

## 2. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

### 2.1 Газовая диффузия

**Диффузия** газов через пористые перегородки (фильтры) при пониженном давлении является одним из важнейших методов разделения тяжелых, а также многих легких изотопов. Метод газовой диффузии использует различие в скоростях движения различных по массе молекул газа. Понятно, что он будет подходить только для веществ, находящихся в газообразном состоянии.

Газообразное соединение разделяемого элемента при достаточно низких давлениях  $\sim 0,1 \text{ н/м}^2$  ( $\sim 10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$ ) «прокачивается» через пористую перегородку, содержащую до  $10^6$  отверстий на  $1 \text{ см}^2$ . При достаточно низких давлениях, когда длина свободного пробега молекул значительно превышает средний диаметр пор (молекулярное течение, кнудсеновская диффузия или эффузия), каждый компонент смеси газов движется независимо от других под действием градиента парциального давления. Лёгкие молекулы проникают через перегородку быстрее тяжёлых, так как скорости молекул обратно пропорциональны квадратному корню из их молекулярного веса. В результате газ обогащается лёгкой компонентой по одну сторону перегородки и тяжёлой — по другую.

Поясним принцип действия метода газовой диффузии.

При различных скоростях движения молекул, если заставить их двигаться через тонкую трубочку, более быстрые и легкие из них обгонят более тяжелые. Для этого трубка должна быть настолько тонка, чтобы молекулы двигались по ней поодиночке. Таким образом, ключевой момент здесь - изготовление пористых мембран для разделения. Они должны не допускать утечек, выдерживать избыточное давление. Поскольку легкий изотоп диффундирует быстрее, чем тяжелый, то газ, прошедший через пористую перегородку, обогащается легким изотопом. Для некоторых легких элементов степень разделения может быть достаточно велика, но для урана - только 1.00429 (выходной поток каждой ступени обогащается в 1.00429 раза). Поэтому газодиффузионные обогатительные предприятия - циклопические по размерам, состоящие из тысяч ступеней обогащения.

Скорость движения пропорциональна частоте столкновений молекул с поверхностью пор, т.е. средней тепловой скорости молекул:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (2)$$

где  $T$  – температура, К;  $R$  – газовая постоянная,  $M$  – масса молекулы. Так как  $\bar{v}_1 > \bar{v}_2$  при  $M_1 > M_2$ , то часть смеси, прошедшая через фильтр обогащается лёгким изотопом.

При истечении в абсолютный вакуум достигается максимальное значение коэффициента разделения изотопных молекул при их диффузии через пористые перегородки:

$$\alpha_m = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \quad (3)$$

где  $M_1$  и  $M_2$  – молекулярные веса легкой и тяжелой изотопных молекул.

Для большинства элементов

$$\alpha_m - 1 = \varepsilon_m \approx \frac{\Delta M}{2M}. \quad (4)$$

где  $\Delta M = M_2 - M_1$ .

Так как диффузия через фильтр происходит в пространство, заполненное тем же газом при пониженном давлении, то реальный коэффициент обогащения  $\varepsilon < \varepsilon_m$  из-за частичного обратного перетекания обогащённой смеси.

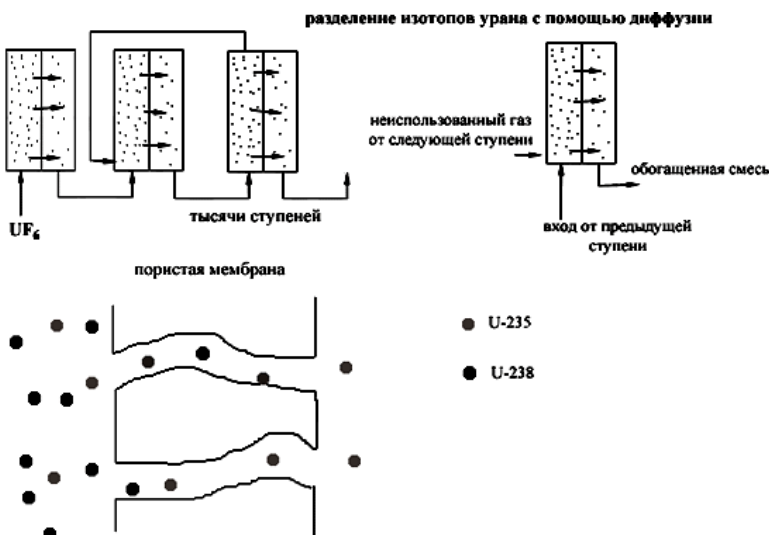
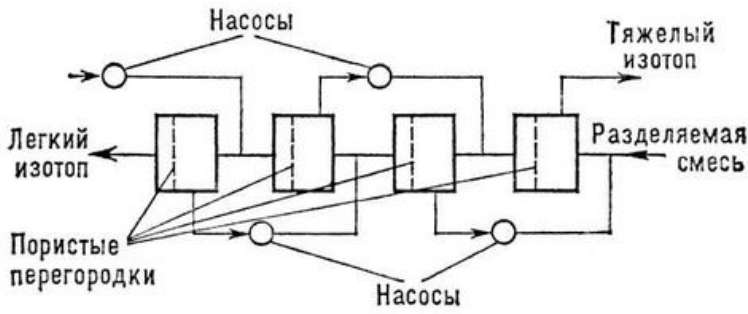


