

УДК 661.8.039; 54.19

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ ZrCrFe И ZrCo ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В СИСТЕМАХ ТОПЛИВНОГО ЦИКЛА ТЕРМОЯДЕРНОЙ УСТАНОВКИ

Б.В. Иванов<sup>1</sup>, Т.А. Анфимова<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>НИИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

Применение гидридообразующих материалов в системах хранения изотопов водорода и возможность их применения в других системах топливного цикла (ТЦ) термоядерных установок (например, в системе разделения изотопов водорода) обуславливают актуальность исследований свойств этих металлов и интерметаллических соединений (ИМС). В настоящее время наиболее широко для хранения водорода применяется уран, однако он обладает такими недостатками, как токсичность соединений, радиоактивность, необходимость специального учёта, пирофорность. Для палладия, применяемого для разделения изотопов водорода, характерны низкая ёмкость по водороду и высокая стоимость. Недостатки данных материалов приводят к необходимости поиска альтернатив. В статье представлены результаты исследования взаимодействия изотопов водорода (протия и дейтерия) с ИМС ZrCrFe в виде порошка, полученного методом центробежного распыления. По изотермам сорбции, полученным волюметрическим методом Сиверта в интервале температуры 273—323 К, были определены практически значимые для хранения и разделения изотопов водорода параметры: сорбционная ёмкость, равновесное давление над гидридом, коэффициенты разделения, термодинамические параметры реакции гидрирования. Для подтверждения надёжности экспериментальной методики проведены исследование свойств хорошо изученного материала ZrCo и сравнение полученных результатов с литературными данными. Результаты исследования интерметаллического соединения ZrCrFe демонстрируют возможность его применения для разделения изотопов водорода в топливном цикле термоядерных систем, так как для него характерны высокая сорбционная ёмкость, значительный коэффициент разделения ( $\alpha_{HD} = 1,22 \pm 0,06$  при температуре 298 К), сравнительно низкие значения теплоты гидридо- и дейтеридообразования.

**Ключевые слова:** гидридообразующие материалы, изотопы водорода, термоядерный топливный цикл, хранение водорода, коэффициенты разделения, изотерма сорбции, интерметаллические соединения на основе ZrCo, ZrCrFe.

## STUDY OF INTERMETALLIC COMPOUNDS ZrCrFe AND ZrCo SORPTION PROPERTIES TO ASSESS ITS APPLICABILITY IN THE FUEL CYCLE SYSTEMS OF FUSION FACILITIES

B.V. Ivanov<sup>1</sup>, T.A. Anfimova<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>NRC «Kurchatov Institute», Moscow, Russia

<sup>2</sup>Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Usefulness of hydride-forming materials in hydrogen isotope storage systems and the possibility of their usage in other systems of the fusion fuel cycle (for example, in a hydrogen isotope separation system or for analytical equipment) determine the relevance of studies of the metals and intermetallic compounds (IMCs) properties. The disadvantages of uranium, which are currently used for the hydrogen storage, and palladium, which are used for hydrogen isotopes separation, lead to the need to search for alternatives. The paper presents the results of a study of the interaction of hydrogen isotopes (protium and deuterium) with the IMC ZrCrFe. The sorption isotherms obtained by the Sieverts volumetric method in the temperature range 273—323 K were used to estimate the parameters practically significant for the storage and separation of hydrogen isotope-sorption capacity, equilibrium pressure, separation coefficients, thermodynamic parameters of the hydrogenation reaction. To confirm the reliability of the experimental and computational methods, the properties of the well-studied ZrCo material were measured and the results obtained were compared with the literature data. Studied sorption properties of the ZrCrFe demonstrate the applicability of this material for hydrogen isotopes separation, since it is characterized by a significant separation coefficient ( $\alpha_{HD} = 1,22 \pm 0,06$  at a temperature of 298 K), low stability of hydride and deuteride, and high sorption capacity.

**Key words:** hydride-forming materials, hydrogen isotopes, fusion fuel cycle, hydrogen storage, separation of hydrogen isotopes, separation coefficients, sorption isotherm, ZrCo, ZrCrFe, intermetallic compounds.

DOI: 10.21517/0202-3822-2022-45-2-63-71

### ВВЕДЕНИЕ

В термоядерных установках гидридообразующие материалы применяют для хранения и доставки топлива [1, 2]. Системы долгосрочного и кратковременного хранения изотопов водорода в форме гидридов урана и ИМС ZrCo являются одним из основных элементов топливного цикла ИТЭР [3—5]. Хране-

ние радиоактивного трития в виде гидридов является более безопасным и экономически целесообразным по сравнению с другими методами хранения [6].

Образование и разложение гидридов металлов и интерметаллических соединений можно представить в виде следующей обратимой реакции [7]:



где Me — металл или ИМС;  $Q$  — количество теплоты.

Отметим, что реакция (1) является упрощённым представлением процесса сорбции водорода, в качестве примера более полного описания возможно использовать механизм сорбции и диспропорционирования в системе ZrCo—H<sub>2</sub> [8].

В топливном цикле ИТЭР в настоящее время в качестве гидридообразующих материалов планируют использование обеднённого урана и ИМС ZrCo. Применение урана удовлетворяет таким критериям, как низкое равновесное давление, невысокая температура дегидрирования, удовлетворительная кинетика сорбции и десорбции. Однако уран обладает такими недостатками, как радиоактивность, необходимость специального учёта, пирофорность, высокая скорость диспергирования при многократном повторении циклов сорбции/десорбции, что приводит к усложнению конструкции уранового контейнера для предотвращения попадания мелких частиц сорбента в вакуумные части систем ТЦ.

