

6. РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ

6.1 Общие замечания

Изотопов разделение – разделение смеси изотопных веществ на компоненты, содержащие отдельные изотопы.

Чаще всего разделение изотопов на отдельные изотопы сводится к выделению из смеси одного из изотопных веществ или просто к концентрированию этого вещества в смеси. Примером может служить извлечение ${}^6\text{Li}$, ${}^{235}\text{U}$, D. **Разделение изотопов** всегда сопряжено со значительными трудностями, т.к. изотопы, представляющие собой незначительно отличающиеся по массе вариации одного элемента, химически ведут себя практически одинаково. Все же скорость прохождения некоторых реакций отличается в зависимости от изотопа элемента, кроме того, можно использовать различие в их физических свойствах, например, в массе. Для разделения изотопов используют различия физических или химических свойств веществ, обусловленные различием в их изотопном составе.

Методы разделения изотопов основаны на различиях в свойствах изотопов и их соединений, связанных с различием масс их атомов (изотопные эффекты). Для большинства элементов относительная разность масс изотопов весьма мала, малы и изотопные эффекты. Этим определяется сложность задачи.

Во всякой разделит, установке исходная смесь делится не менее чем на две фракции, одна из которых обогащается концентрируемым изотопом за счет других. Эффективность работы разделит, установки определяется её производительностью G и коэффициентом разделения α . Для смеси двух изотопов

$$\alpha = \frac{C'}{1-C'} \cdot \frac{1-C''}{C''}$$

где C' и $(1 - C')$ — относительные содержания лёгкого и тяжёлого изотопов в обогащенной смеси, а C'' и $(1 - C'')$ — в первичной смеси.

Если $\alpha-1 < 1$, что имеет место для большинства методов, то обычно пользуются коэффициентом обогащения $\varepsilon = \alpha - 1$.

Повышение α обычно связано с уменьшением G . Поэтому методы, обеспечивающие большие α , не всегда оказываются экономически выгодными. Выбор метода определяется свойствами элемента, содержанием в смеси концентрируемого изотопа, заданной степенью разделения $q = \alpha^N$, (N - число ступеней разделения).

Различают молекулярно-кинетические, физико-химические и электромагнитные методы изотопного разделения. Первые два метода основаны на различии средне статистических свойств изотопных соединений, обусловленном разницей масс изотопов. Для этих методов α , как правило, невелики, а G могут быть большими. Электромагнитные методы основаны на различном поведении изотопов в электрических и магнитных полях. Как правило, эти методы позволяют получить высокие значения α при малых G в одном цикле разделения изотопов.

Для большинства методов α лишь немного больше единицы, поэтому для получения высокой изотопной концентрации единичную операцию разделения изотопов приходится многократно повторять. Только при электромагнитном разделении α составляет 10—1000 за 1 цикл разделения. Выбор метода разделения изотопов зависит от свойств разделяемого вещества, требуемой степени разделения, необходимого количества изотопов, экономичности процесса (при значительном масштабе производства изотопов) и т. п.

Для изучения свойств изотопов и для их применения в научных и прикладных целях требуется их получение в более или менее заметных количествах. В обычных масс-спектрометрах достигается практически полное разделение изотопов, однако количество их ничтожно мало. Поэтому усилия ученых и инженеров были направлены на поиски других возможных методов разделения изотопов. В первую очередь были освоены физико-химические методы разделения, основанные на различиях в таких свойствах изотопов одного и того же элемента, как скорости испарения, константы равновесия, скорости химических реакций и т.п. Наиболее эффективными среди них оказались методы ректификации и изотопного обмена, которые нашли широкое применение в промышленном производстве изотопов легких элементов: водорода, лития, бора, углерода, кислорода и азота. Другую группу методов образуют так называемые молекулярно-кинетические методы: газовая диффузия, термодиффузия, масс-диффузия (диффузия в потоке пара), центрифугирование.