Рис. 2. Схема метода газовой диффузии.

Метод газовой диффузии впервые осуществили Линдеман и Астон (1913). В дальнейшем он был разработан для промышленного производства урана, обогащённого  $^{235}\text{U}$ . Для разделения применяется газ  $\text{UF}_6$ . При этом  $\Delta M/2M = 3/2 * 350 = 0,0043$ .

Этот метод разделения изотопов дает малые коэффициенты разделения, но легко позволяет провести каскадирование. Таким образом, в общем можно получить большой коэффициент разделения.



**Рис.3.** Блок-схема аппаратуры для разделения изотопов методом газовой диффузии

Если разница в молекулярных массах очень мала, то необходимо повторение этого процесса тысячи раз. Количество операций разделения  $n$  определяется соотношением:

$$q = \alpha^n, \quad (5)$$

где  $q$  — необходимая степень разделения.

Диффузионный разделительный каскад состоит из многих ячеек (ступеней). Каждая ячейка — камера разделена на две части пористой перегородкой, по одну сторону которой нагнетается насосом газообразная изотопная смесь. Размер пор — порядка длины свободного пробега данных молекул при используемом давлении. Часть смеси проходит через перегородку и при этом обогащается легким компонентом, т.к. скорость его диффузии больше. Из одной части камеры выводится обогащенный поток, из другой — обедненный. Оба потока поступают на соответствующие ступени каскада для дальнейшего разделения. Используется также диффузия разделяемой смеси в каком-либо постороннем газе (или лучше в паре), который легко потом отделить от смеси конденсацией. Смесь подается в струю пара, и часть ее с большим содержанием легкого компонента диффундирует против потока пара.

На этом методе основана работа гигантских газодиффузионных заводов для получения  $^{235}\text{U}$  из газообразного  $\text{UF}_6$  ( $\alpha \sim 1,0043$ ). Для получения из природного урана с обогащением по  $^{235}\text{U}$  4% требуется 1000-1500 ступеней, а для получения «оружейного» урана около 4000 единичных операций разделения. Газодиффузионные заводы для промышленного разделения изотопов урана действуют в России, Франции, Англии и Китае.

### 2.3 Диффузия в потоке пара (противопоточная масс-диффузия)

Различие скоростей диффузии двух изотопов в потоке третьего (разделительного) газа приводит к частичному разделению изотопной смеси. Эффект изотопного разделения при диффузии в струю пара был открыт Г.Герцем в 1922.

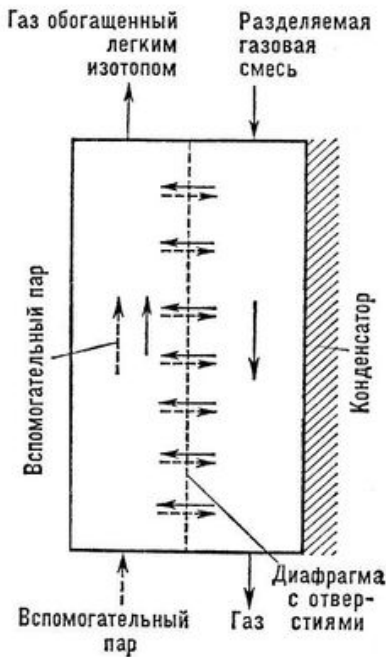
**Рис.4.** Схема устройства для разделения изотопов методом масс-диффузии.

