

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 4

АПРЕЛЬ — 1989

ТОМ LVIII

МОСКВА
«НАУКА»ЖУРНАЛ ОСНОВАН В ЯНВАРЕ 1932 ГОДА
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 621.039.8

РАЗДЕЛЕНИЕ СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ УГЛЕРОДА

Озиашвили Е. Д., Егиазаров А. С.

Рассмотрено состояние работ по разделению изотопов углерода методами диффузии, ректификации, химического изотопного обмена, селективного возбуждения и диссоциации молекул в электрических разрядах и в поле лазерного излучения. Приведены характеристики новых лабораторных и промышленных установок для разделения изотопов углерода. Намечены перспективные направления исследований с целью создания эффективных технологических процессов разделения изотопов углерода.

Библиография — 148 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	545
II. Диффузионные методы разделения	546
III. Ректификация	549
IV. Химический изотопный обмен	553
V. Изотопные эффекты в электрических разрядах	558
VI. Лазерное разделение изотопов	559
VII. Заключение	561

I. ВВЕДЕНИЕ

Природный углерод состоит из двух стабильных изотопов: ^{13}C (1,11%) и ^{12}C (98,89%). Широкое применение в различных областях науки и техники в настоящее время получил изотоп ^{13}C .

В физике стабильные изотопы углерода используют при изучении ядерных реакций, определении ядерных констант, исследовании неупругого рассеяния поляризованных протонов и т. д. [1—5]. Особое значение тяжелый изотоп углерода ^{13}C имеет для выяснения механизмов процессов, происходящих в живых организмах.

Создание ЯМР-спектрометров и методов, позволяющих определить положение метки ^{13}C в сложных органических соединениях и даже в биологических объектах без их разрушения, послужили мощным стимулом для разработки эффективных методов разделения стабильных изотопов углерода, синтеза широкого спектра изотопомодифицированных соединений и различных вариантов спектроскопии ЯМР ^{13}C . С ее помощью можно быстро получать ценную информацию о строении и динамике структурных компонентов, природе внутриклеточной среды, первичных и вторичных путях обмена в культуральной среде и т. д. [6].

Перспективной сферой применения стабильных изотопов углерода является диагностика различных функциональных нарушений в организме: почечной недостаточности, нарушения обменных процессов печени, диабета, кислородного голодания сердечной мышцы, легочной недо-

статочности и др. Имеется большое число публикаций по диагностике ряда метаболических нарушений, обусловленных дисфункцией эндокринных и других органов с применением соединений, модифицированных углеродом-13 [7—12]. В США только для медицинских исследований и диагностики расходуется 2,5 кг изотопа ^{13}C в год [6].

О большом интересе к применению стабильных изотопов для изучения процессов жизнедеятельности живых организмов можно судить по значительному количеству публикаций на эту тему (см., например, библиографию в монографии [13] и сборники трудов специальных симпозиумов и конференций [6, 14—17]).

Широкое использование изотопов углерода, в свою очередь, стимулирует дальнейшее развитие методов и технологии их разделения. Накоплен обширный материал по разделению изотопов углерода такими традиционными методами, как химический обмен, ректификация и диффузия газообразных соединений углерода и др. За последнее десятилетие исследованы возможности лазерного разделения изотопов углерода и показана высокая эффективность этого метода при крупномасштабном производстве.

II. ДИФфуЗИОННЫЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ

Из диффузионных методов разделения изотопов углерода следует отметить диффузию через пористую мембрану и диффузию в потоке пара.

Эффект разделения изотопов на пористых перегородках обусловлен тем, что относительная частота, с которой молекулы разделяемых компонентов попадают в мелкие отверстия, обратно пропорциональна квадратному корню из молекулярного веса. Так как однократный разделительный эффект диффузионной ступени небольшой, обычно используют газодиффузионные каскады; их принципиальная схема показана на рис. 1. Часть разделяемого потока, попадая в ступень газовой диффузии, проходит через перегородку, а другая (тяжелая фракция) минует ее. Тяжелая фракция газа с более высоким молекулярным весом подводится к следующей ступени в направлении к отвалному концу каскада. Легкая фракция, прошедшая через перегородку в область более низкого давления, подается компрессором к следующей ступени в направлении к головной части каскада [18].

Диффузией через пористую мембрану на каскаде из 35 единичных ступеней было достигнуто обогащение по углероду-13 в 6,6 раза [19]. В качестве рабочего вещества в диффузионном каскаде использовали метан, молекулы которого, содержащие разные изотопы углерода, обладают наибольшей относительной разницей в массе по сравнению со всеми другими газообразными соединениями углерода. Позднее [20] за 12 ч работы установки удалось получить тяжелую фракцию метана с содержанием $^{13}\text{CH}_4$ около 16% *.

Пористую перегородку можно заменить струей пара ртути, через которую и происходит диффузия [21—23]. Отдельные ступени такого каскада представляют собой ртутные диффузионные насосы, нагнетающие легкий компонент с несколько большей скоростью, чем тяжелый. Достоинством данного каскада является использование диффузионного насоса одновременно в качестве генератора исходной смеси, устройства для фракционирования и насоса для нагнетания обогащенной и обедненной фракций от одной ступени к другой.

Авторы [23], применявшие разделительные насосы, которые при давлении 266,6 Па имели производительность 1 см³/сутки, достигли обогащения по $^{13}\text{CH}_4$ до 12,4% относительно природной концентрации. Описана также экспериментальная установка, состоящая из 51 насоса [24—26]. В качестве рабочего вещества в ней использован метан с естественным содержанием ^{13}C . При давлении 213—266 Па за 30 ч работы при

* Здесь и далее содержание изотопов приводится в атомных процентах.

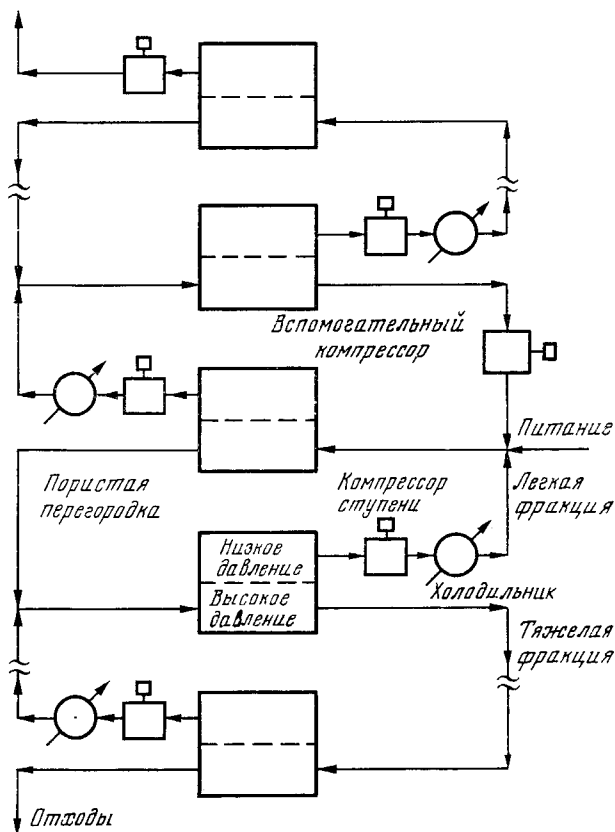


Рис. 1. Принципиальная схема газодиффузионного каскада

производительности $300 \text{ см}^3/\text{сутки}$ была получена тяжелая фракция метана с концентрацией $^{13}\text{CH}_4$ 30—32%.

Основным недостатком первых диффузионных каскадных установок являлась низкая производительность, позволяющая получать лишь индикаторные количества высокообогащенных изотопных фракций.

Проблема создания высокоэффективных устройств, обладающих большой удельной производительностью, была практически решена путем применения высоких давлений (1333 Па) [26—27]. На каскаде, состоящем из 70 разделительных насосов, были достигнуты концентрации ^{13}C 88 и 70,2% при отборе 30 и $200 \text{ см}^3/\text{сутки}$ соответственно. В качестве исходного продукта применяли метан с содержанием ^{13}C 2,7%. Средний коэффициент разделения на одной ступени составлял 1,086, т. е. был несколько ниже, чем у аналогичных установок, работающих при давлениях 133—266 Па (обычно 1,1).

Описана разделительная колонна, в которой в качестве вспомогательного газа используют пары ксилола [28]. На этой колонне обогащение по $^{13}\text{CH}_4$ составляло до 2%. В дальнейшем в результате объединения в каскад десяти диффузионных колонн такого типа было получено обогащение по $^{13}\text{CH}_4$ до 12% при производительности $500 \text{ см}^3/\text{сутки}$ [29].

С момента создания первой термодиффузионной колонны [30] этот метод довольно часто использовали для обогащения природного метана в препаративных целях. Началом систематических исследований в этой области, вероятно, следует считать работу [31], в которой на примере разделения смеси $^{12}\text{CH}_4$ — $^{13}\text{CH}_4$ изложены теоретические основы термодиффузионного метода. Сущность явления термодиффузии состоит в том, что при наличии температурного градиента в смеси, состоящей из нескольких компонентов, возникает и градиент концентраций.

Термодиффузионная колонна Клузиуса — Диккеля представляет собой две вертикально расположенные поверхности, пространство между которыми заполнено разделяемой смесью. Температура каждой из поверхностей постоянна, но отличается от температуры другой поверхности [31]. Вследствие разности температур возникает градиент концентраций в горизонтальном направлении. Одновременно из-за различия в плотности разделяемой смеси вблизи холодной и горячей поверхностей в колонне создается конвективное движение: менее нагретый поток жидкости или газа опускается вниз, а более нагретый — вверх, как это схематически показано на рис. 2. За счет этого в колонне осуществляется противоточное движение, результатом которого является многократное умножение эффекта разделения, приводящее к изменению концентраций компонентов смеси по высоте колонны.

Среди газообразных соединений углерода для концентрирования изотопа ^{13}C посредством термодиффузии используют главным образом метан и оксид углерода (преимущественно первый из них) [32—42].