В соответствии с используемым изотопным эффектом существуют различные методы разделения изотопов: газовая диффузия (различия в коэффициентах диффузии), жидкостная термодиффузия (различие коэффициентов термодиффузии), ректификация или дистилляция (различие давлений пара),

химический обмен (неравномерное распределение изотопов при изотопическом обменном равновесии), кинетический метод (различие констант скоростей химических реакций), газовое центрифугирование (различие плотностей), электромагнитный метод (различие удельных зарядов ионов), AVLIS (испарение с использованием лазера) и электролиз.



Рис.1. Газодиффузионный завод для производства ^{235}U в Ок-Ридже (США).

В связи с потребностью для нужд ядерной энергетики больших количеств таких изотопов, как дейтерий ^{235}U , многие методы разделения изотопов получили промышленное использование: метод диффузии – для выделения ^{235}U с применением газообразного UF_6 , методы ректификации, химического обмена и электролиза для выделения дейтерия. Промышленное значение

имеет разделение изотопов лития.

Однократная операция разделения изотопов приводит лишь к небольшому обогащению разделяемой смеси по требуемому изотопу, что связано с малыми значениями изотопных эффектов. Поэтому для полного выделения или значительного концентрирования одного из изотопных веществ операцию разделения многократно повторяют в ступенчатом разделительном каскаде. Ступень каскада представляет собой один или несколько параллельно соединенных разделительных аппаратов; ступени соединены между собой последовательно. Поскольку исходное содержание выделяемого изотопного вещества обычно мало, то поток исходной смеси, проходящей через каскад, очень велик по сравнению с количеством получаемого продукта.

Поток исходной смеси подается на первую ступень каскада. В результате операции разделения он разбивается на два потока: обедненный – удаляемый из каскада, и обогащенный – подаваемый на 2-ю ступень. На 2-й ступени обогащенный поток вторично подвергается разделению: обогащенный поток 2-й ступени поступает на 3-ю, а ее обедненный поток возвращается на предыдущую (1-ю) и т.д. С последней ступени каскада отбирается готовый продукт с требуемой концентрацией заданного изотопа. Поток смеси, протекающий по каскаду от предыдущих ступеней к последующим, называется прямым, или обогащаемым, а протекающий в обратном направлении – возвратным, или обедняемым.

Замечание. На производительность подобной каскадной системы влияют две причины: степень обогащения на каждой из ступеней и потери искомого изотопа в отходном потоке. Поясним второй фактор. На каждой из стадий обогащения поток разделяется на две части - обогащенную и обедненную нужным изотопом. Поскольку степень обогащения чрезвычайно низка, суммарная масса изотопа в отработанной породе может легко превысить его массу в обогащенной части. Для исключения такой потери ценного сырья обедненный поток каждой последующей ступени попадает снова на вход предыдущей. Исходный материал не поступает на первую стадию каскада. Он вводится в систему сразу на некоторую, n -ю ступень. Благодаря этому с первой ступени выводиться в утиль сильно обедненный по основному изотопу материал.

Количество произведенного обогащенного материала зависит от желаемой степени обогащения и обеднения выходных потоков. Если исходное вещество имеется в большом количестве и дешево, то производительность каскада можно увеличить за счет отбрасывания вместе с отходами и большого количества неизвлеченного полезного элемента (пример - производство дейтерия из обычной воды). При необходимости достигается большая степень извлечения изотопа из материала-сырца (например, при обогащении урана или плутония).

Выбор метода разделения изотопов зависит от величины лежащего в его основе изотопного эффекта, определяющего значение коэффициента разделения, а также от экономических показателей: затрата энергии, стоимость аппараты, производительность, надежность и др. В **Табл.3** на примере трех видов изотопов проведено сравнение методов разделения изотопов для водорода, углерода и урана.

