

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 5

МАЙ — 1975 г.

ТОМ XLIV

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 546.791.02

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ УРАНА

*Б. Н. Ласкорин, А. М. Бабенко, Е. А. Филиппов
и А. Ф. Трубников*

В статье дан краткий обзор опубликованных работ по различным методам разделения изотопов урана-235 и урана-238 (электрохимического, химического, экстракционного, ионообменного). Основное внимание уделяется методу ионного обмена с использованием различных валентных форм урана в водных и органических растворах.

Библиография — 70 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	761
II. Краткий исторический обзор химических методов разделения изотопов урана	761
III. Разделение изотопов урана ионообменным методом	764

I. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что разделение изотопов основано на использовании различия их физических и химических свойств. Так как это различие невелико и уменьшается с ростом порядкового номера элемента, разделение изотопных смесей представляет очень трудную задачу. В конечном счете различие в свойствах изотопных разновидностей обусловлено разницей в массах изотопов.

Для разделения изотопов урана в промышленном масштабе разработаны только физические методы: газодиффузионный и центрифужный¹.

В настоящее время в ряде стран стали проводить исследования, направленные на разработку химических методов разделения изотопов урана.

II. КРАТКИЙ ИСТОРИЧЕСКИЙ ОБЗОР ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ
РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ УРАНА

В последние годы в зарубежной периодической печати опубликован ряд работ, рассматривающих химические методы разделения изотопов урана.

Химические методы разделения изотопов урана можно систематизировать следующим образом: 1) электрохимические методы; 2) метод химического обмена в водных растворах; 3) экстракционный метод; 4) метод ионного обмена.

В литературе имеется указание на то, что работы по химическому разделению изотопов урана были начаты и проводились в течение второй мировой войны Бревером и Мадорским². Они использовали метод, основанный на различии молекулярно-кинетических свойств ионов, а именно противоточную электромиграцию. Результаты работ Бревера, Мадорского и др. опубликованы в конце сороковых годов^{3, 4}. В 1953 г. Бревер и Мадорский сделали краткое сообщение⁵ о том, что они, используя метод ионных подвижностей, произвели обогащение урана легким изотопом от 0,72 до 2,8%.

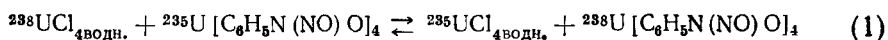
В 1957 г. Вудард⁶ запатентовал способ фракционирования изотопов урана, основанный на изотопном обмене ионов U^{IV} и U^{VI} в водном кислотном растворе. В этих растворах в результате изотопного обмена ионы четырехвалентного урана обогащаются ^{238}U , а шестивалентного — ^{235}U . Отмечено, что когда в растворе присутствуют два и более изотопов, изотопы с наибольшим атомным весом имеют тенденцию концентрироваться в более низком валентном состоянии, а остальные в более высоком. Вудард проводил реакцию изотопного обмена в солянокислом растворе, содержащем 2% U^{IV} и 2% U^{VI} ($pH=1,5\div 1,9$; время = 1 час); после обменной реакции U^{IV} осаждался в виде $U(C_2O_4)_2$; осадок после ряда промежуточных операций переводился в UCl_4 и использовался в предыдущей стадии процесса, а фильтрат перерабатывался до UO_2Cl_2 , который подавался на последующую стадию обогащения. Этот метод химического обогащения трудно приспособить к многостадийному обогащению, так как он включает большое число промежуточных операций (осаждение, фильтрование, прокаливание).

Концентрированием ^{235}U химическим обменом в комбинации с противоточной электромиграцией занимались Твитчелл, Вильямс и Кларк⁷. В предложенном методе U^{IV} и U^{VI} движутся противоточно друг другу по принципу противоточной электромиграции, применение которого дало хороший эффект при концентрировании изотопов K, Cl и Cu. Было показано, что U^{IV} может быть перенесен от катода к аноду потоком электролита, который направляется противоточно по отношению к U^{IV} , мигрирующему к катоду. Камера, проработавшая 1400 часов, увеличила концентрацию ^{235}U с 0,7111% до 0,7171%. Однако в сообщении⁷ указано на множество технических трудностей при осуществлении этого метода.

В патенте 1958 г.⁸ излагается химический метод изотопного фракционирования урана, основанный на экстракции. При этом авторы метода исходили из предположения⁹, что для достижения эффективного разделения химическое состояние изотопа в органической фазе должно отличаться от химического состояния изотопа в водной фазе. Этому требованию отвечала система, в которой ион металла в водной фазе находится в равновесии с хелатным комплексом или другим комплексом металла в несмешивающемся с водным раствором органическом растворителе. Было установлено, что при контактировании водного кислого раствора U^{IV} с несмешивающимся с водой органическим растворителем, содержащим растворенный в нем водонерастворимый хелатный комплекс U^{IV} , происходит изотопный обмен, в результате которого ^{235}U концентрируется в водном растворе, а ^{238}U — в виде хелатного комплекса распределяется в органический растворитель. Для образования хелатного комплекса U^{IV} авторы рекомендовали купферон. Купферонат урана нерастворим в воде, но растворим во многих органических раствори-

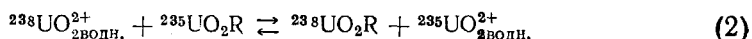
телях. Наиболее эффективным растворителем оказался хлороформ, обеспечивающий быстрое расслаивание фаз. Так как изотопное фракционирование требует многостадийности процесса, авторы испытали и предложили противоточное контактирование органической и водной фаз, как это принято в непрерывной противоточной экстракции. В ходе изотопного фракционирования уран, переносимый органической фазой, проходит последовательно от ступени к ступени в одном направлении, в то время как водный урансодержащий раствор проходит в противоположном направлении. На одном конце аппарата выводился водный раствор, обогащенный ^{235}U , на противоположном конце — органический раствор, обогащенный ^{238}U . Предложено также осуществлять изотопное фракционирование противоточным контактированием растворов, пропускаемых через вертикальную насадочную колонну.

Для этой цели была использована девятиметровая колонна диаметром 1 см, наполненная стеклянной спиралью; водный раствор пропускался снизу вверх, а органический — сверху вниз. Клевett, Ли, Вейн и Шаап⁸ считали, что в результате осуществления описанным выше способом обменной реакции



можно достичь однократного коэффициента разделения, равного 1,002.

На возможность достижения однократного коэффициента разделения, равного 1,002, указали также в кратком сообщении Спеддинг и Пауэлл¹⁰; они описали разделение изотопов урана с применением системы уранильный раствор — катионит. В этих опытах урановая полоса элюировалась через колонну, наполненную сульфокатионитом Дауэкс 50X X8 в Си-форме (50—100 меш), водным 0,005 М раствором диаммоний-магниетилендиаминтетраацетата. Процесс изотопного обмена описывается схемой



где UO_2R и UO_2^{2+} обозначают ионы уранила соответственно в ионите и водном растворе. Авторы¹⁰ сообщили, что при длине полосы 28 см и пройденном расстоянии 90 см были обнаружены изотопные изменения от 4 до 5% на обоих концах полосы, причем в передней части полосы наблюдалось обогащение ^{235}U .

На основе полученных результатов авторы описанных выше работ по экстракционному и ионообменному разделению изотопов урана сделали весьма оптимистические прогнозы относительно крупномасштабного обогащения.

Однако в появившемся позднее сообщении¹¹ указано, что попытки использовать экстракционный метод разделения изотопов урана оказались безуспешными, так как купферон быстро окислялся и образовавшиеся при этом продукты окисления препятствовали нормальному режиму противоточной колонны.

Наконец, в 1969 г. в работе по химическому разделению изотопов урана Рутенберг и Друри¹² опровергли результаты описанных выше работ. Они провели, используя новое оборудование, прецизионные измерения изотопных изменений в системе хлороформный раствор купфероната урана — водный солянокислый раствор в урановой полосе описанного выше опыта Спеддинга и Пауэлла. Оказалось, что однократный коэффициент разделения и в экстракционной и в ионообменной системах намного ниже опубликованного (1,002): в первом случае он равен

$1,00007 \pm 0,00001$, во втором — $1,00006 \pm 0,00005$. Проведенные расчеты показали неприемлемость описанных способов разделения изотопов урана как с технической, так и с экономической стороны.

Разделение изотопов урана химическими методами широко исследуется в Японии. Внимание японских ученых сосредоточено на использовании ионообменных смол. Совместный доклад по этому вопросу в 1964 г. на 3-й Женевской конференции по мирному использованию атомной энергии представили Какихана и др.¹³ В докладе кратко излагаются теория разделения изотопов урана с помощью реакции изотопного обмена и экспериментальные результаты в системе ионит — солянокислый урановый раствор.

