

УДК 621.039.8

РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ СЕРЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Андреев Б. М., Полевой А. С.

Рассмотрено состояние работ в области разделения изотопов серы методами ректификации, химического изотопного и ионного обменов. Приведены характеристики описанных в литературе лабораторных и промышленных установок для разделения изотопов серы. Рассмотрены пути дальнейшей интенсификации и рациональной организации этих процессов, а также перспективные пути научных исследований.

Библиография — 138 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	373
II. Ректификация	374
III. Химический изотопный обмен	377
IV. Ионообменные процессы	397

I. ВВЕДЕНИЕ

Природная сера — смесь стабильных изотопов с массовыми числами 32, 33, 34, 36, относительное содержание которых составляет соответственно 95,006; 0,76; 4,22; 0,014 ат. % [1]. Указанное содержание не является абсолютным и зависит от источника серы, что связано с фракционированием ее изотопов в различных био- и геохимических процессах. Колебания в изотопных отношениях $^{32}\text{S}/^{33}\text{S}$; $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$; $^{32}\text{S}/^{36}\text{S}$ могут достигать 2,5%; 5% и 10% соответственно [2, 3]. За международный стандарт принята сера троилита метеорита Каньон Дьябло с отношением $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$, равным 22,22 [4].

Изотопы серы применяются в биологии [5, 6], медицине [7], геологии [8—16], ядерной физике [17, 18], агрохимии [20], органической [20—23] и физической [19, 20, 24—26] химии, астрономии [27, 28], физиологии [29] и т. д.

На практике с использованием стабильных изотопов серы и методов их анализа удается решать такие задачи, как геологоразведка урана [30], оценка качества месторождений нефти [31], контроль за содержанием серы в чугуне и стали [20], контроль за выбросами серусодержащих газов, скоростью их распространения и нейтрализацией в атмосфере [32]. Важным направлением использования стабильных изотопов серы является получение путем ядерно-физических процессов новых радиоактивных изотопов [17, 18], среди которых наибольшее значение имеют ^{33}P и ^{35}S . В последние годы, например, в медицине и биологии резко возросло использование радиоактивного фосфора ^{33}P , получаемого по реакции $^{33}\text{S}(n; p)^{33}\text{P}$. Несмотря на то, что фосфор имеет и другой радиоактивный изотоп ^{32}P , использование последнего в биохимических, экологических, агрохимических и медицинских исследованиях из-за более высокой энергии излучения ($E_{\max} = 1,71$ МэВ) является менее предпочтительным, чем ^{33}P , у которого $E_{\max} = 0,25$ МэВ.

Обзор литературных источников свидетельствует о том, что не только растет потребление стабильных изотопов серы в уже известных, традиционных отраслях науки и техники, но возникают и новые, часто неожиданные области их использования. Это является одной из причин создания в ряде стран резервного фонда изотопов.

Из анализа литературы следует, что использование стабильных изотопов серы сдерживается в основном тремя факторами:

- 1) высокой стоимостью стабильных изотопов серы, связанной со сложностью технологии и дороговизной их производства;
- 2) сложностью и дороговизной методов изотопного анализа серы;
- 3) отсутствием или высокой стоимостью, сложностью и малой эффективностью методик синтеза меченых изотопами серы соединений, требующихся в науке и технике.

Наиболее важным из перечисленных факторов является первый. Например, стоимость одного грамма изотопа ^{34}S с обогащением 40—60 ат. %, полученного путем электромагнитной масс-сепарации, составляет 4200 рублей, а одного грамма изотопа ^{36}S с обогащением 1,5—2 ат. %—50 000 рублей [33]. Со времени опубликования первой работы, непосредственно связанной с технологией разделения изотопов серы [34], прошло уже более 40 лет. С тех пор во многих странах были не только проведены научные исследования, направленные на развитие теории и практики процессов разделения изотопов серы, но и созданы технологические процессы, обеспечивающие их промышленное производство [25, 29, 35, 36]. Развитие работ по разделению изотопов серы способствовало разработке и совершенствованию методов изотопного анализа серы [16, 37—39], производству чистой и особо чистой серы, а также развитию химии меченых соединений [20—23].

О масштабах выполненной работы свидетельствует, в частности то, что по опубликованным в литературе источникам за период с 1937 по 1980 г. включительно в 46 научных учреждениях 13 стран мира исследованию было подвергнуто ~89 процессов разделения изотопов серы.

В связи с этим назрела необходимость проанализировать тенденции, наблюдающиеся в теории и практике разделения изотопов серы, оценить факторы, оказывающие влияние на стоимость последних, наметить пути ее снижения, определить перспективные пути дальнейших исследований. Этим проблемам и посвящен данный обзор.

II. РЕКТИФИКАЦИЯ

Для разделения изотопов серы предложены процессы ректификации сероводорода, сернистого и серного ангидрида. Выбор этих соединений определялся не только общими для ректификации преимуществами, связанными с простотой аппаратурного оформления, легкостью и дешевизной обращения потоков на концах каскада, отсутствием побочных процессов, приводящих к возникновению «паразитного» отбора, но и широким их применением в химической промышленности. Последнее обстоятельство не только обеспечивает сырьевую базу для изотопного производства, но и делает возможным применение так называемой «транзитной» схемы, согласно которой для выделения тяжелых изотопов серы используется поток серусодержащего вещества с химического производства. Отвальный поток с пониженным содержанием тяжелых изотопов серы возвращается в технологический цикл химического производства. Такое сочетание позволяет существенно снизить себестоимость продукта и более эффективно решить вопросы защиты окружающей среды путем утилизации отвала изотопного производства. Отметим, что использование «транзитных» схем целесообразно не только для извлечения изотопов ректификацией, но и экономически оправдано при любом крупномасштабном производстве изотопов [40].

В табл. 1 приведены результаты исследования изотопного равновесия в системах жидкость — пар. Из табл. 1 следует, что использование SO_2 и SO_3 нецелесообразно из-за чрезвычайно низких значений коэффициента разделения α , в значительной степени определяющего не только объем капитальных и эксплуатационных затрат (поскольку объем аппаратуры определяется выражением $V \sim 1/(\alpha-1)^2$, а энергозатраты на обращение фаз $E \sim 1/(\alpha-1)$), но и длительность пускового периода ($\tau \sim 1/(\alpha-1)^2$).

Вместе с тем отметим, что приведенные в табл. 1 данные по температурной зависимости α при ректификации H_2S хотя и свидетельствуют о

ТАБЛИЦА 1

Коэффициенты разделения при фазовом равновесии жидкость — пар

T, K	α	Метод	Ссылки	T, K	α	Метод	Ссылки								
$H_2^{32}S - H_2^{35}S$															
197	$1,0053 \pm 0,0017$	1	[51]	238	$1,0018 \pm 0,0005$	1	[51]								
208	$1,0058 \pm 0,0020$	1	[51]	250	$1,0030 \pm 0,0016$	1	[51]								
$H_2^{32}S - H_2^{34}S$															
197	1,0035	2	[51]	238	1,0012	2	[51]								
208	1,0038	2	[51]	261	1	3*	[53]								
213	$1,001 \div 1,0008$	3*	[53]	298	1,0012	4	[47]								
298	1,0023	4	[47]	$^{32}SO_2 - ^{35}SO_2$											
194,4	1,0023	1	[41]	$^{32}SO_3 - ^{34}SO_3$											
195,5	1,0034	1	[41]	317	1,001	3**	[54]								
203,6	1,0048	1	[41]												
205,6	1,0054	1	[41]												
207,5	1,0067	1	[41]												

Обозначения: метод определения α : 1 — простая перегонка с расчетом по интегральному уравнению Релея; 2 — пересчет из экспериментальных значений α ($^{32}S/^{35}S$), полученных по методу 1; 3 — по степени разделения (K^∞) в колонне с высотой H_K и известным числом ступеней разделения (n); 4 — расчет по уравнению $\varepsilon = (\alpha - 1) = 0,2 \left(\frac{\Delta V}{\Delta T d} \right)^2 \cdot \left(1 - \left[0,2 \left(\frac{\Delta V}{\Delta T d} \right)^2 \right]^2 \right) \cdot \left(\frac{T_{\text{кр}}}{T_{\text{н.т.к.}}} - 1 \right) \cdot \varepsilon_K \Delta m$, где для одноатомных молекул $\varepsilon_K = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{M}$, а для многоатомных молекул $\varepsilon_K = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{M} + \frac{\mu}{m^2}$; M — молекулярный вес; μ — приведенная масса; $\Delta V/\Delta T = (V_{\text{кр}} - V_{\text{ж}})/(T_{\text{кр}} - T_{\text{н.т.к.}})$; $V_{\text{кр}}$ — критический объем; $V_{\text{ж}}$ — объем жидкости при нормальной температуре кипения; $T_{\text{кр}}$ — критическая температура; $T_{\text{н.т.к.}}$ — нормальная температура кипения; d — удельный вес жидкости; Δm — разность масс изотопных молекул.

* $H_K = 1$ м; $n = 96$ ($^{10}BF_3 - ^{11}BF_3$).

** $H_K = 0,74$ м; $K^\infty = 1,022$.

более высоких значениях коэффициента разделения, тем не менее являются противоречивыми, что заставляет остановиться на них более подробно. Использованный в работах [41, 50] метод простой перегонки с последующим расчетом α по интегральному уравнению Релея предполагает отсутствие в исходном сероводороде труднолетучих примесей и соблюдение условий равновесности испарения жидкой фазы [42—46]. Указанные обстоятельства, как показывает опыт [42, 44], не всегда выполняются. Недостаточно надежными следует считать и данные, полученные при ректификации H_2S в колонне с известным числом теоретических ступеней разделения (n), определенным при ректификации BF_3 поскольку n при ректификации BF_3 может не совпадать с аналогичным значением при ректификации H_2S . Недостаточно корректно и определение α ($^{32}S/^{34}S$) путем пересчета из экспериментальных величин α ($^{32}S/^{35}S$) в предположении, что коэффициент разделения пропорционален относительной разности в массах изотопных молекул.