В некоторых системах водород—гидрид металла (ИМС) наблюдаются значительные изотопные эффекты. Это обусловлено тем, что атомы изотопов водорода занимают различные положения в кристаллической решётке гидрида [7]. Как правило, при заполнении тетраэдрических положений твёрдая фаза с тяжёлым изотопом оказывается более стабильной. Исключением являются некоторые металлы (Pd, Ti) и ИМС (TiCo, TiFe, TiNi, Mg<sub>2</sub>Ni), в кристаллической решётке которых водород занимает октаэдрические междоузлия. В этом случае тяжёлый изотоп водорода предпочтительнее находится в газовой фазе, что приводит к обратному изотопному эффекту [7, 9].

Количественной характеристикой термодинамического изотопного эффекта при поглощении изотопов водорода металлами и сплавами является коэффициент разделения [9]

$$\alpha = \frac{x(1-y)}{y(1-x)}, \quad (2)$$

где  $x$ ,  $y$  — атомные доли тяжёлого изотопа (дейтерия или трития) в гидридной и газовой фазах соответственно.

Значительные изотопные эффекты, наблюдаемые для некоторых металлов и ИМС, определяют возможность их применения для разделения изотопов водорода (хроматографическим методом [10]). Наибольшую практическую применимость для разделения изотопов водорода получил палладий, так как он обладает высоким коэффициентом разделения ( $\alpha = 2,0$  при  $T = 293$  К) [10]. В то же время палладий характеризуется такими недостатками, как низкая сорбционная ёмкость (2,7 моль H<sub>2</sub>/кг) и высокая стоимость [10]. Это приводит к необходимости поиска новых перспективных материалов, обладающих необходимыми свойствами для разделения изотопов водорода.

Разделение изотопов водорода хроматографическим методом с использованием интерметаллических соединений (или металлов) в качестве рабочего вещества обеспечивает достижение высокой чистоты продуктов [11—13]. По сравнению с методом криогенной ректификации, который в настоящее время является основным методом разделения изотопов водорода в топливном цикле реактора ИТЭР, для хроматографического метода характерны значительно меньшие размеры установки и меньшее количество трития для поддержания рабочего режима [12, 14]. Основным недостатком хроматографического метода — периодический характер работы [11, 13], который приводит к значительному усложнению аппаратного оформления метода разделения, необходимых действий и операций, а также к увеличению продолжительности технологических процессов. При сопоставимой пропускной способности с установкой криогенной ректификации производительность установки вытеснительной хроматографии только за счёт времени, необходимого для очистки сорбента и подготовки установки для разделения новой партии газовой смеси, будет примерно в 3 раза меньше. Приведённая оценка основана на стандартной процеду-

ре использования установки газовой хроматографии в ТЦ токамака JET: ~2 ч работа в режиме разделения, в течение ~4—6 ч восстановление палладиевого сорбента и подготовка установки к работе [11]. Одним из способов организации квазинепрерывного процесса хроматографического разделения является абсорбция при термоциклировании (Thermal Cycling Absorption Process, TCAP), данный процесс с 1980 г. разрабатывали в Лаборатории Саванна-Ривер, США [12]. Процесс TCAP представляет собой циклическое перемещение разделяемого газа по хроматографической колонне в прямом и обратном направлении за счёт циклического нагрева и охлаждения колонны [15]. Метод позволяет отбирать высокообогащённые изотопы водорода с разных концов колонны и перерабатывать 10 стандартных литров смеси 25% D<sub>2</sub> и 75% H<sub>2</sub> за цикл ~60 мин. Усовершенствованной версией TCAP стала технология абсорбции при переменной температуре (Temperature swing absorption, TSA). Данная технология основана на использовании двух хроматографических колонн, заполненных сорбентами с противоположными изотопными эффектами [16, 17]. Более подробно процессы описаны в [12, 15, 16].

### ОПИСАНИЕ МЕТОДА ИССЛЕДОВАНИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

Исследование взаимодействия ИМС с изотопами водорода проводили путём построения диаграмм «давление—состав—температура» (изотерм сорбции) с применением волнометрического метода Сиверта. Метод заключается в непосредственном измерении количества газа, поглощённого исследуемым образцом, при известных температуре и давлении в реакторе известного объёма. Подробное описание метода представлено в [18]. Полученные изотермы сорбции описывают термодинамическое равновесное состояние системы водород—гидрид ИМС, предоставляют информацию о водородной ёмкости интерметаллического соединения и равновесном давлении в области α—β-перехода, что позволяет рассчитать термодинамические параметры реакции гидрирования и коэффициенты разделения для бинарной смеси изотопов водорода. Важно отметить, что в реальных гидридных системах α—β-переход происходит не при постоянном давлении, а в интервале давлений, что отражается в наклоне плато на изотерме (рис. 1).