В марте 1970 г. японская газета «Асахи симбун»¹⁴ опубликовала сообщение о ежегодном симпозиуме японских ученых в области атомной энергии, на котором были доложены результаты экспериментов по обогащению урана химическими методами. В экспериментах использовалась ионообменная колонка высотой 1 м, сечением 1 см² и ионообменная смола Амберлит IRA-120В, представляющая собой сульфокатионит. Пропусканием через эту смолу сернокислого уранового раствора достигается увеличение содержания ²³⁵U в 1,017 раз за один цикл; причем из колонки сначала выходили фракции уранового раствора, обогащенного ²³⁵U. На основе этого эксперимента планируется создание новой экспериментальной установки мощностью в 10—30 раз больше предыдущей. Подчеркиваются следующие преимущества нового способа: а) технологическое оборудование значительно проще; б) процесс происходит без использования агрессивного и токсичного гексафторида урана; в) по оценке японских специалистов капитальные затраты на строительство промышленной установки производительностью 1000 т 3%-ного ²³⁵U в год будут меньше в 10 раз по сравнению со строительством газодиффузионного завода.

В информационном сообщении¹⁵ сказано, что по японским данным подобная работа проводится во Франции.

III. РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ УРАНА ИОНООБМЕННЫМ МЕТОДОМ

Первые эксперименты по разделению стабильных изотопов ионообменным методом были проведены Тейлором и Юри более тридцати лет назад^{16, 17}.

С тех пор проведено много исследований по ионообменному разделению изотопов лития, бора, натрия, кальция, азота в системе водный раствор электролит — сульфокатионит. Однако, за исключением высоких результатов, достигнутых Спеддингом и др.¹⁸ при ионообменном разделении изотопов азота, были получены низкие коэффициенты разделения. При экспериментах по ионообменному разделению изотопов урана, проведенных американскими исследователями¹⁹, значения коэффициентов разделения были меньше 1,001. Какихана и сотр.²⁰ объясняют такие результаты тем, что химическое состояние изотопов как во внешнем водном растворе, так и в сульфокатионите было почти одинаковым; по их мнению, для получения более высоких результатов нужно выбирать системы, в которых химическое состояние изотопов в соответствующих фазах было бы различным.

Японские исследователи в своих работах по химическому разделению изотопов урана руководствовались выдвинутой Какиханой и Курису теорией разделения с помощью реакций изотопного обмена между U^{IV} и U^{VI}. Какихана и Курису провели подробные теоретические исследова-

ния факторов, от которых зависит эффективность разделения изотопов^{21, 22} и вывели основное уравнение для коэффициентов разделения.

Ниже приводится обзор теоретических и экспериментальных исследований, опубликованных к настоящему времени.

1. Реакции изотопного обмена в различных химических системах

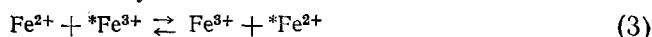
а. Общие положения

Изотопный обмен может совершаться путем переноса изотопных атомов и электронов. Примером изотопного обмена путем переноса изотопных атомов является обмен в комплексных соединениях.

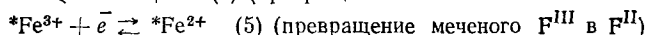
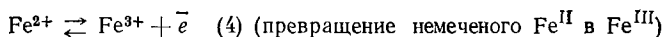
Первые работы по этому вопросу выполнили Гринберг и Филинов^{23, 24}. В последующих многочисленных исследованиях установлено, что на скорость изотопного обмена в комплексных соединениях большое влияние оказывают такие факторы, как природа лиганда^{25, 26}, знак заряда ионов²⁷, координационное число^{28, 29} и др.

Изотопный обмен путем переноса электронов имеет место в окислительно-восстановительных системах. В реакциях этого типа, в сущности, происходит не обмен изотопов, а изменение их валентных состояний.

Например, обмен железа между FeCl_2 и $^*\text{FeCl}_3$,



можно представить как результат двух процессов, ведущих к переносу электрона от Fe^{2+} к $^*\text{Fe}^{3+}$, а именно:



В действительности обе стадии не раздельны, и электрон непосредственно переходит от одного иона к другому³⁰. Подобные обменные реакции, наблюдающиеся в обратимых окислительно-восстановительных системах, идут с разными скоростями. Скорость обмена сильно зависит от концентрации, кислотности, добавок посторонних ионов и др.³⁰

В связи с проблемой разделения изотопов урана химическими методами большое значение имеют исследования реакций изотопного обмена между U^{IV} и U^{VI} в различных системах.

б. Солянокислые растворы

Детальными исследованиями кинетики и механизма реакции изотопного обмена между U^{IV} и U^{VI} занимался Рона³¹. Он изучил обменную реакцию, которую можно записать в виде уравнения:

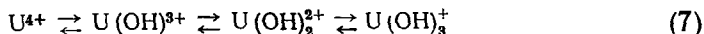


где звездочка указывает на радиоактивный изотоп ^{233}U . В результате экспериментов было показано, что скорость обменной реакции имеет минус третий порядок по отношению к концентрации ионов водорода.

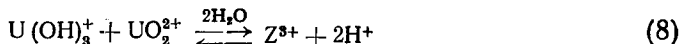
Опыты, которые провел Рона, показали, что скорость обмена не зависит от добавления нейтральных солей, концентрации хлорид-ионов и освещения; однако, по данным Вударда⁶, свет значительно ускоряет реакцию (как в опытах Рона, так и в опытах Вударда применялся свет от вольфрамовой лампы).

Для понимания механизма рассматриваемых обменных реакций важно знать ионные формы U^{IV} и U^{VI} . Имеются веские доказательства того, что U^{IV} при умеренной концентрации кислоты присутствует в фор-

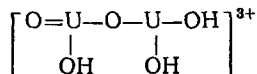
ме UO_2^{2+} ³². Полагают, что четырехвалентный уран существует в равновесной смеси



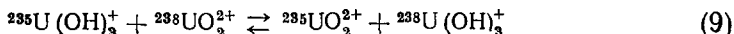
Рона предполагает ³¹, что в обменной системе $\text{U}^{\text{IV}}-\text{U}^{\text{VI}}$ последняя форма $\text{U}(\text{OH})_3^+$ будет легко реагировать с ионом UO_2^{2+} , образуя комплекс с кислородным мостиком между двумя ионами



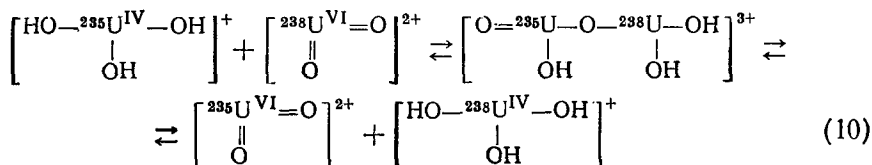
где Z^{3+} —предполагаемый промежуточный ион, который может иметь строение



Исходя из этого предполагается следующий возможный механизм реакции изотопного обмена:



В этом механизме Z^{3+} представляет промежуточный активированный комплекс, который участвует в процессе электронного переноса



Этот изотопный обмен представляется таким же как обмен лигандами между ионами U^{IV} и U^{VI} .

Изучением влияния концентрации соляной кислоты на скорость обменной реакции занимались также Какихана и др. ^{33, 34}. Они исследовали гомогенную обменную реакцию между естественным U^{IV} и обедненным U^{VI} при различных концентрациях соляной кислоты при 30, 50 и 70°.

в. Сернокислые растворы

Исследования по изучению обменной реакции между U^{IV} и U^{VI} в растворах серной кислоты описал Беттс ³⁵ в 1948 г. По существу этот обмен представляет собой обмен между сульфатными комплексами U^{IV} и U^{VI} . Предполагается, что во внутренней сфере этих комплексов наряду с сульфат-ионами присутствуют молекулы воды. Присутствие молекул воды, и в особенности ионов OH^- , во внутренней сфере комплекса как в сернокислых, так и в солянокислых растворах, как полагают Гринберг и Быховский ³⁶, облегчает переход от U^{4+} к UO_2^{2+} .

Бэчман и Лейсер ³⁷ установили, что в растворах, содержащих сульфат-ионы, в отсутствие света скорость электронного обмена между U^{IV} и U^{VI} пропорциональна их концентрациям и обратно пропорциональна третьей степени концентрации ионов водорода. Скорость реакции определяется стадией диспропорционирования U^{V} , который присутствует в небольших количествах в равновесии с U^{IV} и U^{VI} . Этот вывод сделан на основе следующих данных: с одной стороны, Беттс установил ³³, что в сульфатных растворах скорость электронного обмена между U^{IV} и U^{VI} под влиянием света намного больше; с другой стороны, под действием света в сульфатных растворах концентрация U^{V} выше, на что указыва-

ют Хил и Томас³⁸. Механизм переноса электрона представляется следующим образом:



последующее диспропорционирование U^{5+} ведет к ${}^*U^{4+}$:

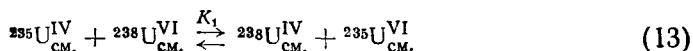


Реакция электронного обмена U^{IV} и U^{VI} была исследована также для ряда других растворов: оксалатных³⁸, перхлоратных³⁹, водноорганических⁴⁰⁻⁴².