Табл. 3 Эффективности различных методов разделения водорода, углерода и урана:

Метод разделения	H/D	C-12/13	U-235/238
Химическое обогащение	1.2-3	1.02	1.0015
Дистилляция	1.05-1.6	1.01	-
Газовая диффузия	1.2	1.03	1.00429
Центрифугирование (250 м/с)	1.01	1.01	1.026
Центрифугирование (600 м/с)	-	-	1.233
Электролиз	7	-	-

Методы изотопного разделения имеют особенности, определяющие области их наиболее эффективного применения. При изотопном разделении лёгких элементов с массовыми числами около 40 экономически более выгодны и эффективны дистилляция, изотопный обмен и электролиз. Для разделения изотопов тяжёлых элементов применяются диффузионный метод, центрифугирование и электромагнитное разделение. Однако газовая диффузия и центрифугирование могут быть использованы, если имеются газообразные соединения элементов. Поскольку таких соединений мало, реальные возможности этих методов пока ограничены. Термодиффузия позволяет разделять изотопы как в газообразном, так и в жидком состоянии, но при разделении изотопов в жидкой фазе α мало. Электромагнитный метод обладает большим α , но имеет малую производительность и применяется главным образом при ограниченных масштабах производства изотопов.

В последнее время активно разрабатывается плазменная технология разделения изотопов, основанная на ионно-циклотронном резонансе.

Важнейшая технология, реализованная на практике – разделение изотопов урана-235 и урана-238. Методы газовой диффузии, основанные на различной скорости диффузии изотопных компонентов в высокодисперсных пористых средах, были использованы в годы второй мировой войны при организации промышленного производства разделения изотопов урана в США в рамках так называемого Манхэттенского проекта по созданию атомной бомбы. Для получения необходимых количеств урана, обогащенного до 90% легким изотопом ^{235}U – главной «горючей» составляющей атомной бомбы, были построены заводы, занимавшие площади около четырех тысяч гектар. После войны в СССР были построены заводы по производству обогащенного урана для военных целей, также основанные на диффузионном методе разделения. В последние годы этот метод уступил место более эффективному и менее затратному методу центрифугирования.

6.2 Газовая диффузия

Диффузия газов через пористые перегородки 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 $\sim 0,1 \text{ н/м}^2$ ($\sim 10^{-3}$ мм рт. ст.) «прокачивается» через пористую перегородку, содержащую до 10^6 отверстий на 1 см^2 . 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.

Исходя из обратно пропорциональной зависимости квадрата средней скорости теплового движения молекул от их массы, можно показать, что максимальный коэффициент разделения изотопных молекул при их диффузии через пористые перегородки определяется выражением