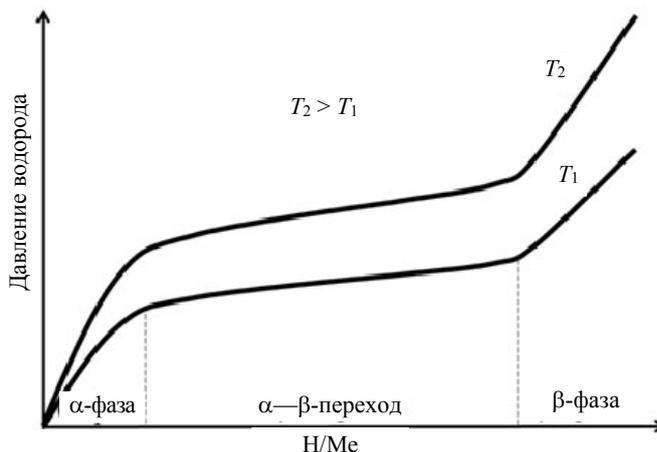


Рис. 1. Схематическое изображение изотерм сорбции для систем Me—H<sub>2</sub>

Расчёт коэффициентов разделения производился по индивидуальным изотермам сорбции [10] с помощью численного интегрирования согласно уравнению

$$\ln \alpha_{H-D} = \frac{1}{2x} \int_0^x \ln(P_{H_2} / P_{D_2})_x dx. \quad (3)$$

Здесь  $P_{H_2/D_2}$  — равновесное давление плато на изотерме сорбции протия/дейтерия (Па);  $x$  — концентрация водорода в металле (атомные доли).

Данные уравнения позволяют рассчитать коэффициенты разделения для 50% смеси H<sub>2</sub>—D<sub>2</sub>.

Из полученных зависимостей среднего давления гидридообразования от температуры  $\ln p = f(1/T)$  были рассчитаны значения изменений энтальпии и энтропии для реакции гидридообразования по уравнению Вант—Гоффа [10]

$$\ln p_{H_2} = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}, \quad (4)$$

где  $\Delta H$  и  $\Delta S$  — изменение энтальпии и энтропии изотопов водорода при гидридообразовании.

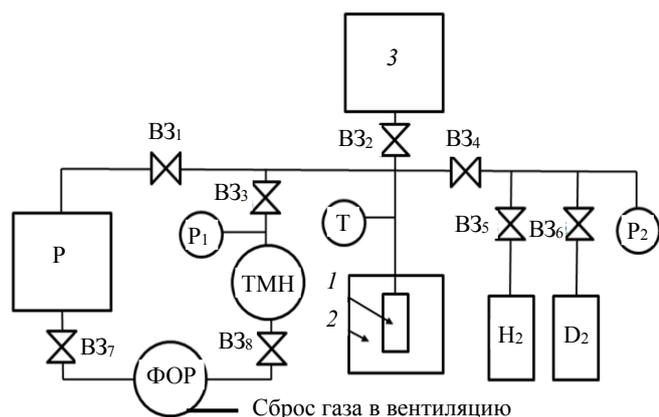


Рис. 2. Принципиальная схема установки: 1 — образец ИМС; 2 — реакционный объём; 3 — калибровочная ёмкость;  $V_{31-8}$  — вентили; P — ресивер (в работе не применялся);  $P_1, P_2$  — датчики давления; T — датчик температуры; ТМН — турбомолекулярный насос ТМН500; ФОР — форвакуумный насос ВН1;  $H_2$  — источник протия;  $D_2$  — источник дейтерия

протий 99,99%, дейтерий 99,99%. Натекание в частях установки не превышало  $1,15 \cdot 10^{-7}$  Па·м<sup>3</sup>/с.

Активацию образцов (~2 г) проводили следующим образом: образцы в контейнере из металлической сетки с размером ячейки 14 мкм с прикреплённой к ней термопарой помещали в реактор, вакуумировали до давления  $10^{-5}$  Па, нагревали до 500 °С со скоростью 5 °С в минуту с дальнейшей выдержкой при данной температуре в течение часа. Далее образцы несколько раз подвергались циклам гидрирования-дегидрирования, что приводило к измельчению образцов и соответственно увеличению их удельной поверхности.

Сорбцию протия или дейтерия проводили при различных температурах, в том числе при 273 К при погружении реактора в воду со льдом. После окончания каждого эксперимента образец нагревали в вакууме до 600 °С со скоростью 5 °С в минуту с дальнейшей выдержкой при данной температуре в течение часа при давлении не выше  $10^{-6}$  Па. Данные условия десорбции позволяли удалить водород из образца и восстановить его сорбционные свойства, что подтверждается сохранением сорбционной ёмкости и постоянством равновесного давления над гидридом в пяти и более последовательных циклах сорбции.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

**Описание образцов.** Для исследования были использованы образцы интерметаллидов ZrCrFe, ZrCo, изготовленные методом центробежного распыления во ВНИИНМ им. А.А. Бочвара.

ZrCo был выбран в качестве образца сравнения для верификации измерительной и расчётной методик, так как данный интерметаллид достаточно хорошо изучен и его свойства описаны в литературе [19]. К свойствам ZrCrFe, обуславливающим выбор данного ИМС для исследования, относятся высокая сорбционная ёмкость по водороду, отсутствие эффекта диспропорционирования [20] и высокое равновесное давление  $\alpha$ — $\beta$ -перехода в диапазоне  $10^4$ — $10^5$  Па при комнатной температуре [21]. Данные свойства позволяют рассматривать ИМС ZrCrFe для разделения водорода путём абсорбции при переменной температуре. Значения коэффициентов разделения изотопов водорода для ZrCrFe не были найдены в литературе.