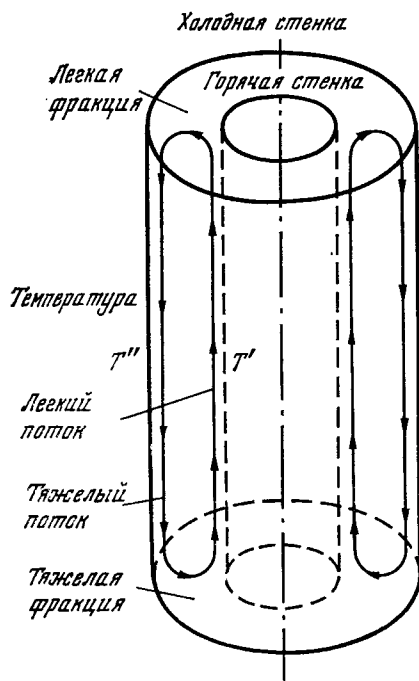


Рис. 2. Схема термодиффузионной колонны Клузиуса-Диккеля

Разделение проводят в термодиффузионных колоннах различных размеров при давлениях от нескольких паскаль до атмосферного, разность температур между центральной трубкой (нитью) и наружной стенкой составляет 573—673 К.

Высокая концентрация ^{13}C в метане (99,8%) была достигнута [34] за две недели работы каскада, состоящего из 9 колонн общей длиной 24 м. В качестве исходного вещества был использован метан, предварительно обогащенный по ^{13}C до 55—73%.

В процессах термодиффузии особое значение имеет чистота рабочего вещества. В связи с этим в конструкции девятиступенчатого каскада [42] было предусмотрено непрерывное удаление на последней ступени примесей, содержание которых контролировали по теплопроводности. За 300 дней работы каскада был получен метан с концентрацией ^{13}C 96%.

Авторами [42] предложено предварительно обогащать оксид углерода изотопом ^{13}C и далее гидрировать CO электролитическим водородом, в котором содержание дейтерия составляет менее $5 \cdot 10^{-5}\%$, чтобы исключить накопление вместе с молекулами $^{13}\text{CH}_4$ примеси CH_3D , содержащейся в природном метане в количестве 0,06% [43]. Описана установка, состоящая из восьми стеклянных колонн с внутренним диаметром 12,1 мм и длиной 2,85 м, соединенных последовательно [44]. В качестве исходного вещества в ней использован $^{13}\text{CH}_4$ с концентрацией ^{13}C 55—70%, полученный из обогащенного оксида углерода. Процесс проводили при давлении 94,5 кПа и температуре 673 К, было получено несколько литров метана с концентрацией $^{13}\text{CH}_4$ 99—99,8%. Однако такая сложная энергоемкая схема разделения, вероятно, экономически мало оправдана.

Известно, что коэффициент разделения при термодиффузии зависит в основном от трех факторов: разности температур холодной и горячей стенок, молекулярной массы компонентов газа, подлежащих разделению, и свойств самих молекул. Метан имеет самую высокую относительную разницу масс изотопных молекул из всех известных газообразных соединений углерода, однако термически он менее устойчив, чем оксид углерода, и заметно разлагается уже при 700° С. Поэтому можно

было ожидать, что замена метана на оксид углерода и, естественно, повышение разности температур позволит увеличить эффективность термодиффузионной колонны. Авторы [45], по-видимому, первыми использовали оксид углерода вместо метана при термодиффузии. В колонке длиной 5 м и диаметром 12 мм с центральной нагревающей нитью, имеющей температуру 1323 К, была достигнута степень разделения 5,85 при оптимальном давлении СО 71 581 Па. Оксид углерода в качестве исходного вещества был использован также в исследованиях [46, 47].

Сравнение результатов, полученных при термодиффузии метана и оксида углерода, показало, что использование СО в качестве рабочего газа позволяет уменьшить объем аппаратуры, однако расход электроэнергии при этом существенно выше [47]. В силу этого, а также ввиду токсичности СО, метан как рабочий газ имеет определенные преимущества перед оксидом углерода. Этим, вероятно, и объясняется, что в подавляющем большинстве случаев в качестве рабочего газа применяют метан. Термодиффузия была использована также для концентрирования изотопа ^{14}C [48—50].

Расчеты себестоимости продукции [51, 52], полученной методами термодиффузии и диффузии метана через пористую перегородку, показали, что эти методы экономически выгодны только при уровне производства 100—200 г $^{13}\text{C}\text{H}_4$ с концентрацией до 60%.

Недостатком всех диффузионных методов разделения изотопов является малая производительность, что связано с необходимостью работы при низком давлении газа, а также большая энергоемкость процесса. По данным [31] необходимая мощность для производства CH_4 , обогащенного до 20% изотопом ^{13}C , методом термодиффузии составляет 6700 кВт·ч/г ^{13}C . Можно заключить, что диффузионные методы целесообразно использовать только в совмещенных процессах разделения на конечных стадиях концентрирования для получения ^{13}C с обогащением выше 99%.

III. РЕКТИФИКАЦИЯ

В основе процессов разделения изотопов методом ректификации лежат изотопные эффекты, проявляющиеся в различии давления насыщенных паров компонентов при достижении равновесия жидкость—пар. Величина элементарного коэффициента разделения α при ректификации (по своему физическому смыслу α — это отношение количеств изотопов, содержащихся в двух фазах, находящихся в равновесии) в основном определяется свойствами изотопных молекул и характером их взаимодействия в конденсированной фазе. Однако отсутствие хорошо развитой теории жидкого состояния создает определенные трудности при выборе соединений, пригодных для разделения изотопов этим методом. Анализ литературных данных показывает, что выбор соединений углерода, обеспечивающих получение приемлемых значений коэффициента α , ограничивается первыми членами гомологического ряда предельных алифатических углеводородов и оксидом углерода [53—59]. В табл. 1 приведены коэффициенты обогащения ($\epsilon = \alpha - 1$) изотопами углерода при фазовом равновесии жидкость—пар. Приведенные данные показывают, что из числа исследованных соединений для выделения изотопов углерода методом ректификации перспективны только метан и оксид углерода. В работах [60—65] методом релеевской дистилляции определены коэффициенты α при равновесном испарении соединений C_2H_6 , C_2H_4 , CH_3OH , $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, CH_3Cl , CCl_4 , C_6H_6 . Коэффициенты разделения для метана, найденные по методике релеевской дистилляции, хорошо согласуются между собой, однако превышают по абсолютной величине значения α , полученные дифференциальным методом. Возможной причиной этих расхождений может быть недостаточная чистота препаратов, использованных в [53, 56] для определения α .

Авторы [58] исследовали разделение изотопов углерода ректификацией оксида углерода на стеклянной лабораторной колонке с внутренним диаметром 17 мм и высотой насадочного слоя 134 см при давлении

Коэффициенты обогащения при разделении углерода в условиях фазового равновесия жидкость — пар для различных соединений

Система	Температура, К	ε	Метод определения	Температурная зависимость разделения	Ссылки
$^{12}\text{CH}_4 - ^{13}\text{CH}_4$	90,5 111,8	0,0049 0,0010	Дифференциальный	$\varepsilon = 2,3 (4,1986/T^2 + 0,0775T - 0,1959)$	[53]
$^{12}\text{CH}_4 - ^{13}\text{CH}_4$	90,5 97,5 111,8	0,0114 0,0108 0,0029	Релеевская дистилляция	$P_{^{12}\text{CH}_4}/P_{^{13}\text{CH}_4} = 0,0040 + 0,6689/T$	[54]
$^{12}\text{CH}_4 - ^{13}\text{CH}_4$	90,5	0,0125	То же	$P_{^{12}\text{CH}_4}/P_{^{13}\text{CH}_4} = 2,7526/T - 0,0180$	[55]
$^{12}\text{CH}_4 - ^{13}\text{CH}_4$	90,5 96,0 111,8	0,0055 0,0046 0,0029	Дифференциальный	$\varepsilon = 85,0/T^2 - 0,442/T$	[56]
$^{12}\text{CH}_4 - ^{14}\text{CH}_4$	90,5 111,8	0,0123 0,0085	Релеевская дистилляция	$\varepsilon = 1,1275/T - 0,0019$	[57]
$^{12}\text{C}^{16}\text{O} - ^{13}\text{C}^{16}\text{O}$	68,1 81,0	0,0125 0,0104	То же	$\varepsilon = P_{^{12}\text{CO}}/P_{^{13}\text{CO}} = 0,889/T - 0,0006$	[58]
$^{12}\text{C}^{16}\text{O} - ^{13}\text{C}^{16}\text{O}$	69,0 81,6 101,2	0,0131 0,0093 0,0062	»	$P_{^{12}\text{CO}}/P_{^{13}\text{CO}} = 0,9954 \exp(1,447/T)$	[59]
$^{12}\text{C}^{16}\text{O} - ^{13}\text{C}^{16}\text{O}$	68,3 75,0 81,0	0,0109 0,0086 0,0070	Дифференциальный	$\varepsilon = 78,2/T^2 - 0,384/T$	[56]
$^{12}\text{C}^{16}\text{O} - ^{13}\text{C}^{16}\text{O}$	68,1 81,1	0,0120 0,0104	То же		[56]
$^{12}\text{C}_2\text{H}_6 - ^{13}\text{C}_2\text{H}_6$	130 147	0,0022 0,0012	Релеевская дистилляция	$P_{^{12}\text{C}_2\text{H}_6}/P_{^{13}\text{C}_2\text{H}_6} = 0,3985/T - 0,0021$	[55]
$^{12}\text{C}_2\text{H}_4 - ^{13}\text{C}_2\text{H}_4$	120 149	0,0014 0,0016	То же		[55] [60]
$^{12}\text{CH}_3\text{OH} - ^{13}\text{CH}_3\text{OH}$	307,4	0,0002	»		[60]
$^{12}\text{C}_6\text{H}_6 - ^{13}\text{C}_6\text{H}_6$	307,4	0,00025	»		[60]
$^{12}\text{CH}_3\text{Cl} - ^{13}\text{CH}_3\text{Cl}$	307,4	0,0008	»		[60]

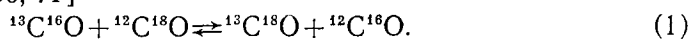
66 650 Па и плотности орошения $7 \text{ см}^3/(\text{см} \cdot \text{мин})$. В качестве насадки использовали спиральки из нержавеющей стали размером $1,5 \times 2 \text{ мм}$, изготовленные из проволоки диаметром $0,2 \text{ мм}$. Стационарное состояние достигалось примерно за 5 ч. Наименьшее значение высоты, эквивалентной теоретической ступени (ВЭТС), равнялось 4 см. Величина ВЭТС на металлической колонне с внутренним диаметром 17 мм и высотой 370 см , заполненной той же, что и в опытах на стеклянной колонне, насадкой, составила $2,7 \text{ см}$. Такое расхождение в величинах ВЭТС, по мнению авторов [58], обусловлено недостаточной адиабатичностью процесса в стеклянной колонне.