г. Солянокислый раствор — катионит

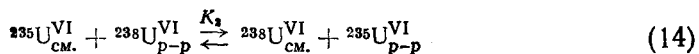
Реакцию изотопного обмена в системе солянокислый раствор — катионит изучали Шимокава и Нишио⁴⁴. Гранулы сульфокатионита Дауэкс 50×4, содержащие ионы обедненного U^{IV} , помещали в раствор природного U^{VI} . В начале реакции некоторое количество ионов U^{VI} переходило в смолу из раствора, но все ионы U^{IV} оставались в смоле на протяжении всей реакции при концентрации соляной кислоты в растворе до 1 N. Изменение относительного содержания изотопа U^{IV} в смоле прослеживалось масс-спектрометрически. Анализ системы показал, что имеются два возможных пути обмена (при этом исходили из того, что реакция бимолекулярна⁴⁵⁻⁴⁷).

1. Первый обменный процесс — изотопный обмен между U^{IV} и U^{VI} , происходящий в фазе смолы:



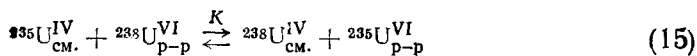
При этом константа равновесия изотопного обмена $K_1 = 1,0007$ (т. е. $1/K = 0,9993$); тот факт, что величина K_1 больше единицы, означает, что шестивалентный уран при достижении химического равновесия обогащается ${}^{235}U$, а четырехвалентный — ${}^{238}U$.

2. Второй обменный процесс — изотопный обмен между шестивалентным ураном, находящимся в смоле, и шестивалентным ураном, находящимся в растворе:



Константа равновесия изотопного обмена $K_2 = 1$; реакция (13) протекает быстрее, чем реакция (14).

Таким образом, изотопный обмен в системе раствор — катионит представляется следующей схемой:



отсюда константа равновесия $K = K_1 \cdot K_2 = 1 + \varepsilon$.

$$K = \frac{{}^{238}U_{см.}^{IV}}{{}^{235}U_{см.}^{IV}} : \frac{{}^{238}U_{р-р}^{VI}}{{}^{235}U_{р-р}^{VI}}; \quad (16)$$

На рис. 1 показана схематическая диаграмма двух обменных процессов. Из уравнения (15) следует, что ${}^{235}U$ концентрируется в растворе U^{VI} . Исследования показали, что константа скорости изотопного обмена в фазе смолы больше константы скорости такой же реакции в растворе примерно на 3—4 порядка, что свидетельствует о каталитических свойствах катионообменной смолы при изотопном обмене U^{IV} и U^{VI} .

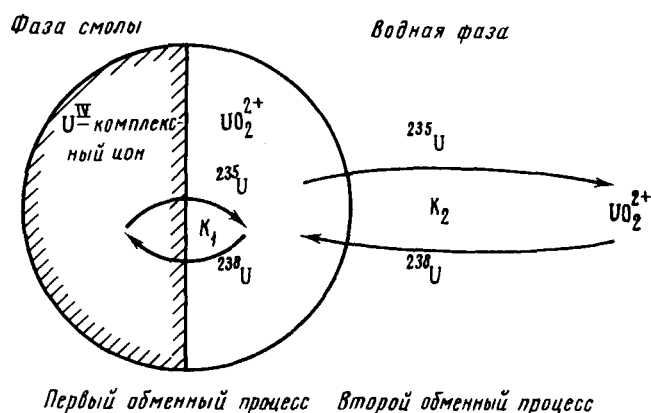
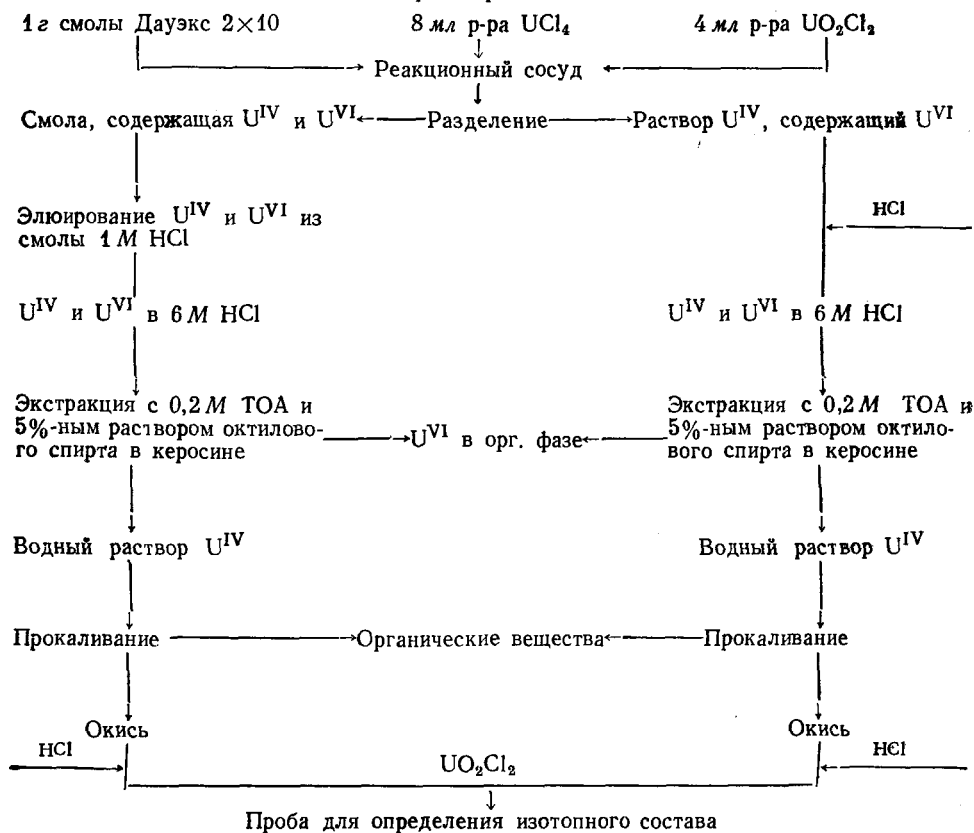


Рис. 1. Схематическая диаграмма двух обменных процессов

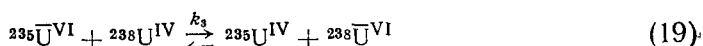
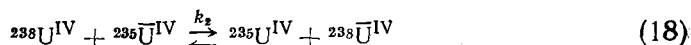
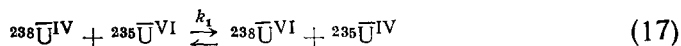
д. Солянокислый раствор — анионит

Первые результаты по изучению реакций изотопного обмена U^{IV} и U^{VI} в системе солянокислый раствор — анионит были представлены на 3-й Женевской конференции по мирному использованию атомной энергии¹³. Опыты проводились следующим образом (см. схему на стр. 768).

Схема изучения реакций электронного обмена U^{IV} и U^{VI} в системе солянокислый раствор — анионит



Образцы анионообменной смолы Дауэкс 2×8 обрабатывались 8 М раствором соляной кислоты, содержащим природный U^{IV} и обедненный U^{VI} , после наступления ионообменного равновесия через определенные промежутки времени следили за изменением относительного содержания ^{235}U как для U^{IV} в смоле, и для U^{IV} в растворе. Экспериментальные результаты показали, что четырехвалентный уран обогащается изотопом ^{235}U , а шестивалентный — изотопом ^{238}U . Возможны следующие три пути реакции изотопного обмена:



$$\frac{d[^{235}\bar{U}^{IV}]}{dt} = k_1 \{ [^{235}\bar{U}^{VI}] [^{238}\bar{U}^{IV}] - [^{235}\bar{U}^{IV}] [^{238}\bar{U}^{VI}] \} + k_2 \{ [^{235}U^{IV}] [^{238}\bar{U}^{IV}] - [^{235}\bar{U}^{IV}] [^{238}U^{IV}] \} \quad (20)$$

$$\frac{d[^{235}U^{IV}]}{dt} = k_2 \{ [^{235}\bar{U}^{IV}] [^{238}U^{IV}] - [^{235}U^{IV}] [^{238}\bar{U}^{IV}] \} + k_3 \{ [^{235}\bar{U}^{VI}] [^{238}U^{IV}] - [^{238}\bar{U}^{VI}] [^{235}U^{IV}] \} \quad (21)$$

$$\frac{d[^{235}\bar{U}^{VI}]}{dt} = k_1 \{ [^{235}\bar{U}^{IV}] [^{238}\bar{U}^{VI}] - [^{235}\bar{U}^{VI}] [^{238}\bar{U}^{IV}] \} + k_3 \{ [^{235}U^{IV}] [^{238}\bar{U}^{VI}] - [^{235}\bar{U}^{VI}] [^{238}U^{IV}] \} \quad (22)$$

где $[U]$ и $[\bar{U}]$ представляют собой соответственно концентрации урана в растворе и в фазе анионообменной смолы.