Несмотря на отмеченные выше недостатки методик, полученные с их использованием значения α в области низких температур лучше согласуются между собой, чем в области высоких температур. Например, значение $\varepsilon = (\alpha - 1)$, определенное при 208 К в работе [51], в 1,76 раза отличается от аналогичного значения, измеренного в работе [41] методом простой перегонки с расчетом по интегральному уравнению Релея, а значения ε , полученные в работах [47, 53] при 213 К и 298 К, существенно (более чем в 3÷7 раз) ниже тех, которых можно было бы ожидать, исходя из температурной зависимости α , приведенной в работе [41]. Необходимо также отметить, что экспериментальные данные работы [41] не согласуются с результатами квантово-статистического расчета [48], выполненного на основе спектральных данных. Однако последнее расхождение, вероятно, связано с неучетом при проведении таких расчетов сложного состава жидкой фазы, обусловленного наличием в ней ассоциатов сероводорода типа $(H_2S)_n$ [49, 50].

ТАБЛИЦА 2

Результаты изучения процессов разделения изотопов серы в ректификационных колоннах *

Удельная нагрузка, кг $S/m^2 \cdot \text{с}$	ВЭТС, см	n	$T, \text{ К}$	K^∞	Ссылки
$H_2^{32}\text{S}—H_2^{34}\text{S}$					
71,5	—	—	213	1,100	[53]
81,5	—	—		1,085	[53]
117,5	—	—		1,072	[53]
163,0	—	—		1,062	[53]
$H_2^{32}\text{S}—H_2^{35}\text{S}$					
0,075	2,0	51	195	1,3÷1,38	[51]
$^{32}\text{SO}_2—^{34}\text{SO}_2$					
55,5÷16,5	—	96—72**	—	***	[53]
$^{32}\text{SO}_2—^{35}\text{SO}_2$					
0,0015	1,0	102	248÷255	1,23	[51]

* В работе [51] разделение проводилось в колонне высотой $H_K = 1,02 \text{ м}$, диаметром $D_K = 12 \text{ мм}$, заполненной никромовыми спиральами $1,5 \times 1,5 \times 0,2 \text{ мм}$. В работе [53] разделение проводилось в колонне $H_K = 1,0 \text{ м}$, $D_K = 7,6 \text{ мм}$, заполненной константановыми колышами $1,2 \times 0,25 \text{ мм}$.

** Оценено при ректификации BF_3 по степени разделения $^{10}BF_3$ и $^{11}BF_3$.

*** В пределах точности измерений разделения не обнаружено.

В табл. 2 приведены характеристики установок, использовавшихся для исследования процессов разделения изотопов серы ректификацией, которые свидетельствуют, что наиболее перспективной является ректификация сероводорода, характеризующаяся низкими значениями ВЭТС (высота эквивалентной теоретической ступени) и возможностью обеспечения высоких значений удельных нагрузок. Исходя из характеризующего эффективность единицы длины колонны критерия W ($W = \ln K^\infty \cdot \tau / L$, где K^∞ — достигаемая в колонне стационарная степень разделения, τ — перенос целевого изотопа вдоль колонны, L — циркулирующий в колонне поток), авторы работы [51] провели сопоставление эффективности процессов разделения изотопов серы. Это сопоставление показывает, что в качестве рабочего вещества для разделения изотопов серы методом ректификации следует предпочесть сероводород $W_{H_2S} = 1,00$; $W_{SO_2} = 0,33^1$, молекулярная масса которого наиболее близка к атомной массе серы и который имеется в природе, а также используется в больших количествах в промышленности (например, в производстве тяжелой воды двухтемпературным сероводородным методом [52]). Процесс ректификации сероводорода может представить практический интерес не только как метод разделения изотопов серы, но и как решение задачи получения особо чистой серы и сульфидов [56], потребность в которых за последние годы резко возросла.

Важным обстоятельством, обусловливающим при росте потребности на тяжелые изотопы серы перспективность процесса ректификации сероводорода, является то, что он в настоящее время достаточно хорошо изучен [41, 51, 55]. В литературе, помимо рассмотренных выше сведений по равновесию изотопного обмена в этой системе, приводятся обширные данные по гидродинамике ректификации сероводорода в стеклянных колоннах под вакуумом. В результате проведенных авторами этих работ исследований было установлено, что для использованной в процессе испытаний насадки Левина с размером элемента $(2 \times 2 \times 0,3) \cdot 10^{-3} \text{ м}$, изготовленной из нержавеющей проволоки и для улучшения смачиваемости предварительно проправленной смесью азотной и соляной кислот, значения предельной нагрузки L^* , $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{час}$, в интервале температуры $189 \div 210,6 \text{ К}$ описываются уравнением:

$$L^* = -460 + 1870(d_s \gamma_p \gamma_{\infty})^{0.5} \quad (1)$$

¹ При нормальной температуре кипения серусодержащего соединения.

где d_s — эквивалентный диаметр насадки, м; γ_p ; $\gamma_{ж}$ — плотность пара и жидкости соответственно, кг/м³.

Экспериментальные данные по удерживающей способности насадки ΔH в указанных выше условиях описываются уравнением:

$$\Delta H = 0,11 \text{Re}_{ж}^{1/3} \left(a \frac{\mu_{ж}}{\gamma_{ж}} \right)^{2/3} \quad (2)$$

где $\mu_{ж}$ — вязкость жидкого H₂S; a — удельная поверхность насадки, равная в данном случае 3350 м²/м³; $\text{Re}_{ж}$ — критерий Рейнольдса для жидкой фазы.

Результаты исследования гидравлического сопротивления насадки описываются уравнением:

$$\frac{\Delta p}{l} = \lambda \left(\frac{W_p + W_{ж}}{2g} \right)^2 \gamma_p \frac{a}{(V_{cb} - \Delta H)^3} \quad (3)$$

где W_p ; $W_{ж}$ — линейные скорости потоков пара и жидкости, м/с; λ — коэффициент трения ($\lambda = 1600/\text{Re}_p$); V_{cb} — доля свободного объема.

В заключение отметим, что из обнаруженной в работе [41] аномальной температурной зависимости α вытекает возможность проведения процесса ректификации сероводорода под давлением без расхода холода; однако ввиду высказанных выше сомнений эта возможность требует дополнительной экспериментальной проверки. Кроме того, необходимо отметить, что указанное преимущество ректификации H₂S под давлением из-за высокой токсичности сероводорода в значительной степени может компенсироваться более жесткими требованиями к герметичности аппаратуры.

Заканчивая рассмотрение процессов разделения изотопов серы ректификацией, отметим, что при резком увеличении спроса на тяжелый изотоп ³⁴S (более 10 кг в год) с высоким уровнем обогащения ($\geq 90\%$) указанные выше технологические преимущества ректификации H₂S могут явиться решающими при выборе способа разделения изотопов серы.

III. ХИМИЧЕСКИЙ ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН

Процессы химического изотопного обмена, отличающиеся существенно более высокими значениями α по сравнению с ректификацией, весьма широко используются в производстве изотопов легких элементов [40, 57—60]. Важное место они занимают и в производстве тяжелых изотопов серы [35]. За длительный период их применения (~ 40 лет) был не только накоплен очень большой экспериментальный материал по равновесию и кинетике изотопного обмена серы в процессах химического изотопного обмена, но и получены результаты, свидетельствующие об их технологичности.

Под технологичностью системы подразумевается совокупность условий, непосредственно не относящихся к процессу изотопного обмена в двухфазной системе, однако оказывающих существенное влияние на технико-экономические характеристики процесса разделения. Последние обычно определяют целесообразность реализации процесса в промышленности. К таким условиям относят: доступность и совместимость, достаточно низкие токсичность и коррозионную активность рабочих веществ, возможность и простоту организации непрерывного противоточного процесса, простоту узлов обращения фаз и дешевизну процессов в них, возможность сочетания процесса разделения изотопов с другими производствами и т. п.