Результаты опытов на металлической колонне [56] хорошо согласуются с экспериментальными данными [66] по разделению изотопов углерода на колонне тех же геометрических размеров и с той же насадкой. В работе [66] стационарное состояние достигалось за 50 ч, максимальная степень разделения (суммарный коэффициент разделения) составила 3,67. Высота, эквивалентная теоретической ступени, рассчитанная на основании этой величины и $\alpha = 1,01$, равна $2,82 \text{ см}$. Были проведены также эксперименты на 12-метровой колонне, состоящей из исчерпывающей секции длиной 2 м и диаметром 25 мм и нижней укрепляющей секции. Укрепляющая секция включала две части: нижняя имела длину 5 м и внутренний диаметр 17 мм , верхняя — длину 5 м и диаметр 25 мм . Все секции колонны были изготовлены из нержавеющей стали, в качестве насадки использовали треугольные спиральки размером $1,5 \times 2 \text{ мм}$, изготовленные из проволоки диаметром $0,2 \text{ мм}$. При степени разделения, равной $67,8$, достигавшейся за 52 суток приближенная оценка ВЭТС дала величину $2,2 \text{ см}$. В процессе работы было получено около 82 г продукта с содержанием ^{13}C от 10 до 20% .

В работах [67—69] описан трехколонный каскад общей длиной 36 м , производительность которого равна $0,13 \text{ моль/сутки}$, для получения оксида углерода с концентрацией ^{13}C 60% . За период длительной эксплуатации опытной установки был выявлен ряд ее недостатков, в основном с системой очистки исходного оксида углерода. После очистки содержание CO_2 в потоке питания CO составляло всего $0,003\%$, однако даже такое его количество с течением времени вызывало загрязнение насадочной части установки. Оптимальным для данной установки, как показали эксперименты, является давление $86,6 \text{ кПа}$.

В работе [69] приведены также параметры опытно-промышленной установки по получению ^{13}C . Ее разделительная часть представляет собой трехсекционный каскад общей длиной 74 м , производительность которого составляет $8,3 \text{ г } ^{13}\text{C/сутки}$. На этом каскаде достигается обогащение ^{13}C $90\text{—}92\%$. В процессе эксплуатации была подтверждена высокая эффективность и надежность установки, обусловленная использованием параллельно соединенных колонн малого диаметра в первой секции и расположением колонны третьей секции среди колонн первой секции (рис. 3).

Достижение высоких концентраций ^{13}C путем ректификации CO затруднено из-за наличия в оксиде углерода тяжелого изотопа кислорода ^{18}O [67—69]. Природный оксид углерода представляет собой смесь $^{12}\text{C}^{16}\text{O} + ^{13}\text{C}^{16}\text{O} + ^{12}\text{C}^{18}\text{O}$. Согласно [56], парциальные упругости паров $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ и $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ отличаются настолько мало ($\alpha = 1,002$ при $74,4 \text{ К}$), что при ректификации в колонне происходит практически отделение только $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ от бинарной смеси $^{12}\text{C}^{18}\text{O} + ^{13}\text{C}^{16}\text{O}$. Нетрудно показать, что в предположении о равенстве давлений $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ и $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$, максимальное обогащение по ^{13}C не может превышать 95% . Для дальнейшего концентрирования ^{13}C этим методом требуется дополнительная колонна. Так, на промышленной установке с годовой производительностью $1,5 \text{ кг } ^{13}\text{C}$ дальнейшее обогащение продукта от 95 до $97,7\%$ осуществлено посредством ректификации обогащенной смеси $^{12}\text{C}^{18}\text{O} + ^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ в дополнительной колонне [70]. Существует возможность реализации каталитической обменной реакции [56, 71]



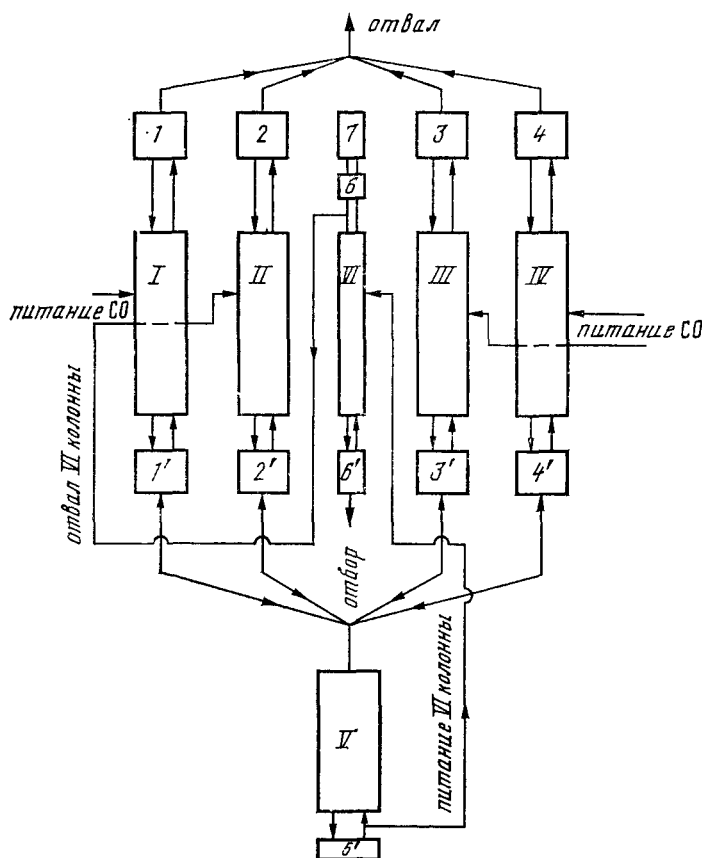


Рис. 3. Принципиальная схема опытно-промышленной установки для получения изотопа ^{13}C способом ректификации оксида углерода: I, II, III, IV — колонны первой секции; 1, 2, 3, 4 — конденсаторы колонн первой секции; 1', 2', 3', 4' — испарители колонн первой секции; V — колонна второй секции; 5' — испаритель колонны второй секции; VI — колонна третьей секции; 6 — основной конденсатор третьей секции; 6' — испаритель третьей секции; 7 — промежуточный конденсатор третьей секции

Однако до настоящего времени еще не найдены низкотемпературные катализаторы, позволяющие эффективно осуществить гомомолекулярный обмен по реакции (1), поэтому на действующих установках концентрация ^{13}C не превышает 95%. Из числа таких установок следует отметить функционирующий в Лос-Аламосской научно-исследовательской лаборатории (США) каскад, который состоит из двенадцати параллельных колонн диаметром 2,54 см и длиной 12 м (первая ступень), четырех параллельных колонн диаметром 2,54 см и высотой 6,1 м (вторая ступень) и одной колонны диаметром 2,54 см и длиной 24,4 м (третья ступень). Величина ВЭТС при нагрузке 0,09 моль/мин составляет 2,5 см. Установка производит в сутки 10,2 г 92,4%-ного ^{13}C [51].

В работе [58] для разделения изотопов углерода методом ректификации был использован метан. Опыты проводили на той же колонне, на которой ректифицировали CO , при рабочем давлении 34 658 Па. Стационарное состояние достигалось за 7,5 ч, ВЭТС, рассчитанная на основании величин $\alpha=1,0108$ и максимальной степени разделения 1,34, составила 4,9 см.

Сравнительная оценка эффективности ректификации метана и оксида углерода, приведенная в [58] на основании результатов [46], показывает, что применение метана для получения ^{13}C с концентрацией 60—70% экономически менее выгодно. Справедливость этого вывода по отношению к области более высоких содержаний ^{13}C , по-видимому, нуждается в специальном исследовании. Можно лишь отметить, что исполь-

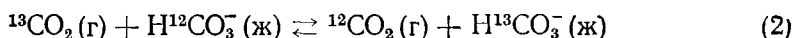
зование метана требует применения конденсаторов более сложной конструкции, так как нормальная температура кипения жидкого азота лежит значительно ниже точки заморзания метана.

IV. ХИМИЧЕСКИЙ ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН

Одним из эффективных способов разделения изотопов легких элементов является метод химического изотопного обмена, предложенный в середине тридцатых годов [72]. Он занимает особое место, что связано, с одной стороны, с огромным разнообразием реакций и соединений, которые можно использовать для разделения изотопов, с другой — его сравнительной дешевизной. Производство изотопов методом химического обмена основано на использовании термодинамически обратимых процессов разделения в двухфазных системах. В таких системах проявляются отклонения от равновероятностного распределения изотопов между находящимися в термодинамическом равновесии фазами. Количественно изотопный эффект характеризуется элементарным коэффициентом разделения α .

1. Бикарбонатный способ

Одной из первых реакций, использованных для разделения изотопов углерода, была реакция обмена между углекислым газом и водными растворами бикарбонатов щелочных металлов [73]:



(г — газ, ж — жидкость).

Однако при равновесии в водных растворах бикарбонатов наряду с ионами HCO_3^- присутствуют карбонат-ионы и молекулы растворенного CO_2 , вследствие чего наряду с основной обменной реакцией (2) протекают обменные реакции между CO_2 , находящимся в газовой фазе, и CO_2 , растворенным в жидкой фазе, а также между CO_2 и карбонат-ионами [74, 75]. При 298 К коэффициенты разделения изотопов углерода в перечисленных реакциях составляют соответственно 1,013, 1,0008 и 1,0077 [75]. Итоговая эффективная величина коэффициента разделения в тех или иных конкретных условиях зависит от мольной доли каждого соединения в растворе и, согласно [73], при 298 К и давлении $P_{\text{CO}_2} = 101\,308$ Па составляет 1,012. При повышении температуры до 313 К значение α снижается до 1,008 [75].