Для простоты вводятся следующие выражения, изображающие концентрации урана и фракции изотопа:

$$\begin{aligned} [^{235}U^{IV}] + [^{238}U^{IV}] &= a & [^{235}U^{IV}] &= a f^{IV} \\ [^{235}\bar{U}^{IV}] + [^{238}\bar{U}^{IV}] &= \bar{a} & [^{235}\bar{U}^{IV}] &= \bar{a} \bar{f}^{IV} \\ [^{235}\bar{U}^{VI}] + [^{238}\bar{U}^{VI}] &= \bar{b} & [^{235}\bar{U}^{VI}] &= \bar{b} \bar{f}^{VI} \end{aligned}$$

Во время реакции обмена, a , \bar{a} , \bar{b} сохраняются постоянными, тогда как f^{IV} , \bar{f}^{IV} , \bar{f}^{VI} изменяются. Выражения (20), (21), (22) приобретают следующий вид:

$$\frac{1}{ab} \cdot \frac{d\bar{f}^{IV}}{dt} = \frac{1}{a} \{ \bar{f}^{VI} - \bar{f}^{IV} \} k_1 + \frac{1}{b} \{ f^{IV} - \bar{f}^{IV} \} k_2 \quad (20')$$

$$\frac{1}{ab} \cdot \frac{df^{IV}}{dt} = \frac{1}{a} \{ \bar{f}^{VI} - f^{IV} \} k_3 + \frac{1}{b} \{ \bar{f}^{IV} - f^{IV} \} k_2 \quad (21')$$

$$\frac{1}{a\bar{a}} \cdot \frac{d\bar{f}^{VI}}{dt} = \frac{1}{a} \{ \bar{f}^{IV} - \bar{f}^{VI} \} k_1 + \frac{1}{a} \{ f^{IV} - \bar{f}^{VI} \} k_3 \quad (22')$$

Константы скорости k_1 , k_2 , k_3 могут быть вычислены из выражений (20), (21), (22) при анализе изотопного состава проб f^{IV} , \bar{f}^{IV} и \bar{f}^{VI} .

Для анионообменной смолы была рассчитана кажущаяся константа скорости реакции k_1 при 30°, которая равнялась $7,5 \cdot 10^{-4}$ л/моль·мин, она оказалась мало сравнимой с величиной $3,5 \cdot 10^3$ л/моль·мин для кажущейся константы скорости в 8М растворе соляной кислоты при 30°. Этот факт можно объяснить исходя из того, что соляная кислота, ускоря-

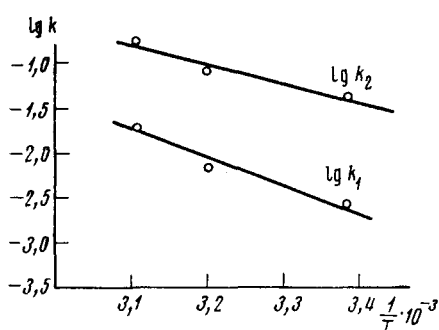


Рис. 2. Зависимость константы скорости реакции от температуры

ющая эту реакцию электронного обмена³⁴, содержится в меньшем количестве в фазе ионообменной смолы, чем в 8 М растворе соляной кислоты, и что способные к обмену ионы в смоле не так легко диффундируют, как в растворах соляной кислоты из-за влияния функциональных групп анионообменной смолы. Логарифмы константы скорости в зависимости от температуры показаны на рис. 2. Энергия активации реакции электронного обмена U^{IV} и U^{VI} в анионообменной смоле равнялась 22,9 ккал/моль. Эта величина

близка к величине 24—25 ккал/моль, что указывает на сходство активированного комплекса реакции электронного обмена между U^{IV} и U^{VI} в анионообменной смоле и активированного комплекса в растворе 6—10 М соляной кислоты.

е. Бензольные растворы триоктиламина (ТОА) и трибутилфосфата (ТБФ)

По мнению Гонды, Кавашимы, Какиханы весьма перспективной средой для реакции электронного обмена между U^{IV} и U^{VI} служат бензольные растворы ТОА и ТБФ⁴⁸. При проведении эксперимента (см. схему на стр. 771) смешивались равные объемы бензольного раствора ТОА, содержащего природный U^{IV} , и бензольного раствора ТОА, содержащего обедненный U^{VI} ; аналогичная операция проводилась и с бензольными растворами ТБФ.

Как в случае ТБФ, так и в случае ТОА U^{IV} обогащается тяжелым изотопом, а U^{VI} легким.

Величина обмена определялась из уравнения

$$F = \{f^{IV} - f_0^{IV}\} \cdot \{f_{\infty}^{IV} - f_0^{IV}\}^{-1} \quad (23)$$

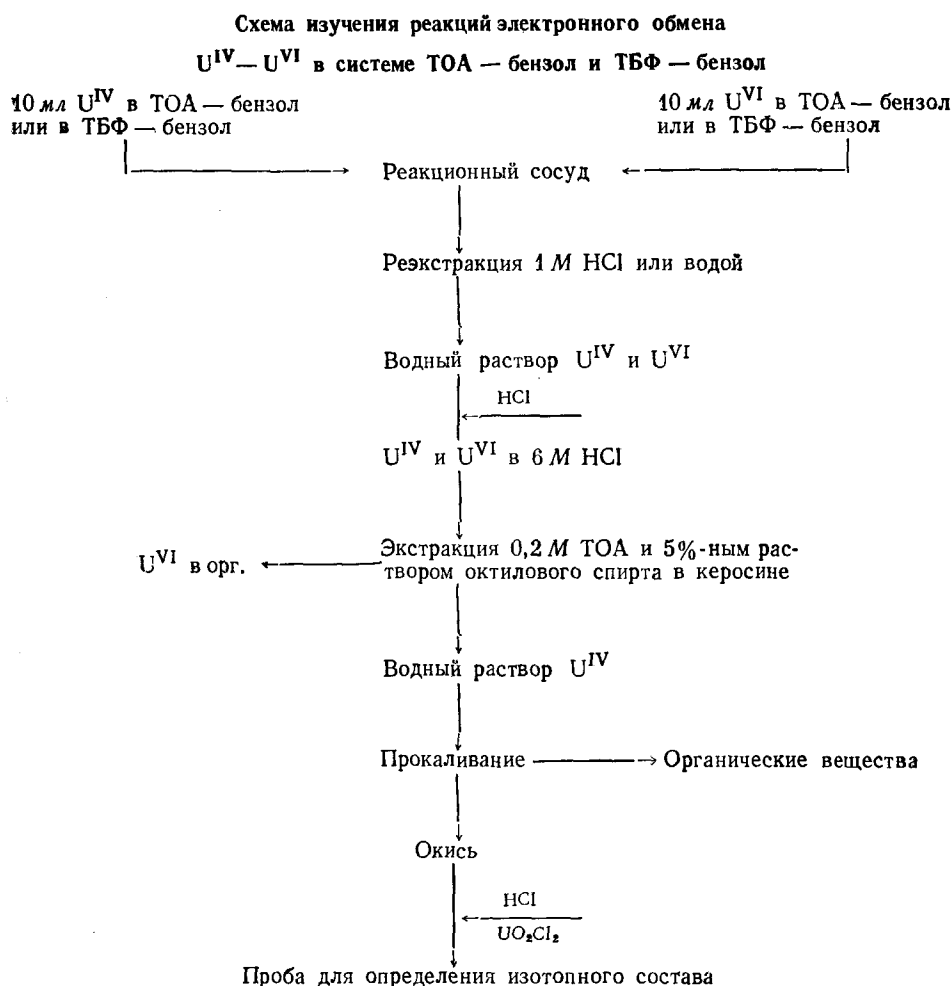
где F — величина обмена; f^{IV} — содержание ^{235}U в U^{IV} через определенное время t ; f_0 — начальная концентрация ^{235}U в U^{IV} ; f_{∞} — конечная концентрация ^{235}U .

Связь между F , скоростью обмена R и константой скорости k определяется уравнением:

$$\begin{aligned} \ln(1-F) &= \ln \{f^{IV} - f_{\infty}^{IV}\} \cdot \{f_0^{IV} - f_{\infty}^{IV}\}^{-1} = \\ &= -R \{[U^{IV}] + [U^{VI}]\} \cdot \{[U^{VI}] \cdot [U^{IV}]\}^{-1} t = -k \{[U^{IV}] + [U^{VI}]\}^{-1} t \end{aligned} \quad (24)$$

Зависимость $\ln(1-F)$ от времени представляет собой прямую линию, по наклону которой можно определить R и k .

Для систем ТОА — бензол и ТБФ — бензол можно указать на то, что скорости обмена увеличиваются с уменьшением концентраций ТОА и ТБФ. Это объясняется тем, что способные к обмену комплексы ТОА и ТБФ легче диффундируют в разбавленные растворы, чем в концентрированные. В частности, истинные константы скорости могут быть определены измерением обмена в разбавленных растворах ТОА и ТБФ. При экстракции комплексных ионов в ТОА — бензол механизм обмена сходен с механизмом обмена в анионообменной смоле.



2. Разделение изотопов урана в системе ионит — раствор, содержащий U^{IV} и U^{VI}

а. Коэффициент разделения изотопов урана

Поскольку в практически встречающихся химических системах обычно получается так, что изотопные эффекты взаимно уничтожаются, долгое время не удавалось для изотопов урана получить сколько-нибудь значительных коэффициентов разделения, определяющие эффективность применения той или иной системы. Экспериментальные работы, проведенные в Японии с целью получить высокий коэффициент разделения изотопов урана, основывались на теоретических исследованиях Какиханы, Курису^{21, 22, 49, 50}, Ишиды^{51, 52}, Шимокавы^{44, 53}.

