

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ

М. Б. Розенкевич, И. Л. Растунова

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
rozenkev@mail.ru

В статье рассматриваются основы теории разделения изотопов применительно к разделению изотопов легких элементов. Введены понятия коэффициентов разделения и обогащения как основных количественных характеристик однократного разделительного эффекта. Дана классификация разделительных процессов и рассмотрена природа возникновения разделительного эффекта в них. Представлены методы расчета коэффициента разделения в обратимых процессах разделения при фазовом равновесии вещества, а также связь коэффициента разделения с константой равновесия реакции в реакциях химического изотопного обмена. Изложен квантово-статистический метод расчета констант равновесия реакций химического изотопного обмена. Введены понятия разделительных элементов первого и второго рода, закономерности их работы, а также рассматриваются характеристики каскадов тонкого разделения, идеального и прямоугольного.

Введение

Стабильные изотопы различных элементов в настоящее время находят все более широкое применение в самых разнообразных областях науки и техники – от биологии и медицины до крупномасштабной ядерной и термоядерной энергетики. Наиболее масштабное применение среди этих изотопов нашли изотопы легких элементов – водорода, лития, бора, углерода, азота, кислорода.

В большинстве случаев в природе элементы находятся в виде смеси изотопов, в то время как для целевого использования требуется продукт, содержащий преимущественно один из них. Так, например, в используемой в ядерной технике тяжелой воде D_2O содержание дейтерия не должно быть меньше 99,8 ат.%, в то время как содержание дейтерия в природной воде составляет всего 0,015 ат.%. Для использования в медицинской позитронно-эмиссионной томографии (ПЭТ) требуется изотоп $^{18}_8O$ с концентрацией около 95 ат.%, в то время как в природном кислороде содержание этого изотопа составляет всего 0,208 ат.%. Таким образом, в продукте, предназначенном для практического применения, природное соотношение концентраций изотопов должно быть изменено многократно, для чего необходимо использовать подходящий процесс разделения.

Любой процесс разделения смеси, состоящей из нескольких веществ, основывается на различии каких-либо свойств разделяемых компонентов –

физических, химических, физико-химических. Особенность изотопных смесей заключается в том, что они, по существу, представляют собой одно вещество, состоящее из одних и тех же химических элементов Периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Изотопы элементов отличаются только количеством нейтронов в ядрах атомов. Поэтому компоненты таких смесей (*изотопомеры*) обладают близкими физическими и тем более химическими свойствами. Так, например, при 100 % замещении атомов протия на дейтерий в воде с природным изотопным составом кислорода температура кипения при атмосферном давлении изменяется менее, чем на 1,5 градуса – с 373,16 К для H_2O до 374,59 К для D_2O . В обычных химических реакциях свойства веществ в основном определяются строением внешних (валентных) электронных оболочек, которое не зависит от наличия дополнительного нейтрона в ядре атома элемента. Поэтому в ряде учебников по химии и даже энциклопедиях указывается, что химические свойства изотопов не отличаются.

Отсюда следует, что процессы разделения изотопных смесей относятся к экстремальным разделительным технологиям. Применение термина «экстремальная технология» обусловлено тем, что приходится использовать очень небольшую разницу в свойствах изотопомеров и при этом добиваться значительного изменения относительной концентрации компонентов в смеси. Учитывая, что однократный разделительный эффект мал, его необходимо многократно повторять. Это, в свою очередь, требует больших аппаратных и энергетических затрат. Поэтому исходный выбор разделительной технологии для решения той или иной задачи и условий ее реализации определяется, в первую очередь, на основе *термодинамики и кинетики* процесса, лежащего в ее основе. При этом термодинамический анализ позволяет выбирать процессы, обладающие максимальным однократным разделительным эффектом, что уменьшает количество необходимых его повторов. Кинетические характеристики процесса определяют размеры разделительной аппаратуры.

Понятие процесса разделения бинарной смеси и его количественные характеристики

В большинстве случаев процесс разделения изотопов можно свести к рассмотрению бинарной смеси. Тогда для разделения смеси, состоящей из двух компонентов (*A* и *B*), введем обозначения, физический смысл которых поясняет схема на рис. 1. При введении обозначений принято, что целью процесса разделения является получение продукта с более высокой концентрацией компонента *A*. Все концентрации компонентов выражены в единицах атомных или мольных долей. Величины G_i обозначают количества (в г-моль или г-атомах в единицу времени) исходной смеси, обогащенного и обедненного продуктов соответственно.

Связь между концентрациями целевого компонента и потоками в процессе разделения описывается уравнениями материального баланса:

$$\text{– по потокам:} \quad G_0 = G_1 + G_2, \quad (1)$$

$$\text{– по компоненту } A: \quad G_0 \cdot x_0 = G_1 \cdot x + G_2 \cdot y, \quad (2)$$

– по компоненту B :
$$G_0 \cdot (1 - x_0) = G_1 \cdot (1 - x) + G_2 \cdot (1 - y). \quad (3)$$

Безразмерные величины $\frac{x_0}{1 - x_0}$, $\frac{x}{1 - x}$, $\frac{y}{1 - y}$ называются *относительной*

концентрацией. По определению *коэффициентом разделения* α называется отношение относительных концентраций целевого компонента в обогащенном и обедненном продуктах процесса разделения:

$$\alpha = \frac{x/(1 - x)}{y/(1 - y)}. \quad (4)$$

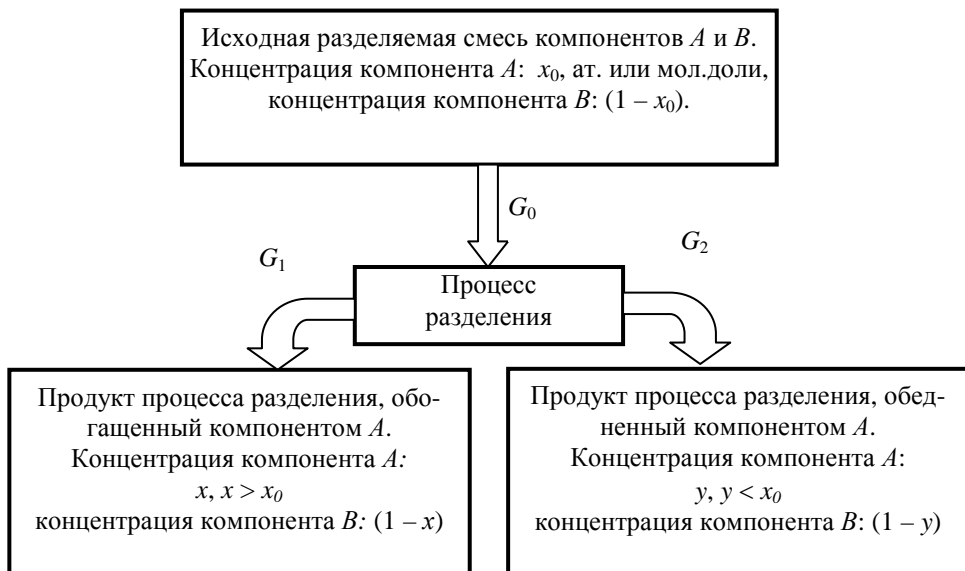


Рис. 1. Схематическое представление процесса разделения двухкомпонентной смеси

Из определения α и уравнения (4) следует, что абсолютная величина коэффициента разделения должна быть больше или равна 1, причем в случае, если в процессе разделения эффект разделения отсутствует, то $\alpha = 1$ и чем больше эффект разделения, тем больше значение α .