Несмотря на сравнительно высокий коэффициент разделения и простоту обращения потоков, которое осуществляется разложением бикарбоната серной кислотой, бикарбонатный способ страдает серьезным недостатком, заключающимся в малой скорости изотопного обмена [73, 76, 77].

Авторы [78] изучили влияние материала и геометрической формы насадки на эффективность работы колонны при реализации бикарбонатного способа. При 293 К и скорости подачи 20%-ного раствора бикарбоната калия, равной 4 мл/мин, в двухметровой колонне диаметром 16 мм, заполненной алюмосиликатным катализатором, для ВЭТС, было получено значение 53 см. Это значение хорошо согласуется с величиной ВЭТС, полученной в другой работе [47] при использовании аналогичного катализатора.

Добавление к водному раствору бикарбоната калия ацетона, в котором растворимость диоксида углерода в 7 раз выше, чем в воде, приводит к увеличению степени разделения изотопов углерода [75, 79, 80]. Оптимальная концентрация ацетона в воде составляет 5 об. %.

Применение бикарбонатного способа требует большого расхода реактивов для осуществления обращения потоков. Этого недостатка лишен способ разделения, в котором вместо растворов бикарбонатов щелочных металлов используют бикарбонат моноэтаноламина [81]. Обращение потока в этом случае достигается простым термическим разло-

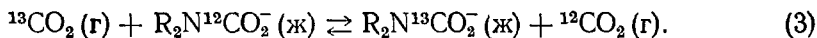
жением бикарбоната моноэтаноламина до исходных CO_2 и моноэтаноламина, а раствор моноэтаноламина, предварительно насыщенный CO_2 в абсорбере, снова возвращается в цикл. Тем самым практически полностью исключается необратимый расход реактивов, а затраты на обращение потока сводятся в основном к стоимости электроэнергии. Эффективный коэффициент разделения изотопов углерода при использовании бикарбоната моноэтаноламина примерно такой же, как в реакции изотопного обмена между CO_2 и карбонатами щелочных металлов [82].

В работе [83] исследовано влияние температуры, концентрации бикарбоната моноэтаноламина и добавок катализатора — угольной ангидразы — на эффективность работы колонны. Опыты проводили на колонне длиной 6 м с внутренним диаметром 15 мм. В качестве насадки использовали активированный уголь и силикагель марки ШСМ с размером зерен 2,5—3,5 мм. Было установлено, что ни силикагель, ни активированный уголь не обладают каталитическими свойствами по отношению к обмену изотопами между бикарбонатом моноэтаноламина и CO_2 . По мере увеличения температуры от 5 до 50°С степень разделения проходит через максимум при 20°С. Оптимальная концентрация моноэтаноламина составляет 0,9—1,0 моль/л. Величина ВЭТС уменьшается в 1,3—1,5 раза при добавлении спиртово-хлороформного препарата угольной ангидразы (от 1 до 10%) и равна 65—80 см (в зависимости от концентрации катализатора).

Бикарбонатный способ разделения изотопов углерода может составить конкуренцию методу ректификации СО только при условии, если будут найдены катализаторы, позволяющие получать сопоставимые ВЭТС.

2. Карбаматный способ

В начале 60-х годов было установлено [84], что солеподобные карбаматы, образующиеся при взаимодействии вторичных аминов с CO_2 в безводных органических растворителях, могут оказаться перспективными для разделения изотопов углерода посредством изотопного обмена:



Продукт взаимодействия амина с CO_2 термически неустойчив, поэтому обращение потоков в карбаматной системе достигается простым нагреванием, что делает возможным проведение разделения по простой схеме, показанной на рис. 4.

Следует отметить, что присутствие влаги в растворителе может коренным образом изменить природу продукта, получающегося в результате взаимодействия CO_2 со вторичным амином. Протекающие в этом случае реакции, вероятно, сопровождаются связыванием воды с образованием карбонатов.

На колонне длиной 196 см, внутренний диаметр которой равен 10 мм, с насадкой «Хелипак» из нержавеющей стали в одинаковых условиях (плотность орошения, концентрация амина, температура) были определены степени разделения изотопов углерода при использовании 15 различных растворов аминов в метаноле [85]. Степени разделения по ^{13}C убывали в ряду *изо*-бутиламин > моноэтаноламин > *н*-бутиламин. Оптимальная концентрация раствора *н*-бутиламина в метаноле составляет 1—1,2 моль/л, оптимальная температура 298 К. Дальнейшее увеличение концентрации *н*-бутиламина нецелесообразно из-за существенного ухудшения массопередачи, вызванного увеличением вязкости раствора.

Для улучшения гидродинамических характеристик системы был использован целый ряд неводных растворителей [86, 87], имеющих меньшую вязкость и способных лучше растворять карбамат, чем метанол. Наилучшим из них оказался триэтиламин (ТЭА). Из числа аминов наиболее выгодными характеристиками обладает *н*-дибутиламин

(*n*-ДБА). На основании данных, полученных для растворов *n*-ДБА в ТЭА, в Маундской лаборатории США был построен и эксплуатировался пятиступенчатый каскад, на котором из CO_2 , предварительно обогащенного по ^{13}C до 20%, получали 4 г/сутки ^{13}C с 90%-ным обогащением [88]. Неполнота обращения потоков при использовании ТЭА в качестве растворителя существенно снижает эффективность разделения изотопов в карбаматной системе [51].

В качестве растворителей применяли также пиридин и триэтиламин, а в качестве амина — дибутиламин [89]. Эксперименты показали, что растворы дибутиламина в триэтилamine с содержанием воды $\geq 0,1\%$ не пригодны для разделения из-за образования нерастворимого осадка в десорбере и в колонне. На колонне диаметром 2,5 см и длиной 100 см наибольшая степень разделения (1,77) была достигнута при использовании 1 М раствора *n*-ДБА в ТЭА. При увеличении молярности раствора разделение ухудшалось, что обусловлено увеличением вязкости жидкой фазы. Триэтиламином как растворитель обладает рядом недостатков: 1) высокое давление насыщенных паров ТЭА в рабочих условиях при проведении длительного процесса разделения вызывает большие потери растворителя и требует применения специальных устройств для поддержания постоянного состава жидкой фазы; 2) обязательно требуется предварительная осушка растворителя; 3) при использовании ТЭА не удается достичь количественного обращения потока в десорбере.

В связи с этим был проведен поиск более эффективного растворителя, который бы удовлетворял следующим требованиям: обладал невысокой вязкостью и температурой кипения; хорошо растворял карбамат; имел низкое поверхностное натяжение; был химически инертным и термически стойким; обладал сравнительно низкой упругостью пара; характеризовался низкой физической растворимостью в нем CO_2 и плохо растворял воду; был дешевым и доступным. По совокупности этих свойств в качестве растворителя *n*-дибутиламина был выбран октан [89]. На колонне длиной 100 см, диаметр которой равен 2,5 см, при использовании 1 М раствора *n*-ДБА в октане степень разделения составила 1,93, что несколько выше, чем в случае триэтиламина, для которого степень разделения равнялась 1,77. Кроме того, при использовании октана сократилось на 30% время выхода установки на стационарный режим. На укрупненной лабораторной металлической установке (длина насадочной части 250 см, диаметр 56 мм) была изучена зависимость степени разделения от плотности орошения при использовании системы 2 М *n*-ДБА — октан — CO_2 . Наибольшая степень разделения 2,4 достигалась при плотности орошения 1 мл/(см²·мин). При проведении разделения в течение 60 суток на одной и той же рабочей смеси содержание влаги в жидкой фазе не возрастало и находилось в пределах 0,03%. Термическое обращение фазы на нижнем конце установки достигалось кипением жидкой фазы при 131°С. Потери CO_2 не превышали 5 мкг/мл.

Влияние температуры на разделение изотопов углерода при использовании системы CO_2 — раствор *n*-ДБА в октане изучали на колонне диаметром 2,5 см и длиной 100 см при различной плотности орошения, задаваемой с таким расчетом, чтобы поток диоксида углерода при всех температурах оставался постоянным [90]. Как видно из табл. 2, величина α с ростом температуры монотонно падает. Повышение темпера-

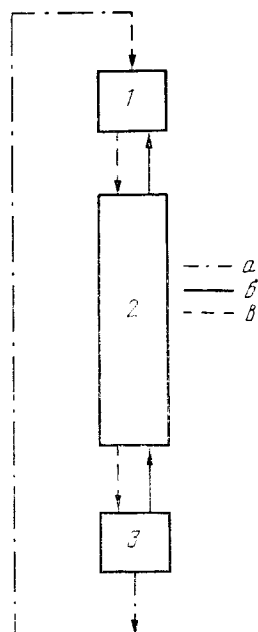


Рис. 4. Принципиальная схема разделения изотопов углерода карбаматным способом: 1 — абсорбер, 2 — обменная колонна, 3 — десорбер, а — поток комплексобразователя (амин + растворитель), б — поток газа (CO_2), в — поток комплекса (амин + растворитель + CO_2)

Влияние температуры на величину α и степень разделения изотопов углерода в системе CO_2 —раствор *n*-ДБА в октане [90]

Температура, К	α	Поток орошения, мл/(см ² ·мин)	Степень разделения по ¹³ С	Время выхода на стационарный режим, ч	ВЭТС, см
298	1,0100±0,0003	0,840	1,67	48	1,94
318	1,0075±0,0004	1,070	1,60	30	1,62
333	1,0060±0,0003	1,170	1,46	25	1,61

туры выше 318 К нецелесообразно. Благодаря заметной зависимости ВЭТС от температуры в интервале 298—318 К снижение α компенсируется уменьшением ВЭТС и сокращением времени накопления изотопного продукта.

По результатам исследований [89—90] были рассчитаны варианты каскадной установки для получения высококонцентрированного ¹³С. Было показано, что для достижения концентрации ¹³С 99% при $\alpha=1,01$ необходимо около 1400 теоретических ступеней разделения. Наиболее выгодным оказался четырехколонный каскад, который характеризуется минимальным суммарным объемом и минимальным временем выхода на стационарный режим (около 53 суток). Было показано, что при расчетном времени работы установки 300 дней в году половина затрат будет приходиться на исходное сырье (амин, растворитель).