В общем виде коэффициент разделения изотопов урана можно выразить следующей формулой:

$$\frac{{}^{235}S}{{}^{238}S} = \frac{[{}^{235}\bar{U}]}{[{}^{238}\bar{U}]} \cdot \frac{[{}^{238}U]}{[{}^{235}U]} = \frac{\sum [{}^{238}U^{IV}] + \sum [{}^{238}U^{VI}]}{\sum [{}^{235}U^{IV}] + \sum [{}^{235}U^{VI}]} \cdot \frac{\sum [{}^{235}\bar{U}^{IV}] + \sum [{}^{235}\bar{U}^{VI}]}{\sum [{}^{238}\bar{U}^{IV}] + \sum [{}^{238}\bar{U}^{VI}]} \quad (25)$$

где ${}^{238}U/{}^{235}U$ — молекулярное отношение изотопов урана в растворе, ${}^{235}\bar{U}/{}^{238}\bar{U}$ — в ионообменнике.

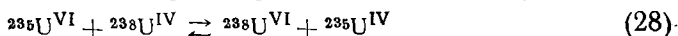
Коэффициент разделения для системы, содержащей только ионы U^{4+} , имеет вид

$$S_1 = \frac{\sum [^{238}U^{IV}]}{\sum [^{235}U^{IV}]} \cdot \frac{\sum [^{235}\bar{U}^{IV}]}{\sum [^{238}\bar{U}^{IV}]} \quad (26)$$

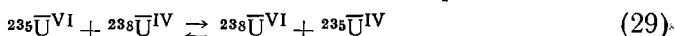
а для системы, содержащей только уранильные ионы UO_2^{2+}

$$S_2 = \frac{\sum [^{238}U^{VI}]}{\sum [^{235}U^{VI}]} \cdot \frac{\sum [^{235}\bar{U}^{VI}]}{\sum [^{238}\bar{U}^{VI}]} \quad (27)$$

Реакцию электронного обмена в растворе можно записать уравнением



Реакция электронного обмена в ионообменной смоле проходит по схеме



Константы равновесия указанных реакций электронного обмена выражаются таким образом:

$$\text{для раствора —} \quad K_e = \frac{\sum [^{238}U^{VI}]}{\sum [^{235}U^{VI}]} \cdot \frac{\sum [^{235}U^{IV}]}{\sum [^{238}U^{IV}]} \quad (30)$$

$$\text{для ионита —} \quad \bar{K}_e = \frac{\sum [^{238}\bar{U}^{VI}]}{\sum [^{235}\bar{U}^{VI}]} \cdot \frac{\sum [^{235}\bar{U}^{IV}]}{\sum [^{238}\bar{U}^{IV}]} \quad (31)$$

Из (26), (27), (30), (31) получаем:

$$\bar{K}_e = K_e \frac{S_1}{S_2} \quad (32)$$

Проведя математические преобразования, получим

$$\frac{^{235}}{^{238}}S = S_2 \left(\frac{S_1 K_e S_2^{-1} + \bar{\rho}}{1 + \bar{\rho}} \right) \left(\frac{K_e^{-1} + \rho}{1 + \rho} \right) \quad (33)$$

где $\rho = \frac{\sum [U^{VI}]}{\sum [U^{IV}]}$ — молярное отношение U^{VI} и U^{IV} в растворе

$\bar{\rho} = \frac{\sum [\bar{U}^{VI}]}{\sum [\bar{U}^{IV}]}$ — молярное отношение U^{VI} и U^{IV} в ионите.

После логарифмирования и небольших преобразований уравнение (33) принимает вид:

$$\ln \frac{^{235}}{^{238}}S = \ln S_2 + \ln \left(1 + \frac{S_1 K_e S_2^{-1} - 1}{1 + \bar{\rho}} \right) + \ln \left(1 + \frac{K_e^{-1} - 1}{1 + \rho} \right) \quad (34)$$

Уравнение (34) является основным уравнением разделения изотопов урана в смеси U^{IV} и U^{VI} .

Имея в виду уравнение (32), уравнение (34) можно представить в следующем виде:

$$\ln \frac{^{235}}{^{238}}S = \ln S_2 + \ln \left(1 + \frac{\bar{K}_e - 1}{1 + \bar{\rho}} \right) + \ln \left(1 + \frac{K_e^{-1} - 1}{1 + \rho} \right) \quad (35)$$

Уравнение (35) подчеркивает тот важный факт, что чем больше разница между ρ и $\bar{\rho}$, тем больше доля K_e в коэффициенте разделения. Уран (IV) предпочтительнее адсорбируется катионообменной смолой, а уран (VI) — анионообменной смолой. Следовательно, как та, так и другая ионообменная смола может быть хорошей вторичной фазой, дающей более высокий коэффициент разделения, если реакция электронного обме-

на (которая, как известно, протекает очень медленно в обычном водном растворе), будет ускорена какими-либо катализаторами, в частности самими смолами.

6. Разделение изотопов урана при использовании катионита

Какихана, Мори, Сато и Канзаки^{20, 54} методом фронтального анализа провели определение коэффициентов разделения для системы сульфокатионит — солянокислый раствор, содержащий U^{IV} и U^{VI} . В этих опытах через колонку (высота 100 см, диаметр 1 см), наполненная катионитом Дауэкс 50×12 в Н-форме (100—200 меш), со скоростью 30 мл/час пропускались солянокислые урановые растворы с концентрацией соляной кислоты 0,6 и 2М.

В связи с тем, что опыты были проведены в неравновесных условиях, для расчета коэффициента разделения применялась приближенная формула

$$\frac{^{235}S}{^{238}S} = 1 + \frac{D}{Q} \cdot \frac{1}{R_0} \quad (36)$$

где D — общее изменение содержания ^{235}U в ионите

$$D = \Sigma d = \Sigma \Delta m \cdot \Delta R \quad (37)$$

где Δm — абсолютное содержание урана в пробе,

$$\Delta R = R_0 - R$$

где R_0 — содержание ^{235}U в исходном растворе, R — содержание ^{235}U в пробах фильтрата, Q — общее количество урана, сорбированное ионитом.

Наибольшее обеднение по ^{235}U наблюдалось в первых пробах, содержащих U^{IV} , и незначительное обеднение в пробах, содержащих уранильные ионы. Это связано с тем, что легкий изотоп сильнее задерживается в катионообменнике по сравнению с ^{238}U .

Величина однократного коэффициента разделения в проведенных экспериментах составляла 1,00028—1,00048.

В июле 1968 г. японские исследователи запатентовали противоточный метод обогащения изотопов урана путем ионного обмена, основанный на применении реакции электронного обмена между U^{IV} и U^{VI} в системе сульфокатионит — солянокислый раствор⁵⁵. В ионообменную колонку снизу вверх поступает раствор U^{VI} ($HCl=1,0N$), контактирующий с гранулами катионита, насыщенными U^{IV} , при этом некоторое количество ионов U^{VI} остается в смоле. В этом противоточном контакте после достижения равновесия концентрация ^{235}U в растворе U^{VI} увеличивается в 1,00035 раз по сравнению с исходной концентрацией (условно примем ее равной 1), а концентрация ^{235}U в U^{IV} , сорбированном на ионите, уменьшается в $1/1,00035=0,99964$ раза. Таким образом, константа изотопного обмена

$$K = \frac{^{235}U_{p-p}^{VI}}{^{235}U_{cm}^{IV}} = \frac{1,00035}{0,99964} = 1,0007 \quad \text{на каждой стадии обмена.}$$

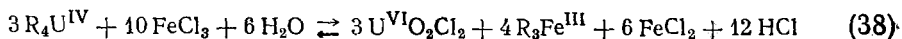
После первого контакта раствор U^{VI} , обогащенный ^{235}U , восстанавливается цинковой пылью до четырехвалентного урана; последний сорбируется свежей порцией катионита в специальной колонне, из которой насыщенные U^{IV} гранулы катионита поступают на вторую стадию обмена. На второй стадии концентрация $^{235}U^{VI}$ в растворе увеличивается в $1,00035 \times 1,00035 = 1,0007$ раза по сравнению с исходной, а концентрация $^{235}U^{IV}$ в смоле становится равной $1,00035 \times 0,99964 = 1$. На следующей ступени концентрация $^{235}U^{VI}$ в растворе увеличивается до $1,0007 \times$

$\times 1,00035 = 1,00105$, а концентрация $^{235}\text{U}^{\text{IV}}$ в смоле равняется $1,0007 \times 0,99964 = 1,00034$ и т. д. Таким образом в растворе, выходящем из вершины обменной колонны, концентрация $^{235}\text{U}^{\text{VI}}$ в смоле постепенно увеличивается. Четырехвалентный уран, содержащийся в смоле, выгружаемой из нижней части колонны, окисляется 1%-ным раствором перекиси водорода до шестивалентного состояния; U^{VI} элюируется 0,5 *N* раствором соляной кислоты. Операцию окисления и элюирования можно провести в одну стадию, применяя окислитель и десорбирующий раствор одновременно.