$$\alpha = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}},$$

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

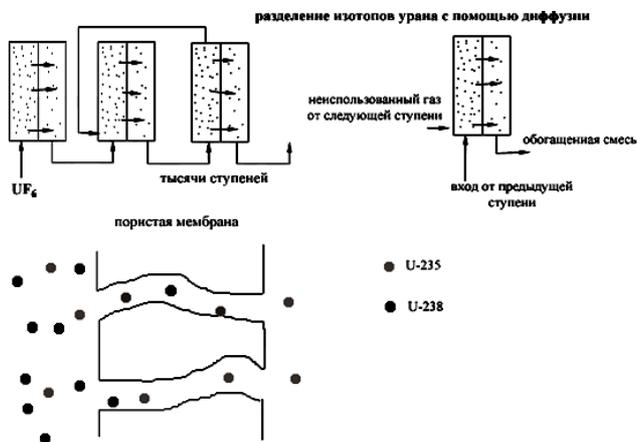


Рис. 2. Схема метода газовой диффузии

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

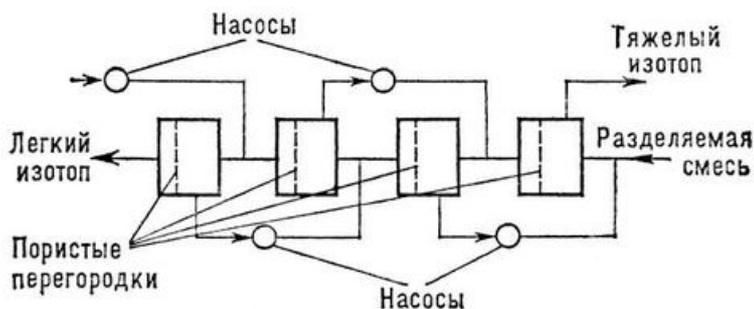


Рис.3. Блок-схема аппаратуры для разделения изотопов методом газовой диффузии

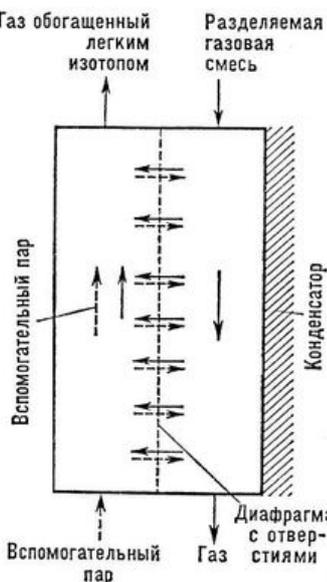
Если разница в молекулярных массах очень мала, то необходимо повторение этого процесса тысячи раз. Количество операций разделения n определяется соотношением:

$$q = \alpha^n,$$

где q — необходимая степень разделения. На этом методе основана работа гигантских газодиффузионных заводов для получения ^{235}U из газообразного UF_6 ($\alpha \sim 1,0043$). Для получения необходимой концентрации ^{235}U требуется около 4000 единичных операций 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.

6.3 Диффузия в потоке пара (противопоточная масс-диффузия)



Разделение изотопов происходит в цилиндрическом сосуде (колонне), перегородженном вдоль оси диафрагмой, содержащей около 10^3 отверстий на 1 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. 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.

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

6.4 Термодиффузия

В этом случае опять же, используется различие в скоростях движения молекул. Более легкие из них при существовании разницы температуры имеют свойство оказываться в более нагретой области. Коэффициент разделения зависит от отношения разницы массы изотопов к общей массе и больший для легких элементов. Термодиффузионный процесс проводят в пустотелых колоннах с охлаждаемыми стенками и с раскаленной проволокой, протянутой в центре вдоль колонны. Такая колонна в зависимости от ее высоты равноценна многим последовательно соединенным 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. Несмотря на свою простоту, в этом методе требуются большие энергозатраты для создания и поддержания нагрева. Поэтому широко не применяется.

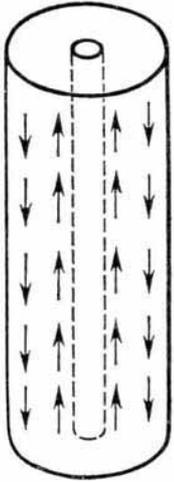


Рис.5. Схема термодиффузионной разделительной колонки.

Обычно термодиффузионная разделительная колонка состоит из двух коаксиально расположенных труб, в которых поддерживаются различные температуры. Разделяемая смесь вводится между ними. Перепад температур ΔT между поверхностями труб создаёт диффузионный поток, что приводит к появлению разности концентрации изотопов в поперечном сечении колонки. Одновременно перепад температур приводит к возникновению конвективных вертикальных потоков газа. Вследствие этого более лёгкие изотопы накапливаются у горячей поверхности внутренней трубы и движутся вверх. Коэффициент разделения

$$\alpha = 1 + \gamma \frac{\Delta T}{T}$$

где γ — постоянная термодиффузии, зависящая от относительной разности масс изотопов, а $T = (T_1 + T_2)/2$. 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 α мало. Метод удобен при разделении изотопов в лабораторных условиях вследствие простоты, отсутствия вакуумных насосов и т. д.

Этим методом был получен He с содержанием 0,2% ^3He (в природной смеси $1,5 \cdot 10^{-5}\%$), изотопы ^{18}O , ^{15}N , ^{13}C , ^{20}Ne , ^{22}Ne , ^{35}Cl , ^{84}Kr , ^{86}Kr с концентрацией $> 99,5\%$. Термодиффузия использовалась в промышленном масштабе в США для предварительного обогащения ^{235}U перед окончательным разделением его на электромагнитной установке. Термодиффузионный завод состоял из 2142 колонн высотой 15 м.