В работах [61, 62, 85] представлены рассчитанные на основе модельных представлений и спектральных данных отношения сумм по состояниям (β -факторы) для многих изотопно замещенных серусодержащих молекул и ионов, а также константы равновесия реакций изотопного обмена неорганических соединений серы. Эти данные в совокупности с результатами экспериментального исследования изотопного равновесия

ТАБЛИЦА 3

Данные по изотопному равновесию серы в процессах химического изотопного обмена

<i>T</i> , К	$10^{-5} p$, Па	Концентрация жидкой фазы	$\alpha (K)^*$	Метод	Ссылки
$^{34}\text{SO}_2 - \text{H}_2^{32}\text{SO}_4$					
478	1	—	1,0144(1,0176)	5 (6)	[63]
573	1	—	1,0108(1,0118)	5 (6)	[63]
673	1	—	1,0088(1,0088)	5 (6)	[63]
$^{34}\text{SO}_2 - \text{NaH}^{32}\text{SO}_3$					
293	0,403	1,445 M NaHSO_3	1,0155	7*	[65]
293	0,426	1,750 M NaHSO_3	1,0137	7*	[65]
293	0,401	1,445 M NaHSO_3	1,0103	7*	[65]
293	0,975	1,503 M NaHSO_3	1,0150	7*	[65]
323	0,974	1,656 M NaHSO_3	1,0136	7*	[65]
298	1	—	1,017	5	[66]
323	1	—	1,012	5	[66]
343	1	—	1,011	5	[66]
298	1	—	1,019(1,019)	—	[64, 67]
298	0,395	NaHSO_3 (насыщ.)	1,0181	1	[68]
308	0,395	NaHSO_3 (насыщ.)	$1,0170 \div 1,0214$	1	[68]
298	0,329	—	$1,010 \div 1,015$	8	[69, 70, 71]
298	1	1 M NaHSO_3	1,0109	1	[72]
308	1	1 M NaHSO_3	1,0110	1	[72]
318	1	1 M NaHSO_3	1,0113	1	[72]
298	1	—	1,0110	9	[73]
308	1	—	1,0090	9	[73]
318	1	—	1,0084	9	[73]
298	1	—	1,019	5	[74]
298	1	3 M NaHSO_3	$1,016 \div 1,018$	5	[75]
323	1	3 M NaHSO_3	$1,012 \div 1,013$	5	[75]
343	1	3 M NaHSO_3	$1,010 \div 1,011$	5	[75]
293	1	—	1,007	—	[76]
$^{35}\text{SO}_2 - \text{NaH}^{32}\text{SO}_3$					
298	1	1,3 M NaHSO_3	1,031	10	[77]
$^{33}\text{SO}_2 - \text{NaH}^{32}\text{SO}_3$					
343	1	3,0 M NaHSO_3	1,006	3**	[75, 76]
$^{36}\text{SO}_2 - \text{NaH}^{32}\text{SO}_3$					
298	1	—	1,043	—	[64, 74]
343	1	3,0 M NaHSO_3	1,022	3**	[75, 66]
$^{34}\text{SO}_2 - \text{NH}_4\text{H}^{32}\text{SO}_3$					
296	1	1,5 моль $\text{SO}_2/\text{л}$	1,005	5	[78]
295	1	5,1 моль $\text{SO}_2/\text{л}$	$1,0075 \div 1,0080$	5,7	[78]
293	1	6,9 моль $\text{SO}_2/\text{л}$	1,0095	5	[78]
293	1	10,2 моль $\text{SO}_2/\text{л}$	1,0130	5	[78]
353	1	0,95 моль $\text{SO}_2/\text{л}$	1,0025	5	[78]
353	1	2,90 моль $\text{SO}_2/\text{л}$	1,0070	5	[78]
353	1	9,90 моль $\text{SO}_2/\text{л}$	1,0070	5	[78]
$\text{H}_2^{34}\text{S} - \text{NaH}^{33}\text{S}$					
303	1	—	****	3***	[79]
$^{34}\text{SO}_2 - \text{H}_2^{32}\text{SO}_3$ *****					
303	1	—	*****	3***	[79]
298	1	0,081	1,0013	1	[80]
298	1	0,116	1,0021	1	[80]
298	1	0,182	1,0032	1	[80]
298	1	2,228	1,0035	1	[80]
298	1	0,390	1,0040	1	[80]
298	1	0,523	1,0047	1	[80]
298	1	0,661	1,0066	1	[80]
298	1	0,854	1,0090	1	[80]
308	1	0,026	1,0007	1	[80]
308	1	0,078	1,0021	1	[80]
308	1	0,254	1,0030	1	[80]

ТАБЛИЦА 3 (продолжение)

T, K	$10^{-5} p$, Па	Концентрация жидкой фазы	$\alpha (K)^*$	Метод	Ссылки
$^{34}\text{SO}_2 - \text{H}_2^{32}\text{SO}_3^{****}$					
308	1	0,342	1,0034	1	[80]
308	1	0,744	1,0071	1	[80]
308	1	0,837	1,0084	1	[80]
318	1	0,127	1,0018	1	[80]
318	1	0,257	1,0036	1	[80]
318	1	0,571	1,0054	1	[80]
318	1	0,907	1,0087	1	[80]
303	1	0,620	1,0050	1	[80]

Обозначения: K — константа равновесия; методы определения $\alpha (K)$: 5 — однократное уравновешивание; 6 — расчет по спектральным данным; 7 — по кинетической кривой накопления в колонне; 8 — по величине переноса в колонне; 9 — расчет из экспериментально определенных значений эффективных коэффициентов разделения; 10 — расчет как среднее арифметическое между $\alpha (^{32}\text{S}/^{34}\text{S})$ и $\alpha (^{32}\text{S}/^{36}\text{S})$; остальные обозначения см. табл. 1.

* $H_K = 19,2$ м; $D_K = 50,8$ мм.

** $H_K = 1,0$ м; $D_K = 20$ мм; $n = 34$.

*** $H_K = 1,8$ м.

**** Разделение есть, но значение α не измерено.

***** Для этой системы указана общая концентрация серы в растворе в пересчете на SO_2 .

***** Разделения нет.

серы в процессах химического изотопного обмена (см. табл. 3, 4), с привлечением данных по фазовому равновесию, позволяют выявить и охарактеризовать некоторые закономерности в изменении α . Установление закономерностей в изменении изотопных эффектов для различных систем полезно не только для целенаправленного поиска высокоэффективных рабочих веществ, но и для оптимизации уже существующих процессов разделения. Однако прежде всего отметим, что ряд рассмотренных в работах [61, 85] и в табл. 3, 4 рабочих систем не могут быть использованы для организации процессов разделения изотопов серы либо из-за низкой скорости изотопного обмена (см. табл. 5), либо из-за малой величины однократного изотопного эффекта, либо из-за сложности или невозможности организовать процессы обращения фаз на концах разделительного каскада.

1. Бисульфитный процесс

Наиболее полно отмеченным требованиям удовлетворяет бисульфитный процесс, в основе которого лежит изотопный обмен между газообразным SO_2 и бисульфит-ионом HSO_3^- [35, 60, 75, 76]. Некоторые расхождения в экспериментальных значениях α (табл. 3) могут быть, с одной стороны, объяснены перечисленными выше недостатками использованных методик, а с другой — неучетом некоторыми авторами того, что в системе SO_2 — водные растворы бисульфитов идут и другие реакции изотопного обмена, обусловленные наличием в водном растворе бисульфитов иных ионов (в частности SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$) и растворенного SO_2 [72, 73, 80]. Относительный вклад каждой из этих реакций в общий эффект разделения зависит от факторов, влияющих на равновесие реакций между отдельными ионами жидкой фазы: температуры, давления, концентрации водного раствора бисульфита и величины pH.

В работах большого числа авторов было изучено влияние на процесс перечисленных выше факторов (см. табл. 6); при этом использовались водные растворы бисульфитов натрия и аммония [65, 66, 71, 75, 76, 78, 83, 88, 89]. В результате удалось установить, что оптимальными условиями разделения изотопов серы являются: температура 343 К, концентрация бисульфита в растворе $\sim 3 \div 4$ моль/л, давление $\sim 0,03$ МПа, а более предпочтительным является раствор бисульфита аммония.

В процессе работы с водными растворами бисульфитов аммония и натрия была обнаружена их способность к «старению» [65, 71, 75], свя-

ТАБЛИЦА 4

Данные по изотопному равновесию серы в процессах химического изотопного обмена между SO_2 и его комплексными соединениями ($p = 0,1 \text{ МПа}$)

Рабочая система	$T, \text{ К}$	r	α	Метод	Ссылки	Примечание
$^{33}\text{SO}_2$ — ксилидин- $^{32}\text{SO}_2$ *	293	1,2	1,008	11**	[81, 82]	—
$^{34}\text{SO}_2$ — ксилидин- $^{32}\text{SO}_2$ *	293	—	1,008	11**	[81, 82]	—
$^{33}\text{SO}_2$ — диметиланилин- $^{32}\text{SO}_2$	293	—	1,009	11***	[81, 82]	—
$^{34}\text{SO}_2$ — диметиланилин- $^{32}\text{SO}_2$	293	—	1,013	11***	[81, 82]	—
»	297	1,55	1,001	3	[54]	$H_K = 0,84 \text{ м}$ $K^\infty = 1,013$
$^{34}\text{SO}_2$ — триэтиланилин- $^{32}\text{SO}_2$	303	1,82	1,002	3	[54]	$H_K = 0,84 \text{ м}$ $K^\infty = 1,022$
$^{34}\text{SO}_2$ — анилин- $^{32}\text{SO}_2$	303	1,47	1,002	3	[54]	$H_K = 0,84 \text{ м}$ $K^\infty = 1,028$
$^{34}\text{SO}_2$ — нитробензол- $^{32}\text{SO}_2$	303	—	****	3	[79]	$H_K = 1,8 \text{ м}$ $H_K = 1,8 \text{ м}$
$^{34}\text{SO}_2$ — метанол- $^{32}\text{SO}_2$	273	—	****	3	[79]	—
$^{34}\text{SO}_2$ — $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ - $^{32}\text{SO}_2$	273	—	1,0005	—	[83]	—
$^{34}\text{SO}_2$ — $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ - $^{32}\text{SO}_2$	—	—	****	—	[83]	—
$^{34}\text{SO}_2$ — CH_3CN - $^{32}\text{SO}_2$	—	—	****	—	[83]	—
$^{34}\text{SO}_2$ — комплекс $^{32}\text{SO}_2$ *****	298	—	1,0022	—	[83]	—
$^{34}\text{SO}_2$ — $\text{H}^{32}\text{SO}_3^-$	298	—	1,014	12	[47]	—
$^{36}\text{SO}_2$ — $\text{H}^{32}\text{SO}_3^-$	298	—	1,028	12	[47]	—
$^{34}\text{SO}_2$ — $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ - $^{32}\text{SO}_2$	273	58% SO_2 42% $(\text{CH}_3)_2\text{O}$	1,0005	3	[84]	$n = 15$ $K^\infty = 1,008$
$^{34}\text{SO}_2$ — пиридин- $^{32}\text{SO}_2$	303	1,24	1,002	3	[54]	$H_K = 0,84 \text{ м}$ $K^\infty = 1,027$
$^{34}\text{SO}_2$ — окись этилена- $^{32}\text{SO}_2$	288	0,6	1,000	3	[54]	$H_K = 0,84 \text{ м}$ $K^\infty = 1,008$
$^{34}\text{SO}_2$ — тиофен- $^{32}\text{SO}_2$	303	—	****	3	[54]	$H_K = 0,84 \text{ м}$
$^{34}\text{SO}_2$ — тетрагидрофуран- $^{32}\text{SO}_2$	303	—	****	3	[54]	$H_K = 0,84 \text{ м}$
$^{34}\text{SO}_2$ — фенол- $^{32}\text{SO}_2$	303	—	****	3	[54]	$H_K = 0,84 \text{ м}$
H_2^{32}S — H^{34}S^-	298	—	1,003	12	[47]	—
$^{34}\text{SO}_2$ — вода- $^{32}\text{SO}_2$	298	—	****	3	[79]	$H_K = 1,8 \text{ м}$