Удельная поверхность и плотность исходных образцов были оценены методами низкотемпературной физической адсорбции и гелиевой пикнометрии. Они составили  $S_{уд} = 0,0317$  м<sup>2</sup>/г,  $\rho = 7,286 \pm 0,029$  г/см<sup>3</sup> для ZrCo,  $S_{уд} = 0,0939$  м<sup>2</sup>/г,  $\rho = 7,059 \pm 0,027$  г/см<sup>3</sup> для ZrCrFe. Анализ удельной поверхности проводился на приборе ASAP 2020. Анализ истинной плотности образцов проведён в ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева методом гелиевой пикнометрии на приборе Ассурис II 1340.

Фазовый состав образцов ZrCo и ZrCrFe определяли рентгенофазовым анализом на дифрактометре Bruker D8 Advance с использованием излучения  $CoK_{\alpha}$  в интервале углов  $2\Theta = 20$ — $130^\circ$  для ZrCo и

На рис. 2 показана принципиальная схема экспериментальной установки.

Давление определяется с помощью датчика Пирани APGX (от  $10^{-4}$  до 1 мбар, относительная погрешность 15%), ионизационного датчика AIGX ( $6,6 \cdot 10^{-10}$ — $6,6 \cdot 10^{-2}$  мбар). Минимальное остаточное давление в установке составляет  $10^{-5}$ — $10^{-4}$  Па. Измерение давления в диапазоне от 1 до 1000 мбар осуществляли деформационным датчиком ASG (относительная погрешность 0,2% во всём диапазоне). Температуру образца определяли хромель-алюмелевой термопарой и ПИД-регулятором температуры ТЕРМОДАТ.

Газы (протий и дейтерий) хранили в баллонах под давлением 2,5—5 атм., которые были подсоединены к реакционному объёму с помощью соединительных магистралей. Чистота газов: протий 99,99%, дейтерий 99,99%.

$2\Theta = 15\text{—}120^\circ$  для ZrCrFe с шагом  $0,02^\circ$  и экспозицией в точке в течение 2 с. Использовалась следующая система щелей: на трубке щель 0,4 мм, на детекторе 5 мм, на трубке и на детекторе щели Соллера с расстоянием между пластинами 2,5 мм. В процессе съёмки образец вращался со скоростью 10 об./мин. Все измерения проводили при комнатной температуре.

Из табл. 1 видно, что, помимо основной фазы ZrCo, в обоих образцах присутствуют фазы другой стехиометрии и фаза оксида. Тот факт, что содержание фаз Zr<sub>2</sub>Co и CoZr<sub>2</sub> уменьшилось в образце после циклов сорбции/десорбции, а фазы ZrCo увеличилось, говорит о том, что выбранные режимы активации и десорбции позволяют полностью удалить водород из исследуемого образца и приводят к образованию фазы стехиометрического состава. Постоянство содержания фазы оксида указывает на отсутствие образования дополнительного оксидного слоя в процессе экспериментов.

Т а б л и ц а 1. Фазовый состав ZrCo по результатам рентгеноструктурного анализа

Образец	ZrCo, %	Zr <sub>2</sub> Co Cubic Fd—3m, %	CoZr <sub>2</sub> Tetragonal I4/mcm (140), %	Zr <sub>3</sub> CoO <sub>0,8</sub> , %
Исходный образец	61	27	9	3
Образец после сорбции водорода и дегазации	79	18	0	3

По результатам анализа было показано, что образцы Zr(Cr<sub>0,5</sub>Fe<sub>0,5</sub>)<sub>2</sub> состоят из одной фазы и их состав не изменился в ходе экспериментов, что свидетельствует об отсутствии склонности к диспропорционированию.

**Отработка методики исследования ZrCo.** Для отработки методики исследования сорбционных свойств гидридообразующих материалов использовали ИМС ZrCo. Исследование взаимодействия протия и дейтерия с ИМС ZrCo проводилось в диапазоне температуры от 423 до 603 К. Полученные изотермы сорбции показаны на рис. 3.

На рис. 4 показано сравнение полученных данных с результатами других авторов. Согласованность полученных данных с результатами других исследователей подтверждает надёжность экспериментальной методики.

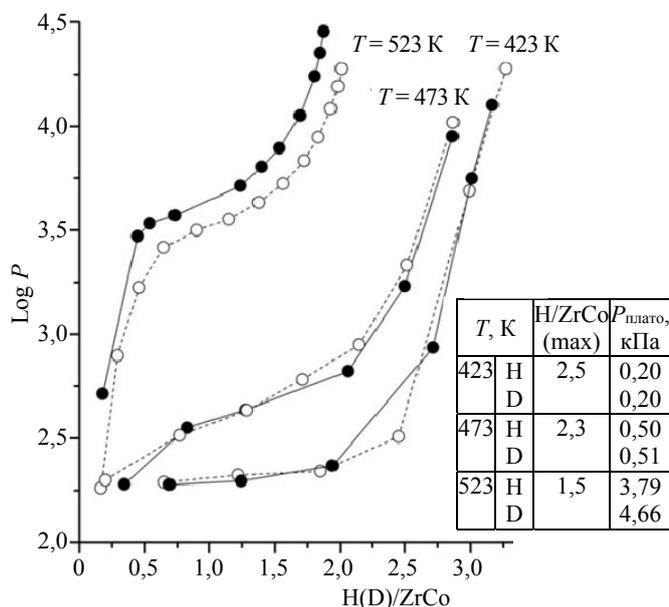


Рис. 3. Изотермы сорбции и основные параметры образца ZrCo: ---○--- — H<sub>2</sub>, —●— — D<sub>2</sub>