6.5 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 ротора центрифуги. Поток пара во внешней части с тяжёлым изотопом направлен вниз, а во внутренней с лёгким изотопом — вверх. Соединение нескольких центрифуг в каскад обеспечивает необходимое обогащение изотопов. Сотни тысяч соединенных 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.

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. Поэтому центрифугирование пригодно 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.

Применяется противоточная газовая центрифуга, в которой 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.

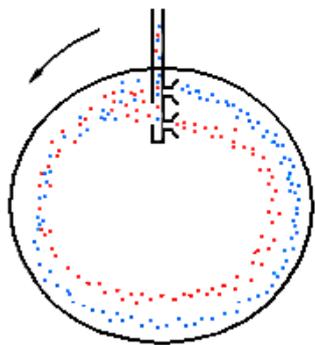


Рис.6 Схема метода газового центрифугирования

Центрифугирование использовано для разделения изотопов углерода (в виде CCl_4), криптона, ксенона и урана (в виде UF_6).

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 необходимого для обеспечения работы ядерных реакторов атомных электростанций для производства изотопов примерно тридцати химических элементов средней части периодической системы.

6.6 Электромагнитное разделение.

Метод электромагнитного разделения основан на различном действии магнитного поля на заряженные частицы различной массы. По сути дела такие установки, называемые калютронами, являются огромными масс-спектрометрами. Ионы разделяемых веществ, двигаясь в сильном магнитном поле, закручиваются с радиусами, пропорциональными их массам и попадают в приемники, где и накапливаются (**Рис.7**).



Рис.7 Схема метода электромагнитного разделения

Вещество, изотопы которого требуется разделить, помещается в тигель ионного источника, испаряется и ионизуется. Ионы вытягиваются из ионизационной камеры сильным электрическим полем, формируются в ионный пучок и попадают в вакуумную разделительную камеру, помещенную в магнитное поле H , направленное перпендикулярно движению ионов. Под действием магнитного поля ионы движутся по окружностям с радиусами кривизны, пропорциональными корню квадратному из отношения массы иона M к его заряду e . Вследствие этого радиусы траектории тяжёлых и лёгких ионов отличаются друг от друга. Это позволяет собирать ионы различных изотопов в приёмники, расположенные в фокальной плоскости установки.

Этот метод позволяет разделять любые комбинации изотопов, обладает очень высокой степенью разделения. Обычно достаточно двух проходов для получения степени обогащения выше 80% из бедного вещества (с исходным содержанием желаемого изотопа менее 1%).

Производительность электромагнитных установок определяется значением ионного тока и эффективностью улавливания ионов. На больших установках ионный ток колеблется от десятков до сотен $ма$, что даёт возможность получать до нескольких граммов изотопов в сутки (суммарно по всем изотопам). В лабораторных сепараторах производительность в 10 - 100 раз ниже.

Электромагнитный метод характеризуется высоким α и возможностью одновременного разделения всех изотопов данного элемента. Обычно на больших промышленных установках для одной ступени разделения $\alpha \sim 10-100$, в лабораторных — в 10—100 раз выше. В большинстве случаев при разделении электромагнитным методом достаточно одной ступени, редко производится повторное разделение предварительно обогащенных изотопных материалов для получения изотопов особо высокой частоты. Основной недостаток метода - относительно низкая производительность, высокие эксплуатационные затраты, значительные потери разделяемого вещества.