Обозначения: r — состав комплекса, моль SO_2 /моль комплексообразователя; Методы определения α : 11—многократное уравновешивание; 12—расчет по уравнению $\alpha = (\alpha - 1) \approx 0,7 \varepsilon_\lambda \Delta m$, где $\varepsilon_\lambda = - \left[\left(\frac{3}{2} \frac{1}{M_{\text{AC}}} + \frac{\mu_{\text{AC}}}{m^2} \right) - \left(\frac{3}{2} \frac{1}{M_{\text{AB}}} + \frac{\mu_{\text{AB}}}{m^2} \right) \right]$; остальные обозначения см. табл. 1, 3.

* Ксилидин разбавлен водой в отношении 1:2.

** Пятикратное уравновешивание.

*** Трехкратное уравновешивание.

**** Разделения нет.

***** Разделение есть, но значение α не измерено.

***** Комплекс $^{32}\text{SO}_4$ с азототропной смесью пиридина (45%) с водой.

занная с окислительными процессами, протекающими в растворе под действием кислорода воздуха, растворенного в жидкой фазе, и ультрафиолетовых лучей. Как отмечалось [89], «старение» бисульфитов происходит в две стадии. Вначале образуется сульфат, тиосульфат и политионаты. На второй стадии тиосульфат и политионаты превращаются в сульфат и свободную серу с восстановлением малых количеств сульфита. В результате растворы бисульфитов становятся окрашенными и в них образуется коллоидная сера. Особенно интенсивно идет образование коллоидной серы за счет реакции



в реакторе нижнего узла обращения потоков, где она протекает наряду с реакцией разложения бисульфита серной кислотой при $T \sim 373 \text{ К}$. Все эти побочные процессы, происходящие в растворе бисульфита, в принципе должны приводить к нарушению технологического режима и к

Результаты изучения скорости изотопного обмена

T, K	Экспериментальные данные		τ, с	Ссылки
	10 ⁻³ , t, с	a, %		
$^{32}\text{SO}_2 - \text{H}^{35}\text{SO}_4^-$				
298	173	0		[86]
298	75,6	0	$> 85 \cdot 10^7$	[86]
298	4920	$< 0,4 \pm 0,1$	—	[86]
373	173	5	—	[86]
374	1200	$1,6 \pm 0,2$	$\sim 50,4 \cdot 10^6$	[86]
410	554	$19 \pm 0,3$	$177,5 \cdot 10^4$	[86]
408	905	$30,6 \pm 0,4$	—	[86]
433	25,2	$3,8 \pm 0,2$	$53,6 \cdot 10^4$	[86]
433	188,5	$18,8 \pm 0,3$	—	[86]
484	5,4	$14,2 \pm 0,2$	$27 \cdot 10^3$	[86]
484	10,8	$22,5 \pm 0,3$	—	[86]
553	<18	100	—	[86]
$\text{H}^{35}\text{S} - \text{S}^{32}\text{SO}_3^{2-}$				
373	3,6	*	—	[87]
373	86,4	100	—	[87]
$(\text{HS}^{33}\text{S}) = (\text{H}^{35}\text{SS})^-$				
363÷373	3,6	100	—	[87]
$\text{S}^{35}\text{O}_3^{2-} - \text{S}^{32}\text{O}_3^{2-}$				
293	72	0	—	[87]
330	3,6	*	—	[87]
330	75,6	100	—	[87]
373	3,6	100	—	[87]
$\text{S}^{32} - \text{S}^{35}\text{O}_4^{2-}$				
373	129,6	**	—	[87]
$\text{S}^{32}\text{O}_3^{2-} - \text{S}^{35}\text{O}_4^{2-}$				
373	129,6	**	—	[87]
373	126	**	—	[87]
$\text{S}^{32}\text{SO}_2 - \text{S}^{35}\text{SO}_3$				
553	61,2	**	—	[87]
608	86,4	*	—	[87, 86]
$\text{S}^{32}\text{SO}_2 - (\text{S}^{35}\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O})$				
323	10,8	**	—	[87, 86]
$\text{S}^{32}\text{SO}_2 - (\text{S}^{35}\text{O}_3 + 1/2\text{H}_2\text{O})$				
553	54,0	*	—	[87, 86]
$\text{S}^{32}\text{SO}_2 - (\text{S}^{35}\text{O}_3 + \text{Pt на асбесте})$				
553	14,4	*	—	[87, 86]
$\text{C}^{32}\text{S}_2 - \text{H}_2\text{S}^{35}\text{S} - \text{N}_2$				
673	10,8	5÷6	—	[22]
$\text{C}^{32}\text{S}_2 - [\text{Fe}^{35}\text{S}]^{***} - \text{N}_2^{****}$				
473	—	1	—	[22]
573	—	11÷13	—	[22]
773	—	26	—	[22]
673	$10 \cdot 10^{-3}$	100	—	[22]
$\text{H}_2\text{S}^{32} - [\text{Fe}^{35}\text{S}]^{***} - \text{N}_2^{****}$				
473	—	2,2	—	[22]
573	—	26,0	—	[22]
673	—	73,0	—	[22]
673	*****	100,0	—	[22]
$\text{CO}^{32}\text{S} - [\text{Fe}^{35}\text{S}] - \text{N}_2^{*****}$				
473	—	13	—	[22]

ТАБЛИЦА 5 (продолжение)

T, K	Экспериментальные данные		τ, с	Ссылки
	10 ⁻³ , с	a, %		
$\text{C}_4\text{H}_4^{32}\text{S}-[\text{Fe}^{35}\text{S}]-\text{N}_2^{*****}$				
473	—	0	—	[22]
573	—	1	—	[22]
673	—	15	—	[22]
723	—	27	—	[22]

Обозначения: t — продолжительность опыта, a — доля обмена, τ — время полубмена.

* Неполный обмен.

** Обмена нет.

*** $[\text{Fe}^{35}\text{S}]$ — сульфидированный никель-хромовый катализатор состава: 87,95% Fe_2O_3 ; 7,9% CO_3^{2-} ; 3,66% SO_4^{2-} ; 0,31% CaO ; 1,08% MgO .

**** Эксперименты проводились в динамических условиях при объемной скорости подачи газовой смеси 1200 час⁻¹.

***** Несколько секунд.

***** Эксперименты проводились в статических условиях.

потере обогащенного продукта, так как обмена между ионами HSO_3^- ; SO_3^{2-} и SO_4^{2-} не происходит ни в кислых, ни в щелочных растворах, не говоря уже о тиосульфатах политионатах и коллоидной сере.

В ряде работ были предприняты попытки «уменьшить» старение растворов бисульфитов разными способами, начиная от использования различных ингибиторов окисления бисульфитов и предварительного обезгаживания растворов и кончая усовершенствованием аппаратурного оформления нижнего узла обращения потоков и поисками устойчивых к окислению источников бисульфит-иона. В результате этих исследований удалось установить, что в качестве ингибиторов окисления растворов бисульфита могут быть использованы небольшие количества гидрохинона [68] и N,N-диметилформамида [80]. В то же время в работе [65] было показано, что в случае обезгаживания исходных растворов и при отсутствии воздуха внутри колонны автоокисления бисульфита не происходит.

Ряд авторов указывает, что причинами окисления бисульфитов могут явиться условия приготовления растворов [75] и наличие в них примесей [71]. Так, при использовании свежеприготовленных растворов бисульфита натрия удается резко сократить выделение коллоидной серы [75]. В результате исследования различных источников бисульфит-иона (например NaHSO_3 , KHSO_3 , NH_4HSO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) было установлено, что наиболее технологичным является использование пиросернистокислого натрия [90], выпускаемого в кристаллическом виде, что позволяет готовить водные растворы $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ непосредственно перед их использованием в процессе разделения. Кроме того в результате создания реактора с трехсекционным обогревом [75], позволяющим осуществлять процесс нижнего обращения фаз последовательно при 50; 75; 95 и 100–105°C удалось сократить выпадение коллоидной серы и добиться высокой степени полноты выделения SO_2 , содержание которого в отходящем растворе не превышало $5 \cdot 10^{-3}$ кг/м³. При длительном кипячении растворов в кипятильнике все же наблюдалось выпадение небольших количеств коллоидной серы, которая уносилась жидкостью, но не препятствовала проведению процесса разделения.