3. Цианидный способ

Обмен между цианистым водородом и раствором цианистых солей щелочных металлов является одним из наиболее эффективных способов разделения изотопов углерода. Концентрирование ¹³С по реакции

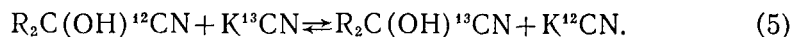


происходит в газовой фазе, расчетное значение коэффициента разделения α составляет 1,026—1,030 при 298 К [91—93]. Несколько более высоким значением α (1,035) характеризуется разделение ¹²С и ¹⁴С [94]. Эффективный коэффициент разделения снижается до 1,013 [91] из-за протекания обмена между газообразным HCN и цианистым водородом, абсорбированным раствором NaCN. Для этой последней реакции $\alpha=0,995$.

На двухступенчатом каскаде общей длиной 19,5 м было получено 20 г углерода, содержащего 25% ¹³С [93]. Диаметр колонны I ступени равнялся 22 мм, II ступени — 10 мм. Рабочее давление в нижней части колонны составило 166 625 Па. Колонну I ступени орошали цианистым натрием, образующимся в результате нейтрализации в абсорбере восходящего потока HCN раствором NaOH.

На каскаде, состоящем из двух колонн, исследовано влияние давления и концентрации NaCN на эффективность разделения [95]. Диаметры колонн I и II ступеней равнялись соответственно 24,8 и 14,4 мм, высота каждой колонны 2,5 м. Оптимальная концентрация раствора оказалась равной 4,5 М, оптимальное давление 166 625 Па. Позднее [96] на основании данных [95] был построен четырехступенчатый каскад общей длиной 13 м с насадкой из стеклянных спиралек Фенске диаметром 4 мм. Производительность каскада составила 0,16 моль ¹³С в сутки.

Исследованы также [97] протекающие в системе жидкость — жидкость реакции обмена между циангидринами, находящимися в органической фазе, и водными растворами цианистого калия:



Высокая лабильность цианидных групп циангидринов способствует достижению не только высоких значений коэффициентов разделения (1,035—1,040), но и достаточно большой скорости изотопного обмена.

Наряду с достоинствами (высокий коэффициент разделения и умеренная ВЭТС) цианидный способ обладает и рядом существенных недостатков, к которым, в первую очередь, следует отнести чрезвычайную токсичность цианидов, их склонность к полимеризации, приводящую к забивке насадки, и высокую стоимость цианистых соединений. Кроме того, необходимость работы при пониженном давлении уменьшает пропускную способность колонны и, как следствие, ее производительность. Переход на колонны больших диаметров сопряжен с резким увеличением ВЭТС. Перечисленные недостатки делают процесс неперспективным для получения ^{13}C в промышленном масштабе.

4. Ионный обмен и другие способы разделения

Первые публикации по разделению изотопов углерода на ионообменных смолах появились в середине 1950-х годов [98], когда был обнаружен изотопный эффект по углероду при разделении на катионитах аминокислот, меченных ^{14}C . Этот эффект существенно зависел от положения метки в молекуле аминокислоты. Наличие изотопа ^{14}C в позиции, удаленной от ионогенных групп, не влияло на ионообменные свойства кислоты.

При использовании для разделения изотопов углерода синильной кислоты был получен коэффициент разделения, близкий к 1,01 [99]. Процесс осуществляли путем нанесения на анионообменную смолу Дауэкс-2 полосы цианидных ионов, которая перемещалась разбавленными растворами соляной и уксусной кислот. Однако авторы отказались от дальнейших исследований из-за высокой летучести и токсичности синильной кислоты.

Впоследствии для разделения изотопов углерода использовали формат-ионы [100, 101], которые наносили на сильноосновную смолу Дауэкс-2 в ацетатной форме. При перемещении полосы раствором соляной кислоты происходило обогащение тяжелым изотопом ее головной части. При изменении температуры от 279 до 308 К величина α уменьшалась от 1,0062 до 1,0032.

Анализ экспериментальных данных показал, что применение ионитов с очень высокой степенью сшивки не всегда приводит к увеличению эффективности разделения, так как при этом одновременно усиливается дегидратирующее действие смолы на ионы. Кроме того, увеличение степени сшивки (содержания дивинилбензола в смоле) может привести к ухудшению массопередачи. При разделении изотопов серы в полосе бисульфитных ионов в колонне с анионитом Дауэкс-2 $\times 10$ в ацетатной форме происходило также разделение изотопов углерода на границе бисульфитных и ацетатных ионов [102]. Тяжелый изотоп ^{13}C концентрировался в растворе. Коэффициент разделения α составил приблизительно 1,0016.

Описан комбинированный метод одновременного разделения изотопов серы и углерода на ионообменных смолах Вофатит-150 с вытеснением CN^- и HSO_3^- раствором серной кислоты [103, 104].

Применение ионообменных процессов для разделения изотопов углерода не вышло пока за пределы лабораторных исследований. Тем не менее ионный обмен, вероятно, в ряде случаев может составить конкуренцию традиционным методам, прежде всего для получения изотопов элементов средних масс, разделение которых методами химического обмена или ректификации затруднено. При этом более перспективны методы ионообмена, в которых используется противоточное движение фаз, осуществляемое по схемам, аналогичным схемам таких двухфазных процессов разделения, как ректификация и химический изотопный обмен.

Из других химических обменных систем, использованных для разделения изотопов углерода, следует отметить системы на основе карбонильных комплексов. Были испытаны комплексы CO с Ag_2SO_4 (в концентрированной H_2SO_4), CuCl_2 (в концентрированной HCl), CuSO_4 (в концентрированной H_2SO_4), ди-*n*-пропиламино, $\text{CuCl}_2 \cdot 8\text{NH}_4\text{Cl}$ и др.

[105]. Наиболее пригодной для осуществления обменной реакции оказалась система $\text{Cu}_2(\text{CO})\text{Cl}_2 \cdot 8\text{NH}_4\text{Cl} - \text{CO}$. Величина α для нее при 20°C составляет 1,016, время полуобмена — ~ 5 с. Количественное обращение потока в десорбере при 140°C осуществлялось более чем на 99,99% [105]. Особенностью жидкой фазы этой системы является образование при контакте с кислородом воздуха труднорастворимого осадка, забивающего насадку в колонне и нарушающего режим ее работы. Вероятно, трудности технологического характера окажутся основным препятствием для промышленного внедрения данной системы.

Процесс одновременного разделения изотопов углерода и серы методом химического обмена между сероуглеродом и ксантогенатом калия $\left(\text{S}=\text{C} \begin{array}{l} \text{OR} \\ \text{SK} \end{array} \right)$ [106, 107] не нашел практического применения, что, вероятно, связано с его высокой стоимостью.

V. ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДАХ

За последнее время в ряде стран значительное внимание стали уделять методам разделения стабильных изотопов, основанным на селективном возбуждении атомов и молекул в электрических разрядах [108, 109].

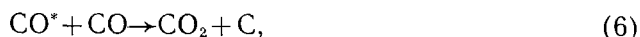
Изотопные эффекты при синтезе и диссоциации молекул в газовых разрядах наблюдались и раньше, однако они были незначительными. Так, было показано [110—112], что при диссоциации диоксида углерода в тихом разряде тяжелые изотопы углерода ^{13}C накапливаются в недиссоциированных молекулах CO_2 . Степень разделения не зависит от мощности разряда, скорости потока и давления газа в разрядной трубке и составляет в среднем $1,028 \pm 0,008$. Изучение перераспределения изотопов при диссоциации диоксида углерода в тлеющем разряде показало, что, как и в тихом разряде, образующийся оксид углерода обедняется тяжелым изотопом ^{13}C , а недиссоциированная часть диоксида углерода обогащается ^{13}C в среднем в $1,020 \pm 0,008$ раз [113]. Анализ механизмов диссоциации диоксида углерода в тлеющем [114] и тихом [115—118] электрических разрядах свидетельствует, что диссоциация идет через ряд стадий с образованием в качестве промежуточных продуктов кислорода и озона, который в значительном количестве накапливается и в продуктах реакции.

Был предложен метод разделения изотопов при осуществлении химических реакций, протекающих в термодинамически неравновесных условиях [109, 119], когда различие констант скоростей реакций с участием разных изотопных модификаций молекул может быть весьма значительным [119].

Была исследована также возможность разделения изотопов углерода в реакции $\text{CO} + \text{CO}$, протекающей в электрическом разряде различных режимов: импульсном, постоянном, переменном [120, 121]. Длительность разрядного импульса подбирали таким образом, чтобы она была много меньше времени колебательно-поступательной релаксации. Частота повторения импульса составляла 0,3 Гц, длительность 5 мкс. Опыты проводили в потоке газообразного CO при 298 и 77 К в реакторе, представляющем собой разрядную трубку диаметром 20 мм и длиной 300 мм с молибденовыми электродами. Давление газа в реакторе менялось от 133 до 1330 Па, а скорость прокачки от 10^{-2} до 1 л/с. Состав смеси до и после реакции анализировали масс-спектрометрически. Как показали измерения, в импульсном разряде при охлаждении стенок реактора до температуры жидкого азота концентрация ^{13}C в образующемся C_2O достигала в среднем 3,5%. В разрядах переменного и постоянного тока заметного обогащения по ^{13}C не наблюдалось.

Присутствие в продуктах реакции C_2O , по-видимому, указывает на то, что механизм взаимодействия $\text{CO} + \text{CO}$ в импульсном электрическом разряде аналогичен механизму фотолиза CO с помощью иодной лампы

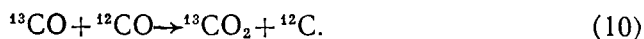
(длина волны 2064 Å) [122]:



(CO^* — возбужденная молекула CO). Реакция (6) может протекать по двум направлениям:



и



Поскольку в экспериментах наблюдалось обогащение изотопом ^{13}C соединения C_2O , которое образуется при участии C , а не CO_2 , то можно считать, что преимущественным является направление (9).

Степень разделения ^{12}C и ^{13}C в электрическом разряде значительно выше, чем в других одноступенчатых процессах. Однако сложность накопления продуктов разделения при проведении реакций в электрических разрядах, а также большая энергоемкость этих процессов привели к тому, что до настоящего времени они остались в стадии лабораторных исследований.