Абсолютную величину эффекта разделения характеризует *коэффициент обогащения* ε . С учетом уравнения (4) получим:

$$\varepsilon = \alpha - 1 = \frac{(x - y)}{y \cdot (1 - x)}. \quad (5)$$

Как видно, в числитель уравнения (5) входит разница концентраций компонента A в полученных в результате процесса разделения обогащенном и обедненном продуктах.

Из уравнения (4) можно получить зависимости $x \sim f(\alpha, y)$ и $y \sim f(\alpha, x)$:

$$x = \frac{\alpha \cdot y}{1 + y \cdot (\alpha - 1)} \quad \text{и} \quad y = \frac{x}{\alpha - x \cdot (\alpha - 1)}. \quad (6)$$

Графически зависимости, описываемые уравнениями (6), могут быть представлены в виде так называемой x - y -диаграммы или диаграммы Мак-Кабе – Тиле (рис. 2).

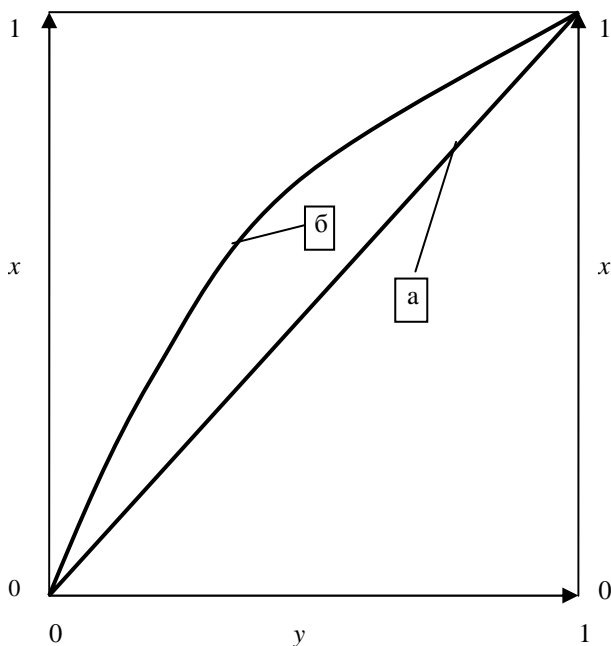


Рис. 2. x - y -диаграмма при величине $\alpha = \text{const}$: а – диагональ квадрата ($\alpha = 1$, $x = y$ – разделения смеси нет); б – равновесная линия зависимости $x \sim f(y)$

С использованием этой диаграммы при фиксированном значении α можно определить величину x при любом значении y во всем диапазоне концентраций.

Классификация разделительных процессов

Разделительные процессы можно разбить на две группы – *необратимые (неравновесные)* и *обратимые (равновесные)*.

К числу *необратимых* процессов, используемых для разделения изотопов, относятся центрифугирование, газовая диффузия и термодиффузия, фотохимический и лазерный методы, масс-сепарация и ряд других. Отличительными особенностями этих методов является то, что при умножении однократных разделительных эффектов *на каждой ступени процесса разделения необ-*

ходимо затрачивать энергию, а величина перерабатываемого потока концентрата целевого компонента уменьшается от ступени к ступени разделения.

Причиной возникновения изотопных эффектов (превышения значения α над 1) в этих процессах является различие в массах изотопомеров, от которых зависят коэффициенты диффузии, величина центробежной силы, сила взаимодействия заряженных частиц с электрическими и магнитными полями и т. д. В силу неравновесности процесса, значения α в каждой ступени разделения зависят от многих факторов, связанных с условиями его осуществления, и могут изменяться от ступени к ступени.

Для разделения изотопов легких элементов необратимые процессы разделения не нашли широкого применения. В качестве исключений можно привести два примера. Первым промышленным способом получения тяжелой воды в 30–40-х годах прошлого века в Норвегии и СССР был метод многоступенчатого электролиза воды. В последующем при производстве тяжелой воды от этого метода отказались в силу его неэкономичности. На рубеже XX–XXI веков в г. Калининграде (Россия) было запущено промышленное производство изотопа ^{13}C лазерным методом. Приведенными примерами исчерпываются случаи использования необратимых методов для промышленного производства изотопов легких элементов, хотя научные и инженерные работы в этом направлении продолжают.

Для обратимых процессов умножение однократного разделительного эффекта *не требует дополнительных затрат энергии, а величина потоков по каскаду разделительных элементов остается постоянной*. Затраты энергии необходимы только на концах каскада.

Обратимые процессы являются равновесными, и причина возникновения изотопных эффектов в них – термодинамическая. Для того, чтобы целевой изотоп концентрировался в каком-либо веществе или определенной фазе вещества, необходим энергетически выгодный процесс, при протекании которого распределение целевого изотопа в веществах не будет равновероятностным потому, что суммарная свободная энергия его продуктов ниже свободной энергии исходных веществ. Природа этого изотопного эффекта заключается в различии нулевых колебательных уровней различных изотопомеров вещества.

Колебательная энергия молекулы при использовании модели гармонического осциллятора может быть выражена следующим уравнением:

$$E_{\text{кол}} = hc\omega(v + 1/2), \quad (7)$$

где h – постоянная Планка, c – скорость света, ω – собственная частота колебания молекулы, v – колебательное квантовое число.

Для нулевого колебательного уровня. Собственная частота колебания молекулы выражается следующим уравнением: $E_{\text{кол}} = hc\omega/2$

$$\omega = \frac{1}{2\pi \cdot c} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad (8)$$

где k – силовая постоянная молекулы (для данной молекулы не зависит от изотопного замещения), μ – ее приведенная масса. Для двухатомной молекулы АХ приведенная масса рассчитывается следующим образом:

$$\mu = \frac{m_A m_X}{m_A + m_X}, \quad (9)$$

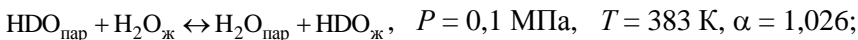
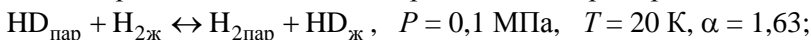
где m_A и m_X – массы атомов А и Х соответственно.

Рассчитаем отношение приведенных масс двухатомного фрагмента молекулы воды –ОН при различном изотопном замещении – ^{16}OH , ^{16}OD , ^{18}OH . Приведенные массы этих фрагментов равны соответственно 16/17, 32/18 и 18/19. Тогда отношение собственных частот колебаний и, следовательно, энергий нулевых колебательных уровней, для этих фрагментов будут следующими: $\frac{\omega_{^{16}\text{OH}}}{\omega_{^{16}\text{OD}}} = \sqrt{\frac{32}{18} \cdot \frac{17}{16}} = 1,37$, а $\frac{\omega_{^{16}\text{OH}}}{\omega_{^{18}\text{OH}}} = \sqrt{\frac{18}{19} \cdot \frac{17}{16}} = 1.0033$.

