3}, B$	$c, \text{моль/м}^3$	$P, \text{Па}$	$n^S \times 10^{-5}$
65	0,0025	0,172937	0,093462237	0,3118
	0,021	1,452672	0,785082794	2,6752
	0,046	3,182042	1,719705167	5,8792
	0,065	4,496364	2,430018171	8,3197
	0,085	5,879861	3,17771607	10,8933
	0,1025	7,090421	3,831951732	13,1506
	0,116	8,024281	4,336647814	14,8982

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

За результатами розрахунків функціональних залежностей адсорбції неону на вугіллі СКН-2, наведених у таблицях 13, 14 і 15, побудовані графіки ізотерм адсорбції $n^S = f(c)$ (див. рис. 47) і $n^S = f(p)$ (див. рис. 48).

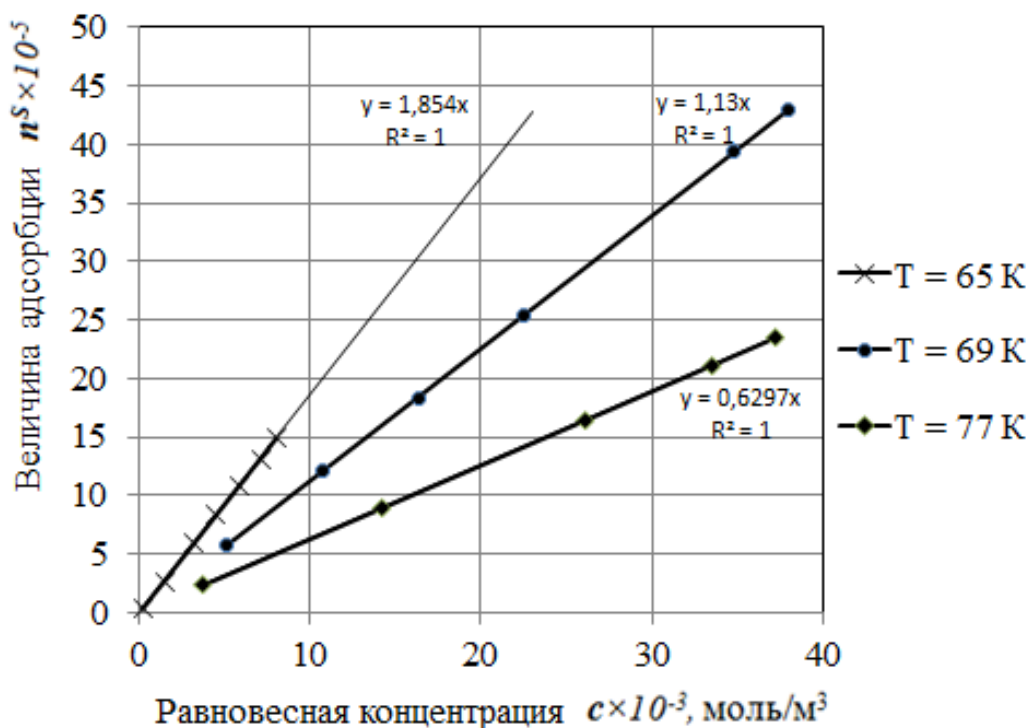


Рисунок 47 – Ізотерма адсорбції неону на вугіллі СКН-2 $n^S = f(c)$

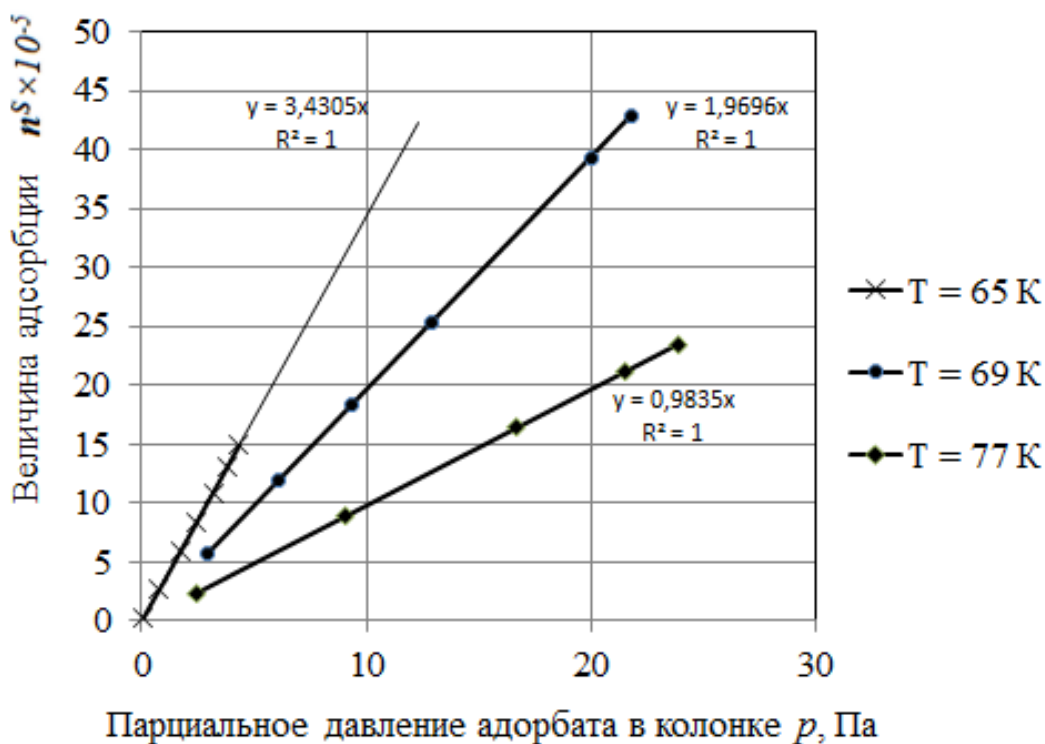


Рисунок 48 – Ізотерма адсорбції неону $n^S = f(p)$ на вугіллі СКН-2

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

4. Використовувати більш широкопористий сорбент, геометрія доби якого, забезпечила б початок капілярної конденсації при температурах 50-55 К.

5. Оптимізувати розмір гранул вуглецевого сорбенту з метою повнішого поділу ізотопів неону.

6. Провести експериментальні хроматографічні дослідження із збільшеною довжиною хроматографічної колонки до 100 і навіть 200 м з метою повнішого поділу неону на ізотопи.

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

ВИСНОВКИ

У ході дослідницької роботи було отримано такі результати:

1. Проведено порівняльний аналіз існуючих методик поділу неону на ізотопи. Досліджено методи такі методи як: дифузійні, термодифузійні, центрифугування, ректифікація, електромагнітний та сорбційний.

2. Запропоновано та обґрунтовано вибір методики поділу неону на ізотопи в області низькотемпературної адсорбції, окремим випадком якої є хроматографія. Перспективність даного методу порівняно з відомими напрямками полягає у простоті апаратного оформлення та порівняно низьких енергетичних витрат процесу.

3. Спроектовано експериментальну установку для поділу неону на ізотопи.

4. Для хроматографічних досліджень підібраний ультра мікропористий сорбент марки СКН-2, який дає можливість максимально посилити топологічні ефекти поверхні, зокрема ефект капілярної конденсації, і за рахунок цього проводити процес поділу неону на ізотопи на рівні температур 77 - 65 К. При цьому необхідний рівень температур досягається шляхом вакуумування рідкого азоту.

5. Експериментально встановлено, що поділ ізотопів неону відбувається у вузькому інтервалі температур 70 ± 2 К та обсягів дозованого неону 4×10^{-3} м³ при цьому не є повним.