Вариантом описанного выше процесса является совмещение операций окисления и подпитки системы U^{VI} в одном аппарате. В этом случае смола, насыщенная U^{IV} , как и в описанном выше варианте, поступает в колонну сверху вниз, а окислитель (1%-ная H_2O_2) совместно с элюентом — снизу вверх. В результате этого смола переходит в *H*-форму и разгружается в нижней части колонны, а десорбированный раствор U^{VI} движется вверх, контактируя с гранулами смолы, насыщенными U^{IV} ; происходящий при этом изотопный обмен приводит к обогащению ^{235}U раствора U^{IV} , выходящего из верхней части колонны.

На основе рассмотренных выше вариантов, авторы предложили каскадную обогатительную схему, предусматривающую установку, которая состоит из ряда ионообменных колонн. По этой схеме питающий раствор U^{VI} поступает в среднюю часть ионообменной колонны и движется вверх, контактируя с гранулами смолы, насыщенными U^{IV} . При этом часть раствора, выходящего из колонны сверху, направляется в специальный аппарат на восстановление U^{VI} ; полученным U^{IV} насыщается свежая порция смолы; смола возвращается в ионообменный аппарат и движется сверху вниз навстречу раствору U^{VI} , полученному путем окислительной десорбции смолы на последующей стадии обогатительного процесса. Другая часть раствора, выходящая из колонны сверху, поступает на питание в последующую ионообменную колонну. Таким образом, питание каждой ионообменной колонны, находящейся внутри каскада, осуществляется путем подачи в середину колонны порции раствора U^{VI} , выходящего из верхней части ионообменной колонны предыдущей ступени, и порции раствора U^{VI} , получаемой при окислительной десорбции последующей ступени. Из нижней части ионообменной колонны, находящейся на одном конце каскада, получают урановый раствор, обогащенный тяжелым изотопом, а из верхней части колонны другого конца каскада получают урановый раствор, обогащенный легким изотопом.

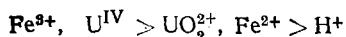
Интересные эксперименты, имеющие целью усилить изотопный эффект в системе солянокислый урановый раствор — катионит, провели Шимокава и Кобаяжи⁵⁶. В колонку, наполненную сульфокатионитом, насыщенным U^{IV} , подавался раствор хлорного железа; при этом происходит окисление U^{IV} до U^{VI} с последующим элюированием ионов UO_2^{2+} из смолы по схеме:



Изменение валентности урана выражается реакцией электронного обмена



Ионы UO_2^{2+} и Fe^{2+} быстро элюируются из колонны при поступлении свежих порций хлорного железа вследствие того, что для рассматриваемого случая характерен следующий ряд сродства катионов к смоле:



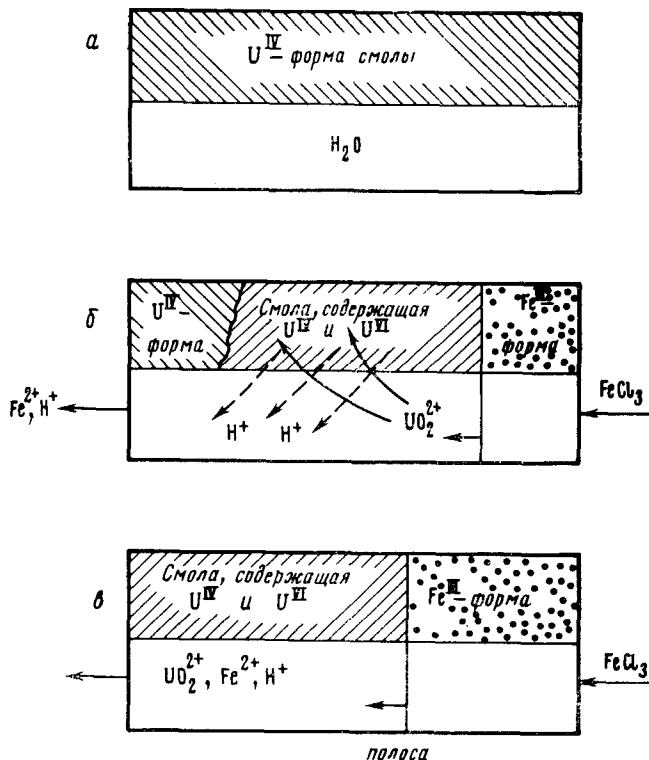


Рис. 3. Схематическая диаграмма перемещения полосы: а — перед подачи раствора, б — в начальный период работы колонны, в — после достижения равновесного распределения UO_2^{2+}

Скорости химических реакций и элюирования настолько велики, что образуется очень четкая полоса между Fe^{III} -формой и U^{IV} -формой катионита. Эта полоса движется с постоянной скоростью, определяемой количеством первоначально сорбированного U^{IV} , концентрацией и скоростью подачи хлорного железа. Схематическая диаграмма показана на рис. 3.

В начальный период работы колонны некоторое количество элюированных ионов UO_2^{2+} проникает в U^{IV} -форму смолы, обмениваясь с водородными ионами смолы. После достижения равновесного распределения UO_2^{2+} между смолой и раствором концентрация UO_2^{2+} в элюате становится постоянной: U^{IV} прочно удерживается в полосе.

Авторы этого эксперимента⁵⁶ рассчитывали получить усиление изотопного эффекта, по-первых, за счет химических превращений, происходящих при движении полосы в колонне, во-вторых, за счет реакции электронного обмена между U^{IV} и U^{VI} . Константа равновесия реакции изотопного обмена в проведенных опытах составляла 1,0004—1,0006. Шимокава и Кобаяши отмечают, что эти величины относительно высоки.

Согласно литературным данным⁵⁷, можно было ожидать, что при пониженной температуре константа равновесия реакции изотопного обмена должна быть выше. Но в описанных опытах при 3° не было получено сколько-нибудь заметного разделительного эффекта; при 20° и 40° константа равновесия изотопного обмена составляла соответственно 1,0005 и 1,0006.

в. Разделение изотопов урана при использовании анионита

Для разделения изотопов урана Какихана, Гонда, Сато и Мори⁵⁸ применили анионит Дауэкс 2×10 (100—200 меш) в хлоридной форме, который загружался в колонку высотой 100 см и диаметром 1,2 см. Опыты проводились с концентрированными по соляной кислоте (8N) урановыми растворами, содержащими U^{IV} , U^{VI} , а также смесь U^{IV} и U^{VI} ; скорость тока уранового раствора составляла 16 мл/час. В результате фронтального анализа установлено, что коэффициент разделения 0,9993 для растворов, содержащих только U^{IV} , выше, чем коэффициент разделения для растворов, содержащих смесь U^{IV} и U^{VI} (0,9992—0,9986), что можно объяснить сильным влиянием реакций электронного обмена, описанных уравнением (19). Действительно, все экспериментальные результаты хорошо согласуются с теоретическими, полученными из уравнения (35), принимая $K_e = 1,002$.

В 1968 г. Гонда и Какихана опубликовали результаты экспериментов по фракционированию урановых изотопов в системе анионит — бензольный раствор ТОА и ТБФ⁵⁹. Методом фронтального анализа был исследован изотопный обмен для следующих четырех растворов, содержащих природный уран (содержание ^{235}U 0,72%).

- 1) 0,05M раствор ТОА в бензоле, насыщенный U^{IV} ;
- 2) смесь 0,05M раствора ТОА в бензоле, насыщенного U^{VI} , и 0,05M раствора ТОА в бензоле, насыщенного U^{VI} ;
- 3) 0,05M раствор ТБФ в бензоле, насыщенный U^{IV} ;
- 4) смесь 0,05M раствора ТБФ в бензоле, насыщенного U^{IV} , и 0,05M раствора ТБФ в бензоле, насыщенного U^{VI} .

Применялась ионообменная колонка высотой 100 см и диаметром 1,3 см, заполненная анионитом Дауэкс 21K (50—100 меш). Растворы пропускались со скоростью 25 мл/час до тех пор, пока состав уранового раствора на выходе и входе колонки не становился идентичным.

В случае системы ТБФ — бензол, насыщенной смесью U^{IV} и U^{VI} , первые пробы фильтрата, полученные при снятии выходной кривой сорбции, содержали уран, обогащенный легким изотопом (0,732%), что в 1,017 раза больше по сравнению с природным содержанием. Это свидетельствует о том, что в системе ТБФ — бензол ^{238}U легче сорбируется по сравнению с ^{235}U ; однократный коэффициент для раствора, содержащего смесь U^{IV} и U^{VI} , составил 0,99988, а для раствора, содержащего только U^{IV} — 0,99989.

Первые пробы фильтрата, полученные при снятии выходной кривой в системе ТОА — бензол, насыщенной смесью U^{IV} и U^{VI} , оказались обедненными по легкому изотопу (0,710%, что в 0,987 раза меньше по сравнению с природным содержанием). Следовательно, в системе ТОА — бензол ^{235}U легче сорбируется, чем ^{238}U , однократный коэффициент разделения для этой системы равен 1,00033.