Коэффициент обогащения:

$$\varepsilon_m = \frac{D_{13} - D_{23}}{D_{23}} = \frac{(M_2 - M_1)M_3}{2M(M_1 + M_3)}, \quad (6)$$

где  $D_{13}, D_{23}$  — коэффициенты диффузии изотопов в третий газ. В качестве третьего газа используют пары, которые можно затем легко сконденсировать и отделить от смеси изотопов. Умножение элементарного эффекта возможно при увеличении потока пара. Процесс можно проводить в каскадах разделительных насосов (Герц) или противоточных цилиндрических колоннах (**Рис.4**).

Разделение изотопов происходит в цилиндрическом сосуде (колонне), перегородженном вдоль оси диафрагмой, содержащей около  $10^3$  отверстий на  $1 \text{ см}^2$ . Газообразная изотопная смесь движется навстречу потоку вспомогательного пара. Вследствие градиента (перепада) концентрации газа и пара в поперечном сечении цилиндра и большего коэффициента диффузии для лёгких молекул происходит обогащение лёгким изотопом части газа, прошедшего сквозь поток пара в левую часть цилиндра. Обогащённая часть выводится из верхнего конца цилиндра вместе с основным потоком пара, а оставшаяся в правой половине часть газа движется вдоль диафрагмы и отводится из аппарата. Пар, проникший в правую



часть, конденсируется. Цилиндрическая пористая диафрагма служит для предотвращения перемешивания обогащённой и обеднённой смеси и для создания регулируемых извне вертикальных потоков газа.

Таким образом, первичный изотопный эффект возникает при диффузии смеси в радиальном потоке пара. Противоточное движение в вертикальном направлении переводит радиальный эффект изотопного разделения в осевой и обеспечивает умножение эффекта, зависящее от высоты колонны.

На разделительных установках, состоящих из нескольких десятков последовательно соединённых диффузионных колонок с испаряющейся жидкостью (ртуть, ксилол и др.), разделяются в лабораторных масштабах (до 1 кг) изотопы неона, аргона, углерода, криптона, серы.

## 2.4 Термодиффузия

В этом случае опять же, используется различие в скоростях движения молекул.

Перепад температуры в газе или жидкости вызывает диффузию, приводящую к частичному изотопному разделению.

В бинарной смеси при постоянном давлении в отсутствии внешних сил полный диффузионный поток вещества равен

$$j_i = -nD_{12} \text{grad} c_i - n(D_T/T) \text{grad} T, \quad (7)$$

где  $D_{12}$  — коэффициент диффузии,  $D_T$  — коэффициент Т.,  $n$  — число частиц смеси в единице объёма,  $c_i = n_i/n$  — концентрация частиц  $i$ -й компоненты ( $i = 1, 2$ ). Распределение концентрации в стационарном состоянии может быть найдено из условия  $j_i = 0$ , откуда  $\text{grad} c_i = -(k_T/T) \text{grad} T$ , где  $k_T = D_T/D_{12}$  — термодиффузионное отношение, пропорциональное произведению концентраций компонент. Коэффициент Т. сильно зависит от межмолекулярного взаимодействия, поэтому его изучение позволяет исследовать межмолекулярные силы в газах.

Если поток, вызванный термодиффузией, уравновешен противоположным ему потоком, обусловленным диффузией, то первичный коэффициент обогащения определяется формулой:

$$\varepsilon_m = \alpha_T \ln \left( \frac{T_1}{T_2} \right), \quad (8)$$

где  $\alpha_T$  — постоянная термодиффузии, зависящая от характера межмолекулярного взаимодействия и относительной разности масс молекул. В большинстве газовых смесей в холодной области возрастает концентрация тяжёлого газа, в горячей — лёгкого.

Для умножения обычно малого первичного эффекта применяется противоточная диффузионная колонна, состоящая из охлаждаемой снаружи вертикальной трубки, внутри которой помещается нагреваемая металлическая нить или трубка меньшего диаметра (Рис.5). Такая колонна в зависимости от ее высоты равноценна многим последовательно соединённым ступеням. Прямой и возвратный потоки в колонне обеспечиваются естественными конвекционными токами (вдоль раскаленной проволоки ток направлен вверх, а вдоль стенок — вниз). Между потоками в каждом поперечном сечении протекают термодиффузионные процессы, последовательное наложение которых приводит к накоплению тяжелого изотопа внизу колонны, а более легкого — наверху. Разность температур вызывает непрерывно идущее поперечное термодиффузионное разделение и одновременно создаёт вертикальную конвенцию газовой смеси: лёгкий изотоп, обогащаемый около нагретой трубки ( $T_1$ ) уносится восходящим конвективным потоком к верхнему концу колонны, а тяжёлый — увлекается вниз. При достаточной длине колонны можно достичь почти полного разделения смеси.