При выяснении вопроса, не является ли коллоидная сера, выпадающая в процессе разделения, потерей обогащенного продукта, авторы работы [75] провели ее изотопный анализ. Хотя лабораторная установка обеспечивала на нижнем конце колонны в стационарном режиме концентрацию ^{34}S , равную 6,2%, изотопный состав коллоидной серы совпадал с составом для исходного раствора; это свидетельствует о том, что образующаяся коллоидная сера не является потерей обогащенного продукта. Ввиду принципиальной важности этого вывода для решения вопроса о возможности получения высококонцентрированных изотопов се-

ры в бисульфитном процессе необходима его дополнительная экспериментальная проверка по той же методике, но при более высоком уровне обогащения ^{34}S в колонне.

Рассматривая бисульфитный процесс, нельзя не остановиться на результатах исследований, направленных на совершенствование его аппаратурного оформления и снижение себестоимости продукции. Особого внимания заслуживают работы по повышению эффективности насадок, используемых в колоннах в качестве контактных устройств [66, 71, 88], и работы по снижению затрат на обращение потоков. Проведение этих работ было обусловлено чрезвычайно высокими значениями ВЭТС (от 0,25 до 1,1 м), полученными в первых публикациях [65, 71, 77] (см. табл. 6) и большими затратами относительно дорогих химически чистых реагентов на процесс обращения потоков.

Уже в одной из первых работ [71] была предпринята попытка увеличить эффективность насадок путем увеличения их смачиваемости рабочим раствором. С этой целью в раствор добавляли небольшие количества технического октилового спирта, однако заметного улучшения эффективности насадки, в качестве которой использовались седла Берля и стеклянные спирали Фенске, добиться не удалось. Тем не менее путь использования добавок, улучшающих смачивание раствором поверхности насадок и увеличивающих скорость диффузионных процессов в жидкой фазе, следует считать перспективным еще и потому, что такие добавки, являясь ингибиторами окисления бисульфит-иона, могут способствовать увеличению полноты обращения потоков и снижению коррозии аппаратуры, а также оказывать положительное влияние на взаимную растворимость участвующих в процессе разделения фаз. Другой путь повышения эффективности насадок заключается в предварительном травлении поверхности насадки из нержавеющей стали растворами кислот. Этот способ заслуживает внимания, поскольку установлена его эффективность в ряде работ, выполненных на разных изотопных смесях и с использованием различных материалов насадок [54, 91, 93].

Наиболее последовательное исследование возможных путей повышения эффективности насадок при проведении бисульфитного процесса выполнено авторами работы [88]. В результате изучения пяти видов насадки из нержавеющей стали различной геометрической формы установлено, что наиболее перспективная насадка — растянутые треугольные спиральки, которые характеризуются также большой долей свободного объема и низкой удерживающей способностью по отношению к водным растворам бисульфитов. Проведенные авторами этой работы расчеты показывают, что при использовании такой насадки для проведения процесса разделения изотопов серы в системе NH_4HSO_3 — SO_2 высота установок не превышает 35,4 м при величине отношения отбора 90%-ной ^{34}S к циркулирующему в колонне потоку L , равном $0,2677 \cdot 10^{-3}$. Расчеты были выполнены для случая работы с водным раствором NH_4HSO_3 , в котором общая концентрация SO_2 составляет 9 моль/л, в предположении, что установка действует при температуре 353 К с удельной нагрузкой по жидкости $1,765 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$.

При современном уровне производства изотопов серы (до 2 кг 50% — 90%-ной ^{34}S в год) [90] существенной статьей расходов в себестоимости (помимо зарплаты обслуживающему персоналу) являются затраты на обращение потоков [35].

Одним из наиболее прогрессивных путей снижения этих затрат в бисульфитном процессе следует считать совмещение этого процесса с процессом разделения изотопов азота в химобменной системе $\text{NO}-\text{HNO}_3$ [76] (см. рис. 1)², который в свою очередь удачно сочетается с процес-

² Для получения 1 кг ^{15}N в $\text{NO}-\text{HNO}_3$ -процессе необходимо на обращение потоков затратить более 50 000 кг сернистого ангидрида [97], отвальный поток которого в бисульфитном процессе является отходом производства. В то же время являющаяся отходом производства в $\text{NO}-\text{HNO}_3$ -процессе серная кислота после предварительной обработки может быть использована для осуществления обращения потоков в бисульфитном процессе.

Результаты разделения изотопов серы в процессах химического изотопного обмена

$\#_{\text{оп}}$	N^*	Вид, материал и размер насадки	H_K , м	D_K , мм	c	$10^4 G$, $\text{м}^3/\text{м}^2\cdot\text{с}$	ВЭТС, см	T , К	p , МПА	$K^{\infty} (Y^{\infty})$	w , мг $^{34}\text{S}/\text{с}$	Ссылки
$^{32}\text{SO}_2 - \text{NaH}^{34}\text{SO}_3$												
1	$5 \times 4,5$	керамические седла Бер-ля; 6 мм	24	70	$3,2 M$	1,13	—	298	0,0329	(8% ^{34}S)	$3,70 \cdot 10^{-8}$	[67], [71]
2	3×4	стеклянные спирали Фен-ске; 6 мм	12	22	$3,2 M$	4,38	—	298	—	(15% ^{34}S)		
3	$1 \times 4,5; 1 \times 3,0$	стеклянные спирали Фен-ске; 6 мм	7,5	10	$3,2 M$	5,51	—	298	—	(27% ^{34}S) **		
1	1	спирали из нержавею-щей проволоки X18H10T; $1,8 \times 1,6 \times 0,2$ мм	1,0	20	$3,0 M$ $3,0 M$ $3,0 M$ $3,0 M$ $4,0 M$ $4,0 M$ $4,0 M$	1,665 1,665 1,665 1,665 1,665 1,665 1,665	9,6 3,6 2,9 3,3 4,4 2,9 3,4	298 333 343 353 333 343 353	0,1 0,1 0,1 0,1 0,1 0,1 0,1	1,19 1,36 1,45 1,40 1,31 1,45 1,38	—	[75]
1	1	керамические кольца Рашига; 6,3 мм	19,2	50,8	$1,445 M$ $1,445 M$ $1,503 M$ $1,750 M$ $1,635 M$	6,46 3,25 4,91 4,33 4,96	3,13 2,35 3,68 2,67 2,21	293 293 293 293 323	0,0487 0,0401 0,0975 0,0426 0,0975	1,32 1,35 1,36 1,321 1,485	—	[65]
1	1	круглые спирали; $1,6 \times 1,6 \times 0,2$ мм	0,5	20	$1,0 M$ $2,1 M$ $3,0 M$ $4,1 M$ $5,0 M$ $3,0 M$ $3,0 M$ $3,0 M$ $3,0 M$	1,85 1,82 1,765 1,765 1,735 1,765 1,765 1,765 4,6 6,72	— — — — — — — — 3,13 5,47	293 293 292,5 293 293 313,5 333 292,5 292,5 292,5	0,1 0,1 0,1 0,1 0,1 0,1 0,1 0,1 0,1 0,1	1,098 1,165 1,212 1,192 1,193 1,287 1,327 1,212 1,118 1,066	—	[76]

ТАБЛИЦА 6 (продолжение)

<i>n_{ст}</i>	<i>N *</i>	Вид, материал и размер насадки	<i>H_К</i> , м	<i>D_К</i> , мм	<i>c</i>	$10^4 G$, $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$	ВЭТС, см	<i>T</i> , К	<i>p</i> , МПа	<i>K[∞] (Y[∞])</i>	<i>w</i> , кг $\text{S}^4/\text{с}$	Ссылки
$\text{^{32}SO}_2 - \text{NH}_4\text{H}^{34}\text{SO}_3$												
1	1	Круглые спирали из нержавеющей стали; $1,6 \times 1,6 \times 0,2$ мм	0,5	20	5,1 <i>M</i> 6,0 <i>M</i> 6,9 <i>M</i> 8,0 <i>M</i> 9,0 <i>M</i> 10,2 <i>M</i>	1,765 1,765 1,765 1,765 1,765 1,765	1,93 2,29 2,74 3,50 4,30 5,50	293	0,1	1,24 1,22 1,20 1,17 1,15 1,12	—	
1	1	круглые спирали из проволоки; $1,6 \times 1,6 \times 0,2$ мм	0,5	20	5,0 <i>M</i>	1,915	3,85	293	0,1	1,11	—	[88]
1	1	круглые растянутые спирали из проволоки; $1,6 \times 1,6 \times 0,2$ мм	—	20	5,0 <i>M</i>	1,93	1,72	293	0,1	1,275	—	[88]
1	1	трехгранные спирали из проволоки; $1,6 \times 1,6 \times 0,2$ мм	0,5	20	5,0 <i>M</i>	1,85	1,79	293	0,1	1,25	—	[88]
1	1	трехгранные спирали из проволоки (растянутые); $1,6 \times 1,6 \times 0,2$ мм	0,5	20	5,2 <i>M</i>	1,80	1,30	293	0,1	1,36	—	[88]
1	1	четырехгранные спирали из проволоки (растянутые); $1,6 \times 1,6 \times 0,2$ мм	0,5	20	5,0 <i>M</i>	1,93	2,87	293	0,1	1,15	—	[88]

1	1	кислотоустойчивые спирали № 316	3,0	40	3,0 M 3,0 M 3,0 M 3,0 M 3,0 M 3,0 M	0,833 1,665 2,500 1,665 0,833 1,665	5,50 10,00 13,00 5,40 1,44 3,30	298 298 298 323 343 343	0,1 0,1 0,1 0,1 0,1 0,1	на колонне высотой 5,5 м получено 100 л SO_2 с 50 ат. % ^{34}S	[29]
---	---	---------------------------------	-----	----	--	--	--	--	--	--	------

$\text{H}_2^{32}\text{S}-\text{NaH}^{34}\text{S}$											
1	1	стеклянные спирали	8,0	10	насыщ. р-р	—	—	298	0,1	1,063 (^{34}S концентрируется в газе)	[79]

$^{32}\text{SO}_2-\text{Na}_2^{34}\text{S}_2\text{O}_5$											
1	1	трехгранные спирали из нержавеющей проволоки; 2,2×2,2×0,2 мм	8,0	27	3,0 M	3,50	6,4	343	0,1	—	—
2	1	трехгранные спирали из нержавеющей проволоки; 1,8×1,6×0,2 мм	12,0	21	3,0 M	2,42	5,0	343	0,1	****	—

Обозначения: N — число колонн в ступени каскада; $n_{\text{ст}}$ — номер ступени в каскаде; c — концентрация бисульфита; G — удельная нагрузка; Y^{∞} — стационарная концентрация; w — производительность.