Полное отсутствие изотопного эффекта в системе ТОА — бензол, насыщенной только ^{IV}U , объясняется сходством связи U^{IV} в анионите и бензольном растворе ТОА.

Учитывая приведенные выше результаты масс-спектрометрических измерений и тот факт, что в системе ТБФ — бензол большее сродство к аниониту проявляет U^{VI} , а в случае системы ТОА — бензол U^{IV} , авторы делают вывод о концентрировании ^{235}U в U^{IV} . Это согласуется с результатами, полученными для системы анионит — 8M HCl, содержащей смесь U^{IV} и U^{VI} ⁵⁸. Константа равновесия реакции электронного обмена в системе 0,05M ТОА — бензол и 0,05M ТБФ — бензол соответственно равны 1,0010 и 1,0013, что меньше константы равновесия в 8M HCl (1,002).

3. Разделение изотопов урана в системе катионит — раствор соли уранила

Изучением эффекта разделения изотопов урана в процессе ионного обмена для систем, составленных из водных растворов солей уранила катионитов типа Дауэкс-50 и Амберлит IR-120, занимались Цирик и Змбов^{60, 61}.

Опыты проводились в колоннах ($l=1-2$ м, $S=0,5$ см² или 1,5 см²), заполненных смолами Дауэкс 50×8 или Амберлит IR-120 (размер гранул 100—200 меш и 0,1—0,2 мм соответственно). Коэффициент обогащения определялся методом фронтального анализа согласно уравнению Глюкауфа⁶²

$$\varepsilon = \frac{\pi\eta^2}{4vs'} \left(1 + \frac{\pi\eta}{4} + \frac{5\pi^2\eta^2}{64} + \dots \right) \quad (40)$$

где $\eta = \frac{N_0 - N}{N_0}$ — относительное обогащение более адсорбированного изотопа в пробе; S' — градиент относительного обогащения в пробе; \bar{V} — объем пробы; $\varepsilon = \alpha - 1$, где α — коэффициент разделения.

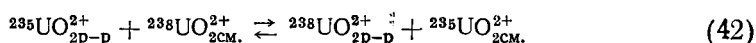
Может быть применено также следующее уравнение Спеддинга⁴⁸

$$\varepsilon = \frac{\sum_{i=1}^m V_i C_i (N_0 - N_i)}{QN_0(1 - N_0)} \quad (41)$$

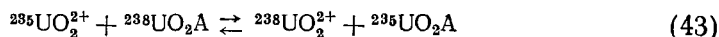
где V_i , C_i , N_i — соответственно объем, концентрация, содержание более адсорбированного изотопа в пробе; Q — количество смолы (в эквивалентах), пройденное фронтом.

Для опытов использовались растворы нитрата, хлорида и сульфата уранила.

Результаты экспериментов, приведенные в табл. 1 [α — определяется как $\left(\frac{^{238}\text{U}}{^{235}\text{U}} \right)_{\text{р-р}} : \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{235}\text{U}} \right)_{\text{см.}}$], показывают, что коэффициент разделения (α) изменяется от 1,0000 до 1,0006; влияние концентраций солей уранила на α лежит в пределах ошибки опыта. Установлено, что изотопный эффект при применении нитрата, хлорида и перхлората уранила возникает исключительно за счет ионообменной реакции⁵³



Сильно гидратированный тяжелый изотоп концентрируется в растворе, а легкий изотоп — в смоле. Значения, полученные для сульфата и тартрата уранила, оказались ниже из-за изотопного эффекта реакции



где А — анион, образующий комплекс с ионом уранила, который частично или полностью аннулирует изотопный эффект реакции (42).

4. Применение метода движущейся полосы для разделения изотопов урана

С целью увеличения эффекта разделения изотопов урана Цирик и Змбов^{60, 61} применили метод движущейся полосы с неразмывающимися границами, который часто называют также методом Спеддинга. Сущ-

ТАБЛИЦА 1

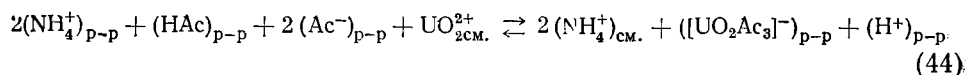
Результаты опытов по определению коэффициента разделения в системах, содержащих различные соли уранила

Катионит	Характеристика колонны	Раствор		α
		Соль уранила	Концентрация, М	
Амберлит IR-120	$l=2\text{ м}$ $S=0,5\text{ см}^2$	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	0,3	$1,00015 \pm 0,00005$
		$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	1,0	$1,00010 \pm 0,00005$
		$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	2,0	$1,00017 \pm 0,00005$
		$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	4,0	$1,00010 \pm 0,00005$
Дауэкс 50 \times 8	$l=1\text{ м}$ $S=1,5\text{ см}^2$	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	2,0	$1,0005 \pm 0,0002$
		UO_2Cl_2	1,0	$1,0004 \pm 0,0001$
		UO_2Cl_2	2,0	$1,0006 \pm 0,0002$
		$\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$	1,0	$1,0006 \pm 0,0001$
		UO_2SO_4	2,0	$1,00004$
		UO_2 -тарtrat	0,2	$1,00000$

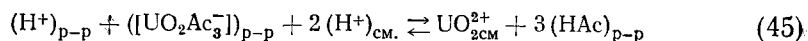
ность метода заключается в том, что полоса постоянной длины перемещается через систему ионообменных колонн, соединенных одна с другой.

Пользуясь этим методом, Спеддинг и сотр.¹⁸ добились полного разделения изотопов азота в макроколичествах.

Перемещение полосы UO_2^{2+} в катионите может быть осуществлено двумя методами: 1. Полоса UO_2^{2+} перемещается в колонке, заполненной сульфокатионитом типа Дауэкс 50 \times 8 (Н-форма), раствором, содержащим двухзарядный катион, который имеет к катиониту большее сродство, чем UO_2^{2+} . По данным Броннера и Смитта⁶³, выбор подходящего катиона не представляет особого труда. 2. Перемещение полосы UO_2^{2+} осуществляется путем использования растворов солей слабых кислот с анионами, образующими стабильные комплексы с UO_2^{2+} . Например, при элюировании полосы UO_2^{2+} буферным раствором ацетата аммония в нижнюю часть колонны, заполненной смолой в Н-форме, десорбционное равновесие



и адсорбционное равновесие



значительно сдвинуты вправо; это делает оба фронта полосы очень четкими, и длина полосы поэтому остается постоянной в течение элюирования. Вместо ацетата аммония могут быть использованы цитрат, гликолят, лактат и другие соли аммония.

Первоначальные опыты проводились в колоннах (1 м \times 0,5 см²), заполненных Амберлитом IR-120 или Дауэкс 50 \times 8. В качестве элюента применялся раствор цитрата аммония (0,29 М рН=4,4). Длина поло-

сы составляла 4 см. Коэффициент разделения (α) определялся по уравнениям Глюкауфа¹⁹ и Спеддинга¹⁸. Результаты приведены в табл. 2.

В следующем опыте применялись колонны, соединенные в каскад ($S=1,5\text{ см}^2$); они заполнялись катионитом Дауэкс 50 \times 8. Длина полосы

ТАБЛИЦА 2

Катионит	α
Амберлит IR-120	$1,00016 \pm 0,00005$
Дауэкс 50 \times 8	$1,0004 \pm 0,00001$

была 11 см; вымывающий раствор — цитрат аммония (0,29 М, рН 4,4). Опыт был прекращен после прохождения полосой 6,5 м со скоростью 10 см/час. Содержание ^{235}U изменялось от 0,670% в первых пробах до 0,740 в последней пробе.

Опыт с длиной полосы 54 см с тем же элюентом был прекращен после прохождения полосой 14 м. Несмотря на то, что система была далека от равновесия, содержание ^{235}U в последней пробе составляло 0,760%.

В другом случае при первоначальной длине полосы 8 см (фактически 11 см из-за наклона передней и задней границы) и элюировании цитратом аммония (0,25 М, рН=4,95) опыт был приостановлен после прохождения полосой 1,5 м со скоростью 3 см/час. Результаты следующие: содержание ^{235}U в первой пробе — $0,640 \pm 0,010\%$; в последней пробе — $0,744 \pm 0,005\%$; $\alpha = 1,0004 \pm 0,0001$.

Из результатов описанных опытов видно, что значения для Дауэкс 50×8 выше, чем для Амберлита IR-120.

5. Разделение изотопов в ионообменной колонне с применением наложения электрического поля

В 1950 г. японские ученые успешно применили ионообменную смолу для разделения изотопов меди и никеля путем наложения постоянного электрического поля. С тех пор делались неоднократные попытки применить иониты для разделения изотопов различных элементов способом электромиграции⁶⁴⁻⁶⁹.