Термодиффузионный метод позволяет разделять изотопы как в газообразной, так и в жидкой фазе. Возможный ассортимент разделяемых изотопов шире, чем при разделении методом газовой диффузии или диффузии в потоке пара. Однако для жидкой фазы коэффициент разделения мал. Метод удобен при разделении изотопов в лабораторных условиях вследствие простоты, отсутствия вакуумных насосов и т. д.

Методом термодиффузии получены изотопы (концентрация выше 99%):  $^3\text{He}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{18}\text{O}$ ,  $^{20}\text{Ne}$ ,  $^{22}\text{Ne}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{37}\text{Cl}$ ,  $^{36}\text{Ar}$ ,  $^{84}\text{Kr}$ ,  $^{86}\text{Kr}$ ,  $^{136}\text{Xe}$ . Термодиффузия в жидком  $\text{UF}_6$  применялась в США для обогащения природного урана  $^{235}\text{U}$  до концентрации 1% перед окончательным разделением его на электромагнитной установке. Термодиффузионный завод состоял из 2142 колонок высотой 15 м.

Несмотря на свою простоту, в этом методе требуются большие энергозатраты для создания и поддержания нагрева. Поэтому в промышленности не применяется.

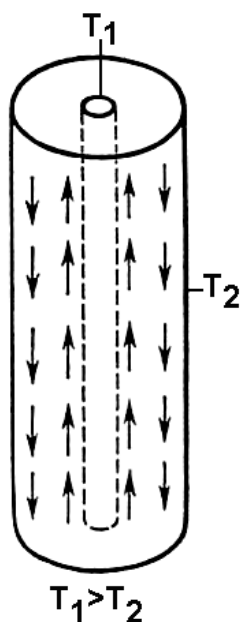


Рис.5. Схема термодиффузионной разделительной колонны с кольцевым зазором.

## 2.5 Электролиз воды

При электролизе воды или водных растворов электролитов скорость электролиза  $D_2O$  много меньше, чем  $H_2O$ . В результате в электролите растёт концентрация дейтерия ( $\alpha=6-8$ ). Электролиз воды был первым промышленным методом получения тяжёлой воды (электролизный завод в Норвегии в 40-х производил тонны  $D_2O$  в год). Для получения чистой  $D_2O$  применяют электролитический каскад из 15 ступеней в сочетании с изотопным обменом на первых трёх ступенях. Этот самый эффективный метод получения дейтерия (коэффициент разделения более 7). Электролиз требует значительных затрат электроэнергии (на 1 кг  $D_2O$  125000 кВт.ч). По экономическим соображениям, если он и задействуется, то на поздних стадиях очистки. Электролиз можно применять для отделения трития от протия ( $\alpha=14$ ). Для других элементов электролиз не эффективен: Разделение изотопов лития и калия электролизом их хлористых солей производится только в лабораторных количествах.

## 2.6 Миграция ионов

При прохождении электрического тока через электролит (водный раствор, расплав соли) более подвижные ионы концентрируются у катода. Первичный эффект обогащения (для большинства элементов  $\varepsilon < 10^{-2}$ ) может быть умножен в противоточных ячейках.

## 2.7 Газовое центрифугирование

Впервые эта технология была разработана в Германии, во время второй мировой, но промышленно нигде не применялась до начала 60-х. Разделение осуществляется за счет различия центробежных сил, действующих на молекулы разных масс (Рис.6). Компоненты изотопной смеси, заполняют ротор центрифуги, который представляет собой тонкостенный и ограниченный сверху и снизу цилиндр, вращающийся с очень высокой скоростью в вакуумной камере. В центрифуге, вращающейся с большой окружной скоростью (100 м/сек), более тяжёлые молекулы под действием центробежных сил концентрируются у периферии, а лёгкие молекулы — у оси ротора центрифуги. Поток пара во внешней части с тяжёлым изотопом направлен вниз, а во внутренней с лёгким изотопом — вверх.

Во вращающемся газе устанавливается равновесное распределение плотности

$$n = n_0 \exp\left(\frac{M\omega^2 r^2}{2RT}\right), \quad (9)$$

где  $\omega$  - угловая скорость,  $r$  – радиус вращения,  $n_0$  – плотность при  $r=0$ .