VI. ЛАЗЕРНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ

За последнее десятилетие в СССР и за рубежом проводились интенсивные исследования по лазерному разделению изотопов (ЛРИ). Это связано с рядом потенциальных преимуществ, которыми обладает метод ЛРИ по сравнению с традиционными методами, а именно: высокой селективностью элементарного акта разделения ($\alpha \gg 1$), обусловленной монохроматичностью лазерного излучения и возможностью воздействия его преимущественно на одну изотопную разновидность; достаточно низкими энергетическими затратами на один атом выделяемого изотопа (энергия затрачивается практически только на выделение целевого изотопа); быстрым выходом процесса на стационарный режим; универсальностью.

Из известных к настоящему времени модификаций метода ЛРИ для практической реализации наиболее пригодна изотопически селективная многофотонная диссоциация (МФД) молекул, основанная на явлении селективного распада молекул под действием резонансного ИК-излучения. Эксперименты по изотопически селективной МФД выполнены для многих изотопов, начиная с легких (водород) и, кончая тяжелыми (осмий) элементами [123].

Коэффициент селективности диссоциации, который соответствует коэффициенту разделения, обычно определяют как отношение эффективных констант скорости диссоциации молекул разного изотопного состава при однократном облучении. Такое определение близко к принятому в традиционных методах разделения изотопов [124]; в обоих случаях величина α является мерой селективности элементарного акта разделения.

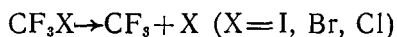
Хотя процессы многофотонного возбуждения и диссоциации молекул под действием ИК-излучения потенциально обладают высокой изотопической селективностью, существует ряд факторов, которые могут существенно снизить коэффициент разделения. Одной из основных причин этого является колебательная релаксация, благодаря которой высокая селективность достигается, как правило, при низких давлениях (не выше 133 Па).

Исследование изотопически селективной диссоциации молекул CF_3I [125] и CF_3Br [126] свидетельствует о благоприятных перспективах ЛРИ углерода. Эти молекулы интересны тем, что энергии диссоциации слабых связей C—I и C—Br составляют всего 2,3 и 2,8 эВ соответственно. Высокая изотопическая селективность сохраняется и при сравнительно высоком давлении газа (до 670 Па) [127]. Так как для увеличе-

ния производительности желательно проводить процесс при повышенных давлениях газа, был выполнен ряд исследований зависимости селективности МФД от давления CF_3I [125, 128, 129], CF_3Br [130], CF_2Cl_2 [131], $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ [132]. Во всех случаях обнаружено монотонное уменьшение селективности диссоциации при увеличении давления используемого газа.

Эксперименты показывают, что для организации процесса разделения методом ЛРИ лучше использовать не очень сложные молекулы, так как при МФД многоатомных молекул возникают многочисленные фрагменты и уменьшается изотопическая селективность. В то же время под действием лазерного излучения легче диссоциируют сложные молекулы, а для малоатомных молекул обычно требуются более высокие плотности энергии [123]. В малоатомных молекулах плотность уровней вплоть до энергий диссоциации невелика. Это, во-первых, ограничивает возможность достижения энергии, достаточной для распада молекул, и, во-вторых, замедляет внутримолекулярное перераспределение энергии возбуждения. Однако столкновения с буферным газом могут изменить вращательное состояние молекулы, находящейся в основном или возбужденном состоянии. Поскольку простые молекулы (HFCO , CHF_3 , CF_3I , CF_3Br) могут оказаться перспективными для ЛРИ углерода, были проведены исследования МФД этих соединений в присутствии больших количеств буферных газов (Ar , He , NO , N_2) [133—135]. Была изучена зависимость эффективной константы скорости диссоциации от давления буферного газа. Наблюдалось существенное ускорение (на порядок и более) МФД этих молекул по мере увеличения давления буферных газов от $1,33 \cdot 10^3$ до $26,6 \cdot 10^3$ Па.

Даже при достаточно высоких коэффициентах селективности МФД молекул одного цикла обогащения недостаточно для достижения высокой концентрации целевого изотопа и необходим многоступенчатый процесс [129, 133, 134, 136—138]. В поле импульсного CO_2 -лазера происходит распад молекул типа CF_3X по реакции



и в качестве конечных продуктов образуются молекулы C_2F_6 и галогена. Поскольку молекула C_2F_6 не поглощает в области излучений CO_2 -лазера, а химическое превращение ее в CF_3X осуществить достаточно сложно, то диссоциацию CF_3X можно проводить в присутствии, например, таких акцепторов радикала CF_3 , как HBr и NO [136]. При этом образуются молекулы CF_3H и CF_3NO , которые затем легко превратить в исходное соединение CF_3X . При нагревании CF_3NO с избытком Br до 200°C за несколько минут количественно образуется CF_3Br , что позволяет осуществить еще одну или несколько ступеней обогащения.

Другой путь каскадирования процесса лазерного разделения связан с использованием в качестве акцепторов молекул I_2 и Br_2 . Так, при проведении МФД CF_3I в смеси с Br_2 была достигнута полная конверсия исходных молекул в CF_3Br и, наоборот, при диссоциации CF_3Br в присутствии I_2 осуществлена полная конверсия CF_3Br в CF_3I [133, 134, 137, 138]. Эксперименты показали, что в присутствии акцепторов выход диссоциации и селективность МФД могут быть не только сохранены, но во многих случаях и улучшены. Зависимость выхода МФД CF_3I (CF_3Br) от давления акцептора носит немонотонный характер с выраженным максимумом, вблизи которого выход диссоциации выше, чем в отсутствие акцепторов.

Высокого обогащения целевым изотопом в принципе можно добиться, используя лазерное излучение для «выжигания» из исходного сырья молекул с нецелевым изотопом. При такой схеме разделения концентрирование целевого изотопа достигается в остаточном продукте. В случае углерода этим способом можно эффективно концентрировать только изотоп ^{12}C , «выжигая» из смеси небольшое количество молекул с изотопом ^{13}C . Подобным образом были получены граммовые количества

CF_3I , в котором концентрация ^{12}C составляла 99,99% [139].

Для получения высокообогащенной фракции ^{13}C оптимальной является двухступенчатая схема. На первой стадии подвергается диссоциации молекула $^{13}\text{CF}_3\text{I}$ и в присутствии акцептора образуется новое соединение CF_3X ($\text{X}=\text{Br}, \text{NO}$) с 20—30-кратным обогащением по ^{13}C . Затем CF_3X преобразуется либо в исходное соединение [137], либо в соединение, подвергающееся изотопически селективной диссоциации под действием излучения CO_2 -лазера (например, CF_3Br) [133]. Вторая стадия включает диссоциацию молекул $^{12}\text{CF}_3\text{X}$. По такой схеме можно получить продукт, обогащение которого по изотопу ^{13}C составляет 90—99%.

Приведенные выше результаты были получены в режиме однократных импульсов. Позже [140, 141] они были воспроизведены на специально созданной установке, состоящей из импульсно-периодического CO_2 -лазера киловаттного уровня мощности и лазерной разделительной ячейки с поперечной прокачкой рабочего газа. Достигнутые результаты дают возможность перейти к разработке промышленной установки для ЛРИ углерода методом изотопически селективной МФД с использованием в качестве стартовых молекул CF_3I или CF_3Br [140].

Однако, как показывает анализ экспериментального материала, наряду с достоинствами (низкая энергия диссоциации связи углерод—галоген, высокая изотопическая селективность при сравнительно высоком давлении газа до 600 Па) галогензамещенные молекулы метана обладают и определенными недостатками: они распадаются по радикальному механизму и вслед за первичным актом диссоциации молекул CF_3X ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}$) на радикал CF_3 и галоген начинаются вторичные химические процессы, которые снижают селективность и выход целевого изотопа. Кроме того, получаемые в этих процессах в качестве конечных продуктов изотопно-обогащенные галогензамещенные углеводороды могут найти лишь ограниченное применение. Превращение молекул типа CF_3X в простые молекулы (CO, CO_2), удобные для дальнейшего использования, связано с технологическими трудностями и дополнительными затратами. Поэтому был проведен поиск молекул, которые в результате изотопически селективной диссоциации дают продукты, широко применяемые при синтезе меченых соединений, а также в традиционных методах разделения путем низкотемпературной ректификации и обмена [142]. В частности, для ЛРИ углерода было предложено использовать карбонилсодержащие соединения, многие из которых при распаде образуют CO и CO_2 . Кроме того, у карбонилсодержащих соединений валентные колебания связи $\text{C}=\text{O}$ ($1700\text{--}1800\text{ см}^{-1}$) характеризуются большими изотопическими сдвигами ($40\text{--}50\text{ см}^{-1}$) [143], что важно для достижения высокой изотопической селективности процесса МФД.

Следует подчеркнуть, что частота валентного колебания $\text{C}=\text{O}$ попадает в область генерации CO -лазера, не использовавшегося до настоящего времени для разделения изотопов, хотя его удельные энергетические характеристики и широкий спектральный состав излучения позволяют реально рассматривать такую возможность [144—146]. Для исследований МФД под действием излучения импульсного CO -лазера был выбран карбонилхлорид COCl_2 , обогащенный по ^{13}C и ^{18}O , что дало возможность определить выход продуктов и селективность по углероду и кислороду одновременно. Изотопный анализ продукта диссоциации (CO) и остаточного продукта (COCl_2) был выполнен масс-спектрометрически. Энергия импульса генерации составляла $\sim 0,5$ Дж, длительность импульса генерации ~ 5 мкс. Облучение карбонилхлорида при давлении 66 Па позволило достичь селективности по углероду и кислороду, равной 4 [147, 148].

ВИ. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время основным промышленным способом получения изотопа ^{13}C является низкотемпературная ректификация оксида углерода. Обширные исследования процесса ректификации CO , проведенные

на противоточных лабораторных, опытно-промышленных и промышленных насадочных колоннах различного диаметра, способствовали выявлению оптимальных параметров технологического процесса разделения, что создает надежную базу для увеличения производственных мощностей, а также возможность каскадирования колонн с целью сокращения времени достижения заданной концентрации ^{13}C . Вместе с тем способ низкотемпературной ректификации СО имеет ряд недостатков, к которым в первую очередь следует отнести сравнительно невысокий коэффициент разделения α и высокую энергоемкость, связанную с большим расходом хладагента, сложность технологического оформления процесса, жесткие требования к чистоте СО. Указанные недостатки, особенно первый из них, станут существенными при увеличении масштабов производства ^{13}C .