* Первая цифра — число колонн, вторая — высота колонн в метрах.

** Нестационарная концентрация, достигнутая за $\sim 18-10^6$ с.

*** Достигнуты концентрации 10,2% ^{34}S и 1,5% ^{33}S ; концентрации нестационарны, но достигнуты в безотборном режиме.

**** Достигнуты концентрации 45% ^{34}S ; 2,7% ^{33}S ; 0,9% ^{32}S .

Рис. 1. Схема совмещения бисульфитного процесса разделения изотопов серы с процессом разделения изотопов азота в системе $\text{NO}-\text{HNO}_3$

Рис. 2. Схема осуществления обращения потоков в нижнем узле в процессе разделения изотопов азота [100]

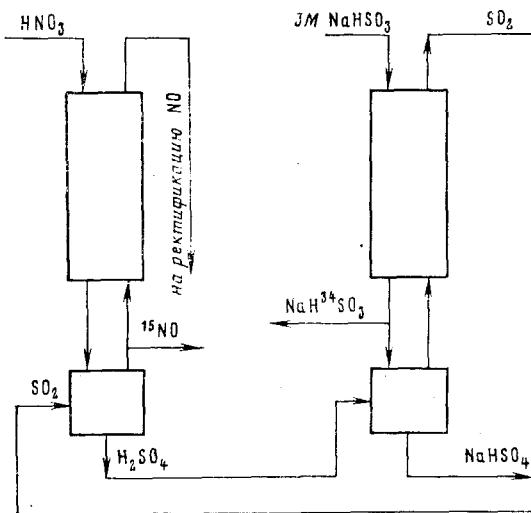


Рис. 1

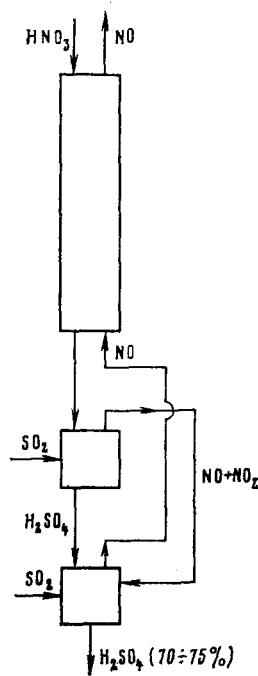


Рис. 2

сом низкотемпературной ректификации NO для производства изотопов кислорода [96]. Комбинация этих процессов по приведенной на рис. 1 схеме позволит не только свести к минимуму затраты на обращение потоков в бисульфитном и HNO_3 — NO -процессе, но и в значительной степени решить проблему утилизации отходов производства. При практической реализации такого совмещения должны быть приняты меры к удалению растворенного SO_2 из серной кислоты, выходящей из нижних узлов обращения потоков «азотнокислотной» установки. В противном случае подача этой кислоты в нижний узел обращения потоков «бисульфитной» установки будет приводить к значительному разбавлению обогащенных в ней изотопов серы.

Задача удаления из серной кислоты растворенного SO_2 может быть значительно упрощена организацией обращения потоков в $\text{NO}-\text{HNO}_3$ -процессе по схеме, представленной на рис. 2, позволяющей добиться 70–75%-ной концентрации H_2SO_4 , выходящей из узла обращения потоков [100] (растворимость SO_2 в H_2SO_4 с ростом концентрации кислоты до 80% сначала снижается, а при дальнейшем ее увеличении растет [99]). Снижению содержания SO_2 в серной кислоте может также способствовать ее последующий нагрев, поскольку растворимость сернистого ангидрида резко уменьшается с ростом температуры. Так, например, по данным [98], если растворимость SO_2 в 95%-ной H_2SO_4 при 298 К составляет 25 $\text{m}^3 \text{SO}_2/\text{m}^3 \text{H}_2\text{SO}_4$, то уже при 363 К она снижается до 4 $\text{m}^3 \text{SO}_2/\text{m}^3 \text{H}_2\text{SO}_4$. Здесь же отметим, что отсутствием контроля за содержанием SO_2 в серной кислоте, подаваемой на обращение потоков в «бисульфитных» установках, может быть объяснено отмеченное в работах [76, 83] резкое различие в величинах ВЭТС, достигнутых при осуществлении изотопного обмена между бисульфит-ионом и SO_2 в противоточных насадочных колоннах и на ионообменниках [17, 101] (см. табл. 6 и далее табл. 9). В последнем случае перемещение зоны Спеддинга осуществлялось с помощью соляной, а не серной кислоты (это исключало наличие растворенного SO_2). Кроме того, из данных табл. 6 видно, что при использовании H_2SO_4 для обращения потоков разные авторы при сопоставимых ус-

ловиях (при одинаковых температурах, давлении, концентрации бисульфит-иона, нагрузке, форме и размере насадки, а также при близком диаметре колонн) получили существенно отличающиеся значения ВЭТС в противоточных колоннах.

Исходя из величины максимальной растворимости SO_2 в серной кислоте [98], оценим возможное изотопное разбавление продукта за счет добавки SO_2 природного изотопного состава, который содержится в серной кислоте, подаваемой в узел обращения потоков. При концентрации ^{34}S в сырье, равной 4,2 ат.%, и коэффициенте разделения изотопов ^{32}S и ^{34}S , равном $\alpha=1,008$ (при 20°C) для получения 1 кг ^{34}S в установке без исчерпывания необходимо переработать сырьевой поток $L=p/x_0\Gamma \approx 3000$ кг серы, а на обращение потоков израсходовать 9000 кг H_2SO_2 . При 293 K растворимость SO_2 составляет 0,0365 кг SO_2 /кг H_2SO_4 , и в результате изотопного разбавления содержание ^{34}S в продукте может снизиться от $x_k=100\%$ до $x_k=4,79\%$. С повышением температуры растворимость SO_2 хотя и падает, но все же остается заметной. Например, при 90°C растворимость составляет 0,00475 кг SO_2 /кг H_2SO_4 , что может привести также к значительному изотопному разбавлению ($x_k=8,5\%$). Очевидно, что неучет подобного изотопного разбавления мог привести к значительным ошибкам при определении ВЭТС по экспериментально полученным в установках величин степени разделения, что, по-видимому, и явилось причиной значительного расхождения данных по ВЭТС, опубликованных разными исследователями.

Для сокращения расхода реагентов на обращение потоков (серной кислоты в нижнем узле и натриевой щелочи в верхнем узле обращения потоков «бисульфитной» установки с исчерпыванием) было предложено [19, 25, 35, 36] использовать систему электродиализа (см. рис. 3), в которой NaHSO_4 , образующийся в нижнем узле обращения потоков, вновь превращается в NaOH и H_2SO_4 . Расход электроэнергии при этом составляет 3500 кДж на 1 моль NaHSO_4 [35].

Преимуществом схемы с электродиализом является не только осуществление обращения потоков путем использования электроэнергии, но и возможность питания установки газом, что позволяет совместить ее с «азотнокислотным» процессом или (по «транзитной» схеме) с сернокислотным производством, использующим SO_2 . Кроме того, устраняются трудности, обусловленные необходимостью использования свежеприготовленных растворов бисульфита, и отпадает ряд причин, вызывающих его «старение».

При разделении изотопов остается нерешенной проблема использования полученных на колоннах малого диаметра данных по ВЭТС при проектировании колонн большого диаметра. Однако для бисульфитного процесса она решается достаточно просто, что связано с огромным экс-

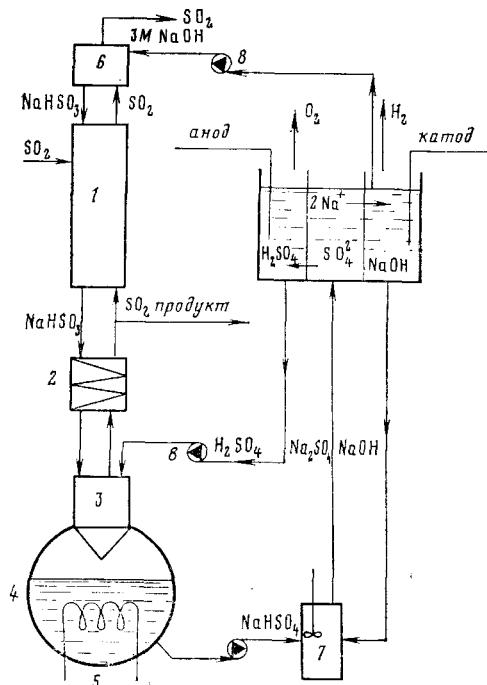


Рис. 3. Обращение потоков с использованием системы электродиализа в бисульфитном процессе: 1 — обменная колонна, 2 — конденсатор, 3 — колонна для разложения бисульфита, 4 — кипятильник, 5 — нагреватель, 6 — реактор верхнего узла обращения потоков, 7 — конвертор бисульфита, 8 — насос

периментальным материалом по ВЭТС, полученным на колоннах различного, в том числе и крупного до (0,07 м [71]) диаметра, с использованием насадок разной формы и размеров (см. табл. 6).