Отсюда следует важный вывод: *обратимые процессы разделения изотопов водорода всегда будут сопровождаться значительно большими изотопными эффектами, чем процессы обмена с участием изотопов других элементов.*

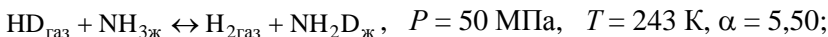
В общем виде уравнения обратимых реакций изотопного обмена можно записать в виде следующих уравнений:

– реакции фазового изотопного обмена (ФИО), в которых участвует одно вещество, находящееся в двух агрегатных состояниях – жидкость и пар жидкость и твердое тело, или газ и твердое тело, например:

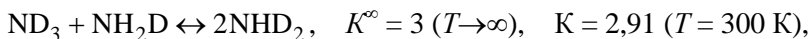
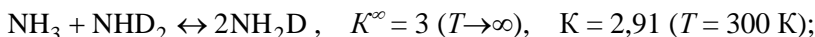
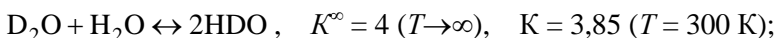
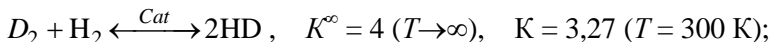


$\text{H}_{2\text{газ}} + \text{PdD}_{\text{тв}} \leftrightarrow \text{HD}_{\text{газ}} + \text{PdH}_{\text{тв}}, \quad T = 293 \text{ К}, \quad \alpha = 2,0$ (D концентрируется в газовой фазе);

– реакции химического изотопного обмена (ХИО) относятся к системам из двух веществ, формально химически не взаимодействующих между собой, т.к. элементный состав исходных веществ и продуктов их взаимодействия не изменяется. Между этими веществами протекает реакция изотопного обмена, в котором вещества обмениваются между собой только изотопами, например:



– для молекул, имеющих в своем составе несколько атомов изотопов, существует еще один тип реакций изотопного обмена, который называется *реакциями гомомолекулярного изотопного обмена (ГМИО)*, например:



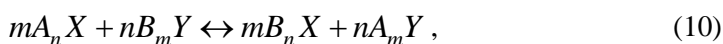
для которых K^∞ – константа равновесия при равновероятностном распределении изотопов в молекулах, которое достигается при бесконечно высокой температуре.

В реакциях ГМИО принимают участие различные изотопомеры одного и того же вещества. Такие реакции могут протекать самопроизвольно и быстро, как, например, в аммиаке и воде, а могут для своего осуществления требовать наличия катализатора, как, например, в молекулярном водороде.

Связь между коэффициентом разделения и константой равновесия реакции изотопного обмена

Поскольку изотопные эффекты в обратимых процессах имеют термодинамическую природу, величины коэффициентов разделения в таких процессах либо совпадают, либо однозначно связаны с константой равновесия реакции. Рассмотрим данную зависимость на примере реакции химического изотопного обмена.

Реакцию химического изотопного обмена в общей форме можно записать с помощью следующего уравнения:



где A и B – изотопы элемента, X и Y – фрагменты разных молекул изотопомера.

Обозначим атомную долю изотопа B в молекулах типа X через x , а в молекулах типа Y – через y :

$$x = \frac{[B_nX]}{[B_nX] + [A_nX]}, \quad y = \frac{[B_mY]}{[B_mY] + [A_mY]}, \quad (11)$$

где величины в квадратных скобках выражены в мольных долях соответствующих изотопомеров.

С учетом введенных обозначений константу равновесия этой реакции можно записать следующим образом:

$$K = \frac{[B_nX]^m \cdot [A_mY]^n}{[A_nX]^m \cdot [B_mY]^n} = \frac{x^m \cdot (1-y)^n}{(1-x)^m \cdot y^n}. \quad (12)$$

При равновероятностном распределении изотопов между изотопомерами константа равновесия реакции изотопного обмена K^∞ равна отношению произведения чисел симметрии (σ_i) исходных веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, к числам симметрии продуктов реакции в соответствующих степенях. При этом число симметрии молекулы – это количество операций (поворот вокруг оси симметрии на 360° , отражение в плоскости симметрии, инверсия в точке симметрии), в результате которых молекула совмещается сама с собой. Отсюда для реакции (10) константа равновесия реакции при равновероятностном распределении изотопов равна:

$$K^\infty = \frac{\sigma^{m A_nX} \cdot \sigma^n B_mY}{\sigma^m B_nX \cdot \sigma^n A_mY}. \quad (13)$$

Таким образом, с учетом уравнения (4), в общем виде уравнение связи коэффициента разделения реакции химического изотопного обмена с константой равновесия реакции можно записать в следующем виде:

$$\alpha = n \cdot m \sqrt{\frac{K}{K^\infty}} . \quad (14)$$

Из этого уравнения следует, что в случае, если константа равновесия реакции ХИО равна константе равновесия реакции при равновероятностном распределении изотопов, коэффициент разделения равен 1, т. е. эффект разделения изотопов в такой реакции отсутствует.

Квантово-статистический метод расчета коэффициента разделения реакции ХИО

Константа равновесия реакции ХИО может быть рассчитана с использованием метода статистической термодинамики. В рамках этого метода предполагается, что каждая отдельная молекула может находиться в любом из большого количества состояний, каждое из которых определяется набором квантовых чисел. Полная энергия молекулы ε , не принимая во внимание внутриводородную энергию, складывается из следующих составляющих:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{пост}} + \varepsilon_{\text{вращ}} + \varepsilon_{\text{кол}} + \varepsilon_{\text{эл}} , \quad (15)$$

т. е. поступательной, вращательной, колебательной и электронной энергии.

Для системы, состоящей из большого количества молекул, находящихся в равновесии, число молекул, обладающих энергией ε_i , пропорционально фактору Больцмана – $e^{-\varepsilon_i/kT}$, где k – постоянная Больцмана, $k = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж \cdot К $^{-1}$ (R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж \cdot моль $^{-1}$ К $^{-1}$, N_A – постоянная Авогадро). Полная энергия одного моль газа равна:

$$U = N_1 \varepsilon_1 + N_2 \varepsilon_2 + N_3 \varepsilon_3 + \dots = \sum N_i \varepsilon_i , \quad (16)$$

где

$$N_i = N_A \frac{e^{-\varepsilon_i/kt}}{\sum e^{-\varepsilon_i/kt}} . \quad (17)$$

Для идеального газа, когда можно пренебречь межмолекулярным взаимодействием, полная энергия одного моль может быть записана с использованием *суммы по состояниям* Z , которая выражается через все возможные энергетические состояния молекулы:

$$Z = \sum_{i=0}^{\infty} g_i e^{-\varepsilon_i/kT} , \quad (18)$$

где g_i – *статистический вес* состояния с энергией ε_i . Статистический вес – это число микросостояний, которыми может быть реализовано данное энергетическое состояние.