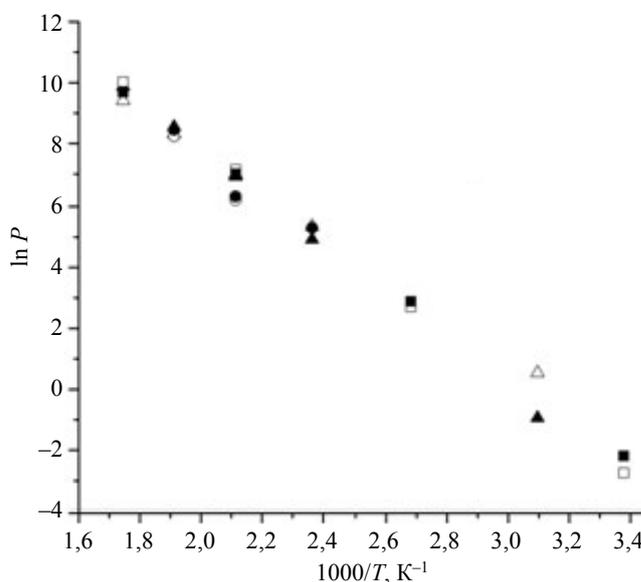


Рис. 4. Температурная зависимость давления гидридо-, дейтеридообразования для образца ZrCo и сравнение с литературными данными [22, 23]: △, □, ○ — H<sub>2</sub>, ■, ▲, ● — D<sub>2</sub>

**Сорбционные свойства ZrCrFe.** Изучение фазового равновесия для образца ZrCrFe проводилось в интервале температуры от 273 до 323 К. Выбор данного температурного диапазона для исследования обусловлен его практической значимостью для систем хранения и разделения изотопов водорода. Полученные изотермы сорбции протия и дейтерия и зависимости давления гидридо- и дейтеридообразования

от температуры показаны на рис. 5. Повышение температуры образца выше 323 К нецелесообразно, так как известно, что с ростом температуры коэффициент разделения уменьшается [10].

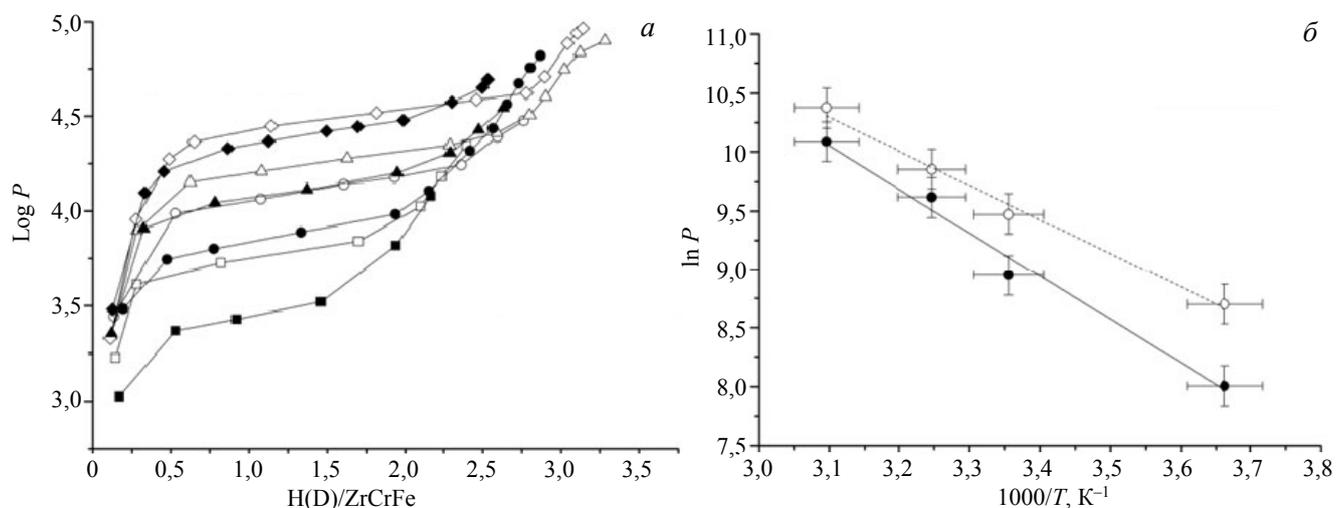


Рис. 5. Изотермы сорбции H<sub>2</sub> и D<sub>2</sub> (◆ — Log P(D), ◇ — Log P(H)): □ — T = 273, ○ — T = 298, △ — T = 308, ◇ — T = 323 К (a) и зависимости давления гидридо- и дейтеридообразования от температуры: ● — ln P(D), ○ — ln P(H) (б) для образца ZrCrFe

Полученные изотермы имеют характерные участки α-фазы, β-фазы и α—β-перехода. С ростом температуры значительно возрастает равновесное давление изотопов водорода над ИМС, при этом разница между равновесными давлениями для протия и дейтерия с ростом температуры уменьшается, т.е. коэффициент разделения приближается к 1.