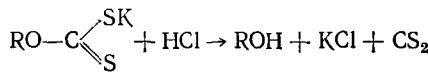
Заканчивая рассмотрение бисульфитного процесса, коротко остановимся на характеристике производственных установок и на результатах, полученных при испытаниях крупных лабораторных и пилотных установок. Впервые разделение изотопов серы бисульфитным методом было осуществлено на достаточно крупном лабораторном каскаде [67, 70, 71]. Основные параметры этого каскада приведены в табл. 6. Ввиду небольшой скорости газового потока SO_2 в колоннах и, следовательно, незначительного перепада давления в них, работа каскада осуществлялась без межступенчатых газовых компрессоров. Стационарное распределение концентрации ^{34}S было достигнуто через 21 сутки работы каскада. Было установлено, что из последней колонны каскада можно ежесуточно отбирать $3,0 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$ обогащенного раствора NaHSO_3 ($3,2 \cdot 10^{-3} \text{ кг серы}$) при сохранении концентрации ^{34}S в нем не ниже 25%. Экспериментально определив после остановки каскада задержку ^{34}S в нем, авторы [70] рассчитали величину среднего переноса, которая оказалась равной $1,272 \cdot 10^{-8} \text{ кг } ^{34}\text{S}/\text{с}$.

Позднее авторами работы [69] было осуществлено концентрирование тяжелых изотопов серы до 10 ат. % ^{34}S и до 1,5 ат. % ^{33}S в системе $\text{NaHSO}_3 - \text{SO}_2$ на установке с колоннами высотой 20 м. В начале 70-х годов в СССР также был создан каскад из двух колонн длиной 8 и 12 м, на котором в течение 20 суток было достигнуто обогащение, равное 45 ат. % по ^{34}S , 2,7 ат. % по ^{33}S и 0,9 ат. % по ^{36}S . На основе полученных на этом каскаде данных была рассчитана каскадная установка из трех колонн производительностью 0,5 кг/год серы с концентрацией ^{34}S , равной 90 ат. %, или 0,1 кг/год серы с концентрацией ^{36}S , равной 3 ат. %. Расчетная стоимость составила 117 000 рублей за килограмм ^{34}S , и 580 000 рублей за килограмм ^{36}S [90].

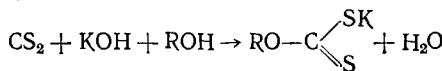
В работе [29] изложены результаты испытаний крупной установки, созданной французскими исследователями. На этой установке, состоящей из колонны длиной 5,5 м и диаметром 0,04 м, заполненной насадкой Хелипак типа 316 с использованием системы $\text{NH}_4\text{HSO}_3 - \text{SO}_2$ были проведены эксперименты по изучению влияния нагрузки и температуры на величину ВЭТС при атмосферном давлении и концентрации водного раствора бисульфита, равной 3 М. Полученные результаты представлены в табл. 6. Сопоставление этих результатов с аналогичными данными [75], полученными в тех же условиях, но при использовании системы $\text{NaHSO}_3 - \text{SO}_2$ в колонне диаметром 0,02 м, подтверждают данные работ [76, 102], в которых было показано, что для системы $\text{NH}_4\text{HSO}_3 - \text{SO}_2$ характерны более низкие значения ВЭТС, чем для системы $\text{NaHSO}_3 - \text{SO}_2$. В результате испытаний установки было показано, что она способна производить продукцию с 50%-ным содержанием ^{34}S в количестве 0,1 $\text{м}^3 \text{SO}_2$ в сутки.

В последние годы были опубликованы работы, в которых сообщалось о создании крупной установки для разделения изотопов серы в Маундской лаборатории (США) [25, 35, 36]. Она была создана на основе эксплуатировавшегося в этой лаборатории пятиступенчатого каскада для производства углерода-13 аминкарбаматным методом [36, 103]. Для экономии расхода реагентов на обращение потоков в этой установке было решено использовать систему электродиализа, в связи с чем в качестве рабочей выбрана система $\text{NaHSO}_3 - \text{SO}_2$. Процесс разделения предполагается проводить при 343 К и концентрации бисульфита натрия в воде, равной 3 М. Ожидается, что установка при подаче питания в количестве $(1,157 \div 3,48) \cdot 10^{-5} \text{ кг SO}_2$ в сутки будет производить $5 \cdot 10^{-8} \text{ кг } ^{34}\text{S}$ с концентрацией 90 ат. % в сутки по цене от 100 000 до 200 000 долларов за килограмм. В то же время предусматривается [36] часть продукта использовать для питания действующей в Маундской лаборатории термодиффузионной установки [25, 36] с целью получения ^{33}S высокой концентрации.

В литературе наряду с бисульфитным процессом рассматривалась возможность одновременного разделения изотопов серы и углерода путем осуществления изотопного обмена между ксантагенатом калия $S=C\begin{smallmatrix} OR \\ SK \end{smallmatrix}$ и сероуглеродом CS_2 [104, 105]. Нижнее обращение потоков в этом процессе предлагаются осуществлять по реакции



а верхнее — по реакции:



Такой процесс для разделения изотопов серы вряд ли следует считать перспективным, так как сера обладает чрезвычайно низкой способностью к изотопному обмену в связях C—S и O—S [20]. Кроме того, необходимость организации дорогостоящего химического обращения потоков также ограничивает возможности указанного метода.

2. Системы с термическим обращением потоков

Большое число работ посвящено исследованиям, направленным на изучение возможности использования соединений SO_2 с различными органическими комплексообразователями (см. табл. 4, 7). В качестве последних рассматривались ксилидин и диметиланилин [55, 81, 82, 97], пиридин [55] и его смеси с водой и фосфорной кислотой [94, 95], а также диэтиловый и диметиловый эфиры, анизол и фенетол [75, 84, 106],

ТАБЛИЦА 7

Результаты разделения изотопов серы в процессах химического изотопного обмена между SO_2 и его термически неустойчивыми комплексами ($p=0,1$ МПа) *

Рабочая система	c	$10^4 G, \text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$	$T, \text{К}$	$K^{\infty} (Y^{\infty})$	Ссылки
$^{32}SO_2 - [\text{пиридин}/H_2O] \times \times ^{34}SO_2^{**} (43\% \text{ пиридина})$	5,5 M 4,5 M	4,72 4,72	357 323	(4,55% ^{34}S) (1,15% ^{34}S ; 1,075% ^{33}S)	[94] [94]
To же					
$^{32}SO_2 - [\text{пиридин}/H_2O] \cdot ^{34}SO_2 (4,7 \text{ моль } C_5H_5N/\text{л})$	4,5 M	4,72	323	1,15	[95]
$^{32}SO_2 - [\text{пиридин}/H_2O/H_3PO_4] \times \times ^{34}SO_2 (3,15 \text{ моль } H_3PO_4/\text{л}; 2,86 \text{ моль } C_5H_5N/\text{л})$	1,95 M	1,88÷2,2	295	1,13	[95]
$^{32}SO_2 - [\text{пиридин}/H_2O/H_3PO_4] \times \times ^{34}SO_2 (3,33 \text{ моль } H_3PO_4/\text{л}; 2,77 \text{ моль } C_5H_5N/\text{л})$	1,5 M	2,05	294	1,135	[95]
$^{32}SO_2 - [\text{пиридин}/H_2O/H_3PO_4] \times \times ^{34}SO_2 (4,39 \text{ моль } H_3PO_4/\text{л}; 2,89 \text{ моль } C_5H_5N/\text{л})$	1,56 M	1,732	293	1,08	[95]
$^{32}SO_2 - H_2O \cdot ^{34}SO_2$	0,9 M	2,83÷3,46	293	1,075	[95]

Обозначения см. табл. 6.

* $H_K = 1,85 \text{ м}; D_K = 25 \text{ мм};$ трехгранные спирали из проволоки, сталь V2A; $1,6 \times 1,6 \times 0,2 \text{ мм}$.

** $H_K = 2,0 \text{ м}; D_K = 25 \text{ мм}$.

триметоксибор и ацетонитрил [83], а также анилин, триэтиланилин, окись этилена, фенол и тетрагидропиран [55]. Кроме того, изучались также другие комплексные серусодержащие соединения, в частности образованные при взаимодействии H_2S , $(CH_3)_2S$, CS_2 , COS , $SOCl_2$, SCl_2 , S_2Cl_2 с такими комплексообразователями как диборан, трехфтористый бор, три-арил- и триалкилбор, а также триалкилалюминий (в частности, $(CH_3)_3Al$ и $(C_2H_5)_3Al$) [107]. Было установлено, что наибольший изотопный эф-

фект наблюдается в системе SO_2 — комплекс SO_2 с азеотропной смесью иридин — вода (на колонне длиной 1,85 м была достигнута степень разделения изотопов ^{32}S и ^{34}S равная $K^\infty = 1,15$) [95].

Перечисленные выше системы, имея неоспоримое преимущество, связанное с возможностью осуществления термического обращения потоков, тем не менее не могут конкурировать с бисульфитным процессом разделения изотопов серы. Последнее связано не только, как правило, с чрезвычайно низкими значениями α (см. табл. 4), но и с целым рядом трудностей, среди которых наиболее важной является малая устойчивость комплексообразователя к воздействию кислорода воздуха и влаги. Это приводит к необходимости осуществления процесса разделения в инертной атмосфере с организацией непрерывной или периодической сушки, а также очистки комплексообразователя от продуктов его разложения. Следует также отметить, что в ряде случаев перечисленные выше комплексообразователи или серусодержащие соединения, а также продукты их разложения, обладают высокой токсичностью и коррозионной активностью.