В смеси двух идеальных газов с молекулярными массами  $M_1$  и  $M_2$ , помещённой во вращающийся полый цилиндр (ротор), распределение устанавливается для каждого газа независимо. Поэтому максимальный коэффициент разделения в радиальном направлении:

$$\alpha_m = \frac{n_{10}/n_1}{n_{20}/n_2} = \exp\left(\frac{\Delta M v^2}{RT}\right), \quad (10)$$

где  $v$  – линейная скорость вращения ротора радиуса  $r_0$ .

Большое преимущество центрифугирования состоит в зависимости коэффициента разделения от абсолютной разницы в массе, а не от отношения масс. Центрифуга одинаково хорошо работает и с легкими и с тяжелыми элементами. Центрифугирование используется преимущественно для разделения изотопов и тяжёлых элементов. Степень разделения пропорциональна квадрату отношения скорости вращения к скорости молекул в газе. Отсюда очень желательно как можно быстрее раскрутить центрифугу. Типичные линейные скорости вращающихся роторов 250-350 м/с, и до 600 м/с в усовершенствованных центрифугах. Типичный коэффициент сепарации - 1.01 - 1.1.

Соединение нескольких центрифуг в каскад обеспечивает необходимое обогащение изотопов. Сотни тысяч соединённых в каскады центрифуг, ротор каждой из которых совершает более тысячи оборотов в секунду, используются в настоящее время на современных разделительных производствах как в России, так и в других развитых странах мира.

Для умножения первичного эффекта применяется противоточная циркуляция газов внутри ротора, преобразующая радиальное обогащение в аксиальное и позволяющая производить отбор обогащённой и обеднённой фракцией вблизи торцевых крышек ротора. Здесь смесь циркулирует, двигаясь вверх, вдоль оси вращения в центральной части, и вниз – по периферии. Такая центрифуга – аппарат колоночного типа с многократным повторением элементарного разделительного эффекта (в каждом поперечном сечении) вдоль направления прямого и возвратного потоков.

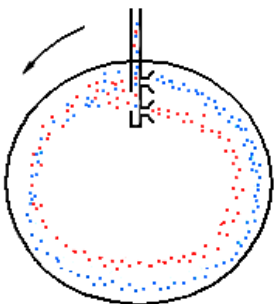


Рис.7. Схема метода газового центрифугирования

Разделительная мощность центрифуги ограничена максимальным теоретическим значением:

$$\rho D \left( \frac{\Delta M v^2}{2RT} \right)^2 \frac{\pi z}{2}, \quad (11)$$

где  $\rho$  - плотность,  $D$  – коэффициент взаимной диффузии изотопов,  $z$  – длина ротора.

Центрифуги использовались впервые Линдерманом и Астоном в 1919, в дальнейшем применялись для разделения изотопов углерода (в виде  $\text{CCl}_4$ ), хлора, брома, криптона, ксенона и урана (в виде  $\text{UF}_6$ ). Для обогащения  $^{235}\text{U}$  используют эффект разделения, создаваемый центробежными силами при искривлении потока  $\text{UF}_6$  (аэродинамическая сепарация). Этот способ можно рассматривать как вариант центрифугирования, но вместо закручивания газа в центрифуге, он завихряется при выходе из специальной форсунки, куда подается под большим давлением. В Германии используется разделительное сопло, а в ЮАР - вихревая трубка. Для увеличения первичного эффекта к  $\text{UF}_6$  добавляют лёгкий вспомогательный газ ( $\text{H}_2$  или  $\text{He}$ ), увеличивающий скорость  $\text{UF}_6$  в потоке смеси. При этом возрастают и действующие на  $\text{UF}_6$  центробежные силы и  $\varepsilon_m$  в 4 – 8 раз выше, чем в случае газовой диффузии.

По сравнению с газодиффузионными установками этот метод имеет уменьшенное энергопотребление, большую легкость в наращивании мощности. Недостаток метода – низкая производительность центрифуг и необходимость обеспечения очень больших угловых скоростей (порядка 60000 об/мин). В настоящее время газовое центрифугирование - основной метод разделения изотопов урана необходимых для обеспечения работы ядерных реакторов атомных электростанций. Центрифуги используются также для производства изотопов примерно тридцати химических элементов средней части периодической системы.