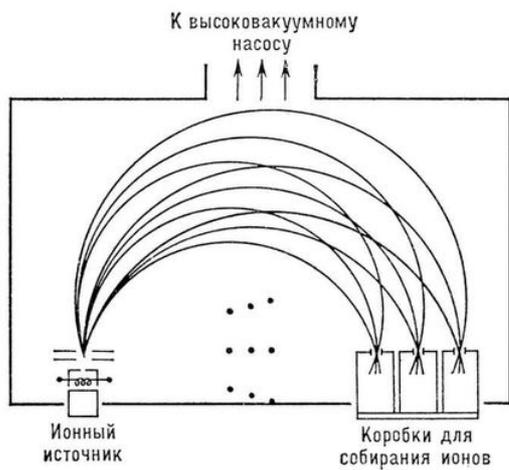


Рис.8. Схематическое изображение электромагнитного разделительного устройства; точки показывают направление магнитного поля, перпендикулярное плоскости рисунка.

Электромагнитное разделение плохо приспособлено для промышленного производства: большая часть веществ осажается внутри калютрона, так что его приходится периодически останавливать на обслуживание. Остальные недостатки - большое энергопотребление, сложность и дороговизна технического обслуживания, низкая производительность. Основная сфера применения метода - получение небольших количеств чистых изотопов для лабораторного применения. Они используются для получения радиоактивных изотопов, необходимых для ядерной спектроскопии, для изучения взаимодействия ионов с твёрдым телом (при ионном внедрении и для других целей).

Электромагнитный метод впервые позволил получить килограммовые количества ^{235}U . Электромагнитный завод в Ок-Ридже (США) имел 5184 разделительные камеры — «калютроны». Вследствие высокой универсальности и гибкости электромагнитные установки с мощными источниками ионов используются для разделения изотопов ~ 50 элементов периодической системы в количествах от мг до сотен г и являются основным источником обеспечения изотопами научно-исследовательских работ и некоторых практических применений изотопов.

6.7 Химическое обогащение

Химическое обогащение использует разницу в скорости протекания химических реакций с различными изотопами. Лучше всего оно работает при разделении легких элементов, где разница значительна. В промышленном производстве применяются реакции, идущие с двумя реагентами, находящимися в различных фазах (газ/жидкость, жидкость/твёрдое вещество, несмешивающиеся жидкости). Это позволяет легко разделять обогащенный и обедненный потоки. Используя дополнительно разницу температур между фазами, достигается дополнительный рост коэффициента разделения. На сегодня химическое разделение - самая энергосберегающая технология получения тяжелой воды. Кроме производства дейтерия, оно применяется для извлечения Li-6 . Во Франции и Японии разрабатывались методы химического обогащения урана, так и не дошедшие до промышленного освоения.

6.8 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. Эта технология использовалась ЮАР и Германией.

6.9 AVLIS (испарение с использованием лазера).

Различные изотопы поглощают свет с немного различной длиной волны. При помощи точно настроенного лазера можно избирательно ионизировать атомы какого-то определенного изотопа. Получившиеся ионы можно легко отделить, допустим, магнитным полем (**Рис.8**). Такая технология имеет чрезвычайную эффективность, однако в промышленных масштабах пока не применяется.

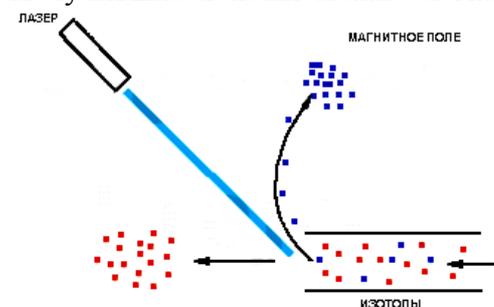


Рис.9. Схема метода лазерного испарения

6.10 Дистилляция

Дистилляция (фракционная перегонка) использует различие в скорости испарения различных по массе изотопов. Чем меньше масса атома - тем быстрее будет испаряться этот изотоп. Лучше всего это работает опять же, на легких элементах. Дистилляция успешно применяется для производства тяжелой воды.