Из анализа изотерм сорбции в системе ZrCrFe—H<sub>2</sub>(D<sub>2</sub>) следует, что в диапазоне температуры от 273 до 323 К дейтерид является более стабильным, что при сорбции смеси протия и дейтерия приводит к концентрированию тяжёлого изотопа в твёрдой фазе. ИМС ZrCrFe характеризуется достаточно высокой сорбционной ёмкостью по водороду (5,9 моль H<sub>2</sub>/кг ИМС при комнатной температуре). Для сравнения — сорбционная ёмкость урана составляет 6,7 моль H<sub>2</sub>/кг U [2].

По полученным зависимостям равновесного давления над гидридом от температуры были рассчитаны значения изменения энтальпии и энтропии гидридообразования (табл. 2).

Т а б л и ц а 2. Термодинамические параметры гидридообразования для образца ZrCrFe

Параметр	Образец	
	ZrCrFe—H <sub>2</sub>	ZrCrFe—D
$\Delta H$ , кДж/моль	-24,0	-30,7
$\Delta S$ , Дж/(моль·К)	160,1	179,8
$ \Delta H_D  -  \Delta H_H $ , кДж/моль	6,7	—

Абсолютное значение изменения энтальпии для образования дейтерида больше, чем для гидроида ( $|\Delta H_D| - |\Delta H_H| > 0$ ). Это подтверждает, что для ИМС ZrCrFe характерен прямой изотопный эффект, тяжёлые изотопы (дейтерий и тритий) концентрируются в твёрдой фазе. Так как значения теплоты гидридообразования определяют тепловые затраты на извлечение водорода из твёрдой фазы, то невысокие значения параметра  $\Delta H$  (20—30 кДж/моль) для ZrCrFe позволяют проводить процесс разделения изотопов водорода с меньшими энергетическими затратами. Для сравнения —  $\Delta H$  для стабильного соединения TiH<sub>2</sub> составляет 125,3 кДж/моль [10], температура разложения гидроида при давлении водорода 100 кПа равна  $\approx 930$  °C [2].

Для образца ZrCrFe по индивидуальным изотермам сорбции были впервые рассчитаны коэффициенты разделения для смеси протий—дейтерий:  $\alpha_{T=273\text{ K}} = 1,43 \pm 0,08$ ;  $\alpha_{T=298\text{ K}} = 1,22 \pm 0,06$ ;  $\alpha_{T=308} = 1,13 \pm 0,06$ ;  $\alpha_{T=323\text{ K}} = 1,03 \pm 0,06$ .

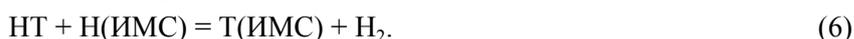
Зависимость коэффициента разделения от температуры (рис. 6) описывается следующим уравнением [10, с. 65]

$$\ln \alpha = \frac{580}{T} - 1,76. \quad (5)$$

Полученные значения коэффициента разделения для ИМС ZrCrFe при температурах 273, 298, 323 К значительно отличаются от единицы и могут быть сопоставимы с коэффициентами разделения для других металлов и ИМС, рассматриваемых или используемых для разделения изотопов водорода. Среди металлов и ИМС с прямым изотопным эффектом можно выделить следующие [10, 17]: ZrMn<sub>2</sub> ( $\alpha = 1,27$ ), ZrCr<sub>2</sub> ( $\alpha = 1,60$ ), ZrMn<sub>2</sub>Cr<sub>0,8</sub> ( $\alpha = 1,33$ ) (для системы H—D при комнатной температуре). Для ZrCrFe определённое в этой работе значение коэффициента разделения для 50%-ной H<sub>2</sub>—D<sub>2</sub>-смеси при комнатной температуре составляет  $\alpha = 1,22$ .

Из полученных результатов следует, что для ИМС ZrCrFe характерны высокая сорбционная ёмкость по водороду, а также коэффициенты разделения, значительно отличающиеся от единицы для системы протий—дейтерий. Это позволяет рассматривать ИМС ZrCrFe в качестве рабочего материала для разделения изотопов водорода.

**Квантово-статистическая оценка коэффициентов разделения изотопов водорода для ИМС ZrCrFe.** Поскольку в термоядерном реакторе в качестве топлива используются дейтерий и тритий, изучение коэффициента разделения для тритийсодержащих изотопных смесей представляет особый интерес. Так как проведение экспериментальных работ по исследованию изотопных эффектов в тритийсодержащих системах затруднено, для оценки коэффициентов разделения может быть применён квантово-статистический метод расчёта. Подробная методика квантово-статистического расчёта представлена в [10]. Изотопный обмен газообразного трития с гидридной фазой описывается следующей реакцией:



Коэффициент разделения для данной системы может быть рассчитан по уравнению [10, 24]

$$\alpha_{H-T} = \left( \frac{Z_{H_2}}{Z_{T_2}} \right)^{1/2} \frac{Z_T}{Z_H}, \quad (7)$$

где  $Z_{H_2}$ ,  $Z_{T_2}$  — суммы по состояниям газообразных молекул водорода;  $Z_H$ ,  $Z_T$  — суммы по состояниям гидридной фазы.