Описание эффекта, вызванного наложением переменного электрического поля, дано в докладе японских ученых на III Международной конференции по мирному использованию атомной энергии¹³. В опытах использовалась камера, сделанная из боросиликатного стекла, разделенная на несколько отсеков катионообменными мембранами. Каждый отсек заполнялся катионообменной смолой, кроме двух концевых отсе-

ТАБЛИЦА 3

Результаты обогащения ^{235}U электромиграционным методом

Время электромиграции, час	400	600	1000
Изотопное содержание U в анодном отсеке, %	$0,709 \pm 0,004$	$0,715 \pm 0,004$	$0,720 \pm 0,007$
Количество U, оставшееся в анодном отсеке, мг	728	63	4

ков камеры, один из которых заполнялся раствором хлорида аммония для разделения изотопов азота и служил анодным отсеком, а второй наполнялся раствором соляной кислоты и служил катодным отсеком. Ионообменная электромиграция ионов аммония осуществлялась наложением переменного тока. При этом ион аммония проходит через катионит от анода к катоду, меняет направление своего движения с изменением фазы переменного тока. Из описанного выше эксперимента следовало, что более тяжелый изотоп ^{15}N быстрее достигает катодного отсека, чем более легкий изотоп ^{14}N . Описанный метод был применен для обогащения ^{235}U . Аппаратура была той же, что и в вышеописанных опытах.

Изотопное содержание урана в исходном образце нитрата уранила — $0,702 \pm 0,005\%$.

Основные данные: ионообменная смола — Амберлит IR-120, тип 2 (Н-форма); диаметр 2 см, длина 75 см; анодный отсек: 40 мл 0,5 М раствора $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$; катодный отсек: 40 мл 0,5 М раствора HNO_3 . Результаты опытов представлены в табл. 3. По мнению авторов¹³, этот метод может дать хорошие результаты при обогащении изотопов урана.

6. Разделение изотопов урана электромиграцией

Сравнительно недавно было доказано, что катионообменные мембраны эффективны при разделении изотопов лития⁶⁶; при разделении изотопов урана также наблюдалось заметное обогащение.

Применение ионообменных мембран заманчиво по той причине, что сольватация (или гидратация) изотопных ионов в ионообменной мембране намного меньше, чем в растворе; это означает, что различие в массах изотопов могло оказать большее влияние на разделение в мембране по сравнению с раствором. Наиболее эффективным этот метод оказался для разделения изотопов лития по сравнению с разделением изотопов калия, меди и урана⁷⁰; однократный коэффициент разделения для изотопов ^{235}U и ^{238}U составил 1,00006.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. С. Паттон, Д. М. Гуджин, В. А. Гриффитс, Ядерное горючее на основе обогащенного урана, Атомиздат, 1968.
2. A. K. Brewer, S. L. Madorsky и др., J. Res. nat. Bur. Stand., 38, 137 (1947).
3. S. L. Madorsky, S. Straus, Там же, 38, 185 (1947).
4. S. L. Madorsky, S. Straus, Там же, 41, 41 (1948).
5. A. K. Brewer, S. L. Madorsky, C. A., 47, 1037a (1953).
6. R. W. Woodard, Пат. США, 2787587 (1957).
7. Nuclear Science Abstracts, 12, 3608 (1958).
8. G. H. Clewett, D. Waine, A. Lee, W. B. Schaap, Пат. США, 2835687 (1958).
9. G. H. Clewett, Chemical exchange as a versatile isotope separation process, 1950.
10. F. H. Spedding, J. E. Powell, USAEC, Report G. S. C.—475, 1954.
11. Nuclear Science Abstracts, 12, 2035 (1958).
12. A. C. Rutenberg, J. S. Drury, J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 2289 (1969).
13. H. Kakihana и др., Proc. of the Third International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy (Geneva, 1964), United Nations, N. Y., P/439, 1965.
14. Газета «Асахи Симбун» от 28 марта 1970.
15. Chemical Engineering, 77, № 8, 55 (1970).
16. T. Taylor, H. Urey, J. Chem. Phys., 5, 597 (1937).
17. T. Taylor, H. Urey, Там же, 6, 429 (1938).
18. F. H. Spedding, J. E. Powell, J. Am. Chem. Soc., 77, 6125 (1955).
19. E. Flueckauf и др., Disc. Faraday Soc., 7, 199 (1949).
20. H. Kakihana, J. Chim. Phys., 60, № 1—2, 81 (1963).
21. H. Kakihana, K. Kurisu, J. Atomic Energy Soc. Japan, 5, 292 (1965).
22. H. Kakihana, K. Kurisu, Nippon Kagaku Zasshi, 86, 151 (1965).
23. А. А. Гринберг, Ф. М. Филинов, ДАН, 23, 918 (1939).
24. А. А. Гринберг, Ф. М. Филинов, Там же, 31, 435 (1941).
25. K. B. Duffield, M. Calvin, J. Am. Chem. Soc., 68, 557 (1946).
26. J. D. Johnston, N. F. Hall, Там же, 70, 2344 (1948).
27. F. A. Long, Там же, 73, 537 (1951).
28. A. W. Adamson и др., Там же, 724030 (1950); 73, 4786, 5710 (1951).
29. A. G. Diarmid, H. F. Hall, Там же, 76, 4222 (1954).
30. А. М. Бродский, Химия изотопов, Изд. АН СССР, М., 1957, стр. 334.
31. H. Rona, J. Am. Chem. Soc., 72, 4339 (1950).
32. H. Frandall, J. Chem. Phys., 17, 602 (1949).
33. Nuclear Science Abstracts, 20, 14570 (1966).
34. H. Tomiyasu, H. Fukutomi, H. Kakihana, J. Inorg. Chem., 30, 2501 (1968).
35. H. Betts, Canad. J. Res., 26, 702 (1948).
36. А. А. Гринберг, Д. Н. Быховский, Радиохимия, 4, 234 (1962).
37. Nuclear Science Abstracts, 20, 14574 (1966).
38. H. Heal, J. Thomas, Trans. Faraday Soc., 41, 11 (1949).
39. B. Masters, L. Schwartz, J. Am. Chem. Soc., 83, 2620 (1961).
40. D. M. Mathews, J. D. Hefley, E. S. Amis, J. Phys. Chem., 63, 1236 (1959).
41. S. L. Melton, J. O. Wear, E. S. Amis, J. Inorg. Nucl. Chem., 17, 317 (1961).

42. S. L. Melton, A. Indelli, E. S. Amis, Там же, 17, 325 (1961).
 43. J. O. Wear, Там же, 25, 1445 (1963).
 44. J. Shimokawa, G. Nishio, T. Komori, J. Nucl. Sci. Techn., 1, N 2 (1964).
 45. D. Conen, J. Sullivan, J. Hindman, J. Am. Chem. Soc., 47, 4964 (1955).
 46. D. Conen, J. Sullivan, J. Hindman, Там же, 46, 352 (1954).
 47. D. Conen, J. Sullivan, J. Hindman, Там же, 79, 3672 (1956).
 48. K. Gonda, H. Kawashima, H. Kakihana, J. Nucl. Sci. Techn., 5, N 4 (1968).
 49. H. Kakihana, K. Kurisu, Nippon Kagaku Zasshi, 84, 470 (1963).
 50. H. Kakihana, K. Kurisu, Там же, 84, 16, 784 (1963).
 51. K. Ishida, J. Atomic Energy Soc. Japan, 6, 249 (1964).
 52. K. Ishida, J. Shimokawa, Y. Yamamoto, Там же, 4, 239 (1962).
 53. J. Shimokawa, F. Kobayashi, J. Nucl. Sci. Techn., 4, 63 (1967).
 54. K. Kakihana, Y. Hori, H. Sato, T. Kanzaku, J. Atomic Energy Soc. Japan, 4, 857 (1962).
 55. Англ. пат. 1120208 (1968).
 56. J. Shimokawa, F. Kobayashi, Isotopenpraxis, 1970, № 5—6, 170.
 57. T. Bigeleisen, M. Mayer, J. Chem. Phys., 15, 261 (1947).
 58. H. Kakihana и др., J. Atomic Energy Soc. Japan, 5, 990 (1963).
 59. K. Gonda, H. Kakihana, Nucl. Sci. Abstracts Japan, 1, 05221 (1968).
 60. M. Ciric, F. Zmbov, Abhandlungen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin. Klasse für Chemie, Geologie and Biologie, 7, 223 (1964).
 61. H. Ciric, Energie Nuclear, 10, 376 (1968).
 62. E. Glueckauf и др., Disc. Faraday Soc., 7, 1999 (1949).
 63. O. Bonner, L. Smith, J. Phys. Chem., 61, 326 (1957).
 64. J. Aoyama и др., J. Atomic Energy Soc. Japan, 4, 700 (1962).
 65. H. Kakihana, Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 2055 (1962).
 66. H. Kakihana, M. Okamoto, J. Chem. Soc. Japan, 34, 402 (1963).
 67. H. Kakihana, J. Atomic Energy Soc. Japan, 6, 65 (1964).
 68. H. Kakihana, J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 1145 (1962).
 69. H. Kakihana, Proc. 17-th annual meeting of the Chem. Soc. Japan, 1964, стр. 93.
 70. H. Kakihana, M. Okamoto, Y. Fuyu, Isotopenpraxis, 4, 232 (1968).
-