Константа равновесия реакции изотопного обмена может быть вычислена с использованием методов статистической термодинамики как отношение произведений сумм по состояниям конечных и исходных продуктов. Для реакции (10) выражение константы равновесия имеет вид:

$$K = \frac{Z_{B_n X}^m \cdot Z_{A_m Y}^n}{Z_{A_n X}^m \cdot Z_{B_m Y}^n} . \quad (19)$$

Анализ уравнения (13) показывает, что, независимо от конкретных величин чисел симметрии молекул, принимающих участие в реакции (10), значение K^∞ для нее равно единице (числа симметрии изотопомеров молекул и показатели степени в уравнении для них одинаковы). С учетом этого можно записать следующее уравнение для расчета α в реакции (10) с использованием сумм по состояниям:

$$\alpha = \frac{\prod_{i=1} \left[\frac{U_{i, B_n X}}{U_{i, A_n X}} \frac{(1 - \exp - U_{i, A_n X})}{(1 - \exp - U_{i, B_n X})} \right]^{1/m} \cdot \exp \left[-1/2m \sum_{i=1} (U_{i, B_n X} - U_{i, A_n X}) \right]}{\prod_{i=1} \left[\frac{U_{i, B_m Y}}{U_{i, A_m Y}} \frac{(1 - \exp - U_{A_m Y})}{(1 - \exp - U_{B_m Y})} \right]^{1/n} \cdot \exp \left[-1/2n \sum_{i=1} (U_{i, B_m Y} - U_{i, A_m Y}) \right]} , \quad (20)$$

где $U_i = \frac{hc\omega_i}{kT}$ – риведенная температура, ω_i – i -я частота колебания молекулы изотопомера.

Запись этого уравнения можно упростить, если использовать математическое понятие гиперболического синуса: $\frac{1 - \exp - U_i}{\exp - \frac{1}{2}U_i} = 2sh \frac{U_i}{2}$. Тогда уравнение (20) можно записать в следующем виде:

$$\alpha = \frac{\prod_{i=1} \left[\frac{U_{i, B_n X}}{U_{i, A_n X}} \cdot \frac{sh(U_{i, A_n X} / 2)}{sh(U_{i, B_n X} / 2)} \right]^{1/m}}{\prod_{i=1} \left[\frac{U_{B_m Y}}{U_{A_m Y}} \cdot \frac{sh(U_{i, A_m Y} / 2)}{sh(U_{i, B_m Y} / 2)} \right]^{1/n}} . \quad (21)$$

Величины, стоящие в числителе и знаменателе уравнения (21), Варшавский и Вайсберг назвали β -факторами:

$$\beta_{B_n X - A_n X} = \prod_{i=1} \left[\frac{U_{i, B_n X}}{U_{i, A_n X}} \cdot \frac{sh(U_{i, A_n X} / 2)}{sh(U_{i, B_n X} / 2)} \right]^{1/m} \quad \text{и}$$

$$\beta_{B_m Y - A_m Y} = \prod_{i=1} \left[\frac{U_{B_m Y}}{U_{A_m Y}} \cdot \frac{sh(U_{i, A_m Y} / 2)}{sh(U_{i, B_m Y} / 2)} \right]^{1/n} . \quad (22)$$

Таким образом, с использованием величин β -факторов запись уравнения для расчета коэффициента разделения упрощается:

$$\alpha = \frac{\beta_{B_n X - A_n X}}{\beta_{B_m Y - A_m Y}}, \quad (23)$$

а для расчета коэффициента разделения, по-прежнему, необходимы только собственные частоты колебаний реагирующих молекул.

В таблице 1 приведены величины β -факторов при $T = 300$ К для ряда практически важных систем, используемых при разделении изотопов водорода. В основе величин, приведенных в таблице, лежат экспериментальные данные о частотах колебаний различных изотопомеров веществ. Использование этих данных позволяет рассчитать величину коэффициента разделения для любой пары участвующих в изотопном обмене веществ при 300 К. Отметим, что температурные зависимости β -факторов также известны, что позволяет рассчитать коэффициент разделения при любой температуре.

Таблица 1

Значения β -факторов различных изотопомеров веществ, участвующих в реакции изотопного обмена. $T = 300$ К

Вещества, участвующие в изотопном обмене					
$H_2O_{(л)} + H_{2(г)}$		$H_2O_{(л)} + H_2S_{(г)}$		$NH_{3(л)} + H_{2(г)}$	
изотопомеры	β_i	изотопомеры	β_i	изотопомеры	β_i
H_2 -HD	3,37	H_2S -HDS	5,49	H_2 -HD	3,37
H_2O -HDO	12,06	H_2O -HDO	12,06	NH_3 - NH_2D	12,40
H_2 -HT	5,25	H_2S -HTS	10,84	H_2 -HT	5,25
H_2O -HTO	33,13	H_2O -HTO	33,13	NH_3 - NH_2T	33,75
HD- D_2	4,13	HDS- D_2S	5,60	HD- D_2	4,13
HDO- D_2O	12,54	HDO- D_2O	12,54	ND_2H - ND_3	13,20
D_2 -DT	1,71	D_2S -DTS	1,99	D_2 -DT	1,71
D_2O -DTO	2,79	D_2O -DTO	2,79	ND_3 - ND_2T	2,80

Отметим, однако, что приведенные в таблице величины относятся к веществам, находящимся в одной фазе (газ или пар). Поэтому при расчете коэффициентов для двухфазных систем (именно такие системы имеют практическое значение) необходимо вносить поправки.

Понятие «разделительный элемент» и его типы

Разделительным элементом называется устройство или процесс, в которых исходная смесь делится на обогащенную и обедненную фазы, причем отношение относительных концентраций целевого компонента в выходящих из разделительного элемента фазах определяется значением однократного разделительного эффекта α . Различают два типа разделительных элементов – первого и второго рода, схематическое изображение которых представлено на рис. 3.

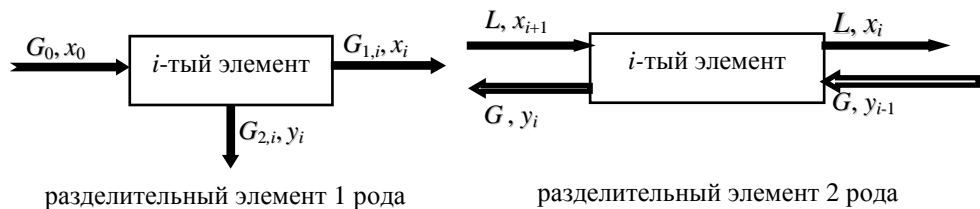


Рис. 3. Типы разделительных элементов

Разделительный элемент 1 рода (Р.Э.1) применяется для реализации необратимых разделительных процессов в однофазных системах.