По технико-экономическим показателям перспективными являются процессы получения изотопов углерода методом химического изотопного обмена между оксидом или диоксидом углерода и их молекулярными соединениями с органическими лигандами. Основным преимуществом таких систем, помимо сравнительно высоких значений коэффициентов α , является возможность термического обращения потоков и проведение процесса разделения при комнатной температуре. Хорошие перспективы имеет карбаматная система. Эффективность карбаматного способа разделения можно увеличить, используя в качестве растворителей аминов алифатические углеводороды. К недостаткам этого способа следует, в первую очередь, отнести необходимость в использовании большого количества балластного растворителя, что требует увеличения сечения массообменного аппарата и переработки больших потоков. При этом основной объем установки и основная доля материальных затрат приходятся на первые две ступени каскада, где концентрация ^{13}C повышается всего до 10 ат. %.

Другим перспективным направлением для организации широкомаштабного производства изотопов углерода следует считать лазерный метод. Лазерное разделение изотопов углерода в ближайшее время может стать конкурентоспособным по отношению к таким традиционным способам, как ректификация и химический изотопный обмен. Одной из важных задач при организации технологического процесса ЛРИ является поиск эффективных исходных молекул. Для получения высокообогащенного целевого изотопного продукта обычно требуется несколько циклов лазерного разделения. После каждой разделительной ступени необходимо осуществлять превращение обогащенного продукта в стартовые молекулы или в молекулы, поглощающие излучения CO_2 -лазера, что часто затруднительно и всегда связано с энергетическими и материальными затратами.

Вероятно, чисто лазерный метод разделения не всегда является оптимальным. Технологически целесообразным может оказаться совмещение ЛРИ углерода с традиционными методами разделения, в первую очередь, с химическим обменом и ректификацией. При таком совмещении полученные в одном цикле лазерного разделения простые углеродсодержащие молекулы (CO , CO_2 и др.) с небольшим обогащением (до 10—15 ат. %) могут быть подвергнуты дальнейшему обогащению традиционными методами. Это позволило бы исключить из каскадных разделительных установок первые ступени, на которые, как указывалось выше, приходится основные энергетические и материальные затраты, что в конечном счете должно привести к существенному снижению стоимости изотопов углерода.

Важным направлением в разделении изотопов углерода остается разработка рациональных технологических схем, обеспечивающих совмещение процессов разделения, и поиск более дешевых исходных соединений с учетом возможности утилизации отходов производства для создания экологически чистых процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fox K., Halsey G. W., Daunt S. I. et al.//J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 4657.
2. Meyer H. O., Schwandt P., Moake G. L., Singh P. P.//Phys. Rev. 1981. V. 23. P. 616.
3. Goeringer H., Schoch B.//Phys. Lett. 1980. V. 97. P. 41.
4. Lezoch P., Trost H. I., Rahman M. A.//Ibid. 1981. V. 98. P. 158.
5. Shotter A. C., Bice A. N., Wonters I. M. et al.//Phys. Rev. Lett. 1981. V. 46. P. 12.
6. Matwioff N. A. Proc. IV. Intern. Conf. on Stable isotope. Jülich, 1981. P. 573.
7. Newcomer A. D., Thomas P. I., Hofmann A. F.//Gastroenterology. 1976. V. 70. P. 923.
8. Lauterburg B. H., Bircher J.//Ibid. 1975. V. 65. P. 556.
9. Shreeve W. W., Shoop J. D., Ott D. G.//Ibid. 1976. V. 71. P. 102.
10. Sherr A. P., Sasaki M., Newman A., Engl N.//J. Med. 1971. V. 285. P. 656.
11. Hepner G. W., Weacoll E. S., Engl N.//Ibid. 1974. V. 291. P. 1384.
12. Lepebere P., Lugak A.//Diabetologia. 1978. V. 14. P. 39.
13. Bircher I., Küpfer A., Gikalon I.//Clin. Pharmacol. 1976. V. 29. P. 484.
14. Proc. I Intern. Conf. on Stable Isotope in Chemistry, Biology and Medicine. Argonne. N. Y.: Acad. Press, 1973.
15. Proc. II. Intern. Conf. on Stable isotopes. Oak Brook, 1975. N. Y.: Acad. Press, 1976.
16. Proc. III Intern. Conf. on Stable isotopes. Oak Brook, 1978. N. Y.: Acad. Press, 1979.
17. Stable isotope in the life sciences. Vienna: IAEA, 1977.
18. Бенедикт М., Пизфорд Т. Химическая технология ядерных материалов. М. 1960.
19. Wooldridge D. E., Venkins F. A.//Phys. Rev. 1936. V. 49. P. 404.
20. Wooldridge D. E., Smith W. R.//Ibid. 1936. V. 50. P. 233.
21. Hertz G. L.//Z. Phys. 1932. B. 79. S. 108.
22. Sherr R.//J. Chem. Phys. 1938. V. 6. P. 251.
23. Hertz G. L.//Z. Phys. 1934. B. 91. S. 810.
24. Capron P., Delfosse J. M., de Hemptine M. I., Taylor H. C.//J. Chem. Phys. 1938. V. 6. P. 656.
25. Capron P., de Hemptine M. I.//Phys. Radium. 1939. T. 10. P. 171.
26. Гвердцители И. Г., Цхакая В. К.//Получение изотопов. М.: Изд-во АН СССР. 1958. С. 113.
27. Гвердцители И. Г., Цхакая В. К.//Атомная энергия. 1959. Т. 6. С. 329.
28. Барвих Г. Ф., Кучеров Р. Я.//Получение изотопов. М.: Изд-во АН СССР, 1958. С. 120.
29. Кучеров Р. Я., Тевзадзе Г. А.//Атомная энергия. 1959. Т. 6. С. 207.
30. Clusius K., Dickel G.//Naturwissenschaften. 1938. B. 26. S. 546.
31. Джонс Р., Ферри В. Разделение изотопов термодиффузией. М.: Изд-во иностр. лит., 1947.
32. Nier A. O.//Phys. Rev. 1939. V. 56. P. 1009.
33. Nier A. O.//Ibid. 1940. V. 57. P. 30.
34. Dickel G.//Helv. phys. acta. 1950. V. 23. P. 103.
35. Nier A. O., Berdeen I.//J. Chem. Phys. 1941. V. 9. P. 690.
36. Watson W. W.//Phys. Rev. 1939. V. 56. P. 29.
37. Bramley A., Brewer A. K.//J. Chem. Phys. 1939. V. 7. P. 553.
38. Crotch W.//Chem. Techn. 1944. V. 17. P. 29.
39. Horibe Y.//J. Chem. Soc. Jap.: Pure Chem. Sect. 1952. V. 73. P. 75.
40. Horibe Y.//Ibid. 1955. V. 76. P. 25.
41. Horibe Y.//Ibid. 1959. V. 80. P. 1206.
42. Rutherford W. M., Keller I. M.//J. Chem. Phys. 1966. V. 44. P. 723.
43. Рабинович Г. Д.//Разделение изотопов и других смесей термодиффузией. М.: Атомиздат, 1981. С. 98.
44. Clusius K., Bühler H. H.//Z. Naturforsch. A. 1954. B. 9. S. 775.
45. Sakata H., Matsuda K., Takeda M.//J. Phys. Soc. Jap. 1953. V. 8. P. 313.
46. Панченков Г. М., Моисеев В. Д.//Журн. физ. химии. 1956. Т. 30. С. 1602.
47. Туницкий Н. Н., Девярых Г. Г., Тихомиров М. В. и др.//Получение изотопов. М.: Изд-во АН СССР, 1958. С. 14.
48. Anderson E. C., Libby W. F.//Phys. Rev. 1947. V. 72. P. 931.
49. Grootes P. M., de Vries A. E., Mook W. G.//Z. Naturforsch. A. 1975. B. 30. S. 1.
50. Kretner R., Dickel G.//Ibid. 1975. B. 30a. S. 554.
51. Staschewski D.//Chem. Technik. 1979. B. 8. S. 269.
52. Schwind R. A.//Chem. Proc. Eng. 1969. № 7. P. 75.
53. Groth W., Ihle H., Murrenhoff A.//Z. Naturforsch. A. 1954. B. 9. S. 805.
54. Девярых Г. Г., Зорин А. Д.//Журн. физ. химии. 1956. Т. 30. С. 1133.
55. Яздин Г. А., Уваров О. В., Жаворонков Н. М.//Докл. АН СССР. 1956. Т. 111. С. 384.
56. Johus T. E.//Proc. Intern. Symp. on Isotope Separation. Amsterdam: North Holland, 1958. P. 74.
57. Уваров О. В., Ссолов Н. М., Ляпин В. В., Жаворонков Н. М.//Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1962. Т. 7. С. 695.
58. Девярых Г. Г., Зорин А. Д., Николаев Н. И.//Журн. прикл. химии. 1958. Т. 31. С. 368.
59. Севрюгова Н. Н., Жаворонков Н. М.//Докл. АН СССР. 1960. Т. 134. С. 87.
60. Beerstsch F., Kuhn W.//Z. Naturforsch. 1953. B. 171. S. 1018.