6. Експериментально встановлено необоротну адсорбцію неону на полімерному вугіллі марки СКН-2 при температурі 55 К.

7. Проведено розрахунок та побудову ізотерм адсорбції $n^S = f(c)$ та $n^S = f(p)$ неону на вугіллі СКН-2 при температурах 77 К, 69 К, 65 К.

8. Висунуто гіпотезу, що поділ ізотопів неону відбувається насправді не за рахунок його адсорбції поверхнею вугілля, а за рахунок розчинення в об'ємі фази рідкого неону, деяка кількість якого утворюється в порах сорбенту.

9. Сформульовано рекомендації щодо подальшого дослідження та оптимізації сорбційних процесів поділу неону на ізотопи.

Ли	Зм.	№ докум.	Підп.	Дат

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Архаров А.М. Криогенні системи. Т.2 Основи проектування апаратів, установок та систем. - М: Машинобудування, 1999.
2. V. L. Bondarenko, Yu. M. Simonenko. Cryogenic Technologies of Rare Gases Extraction: monograph. — Odesa : Astroprint, 2014. — 312 p.
3. В. М. Арсенъев, В. М. Козін. Криогенна техніка: основи теорії і розрахунку циклів криогенних установок: навч. посіб.. — Суми : СумДУ, 2021. — 272 с.
4. Б. Г. Грудка, А. М. Басов. Повітророздільні установки : конспект лекцій. — Одеса : ОНАХТ, 2022. — 57 с.
5. М. Kravchenko. Air separation units for cryogenic products : lecture notes. — Odesa : ONAFT, 2022. — 73 p.
6. Castle W. F. Air separation and liquefaction: Recent developments and prospects for the beginning of the new millennium // International Journal of Refrigeration. – 2002. – Vol. 25. – P. 158-172.
7. М. Kravchenko. Cryogenic technology and low-temperature machines : lecture notes. — Odesa : ONAFT, 2022. — 105 p.
8. Alsultanny Y. A., Al-Shammari N. N. Oxygen Specific Power Consumption Comparison for Air Separation Units // Engineering Journal. —2014. —Vol. 18 (2). — P. 68–80.
9. Harald Klein, Philipp Fritsch, Patrick Haider Flexible Operation of Air Separation Units // ChemBioEng Reviews. —2021. —Vol. 8. —P. 1-19.
10. Kumar, M., Panda, D., Behera, S. K. & Sahoo, R. K. Experimental investigation and performance prediction of a cryogenic turboexpander using artificial intelligence techniques. // Applied Thermal Engineering. —2019. —P.15-29.
11. Sam, A. A. & Ghosh, P. Flow field analysis of high-speed helium turboexpander for cryogenic refrigeration and liquefaction cycles. // Cryogenics. —2017. —Vol. 82. —P. 5-13.
12. Дем'яненко Ю.І. Охорона праці під час роботи на установках розділення повітря. Навчальний посібник. – 2006.