Уравнения материального баланса по веществу и изотопу для Р.Э.1 имеют вид:

$$G_0 = G_{1,i} + G_{2,i} \quad (24)$$

$$G_0 \cdot x_0 = G_{1,i} \cdot x_i + G_{2,i} \cdot y_i \quad (25)$$

где G_0 – количество молей смеси поступающей на разделение, $G_{1,i}$ – количество обогащенной фракции, покидающей Р.Э.1, $G_{2,i}$ – количество обедненной фракции, покидающей Р.Э.1, x_0 – концентрация целевого изотопа в потоке, поступающем на разделение (ат. доли); x_i , y_i – концентрация целевого изотопа в обогащенной и обедненной фракциях соответственно (ат. доли).

Основными параметрами разделительного элемента 1 рода являются коэффициент разделения (см. уравнение 4), степень разделения (q) и степень деления потоков (γ), рассчитываемые по следующим уравнениям:

$$q = \frac{x_i \cdot (1 - x_0)}{x_0 \cdot (1 - x_i)} \quad (26)$$

$$\gamma = \frac{G_{1,i}}{G_0} \quad (27)$$

Из уравнения материального баланса и уравнений (4), (26), (27) получают уравнение связи между этими параметрами:

$$q - 1 = \frac{(\alpha - 1) \cdot (1 - \gamma)}{1 + \gamma \cdot (1 - x_i) \cdot (\alpha - 1)} \quad (28)$$

Из уравнения (28) следует, что при $\gamma \rightarrow 1$ степень разделения $q \rightarrow 1$, то есть разделение отсутствует, а при $\gamma \rightarrow 0$ $q \rightarrow \alpha$, т. е. максимальная степень разделения в одном Р.Э.1 не превышает α .

При $\alpha - 1 \ll 1$ оптимальным является значение степени деления потоков $\gamma = 0,5$, которое соответствует максимальному относительному количеству целевого изотопа в обогащенной фракции.

Отличительной особенностью Р.Э.1 является то, что при умножении однократного разделительного эффекта необходимы затраты энергии на каждом

из элементов каскада, при этом поток рабочего вещества в каскаде уменьшается от ступени к ступени.

При разделении смесей физико-химическими методами используются двухфазные рабочие системы (газ – жидкость, газ – твердое, жидкость – жидкость, жидкость – твердое) и разделительные элементы 2 рода (Р.Э.2). Р.Э.2 имеет при двух выходящих потоках (например, жидкость, обогащенная одним изотопом, и газ или пар, обедненный этим же изотопом) два поступающих потока (поток пара или газа с предыдущей ступени и поток жидкости – с последующей). В таких элементах в результате фазового или химического изотопного обмена происходит перераспределение изотопа между двумя движущимися противотоком фазами L и G , при этом одна из них обогащается, а вторая – обедняется целевым изотопом. Если выходящие потоки находятся в изотопном равновесии, то этот элемент называется *теоретической ступенью разделения*. Важной особенностью Р.Э.2 является обратимость процессов лежащих в основе разделения смеси, поэтому функционирование такого элемента не требует совершения внешней работы в каскаде Р.Э.; затраты энергии сосредоточены на концах каскада. При этом поток рабочего вещества одинаков на всех ступенях каскада.

Уравнение материального баланса для i -го элемента второго рода имеет вид:

$$L \cdot (x_i - x_{i+1}) = G \cdot (y_{i-1} - y_i) \quad , \quad (29)$$

где L и G – рабочие потоки, относящиеся к разным фазам (моль/ч); x_{i+1} , y_{i-1} – концентрация целевого изотопа соответственно в обогащенной и обедненной фракциях, поступающих в Р.Э.2 (ат. доли); x_i , y_i – концентрация целевого изотопа соответственно в обогащенной и обедненной фракциях, выходящих из Р.Э.2 (ат. доли).

Для разделительного элемента 2 рода вводится понятие мольного отношения потоков λ :

$$\lambda = \frac{G}{L} \quad . \quad (30)$$

Для каскада из разделительных элементов при $G \neq L$ справедливы следующие соотношения материального баланса:

$$B = L - G, \quad (31)$$

$$L \cdot x_{i+1} - G \cdot y_i = B \cdot x_B, \quad (32)$$

где B – продукт с концентрацией целевого изотопа x_B .

Из (32) и уравнения равновесия следует *фундаментальное уравнение обогащения* в каскаде разделительных элементов второго рода:

$$\Delta x = x_i - x_{i+1} = \frac{\hat{\varepsilon} \cdot x_i \cdot (1 - x_i)}{1 - \hat{\varepsilon} \cdot x_i} - \frac{B}{L} \cdot \left[x_B - \frac{x_i}{\alpha \cdot (1 - \hat{\varepsilon} \cdot x_i)} \right], \quad (33)$$

$$\text{где } \hat{\varepsilon} = \frac{\alpha - 1}{\alpha} \quad .$$

Из уравнения (33) следует, что максимальная разница концентраций целевого изотопа $\Delta x = \max = \frac{\hat{\varepsilon} \cdot x_i \cdot (1 - x_i)}{1 - \hat{\varepsilon} \cdot x_i}$ достигается при $B \rightarrow 0$ или $L \rightarrow \infty$,

а рабочий поток имеет минимальное значение

$$L = L_{\min} = B \cdot \frac{1 - \hat{\varepsilon} \cdot x_i}{\hat{\varepsilon} \cdot x_i \cdot (1 - x_i)} \cdot \left[x_B - \frac{x_i}{\alpha \cdot (1 - \hat{\varepsilon} \cdot x_i)} \right] \text{ при } \Delta x \rightarrow 0.$$

Каскады разделительных элементов

В связи с тем, что коэффициент обогащения ($\varepsilon = \alpha - 1$) изотопов, как правило мал и чаще всего концентрация целевого изотопа в исходном потоке низка, то для получения высокообогащенного продукта необходимо организовать процесс разделения таким образом, чтобы однократный эффект разделения многократно повторялся (умножался).

На основе разделительных элементов 1 рода могут быть созданы каскады как без возврата обедненной фракции (метод сокращения остатка), так и с ее возвратом. Метод сокращения остатка предполагает последовательное соединение Р.Э.1, при этом на каждую последующую ступень подается обогащенный целевым изотопом поток, а обедненный – выводится из каскада. На рис. 4 представлена принципиальная схема каскада Р.Э.1 с возвратом обедненной фракции.