61. Жаворонков Н. М., Уваров О. В., Бабков С. Н. // Получение изотопов. М.: Изд-во АН СССР, 1958. С. 145.
62. Зельвенский Я. Д., Соколов В. Е., Шалыгин В. А. // Научн. докл. высшей школы. Химия и хим. технология. 1958. № 2. С. 368.
63. Зельвенский Я. Д., Ефремов А. А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1962. № 5. С. 727.
64. Kuhn W., Thürkauf M., Naftan A. // Proc. U. N. Intern. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy (Geneva). 1958. V. 4. P. 371.
65. Naftan A., Kuhn W. // Helv. chim. acta. 1961. V. 44. S. 1474.
66. Тихомиров М. В., Туницкий Н. И. // Журн. прикл. химии. 1959. Т. 32. С. 531.
67. Асатиани П. Я., Каминский В. А., Озиашвили Е. Д. // Isotopenpraxis. 1968. B. 4. S. 275.
68. Асатиани П. Я., Гансон А. Г., Озиашвили Е. Д. и др. // Производство изотопов. М.: Атомиздат, 1973. С. 487.
69. Асатиани П. Я. Дис. ... канд. техн. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1981.
70. Daniels W. R., Edmunds A. O., Lockhart T. M. // Stable isotopes in the life sciences. Vienna: IAEA, 1977. P. 21.
71. London H. // Proc. Intern. Symp. on Isotope Separation. Amsterdam: North Holland, 1958. P. 319.
72. Urey H. C., Greiff L. I. // J. Chem. Phys. 1935. V. 3. P. 321.
73. Urey H. C., Aten A. H., Keston A. S. // Ibid. 1936. V. 4. P. 622.
74. Strank D. R., Harris S. M. // J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 2015.
75. Семиохин И. А., Лынькова А. К., Серенкова А. Г. // Вестн. МГУ. Сер. хим. 1963. № 5. С. 29.
76. Mills G. A., Urey H. C. // J. Amer. Chem. Soc. 1939. V. 61. P. 534.
77. Mills G. A., Urey H. C. // Ibid. 1940. V. 62. P. 1019.
78. Семиохин И. А., Панченков Г. М., Журов Ю. А. // Вестн. МГУ. 1960. № 5. С. 7.
79. Семиохин И. А., Панченко Г. М., Журов Ю. А. // Журн. физ. химии. 1959. Т. 33. С. 2633.
80. Семиохин И. А., Серенкова А. Г., Лынькова А. К. // Вестн. МГУ. Сер. хим. 1962. № 1. С. 39.
81. Шенникова М. К. Дис. ... канд. хим. наук. Горький: ГГУ, 1953.
82. Шнерсон А. Л., Лейтун А. Г. // Журн. прикл. химии. 1946. Т. 19. С. 869.
83. Шапошников Ю. К. // Журн. физ. химии. 1958. Т. 32. С. 870.
84. Taylor T. Y. // J. Chem. Phys. 1963. V. 60. P. 154.
85. Agrawal I. P. // Separation Sci. 1971. P. 819.
86. Ghate M. R., Taylor T. Y. // Ibid. 1975. P. 547.
87. Agrawal I. P. // Ibid. 1971. P. 831.
88. Schwind R. A., Rutherford W. M. // Symp. New Devel. in Radiopharmaceuticals and Labeled Compounds. Copenhagen: IAEA, 1973. P. 225.
89. Озиашвили Е. Д., Егузаров А. С., Джиджейшвили Ш. И., Башкатова Н. Ф. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. Т. 5. С. 247.
90. Озиашвили Е. Д., Егузаров А. С., Джиджейшвили Ш. И., Башкатова Н. Ф. // Stable isotopes in the life sciences. Vienna: IAEA, 1977. P. 29.
91. Юри Г. В. // Химия изотопов. Ч. I. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. С. 86.
92. Roberts I., Thode H. G., Urey H. C. // J. Chem. Phys. 1939. V. 7. P. 137.
93. Hutchison C. A., Stewart D. W., Urey H. C. // Ibid. 1940. V. 8. P. 532.
94. Staranks D. R., Harris S. M. // J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 2015.
95. Becker E. W., Bier K. // Z. Naturforsch. A. 1952. B. 7. S. 651.
96. Brown L. L., Drury I. S. // Ibid. 1952. B. 7. S. 664.
97. Brown L. L., Drury I. S. // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1973. V. 35. P. 2897.
98. Piez K. A., Eagle H. // Science. 1955. V. 122. P. 968.
99. Schütze H., Kulicke P. // Dritte Arbeitstagung über Stable Isotope. Leipzig, 1963. S. 217.
100. Davidson C. N., Hann C. K., Sheline R. K. // J. Amer. Chem. Soc. 1961. V. 83. P. 2389.
101. Davidson C. N., Mann C. K., Sheline R. K. // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. P. 1519.
102. Holmberg K. E. // Acta Chem. Scand. 1962. V. 16. P. 1045.
103. Ciric M., Krell E. // Isotopenpraxis, 1969. B. 3. S. 21.
104. Wetrel K. // Kernenergie. 1966. B. 9. S. 203.
105. Palko A. A., Landau L., Drury I. S. // Ind. Eng. Chem. Proc. Dos. Devel. 1971. V. 10. P. 79.
106. Stiehl G., Kiessling R. // Kernenergie, B. 5. S. 322.
107. А. с. 154 241 СССР // Б. И. 1963. № 9. С. 19.
108. Беленов Э. М., Маркин Е. П., Ораевский А. И., Романенко В. И. // Журн. эксперим. и теор. физики. 1973. Т. 18. С. 196.
109. Makrussia T. I., Clark M. D. // Appl. Phys. Lett. 1976. V. 28. P. 372.
110. Семиохин И. А., Андреев Ю. П., Панченков Г. М. // Журн. физ. химии. 1963. Т. 37. С. 2782.
111. Андреев Ю. П., Семиохин И. А., Панченков Г. М. // Там же. 1964. Т. 38. С. 1032.
112. Андреев Ю. П., Семиохин И. А., Панченков Г. М. // Там же. 1964. Т. 38. С. 2087.
113. Сироткина В. А., Семиохин И. А. // Там же. 1968. Т. 42. С. 1300.
114. Семиохин И. А., Ксровкин В. К., Панченков Г. М., Бахчеванский Х. С. // Там же. 1964. Т. 38. С. 2072.
115. Никитин И. В., Еремин Е. Н. // Там же. 1962. Т. 36. С. 616.
116. Семиохин И. А., Андреев Ю. П., Панченков Г. М. // Там же. 1964. Т. 38. С. 794.

117. Семиохин И. А., Андреев Ю. П.//Там же. 1966. Т. 40. С. 2377.
118. Семиохин И. А., Сироткина В. А., Филипов Ю. В.//Там же. 1968. Т. 42. С. 1536.
119. Басов Н. Г., Беленов Э. М., Исаков В. А. и др.//Журн. эксперим. и теор. физики. 1975. Т. 68. С. 2032.
120. Егиазаров А. С., Абзианидзе Т. Г., Бурхударова Т. М. и др.//Изв. АН ГССР. Сер. хим. 1978. Т. 4. С. 354.
121. Абзианидзе Т. Г., Андриющенко В. Н., Бахтадзе А. Б. и др.//Stable Isotopes in the life sciences. Vienna: IAEA, 1977. P. 69.
122. Liuti I., Dondes S., Harteck P.//J. Chem. Phys. 1966. V. 44. P. 4052.
123. Баграташвили В. Н., Летохов В. С., Макаров А. Д., Рябов Е. А.//Многофотонные процессы в молекулах в инфракрасном лазерном поле. М.: ВИНТИ, 1981. Т. 2. С. 83.
124. Розен А. Н.//Теория разделения изотопов в колоннах. М.: Атомиздат, 1960. С. 438.
125. Bitterson S., Houston P.//J. Chem. Phys. 1977. V. 67. P. 4819.
126. Droin M., Gauthier M., Pilon R. et al.//Chem. Phys. Lett. 1978. V. 60. P. 16.
127. Баграташвили В. Н., Должиков В. С., Летохов В. С., Рябов Е. А.//Письма в ЖЭТФ. 1978. Т. 4. С. 1181.
128. Gauthier M., Haskett P. A., Droin M., et al.//Gen. J. Chem. 1978. V. 56. P. 2227.
129. Аватков О. Н., Бахтадзе А. Б., Должиков В. С. и др.//XI Всесоюз. конф. по когерентной и нелинейной оптике: Тез. докл. Ереван, 1982.
130. Bagratashvili V. N., Doljikov V. S., Letokhov V. S., Ryabov E. A.//Appl. Phys. 1979. V. 20. P. 231.
131. Lyman J. L., Rocwood D. C.//J. Appl. Phys. 1976. V. 47. P. 595.
132. Vizhin V. V., Molin Yu. N., Petrov A. K. et al.//React. Kinet. Catal. Lett. 1977. V. 7. P. 303.
133. Абдушлишвили Г. Н., Аватков О. Н., Бахтадзе А. Б. и др.//Квантовая электроника. 1981. Т. 8. С. 534.
134. Аватков О. Н., Вецко В. М., Есадзе Г. Г. и др.//Там же. 1981. Т. 8. С. 1119.
135. Абзианидзе Т. Г., Егиазаров А. С., Петров А. К., Самсонов Ю. Н.//Там же. 1981. Т. 8. С. 565.
136. Абзианидзе Т. Г., Егиазаров А. С., Петров А. К., Самсонов Ю. Н.//Сообщ. АН ГССР. 1980. Т. 98. С. 93.
137. Абдушлишвили Г. Н., Аватков О. Н., Андриющенко В. Н. и др.//Письма в ЖЭТФ. 1979. Т. 5. С. 849.
138. Avatkov O. N., Bakhtadze A. B., Esadze G. C. et al.//Abstr. of Contributed papers of the 2-nd Intern. Conf. on Multiphoton Processes, Budapest, 1980. P. 1.
139. Абдушлишвили Г. Н., Аватков О. Н., Баранов В. Ю. и др.//Материалы IV Международ. симпоз. по газовым проточным и химическим лазерам. Стреза (Италия), 1982. А-35.
140. Абдушлишвили Г. Н., Аватков О. Н., Баграташвили В. Н. и др.//Квантовая электроника. 1982. Т. 9. С. 743.
141. Avatkov O. N., Bakhtadze A. B., Baranov V. Yu. et al.//Appl. Optics. 1984. V. 23. P. 26.
142. Абзианидзе Т. Г. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1983.
143. Петров А. К., Абзианидзе Т. Г., Егиазаров А. С., Озишвили Е. Д.//Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1983. № 3. С. 101.
144. Center R. E.//J. Quant. Electr. 1974. V. OE-10. P. 203.
145. Hann M. H., Rice D. K., Eguchi R. G.//Ibid. 1974. V. OE-10. P. 682.
146. Ковш И. В.//Тр. ФИАН. Т. 116. М.: Наука, 1980. С. 54.
147. Абзианидзе Т. Г., Баранов В. Ю., Бахтадзе А. Б. и др.//Квантовая электроника. 1986. Т. 13. С. 206.
148. Изюмов С. В. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МФТИ, 1984.