Суммы по состояниям для гидридной фазы могут быть рассчитаны с применением модели гармонического осциллятора по следующему выражению [10, 24]:

$$\frac{Z_T}{Z_H} = \left[ \frac{1 - \exp(-hc\omega_H/kT)}{1 - \exp(-hc\omega_T/kT)} \exp \frac{hc(\omega_H - \omega_T)}{2kT} \right]^3, \quad (8)$$

где  $\omega_H$  и  $\omega_T$  — собственная частота колебаний атома протия и трития в кристаллической решётке. В случае гармонического осциллятора собственные частоты колебаний изотопов водорода связаны следующим уравнением [10, 24]:

$$\omega_H = \omega_D 2^{1/2} = \omega_T 3^{1/2}. \quad (9)$$

Отношение сумм по состояниям газообразных молекул водорода  $Z_{H_2}/Z_{T_2}$  может быть найдено по следующему выражению [10, 24]:

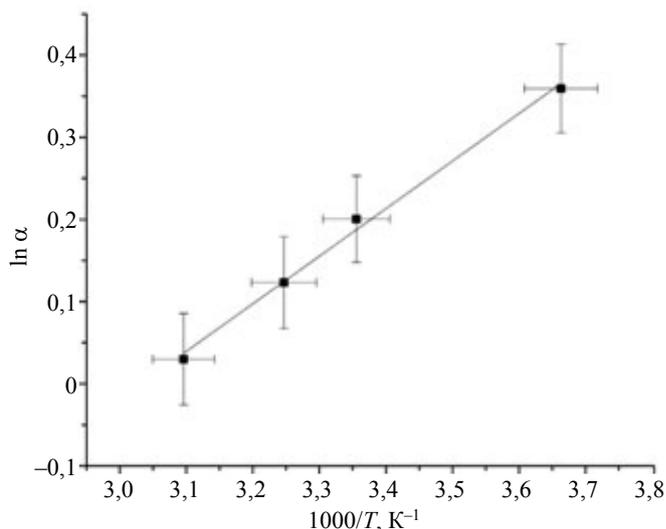


Рис. 6. Зависимость коэффициента разделения смеси протий—дейтерий для образца ZrCrFe при заполнении [H(D)/ZrCrFe] = 1,2

$$\ln\left(\frac{\sigma_{\text{HT}}Z_{\text{HT}}}{\sigma_{\text{H}_2}Z_{\text{H}_2}}\right) = \sum_{n=0}^4 a_n (300/T)^n, \quad (10)$$

где  $\sigma_{\text{H}_2}$  и  $\sigma_{\text{HT}}$  — числа симметрии молекул  $\text{H}_2$  и  $\text{HT}$  соответственно;  $a_n$  — коэффициенты полинома [10].

Как видно из анализа уравнений (7)—(10), возможно рассчитать значения  $\omega_{\text{H}}$  и  $\omega_{\text{T}}$  на основе одного известного значения коэффициента разделения, определённого экспериментальным путём, в нашем случае для этого использовали коэффициент разделения для системы протий—дейтерий (5). Рассчитанные значения составляют  $\omega_{\text{H}} = 704 \text{ см}^{-1}$ ,  $\omega_{\text{T}} = 406 \text{ см}^{-1}$ .

По уравнениям (7) и (8) была проведена оценка коэффициента разделения для системы протий—тритий. Согласно расчёту значение коэффициента разделения составляет  $\alpha_{\text{H-T}} = 1,65$  ( $T = 298 \text{ K}$ ).

Коэффициент разделения позволяет оценить давление в области плато на изотерме сорбции трития с использованием уравнения

$$\alpha_{\text{H}} = \sqrt{P_{\text{H}_2}/P_{\text{T}_2}}, \quad (11)$$

поскольку среднее давление в области плато на изотерме сорбции протия при комнатной температуре получено экспериментально в данной работе.

Рассчитанное по уравнению (11) равновесное давление образования тритида при температуре 298 К приблизительно составляет 4,8 кПа.

## ВЫВОДЫ

Получены изотермы сорбции протия и дейтерия для ИМС ZrCrFe в интервале температуры 273—323 К, имеющем практическое значение для систем хранения и разделения изотопов водорода термоядерных установок. На основании полученных экспериментальных результатов впервые были рассчитаны значения изменений энтальпии и энтропии образования гидридов и дейтеридов, которые составили  $\Delta H_{\text{H}_2} = -24 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta H_{\text{D}_2} = -30,7 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta S_{\text{H}_2} = 160,1 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$  и  $\Delta S_{\text{D}_2} = 79,8 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$ . Была определена температурная зависимость коэффициентов разделения для 50%-ной смеси протий—дейтерий в интервале температуры 273—333 К, которая составила  $\ln\alpha = 580/(T - 1,76)$ . Была проведена оценка коэффициентов разделения изотопов водорода для ИМС ZrCrFe квантово-статистическим методом. Показано, что интерметаллид ZrCrFe обладает высоким коэффициентом разделения (значительно отличным от единицы), высокой водородной ёмкостью и сравнительно низкими значениями  $\Delta H$  (20—30 кДж/(моль  $\text{H}_2$ )). Полученные результаты дают основания рассматривать ZrCrFe в качестве рабочего вещества в процессах разделения изотопов водорода в топливном цикле термоядерных установок.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lässer R., Grünhagen S., Kawamura Y. Use of micro gas chromatography in the fuel cycle of fusion reactors. — Fusion Eng. Des., 2003, vol. 69, № 1—4, p. 813—817.
2. Перевезенцев А.Н., Розенкевич М.Б. Технология трития для термоядерного реактора. — Долгопрудный: ООО Издательский дом Интеллект, 2018.
3. Chung H. et al. Korea's progress on the ITER tritium systems. — Fusion Eng. Des., 2009, vol. 84, № 2—6, p. 599—603.
4. Song K.M. et al. The development of standard operating procedures for the SDS of the ITER tritium plant. — Ibid., 2008, vol. 83, № 10—12, p. 1380—1383.
5. Yun S.H. et al. Risk-based multi-criteria design concept of the ITER SDS getter bed. — Ibid., 2014, vol. 89, № 7—8, p. 1495—1499.
6. Карпов Д., Литуновский В. Водородная энергетика: хранение водорода в связанном состоянии. — М.: Изд-во Palmarium Academic Publishing, 2018.
7. Перевезенцев А.Н. и др. Гидриды интерметаллических соединений и сплавов, их свойства и применение в атомной технике. — Физика элементарных частиц и атомного ядра, 1988, vol. 19, № 6, p. 1386—1439.
8. Bekris N., Sirch M. On the mechanism of the disproportionation of ZrCo hydrides. — Fusion Sci. Technol., 2012, vol. 62, № 1, p. 50—55.
9. Магомедбеков Э.П., Райтман А.А., Розенкевич М.Б. Разделение изотопов биогенных элементов в двухфазных системах. — М.: ИздАТ, 2003.