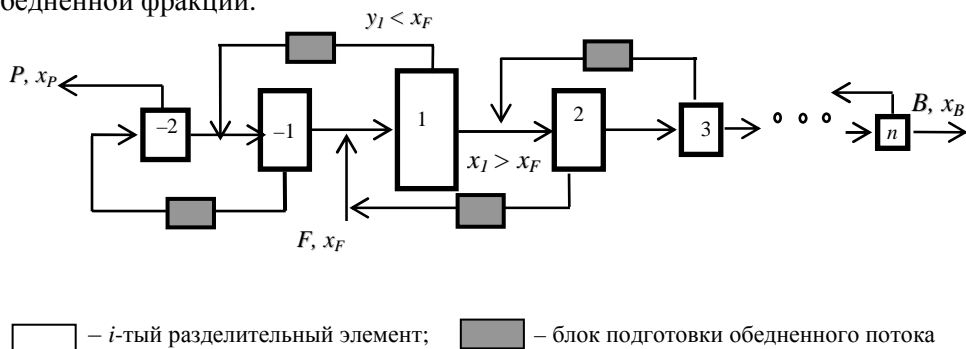


Рис. 4. Каскад разделительных элементов 1 рода с возвратом обедненной фракции

При реализации данного каскада входящий поток F с концентрацией целевого изотопа x_F делится на два – обогащенный и обедненный целевым изотопом, при этом обогащенный поток поступает на следующий разделительный элемент, а обедненный – на один из предыдущих, где концентрация изотопа такая же. При этом величина потока от ступени к ступени уменьшается. На концах каскада отбирают концентрат в количестве B с концентрацией x_B и отвал в количестве P с концентрацией x_P . Следует также отметить, что при возврате обедненного потока необходимо проводить его предварительную подготовку для обеспечения соответствия параметров перерабатываемому потоку. Так, например, при газовой диффузии необходимо проводить компри-

мирование отвального газа, а в случае использования электролиза – окисление водорода, обедненного дейтерием, до воды.

Уравнения материального баланса для каскада имеют вид:

$$F = B + P \quad , \quad (34)$$

$$F \cdot x_F = B \cdot x_B + P \cdot x_P \quad . \quad (35)$$

Суммарная степень извлечения каскада (количество изотопа, отобранное из каскада в виде концентрата по отношению к его количеству, поступившему на разделение в каскад) равна произведению степеней извлечения на каждой ступени каскада:

$$\Gamma_{\Sigma} = \frac{B \cdot x_B}{F \cdot x_F} = \Gamma_i^n \quad . \quad (36)$$

В качестве примера рассмотрим электролитический каскад для концентрирования дейтерия от природного уровня $x_F = 0,015$ ат.% до продукта с концентрацией $x_B = 1,5$ ат.% в количестве $B = 200$ кг/ч при следующих условиях: коэффициент разделения в электролизере равен $\alpha = 5$, степень разделения на одной ступени составляет $q_i = 1,67$, суммарная степень разделения в каскаде $q_{\Sigma} = 100$. Для этого необходимо повторить процесс электролиза 9 раз при величинах $\Gamma_i = 0,835$, $\Gamma_{\Sigma} = 0,197$. В случае использования схемы без возврата бедной фракции на первой ступени нужно поставить 256 электролизеров с производительностью $250 \text{ м}^3 \text{ Н}_2/\text{ч}$, всего в каскаде потребуется 511 электролизеров. При этом на питание каскада подается $102,9 \text{ т Н}_2\text{О}/\text{ч}$, а расход электроэнергии составляет $720 \text{ МВт}\cdot\text{ч}$. Использование схемы с возвратом бедной фракции позволит снизить количество электролизеров на первой ступени до 88, а во всем каскаде – до 221. Для обеспечения заданной производительности на питание каскада подается $44,5 \text{ т Н}_2\text{О}/\text{ч}$, расход электроэнергии составляет $310 \text{ МВт}\cdot\text{ч}$. При этом величина степени извлечения Γ_{Σ} возрастет до $0,449$.

Таким образом, видно, что способ с возвратом бедного потока позволяет значительно повысить степень извлечения и снизить энергозатраты. Однако следует отметить, что разделение изотопов с использованием разделительных элементов 1 рода является невыгодным вследствие малого выхода и очень больших энергозатрат.

Разделительные элементы 2 рода, соединенные последовательно, образуют многоступенчатый каскад с постоянным потоком (прямоугольный каскад), принципиальная схема которого представлены на рис. 5.

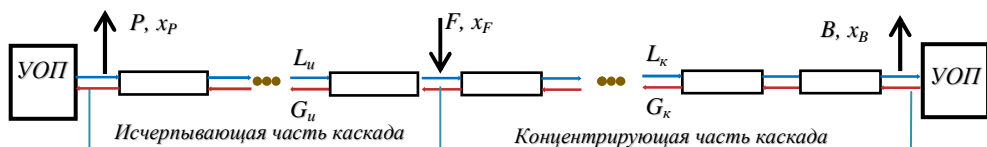


Рис. 5. Принципиальная схема каскада разделительных элементов 2 рода: L_u, L_k – потоки жидкой фазы в исчерпывающей и концентрирующей частях колонны; G_u, G_k – потоки газовой (паровой) фазы в исчерпывающей и концентрирующей частях колонны; УОП – узлы обращения потоков

Разделительные элементы или ступени, соединенные последовательно в общем корпусе, образуют разделительную колонну, которая может обеспечивать многоступенчатый процесс разделения, если будет снабжена устройствами обращения потоков. Разделительная колонна выгодно отличается от многоступенчатой цепочки последовательных разделительных элементов 1-го рода тем, что энергия или реагенты, необходимые для обращения потоков, подводятся только к узлам обращения потоков (УОП) на концах колонны (каскада). Узлы обращения потоков обеспечивают создание в колоннах противотока жидкой L и газовой (или паровой) G фаз.

При отсутствии потерь и взаимного превращения фаз потоки L и G остаются постоянными по высоте колонны до точки ввода питания, таким образом, в исчерпывающей (изменение концентрации от x_F до x_P , $x_F > x_P$) и концентрирующей (изменение концентрации от x_F до x_B , $x_F < x_B$) частях колонны значения мольного отношения потоков будут постоянными $\lambda_u = \text{const}$ и $\lambda_k = \text{const}$. Тогда уравнения рабочих линий в координатах x - y на диаграмме Мак-Кабэ - Тиле представляют собой уравнения прямых с тангенсом угла наклона, равными λ_k и λ_u соответственно, достигающих диагонали в точках с ординатами x_B и x_P , и сходящихся друг с другом в точке с ординатой x_F (см. рис. 6).

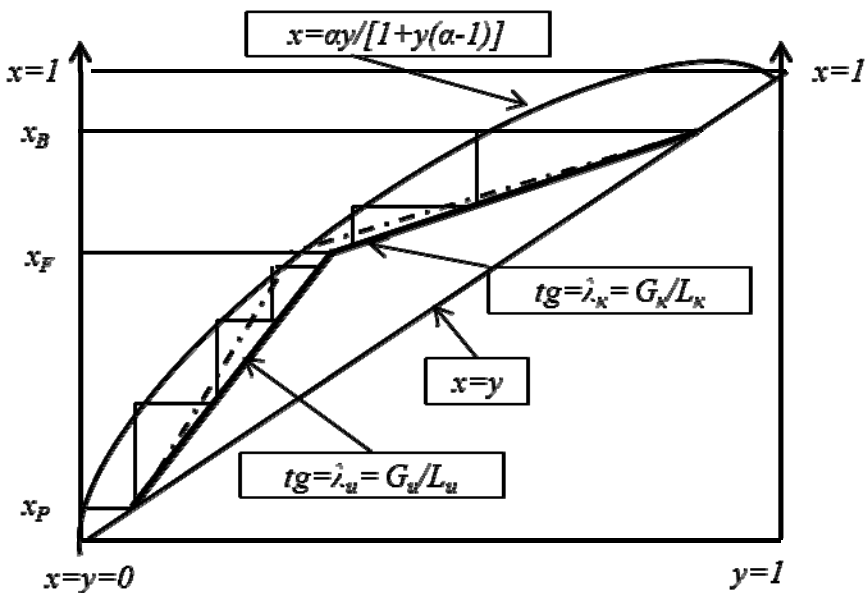


Рис. 6. Графическое изображение процесса разделения в колонне

Значения λ_k и λ_u могут изменяться от 1 при безотборном режиме до некоторых предельных значений $\lambda_{k,\min}$ и $\lambda_{u,\max}$ (пунктирные линии на рис. 6), которые соответствуют максимально допустимому отбору или минимальному потоку:

$$\lambda_{u,\max} - 1 = \frac{(\alpha - 1) \cdot (1 - x_F)}{1 - \alpha \cdot \left(\frac{x_P}{x_F} \right) + (\alpha - 1) \cdot x_P}, \quad (37)$$

$$1 - \lambda_{\kappa, \min} = \frac{(\alpha - 1) \cdot (1 - x_F)}{\alpha \cdot \left(\frac{x_B}{x_F} \right) - 1 - (\alpha - 1) \cdot x_B} \quad (38)$$

Реальные значения отношения потоков определяются с учетом величины относительного отбора $\theta = B/B_{\max}$, который может изменяться от 0 (безотборный режим) до 1 (максимальный отбор).

Изменению относительного отбора θ от 0 до 1 соответствует изменение числа теоретических ступеней разделения (ЧТСР) от некоторого минимального значения n_{\min} до бесконечности, причем возрастание ЧТСР ускоряется по мере приближения θ к 1. Зависимость ЧТСР от θ в концентрирующей и исчерпывающей частях колонны выражается следующими соотношениями:

$$n_{\kappa} = \frac{\ln \left(\frac{x_B}{x_F} \right) - \theta}{\ln \frac{\alpha}{\lambda_{\kappa}}}, \quad (39)$$

$$n_{\text{и}} = \frac{\ln \left[\left(\frac{x_F}{x_P} \right) \cdot (1 - \theta) \right]}{\ln \frac{\alpha}{\lambda_{\text{и}}}}. \quad (40)$$

Зависимость ЧТСР от θ заставляет ограничивать отбор, увеличение которого целесообразно для повышения производительности и снижения эксплуатационных расходов. Очевидно, что ЧТСР, необходимое для решения поставленной задачи, является мерой трудности разделения и определяет высоту колонны (длину каскада) и соответственно стоимости оборудования. Таким образом, выбор величины θ представляет собой задачу оптимизации, которая должна решаться с учетом экономических показателей процесса разделения, зависящих от конкретных условий. Чаще всего оптимальное значение θ лежит в диапазоне от 0,7 до 0,85.

Каскад тонкого разделения

Каскадом тонкого разделения или каскадом из элементов с малым обогащением называется такой, для которого во всем диапазоне концентраций целевого изотопа от x_0 до x_B величина $\hat{\varepsilon} \cdot x \ll 1$. В этом случае уравнение (33) упрощается и может быть записано в виде:

$$\frac{dx}{dn} = \hat{\varepsilon} \cdot x \cdot (1 - x) - \frac{B}{L} \cdot (x_B - x). \quad (41)$$

Из этого уравнения следует, что при бесконечном ЧТСР обогащение на одной ступени разделения пренебрежимо мало ($dx/dn \rightarrow 0$), а поток по колонне имеет минимальное значение:

$$L_{\min} = \frac{B \cdot (x_B - x)}{\hat{\varepsilon} \cdot x \cdot (1 - x)}. \quad (42)$$

При безотборном режиме работы каскада ($B \rightarrow 0$) обогащение на одной теоретической ступени разделения максимально ($dx/dn \rightarrow \max$). При этом для достижения заданной степени разделения q необходимое число теоретических ступеней разделения имеет минимально возможное значение:

$$n_{\min} = \frac{1}{\hat{\varepsilon}} \cdot \int_{x_0}^{x_B} \frac{dx}{x \cdot (1 - x)} = \frac{1}{\hat{\varepsilon}} \cdot \ln \frac{x_B \cdot (1 - x_0)}{x_0 \cdot (1 - x_B)} = \frac{1}{\hat{\varepsilon}} \cdot \ln q. \quad (43)$$

Поскольку при $\hat{\varepsilon} \ll 1$ можно ввести замену $\hat{\varepsilon} = \frac{\alpha - 1}{\alpha} \rightarrow \ln \alpha$, тогда получаем:

$$n_{\min} = \frac{\ln q}{\ln \alpha} \quad \text{или} \quad q = \alpha^n. \quad (44)$$

Данные уравнения известны как уравнение Фэнске. Отсюда следует, что в безотборном режиме заданная степень разделения достигается при минимальном ЧТСР, а при заданном ЧТСР обеспечивается максимальная степень разделения.

Идеальный каскад и его свойства

Физический критерий оптимальности выражается требованием, чтобы работа, совершаемая при разделении смеси в разделительном элементе, не тратилась при соединении потоков в каскаде. Для этого необходимо, чтобы изотопный состав прямого и возвратного потоков в разделительном элементе был одинаков. Противоточный каскад, в котором энтропия и работа смешения потоков равна нулю, называется идеальным (рис. 7).

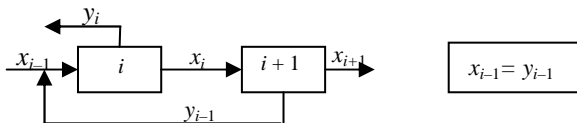


Рис.7. Фрагмент идеального каскада

Из уравнения равновесия $\alpha = \frac{x_{i+1} \cdot (1 - y_{i+1})}{y_{i+1} \cdot (1 - x_{i+1})}$ следует, что

$$x_{i+1} - y_{i+1} = (\alpha - 1) \cdot (1 - x_{i+1}) \cdot \frac{x_{i+1}}{\alpha - x_{i+1} \cdot (\alpha - 1)} = \frac{\hat{\varepsilon} \cdot x_{i+1} \cdot (1 - x_{i+1})}{1 - \hat{\varepsilon} \cdot x_{i+1}}$$

Так как $\hat{\varepsilon} \cdot x_{i+1} \ll 1$ и $x_{i-1} = y_{i+1}$, получаем

$$x_{i+1} - x_{i-1} = \hat{\varepsilon} \cdot x_{i+1} \cdot (1 - x_{i+1}),$$

откуда

$$x_{i+1} - x_i = \frac{1}{2} \cdot \hat{\varepsilon} \cdot x_{i+1} \cdot (1 - x_{i+1}) \quad (45)$$

или в дифференциальной форме:

$$\frac{dx}{dn} = \frac{1}{2} \cdot \hat{\varepsilon} \cdot x \cdot (1 - x). \quad (46)$$

Уравнения (45) и (46) носят название уравнений обогащения в идеальном каскаде.