Поскольку, как правило, изотопы имеют различные давления насыщенного пара, например p_1 и p_2 , и различные точки кипения, то возможно разделение изотопов путём фракционной перегонки. Используются фракционирующие колонны с большим числом ступеней разделения; α зависит от отношения p_1/p_2 и его значение уменьшается с ростом молекулярной массы и температуры. Поэтому

процесс наиболее эффективен при низких температурах. Дистилляция использовалась при получении изотопов лёгких элементов — ^{10}B , ^{11}B , ^{18}O , ^{15}N , ^{13}C , а в промышленном масштабе для получения сотен тонн тяжёлой воды в год.

6.11 Электролиз

При электролизе воды или водных растворов электролитов выделяющийся на катоде водород содержит меньшее количество дейтерия, чем исходная вода. В результате в электролизёре растёт концентрация дейтерия. Метод применялся в промышленных масштабах для получения тяжёлой воды. Разделение других изотопов лёгких элементов (лития, калия) электролизом их хлористых солей производится только в лабораторных количествах. Этот самый эффективный метод получения дейтерия (коэффициент разделения более 7) требует такого количества энергии, что по экономическим соображениям, если он и задействуется, то на поздних стадиях очистки.

6.12 Изотопный обмен

Изотопный обмен – реакция, единственным результатом которой является перераспределение изотопов какого-либо элемента между реагирующими веществами.

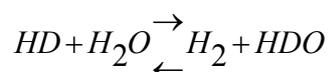
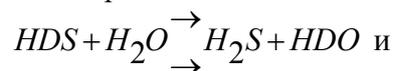
При изотопном обмене вещества сохраняют неизменным свой элементный состав и переходят лишь из одних изотопных форм в другие. Такие реакции могут протекать также между различными изотопными формами одного и того же вещества. Возможности проведения реакций изотопного обмена весьма различны: они могут протекать в гомогенных условиях (между растворённым веществом и растворителем, между реагирующими веществами в нейтральном растворителе, в смеси газов и т.п.), а также в гетерогенных условиях (между твёрдым и жидким веществом и нерастворимым газом, между газами на поверхности твёрдого катализатора и т.д.).

Равновесие изотопного обмена характеризуют коэффициентом распределения изотопов и константой равновесия реакции. Коэффициентом равновесия называется величина, показывающая, во сколько раз отношение равновесных концентраций изотопов в одном из реагирующих компонентов больше соответствующего отношения в другом. Константа равновесия представляет собой отношение равновесных концентраций конечных и начальных изотопных форм реагирующих компонентов.

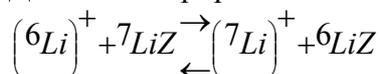
Специфическая особенность реакций изотопного обмена, отличающая их от обычных (элементных) химических реакций, состоит в том, что концентрации реагирующих компонентов остаются неизменными, а изменяется лишь их изотопный состав. Эта особенность приводит к тому, что эти реакции, независимо от их истинного механизма, практически могут быть описаны кинетическим уравнением первого порядка.

Изотопный обмен протекает по различным механизмам, причём встречаются все механизмы, присущие элементарным химическим реакциям, и, сверх того, механизмы, не имеющие прямых аналогов в обычной химии. Изотопный обмен может быть одно-, двух- и многостадийным, гомогенным и гетерогенным. В основе его могут лежать переходы электронов, ионов, атомов, групп атомов и целых молекул. В качестве промежуточных стадий реакций изотопного обмена могут наблюдаться диссоциация молекул на заряженные или незаряженные частицы, ассоциации отдельных частиц, внутримолекулярные перегруппировки атомов. Кроме того, изотопный обмен для каждого данного элемента имеет свои характерные черты.

Изотопный обмен широко применяют в различных исследовательских и препаративных работах, а также в промышленности. Им пользуются для разделения природных стабильных изотопов химическими методами, основанными на неравномерном равновесном распределении изотопов между веществами. Например, для концентрирования дейтерия при промышленном получении тяжёлой воды применяются реакция изотопного обмена:



Для концентрирования ^6Li используется реакция:



(реакция проводится на цеолите), Z – цеолитовый радикал.

Применение нескольких ступеней позволяет получать высокое обогащение водорода, азота, серы, кислорода, углерода, лития отдельными изотопами.