10. **Andreev B.M., Magomedbekov E.P., Sicking G.H.** Interaction of Hydrogen Isotopes with Transition Metals and Intermetallic Compounds. — Heidelberg: Springer Verlag, 1996.
11. **Lässer R. et al.** Preparative gas chromatographic system for the JET Active Gas Handling System — tritium commissioning and use during and after DTE1. — Fusion Eng. Des., 1999, vol. 47, № 2—3, p. 301—319.
12. **Horen A.S., Lee M.W.** Metal hydride based isotope separation. Large-scale operations. — Fusion Technol., 1992, vol. 21, № 2, pt 2, p. 282—286.
13. **Бучирин А.В., Голубков А.Н.** Разделение изотопов водорода на Pd-содержащем сорбенте. — ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез, 2009, vol. 3, p. 61—63.
14. **Glugla M. et al.** The ITER tritium systems. — Fusion Eng. Des., 2007, vol. 82, № 5—14, p. 472—487.
15. **Heung L.K., Sessions H.T., Xiao X., Mentzer H.L.** Demonstration of the next-generation TCAP hydrogen isotope separation process. — Fusion Sci. Technol., 2009, vol. 56, № 4, p. 1471—1475.
16. **Heung L.K., Sessions H.T., Xiao X.** TCAP hydrogen isotope separation using palladium and inverse columns. — Ibid., 2011, vol. 60, № 4, p. 1331—1334.
17. **Neugebauer C., Hörstensmeyer Y., Day C.** Technology development for isotope rebalancing and protium removal in the EU-DEMO fuel cycle. — Ibid., 2020, vol. 76, № 3, p. 215—220.
18. **Checchetto R., Trettel G., Miotello A.** Sievert-type apparatus for the study of hydrogen storage in solids. — Meas. Sci. Technol., 2004, vol. 15, № 1, p. 127—130.
19. **Shmayda W.T., Heics A.G., Kherani N.P.** Comparison of uranium and zirconium cobalt for tritium storage. — J. Less-Common Met., 1990, vol. 162, № 1, p. 117—127.
20. **Coaquira J.A.H., Rechenberg H.R., Mestnik Filho J.** Hydrogen absorption effects in the  $Zr(Fe_{0.5}Cr_{0.5})_2$  compound. — Hyperfine Interactions, 2000, vol. 126, № 1—4, p. 205—210.
21. **Zhang L.Y., Wallace W.E.** Hydrogenation characteristics of the isoelectronic alloys  $ZrMn_2$ ,  $ZrCrFe$ , and  $ZrVCo$ . — J. Solid State Chem., 1988, vol. 74, № 1, p. 132—137.
22. **Bekris N., Bessere U., Sirch M., Penzhorn R.D.** On the thermal stability of the zirconium/cobalt–hydrogen system — Fusion Eng. Des., 2000, vol. 49—50, p. 781—789.
23. **Devillers M., Sirch M., Bredendiek-Kämper S., Penzhorn R.D.** Characterization of the ZrCo-hydrogen system in view of its use for tritium storage. — Chem. Mater., 1990, vol. 2, № 3, p. 255—262.
24. **Андреев Б.М., Зельвенский Я.Д., Катальников С.Г.** Тяжелые изотопы водорода в ядерной технике. — М.: Изд-АТ, 2000.



Татьяна Александровна Анфимова, лаборант-исследователь; НИЦ «Курчатовский институт», 123182 Москва, пл. Академика Курчатова 1, Россия; аспирант; РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047 Москва, Миусская площадь 9, Россия  
Anfimova\_TA@nrcki.ru



Борис Владимирович Иванов, м.н.с.; НИЦ «Курчатовский институт», 123182 Москва, пл. Академика Курчатова 1, Россия

Статья поступила в редакцию 15 января 2022 г.

После доработки 16 марта 2022 г.

Принята к публикации 25 марта 2022 г.

Вопросы атомной науки и техники.

Сер. Термоядерный синтез, 2022, т. 45, вып. 2, с. 63—71.