Из уравнений идеального каскада (46) и каскада тонкого разделения (41) следует, что:

$$\frac{1}{2} \cdot \hat{\varepsilon} \cdot x \cdot (1 - x) = \hat{\varepsilon} \cdot x \cdot (1 - x) - \frac{B}{L} (x_B - x).$$

Тогда получаем, что суммарный поток будет минимальным в случае, если поток на каждой ступени будет вдвое больше минимального:

$$L_{\text{ид}} = \frac{2 \cdot B \cdot (x_B - x)}{\hat{\varepsilon} \cdot x \cdot (1 - x)} = 2L_{\text{мин}}. \quad (47)$$

Степень разделения на i -ой ступени равна:

$$q_i = \sqrt{\alpha}. \quad (48)$$

Для идеального каскада из $n_{\text{ид}}$ ступеней степень разделения

$$q_{\text{ид}} = q_i^{n_{\text{ид}}} = \alpha^{\frac{n_{\text{ид}}}{2}} \quad \text{или} \quad n_{\text{ид}} = 2 \frac{\ln q_{\text{ид}}}{\ln \alpha}. \quad (49)$$

Тогда с учетом выражения (44) получаем, что

$$n_{\text{ид}} = 2 \cdot n_{\text{мин}}, \quad (50)$$

то есть число ступеней идеального каскада $n_{\text{ид}}$, необходимое для достижения заданной степени разделения, вдвое больше минимального $n_{\text{мин}}$.

Сравнение потоков в идеальном и прямоугольном каскадах

При использовании физико-химических методов проводить разделение в идеальном каскаде нецелесообразно, так как необходимо на каждой теоретической ступени разделения организовать процесс обращения потоков, что приведет к потере основного преимущества этих методов, обусловленного возможностью умножения однократного изотопного эффекта в одном многоступенчатом аппарате. Поэтому используется ступенчатое сокращение пото-

ков (каскадирование) при котором объем разделительной аппаратуры всего каскада будет всегда больше объема идеального каскада.

Мерой отклонения реального каскада от идеального, а точнее – мерой проигрыша в объеме колонн и зависящего от него расхода энергии, может служить КПД формы каскада (η), рассчитываемое как отношение объема идеального каскада к объему колонн ступенчатого каскада при равной производительности и степени разделения:

$$\eta = \frac{V_{ид}}{V} = \frac{\sum_{i=1}^{n_{ид}} L_i}{\sum_{j=1}^s n_j \cdot L_j}, \quad (51)$$

где s – количество ступеней (колонн) в каскаде.

В табл. 2 представлена зависимость КПД формы каскада η от степени разделения q в одноступенчатом прямоугольном каскаде.

Таблица 2

Зависимость КПД формы каскада от степени разделения
в одноступенчатом каскаде

q	2	3	5	10	100
η	0,96	0,93	0,85	0,73	0,52

На рис. 8 приведена диаграмма потоков в идеальном каскаде, прямоугольном каскаде (одна разделительная колонна) и трехступенчатом каскаде (каскад из трех прямоугольных колонн). Рассматриваемые каскады имеют одинаковую производительность и степень разделения q .

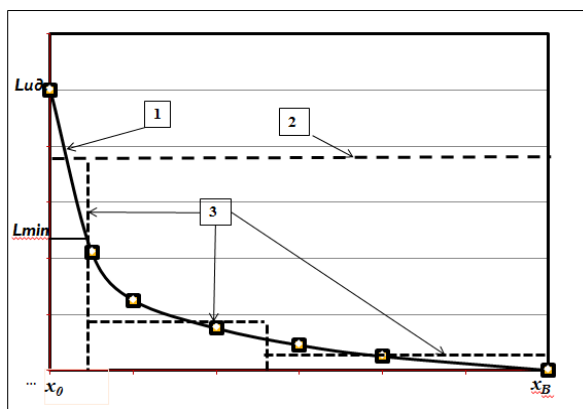


Рис. 8. Диаграмма потоков в идеальном и прямоугольных каскадах:

- 1 – площадь под кривой – суммарный поток в идеальном каскаде, 2 – площадь прямоугольника – суммарный поток в одноступенчатом прямоугольном каскаде,
- 3 – сумма площадей прямоугольников – суммарный поток в трехступенчатом каскаде

Из табл. 2 и рис. 8 видно, что наибольшие значения η достигаются при небольших значениях степени разделения, а с увеличением числа ступеней s каскада величина суммарного потока снижается и стремится к $L_{ид}$, вследствие чего наблюдается приближение объема ступенчатого каскада к объему идеального. Однако, увеличение количества ступеней s прямоугольного каскада приводит к усложнению схемы и увеличению числа единиц оборудования.

Поскольку основные затраты при ступенчатом каскадировании, как правило, определяются первыми ступенями, поэтому для первой (самой большой) ступени прямоугольного каскада, определяющей КПД формы всего каскада в целом, целесообразно выбирать степень разделения q равной 4–6, что соответствует значениям $\eta = 0,75 - 0,875$. При этом для удобства монтажа и обслуживания на практике применяют каскады с небольшим числом ступеней, у которых с увеличением порядкового номера степень разделения q возрастает.

Заключение

В заключение следует отметить, что разработка технологии любого процесса разделения изотопов является задачей на оптимизацию, поскольку экономика процесса зависит как от термодинамических, так и кинетических характеристик. Малое отличие однократных разделительных эффектов от единицы и необходимость его многократного умножения делает изотопную продукцию чрезвычайно дорогостоящей, и поэтому создание оптимальных со всех точек зрения изотопных производств невозможно без понимания особенностей изотопного равновесия и кинетики реакций изотопного обмена. Именно на этом основаны принципы построения разделительных каскадов и их оптимизации.

Список литературы

1. Андреев Б. М., Зельвенский Я. Д., Катальников С. Г. Тяжелые изотопы водорода в ядерной технике. М.: ИздАТ. 2000. 344 с.
2. Тяжелая вода. В кн. Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия / Под ред. И. Л. Кнунянца. 1988. С. 31–32.
3. Розенкевич М. Б. Термодинамика и кинетика процессов разделения изотопов: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2011. 80 с.
4. Андреев Б. М., Магомедбеков Э. П., Розенкевич М. Б., Райтман А. А., Сахаровский Ю. А., Хорошилов А. В. Разделение изотопов биогенных элементов в двухфазных системах. М.: ИздАТ, 2003. 376 с.
5. Изотопы: свойства, получение, применение. В 2 тт. / Под ред. В. Ю. Баранова. М.: Физматлит. Т. 1. 2005. 600 с. Т. 2. 2006. 728 с.
6. Производство тяжелой воды. Пер. с англ. / Под ред. Я. Д. Зельвенского. М. Изд-во Иностранной литературы. 1961. 518 с.
7. Магомедбеков Э. П., Розенкевич М. Б., Сахаровский Ю. А. Особенности расчета каскадов из разделительных элементов II и III типов // Перспективные материалы. 2010. № 8. С. 252–257.