Однако все это не должно служить основанием для прекращения исследований, поскольку длительный опыт использования аналогичных систем в промышленных установках по разделению изотопов бора подтверждает перспективность их использования [108].

Важным результатом при проведении этих исследований может явиться установление закономерных корреляций между величиной α и физико-химическими или структурными свойствами комплексных соединений. Однако прежде чем перейти к рассмотрению этих связей, кратко остановимся на надежности приведенных в табл. 4 значений α , относящихся к комплексным соединениям SO_2 . Приведенные в табл. 4 значения α определены либо методом многократного уравновешивания, либо путем разделения изотопной смеси на колонне. Недостатки последнего метода были рассмотрены выше. Среди недостатков метода многократного уравновешивания следует назвать необходимость строгого подведения материального баланса [109—112], что не всегда удается осуществить из-за механических потерь или летучести газообразных соединений серы. Искажение данных может быть обусловлено и наличием кинетических изотопных эффектов, проявляющихся при выделении из комплексообразователей (или при поглощении ими) газообразных серусодержащих соединений. Кроме того, ошибки в определении α могут быть связаны и с колебаниями от ступени к ступени заданной степени сокращения потоков, входящей в расчетные уравнения [109, 110, 117].

Указанные обстоятельства, вероятно, являются причиной резких расхождений в величине α для системы $\text{SO}_2\text{—SO}_2\text{-диметиланилин}$ (см. табл. 4) и совпадения значений α в системе $\text{SO}_2\text{—SO}_2\text{-кислидин}$ для изотопных смесей $^{34}\text{S—}^{32}\text{S}$ и $^{33}\text{S—}^{32}\text{S}$. Другой возможной причиной плохой воспроизводимости экспериментальных данных может быть зависимость коэффициента разделения α от состава комплекса (точнее, от величины r , равной отношению числа молей серусодержащего соединения в составе комплекса D к числу молей комплексообразователя R). Эта зависимость может быть объяснена наличием в жидкой фазе свободных молекул серусодержащего соединения D , что должно приводить к протеканию помимо реакции изотопного обмена процесса фазового изотопного обмена между газообразным и растворенным в комплексообразователе серусодержащим соединением. Поэтому наблюдаемый на практике эффективный коэффициент разделения α зависит от доли m свободного серусодержащего соединения в жидкой фазе в соответствии с уравнением

$$\alpha = mK_\phi + (1-m)K$$

где K — константа равновесия реакции изотопного обмена между серусодержащим соединением в газовой фазе и его комплексом в жидкой фазе; K_ϕ — коэффициент разделения при фазовом изотопном обмене между свободным серусодержащим соединением в газовой и в жидкой фазах.

При целенаправленном поиске высокоэффективных рабочих систем на базе существующих квантово-статистических расчетов исходят из отношений сумм по состояниям (β -факторов) изотопных форм серусодержащих соединений [61, 113]. Помимо оценки констант равновесия реакций изотопного обмена для различных серусодержащих соединений такой расчет позволяет проследить закономерности, связывающие величины β -факторов с некоторыми характеристиками химических соединений, подобно тому как это было сделано ранее для борсодержащих соединений [113–116]. Однако для проведения расчетов необходимо экспериментальное определение колебательных частот и коэффициентов ангармоничности нормальных и изотопнозамещенных молекул, что для сложных молекул сопряжено с целым рядом трудностей [115]. Из результатов выполненных в работах [61, 85] расчетов следует, что среди всех газообразных соединений серы наибольшей величиной β -фактора характеризуются молекулы SO_3 и SO_2 . В то же время результаты расчета указывают на нецелесообразность использования в процессах разделения изотопов серы термически неустойчивых комплексных соединений H_2S .

В работах [118, 119] предпринята попытка связать величину α для изотопов серы с J -потенциалом ионизации комплексообразователя. В этих работах на основе анализа волновой функции вида

$$\Phi_N = a\Phi_0(RD) + b\Phi_1(R^+ + D^-)$$

которая описывает основное состояние молекулы комплекса $R + D \rightleftharpoons RD \rightleftharpoons R^+ + D^-$, предлагается линейная зависимость между коэффициентом разделения α и потенциалом ионизации J донора: $\alpha = m - nJ$, где m и n — постоянные коэффициенты, которые при разделении изотопов серы $^{32}\text{S} - ^{34}\text{S}$ в системах SO_2 — комплексные соединения SO_2 при 293 К составляют 1,0109 и $9,8 \cdot 10^{-4}$ соответственно.

Приведенное выше уравнение не дает достаточно хорошего соответствия с экспериментальными данными [118], и предполагает полное отсутствие изотопного эффекта при $J = 11,1$ эВ. Так как значение J обычно уменьшается с увеличением размеров молекул, то, как отмечают авторы работы [118], можно ожидать возрастания α с увеличением молекулярного веса донора. Как следует из данных табл. 4, это утверждение в общем случае не подтверждается. Хотя для различных гомологических рядов в соответствии с ростом молекулярного веса комплексообразователя намечается тенденция к увеличению α , однако в пределах одного гомологического ряда эта закономерность нарушается.

Авторы [118] также отмечают, что при использовании линейной корреляции между α и J необходимо учитывать ее эмпирический характер. Поэтому могут быть исключения, обусловленные тем, что образованию аддитивных соединений могут мешать стерические препятствия, ориентация комплекса, а также экранирование за счет свободных электронов. В работе [120] отмечалось, что предложенная выше корреляция потенциала ионизации со свойствами образующихся донорно-акцепторных соединений будет справедлива только в том случае, если значения комплексообразующей способности и потенциала ионизации относятся к одной и той же системе электронов молекулы донора. Если в случае алифатических или насыщенных циклических эфиров, сульфидов или аминов обе эти величины характеризуют свойства неподеленной пары электронов соответствующего гетероатома, то в ароматических или ненасыщенных соединениях, содержащих гетероатом, значение потенциала ионизации может относиться к возбуждению π -электрона, тогда как комплексообразование будет происходить за счет n -электронов гетероатома. Кроме того, при использовании потенциала ионизации молекулы донора в качестве характеристики донорно-акцепторного взаимодействия не учитываются условия перекрывания орбит, участвующих в образовании межмолекулярной связи, и влияние «пространственных факторов».

В связи с этим, авторы [120] указывают на целесообразность использования для характеристики донорно-акцепторного взаимодействия, а, следовательно, и величины α , интегралов перекрывания атомных орбит

донора и акцептора. Возможность такого рассмотрения продемонстрирована в работе [120] на примере комплексных соединений BF_3 с классом аминов, эфиров и тиоэфиров, для которых величина α изменяется в порядке $\alpha_s > \alpha_e > \alpha_N$, в то время как интегралы перекрывания, рассчитанные с использованием функций Слейтера для связей $\text{B}-\text{O}$; $\text{B}-\text{N}$ и $\text{B}-\text{S}$, изменяются в следующем порядке: $\text{B}-\text{S} < \text{B}-\text{O} < \text{B}-\text{N}$. Интересно отметить, что для указанных классов соединений потенциалы ионизации изменяются в ряду $J_0 > J_s > J_N$ [121]. Последнее обстоятельство говорит в пользу предложенной в работе [118] корреляции.

В литературе [108] при рассмотрении комплексных соединений BF_3 отмечалась зависимость α или константы равновесия реакции изотопного обмена K в ряду однотипных соединений от природы атома-донора электронов в комплексообразователе R , от природы и места комплексообразователя в соответствующем гомологическом ряду, от наличия в молекуле полярных или легко поляризующихся групп, а также от структуры R . При этом указанные зависимости связывались с влиянием перечисленных выше факторов на устойчивость комплексных соединений и, в частности, на такую их характеристику как теплота образования комплекса $\Delta H_{\text{обр}}$. В связи с этим наметилась тенденция [108] связать величину α с теплотой образования комплексов. На примере однотипных комплексных соединений бора было показано, что величина α возрастает с уменьшением устойчивости комплекса, т. е. с уменьшением $\Delta H_{\text{обр}}$. В ряду однотипных комплексных соединений их устойчивость падает с ростом порядкового номера атома-донора в периодической таблице Д. И. Менделеева, что связано не только с увеличением геометрических размеров последнего, но и с экранирующим действием внутренних электронов по отношению к электронам, находящимся во внешней сфере атома-донора. Это позволило авторам [107] высказать предположение, что величина α в ряду однотипных серусодержащих комплексов, в которых в качестве атомов доноров электронов используются B , Al , Ga , In , Tl будет уменьшаться в ряду: $\text{Tl} > \text{In} > \text{Ga} > \text{Al} > \text{B}$. В то же время по результатам исследования комплексных соединений бора можно предполагать, что для комплексных соединений серы значения α будут уменьшаться и в ряду: $\text{Se} > \text{S} > \text{O} > \text{N}$.

По-видимому, для комплексных серусодержащих соединений, так же как и в случае комплексных соединений BF_3 , для второго члена гомологического ряда комплексообразователей будут наблюдаться максимально возможные в этом ряду значения α . Последний вывод подтверждается результатами работ [55, 75], в которых была предпринята попытка разделения изотопов серы с использованием комплексных соединений SO_2 с фенолом [55], анизолом и фенетолом [75]. При этом если в случае использования фенола на колонне длиной 0,84 м разделения вообще не обнаружено, то при использовании анизола на колонне длиной 1 м, заполненной насадкой с размером элемента $(1,6 \times 2,0 \times 0,2) \cdot 10^{-3}$ м, была достигнута стационарная степень разделения изотопов ^{32}S и ^{34}S , равная $K^\infty = 1,06$, что больше степени разделения, полученной в той же колонне, но с использованием фенетола. Тот факт, что значение α максимально для второго члена гомологического ряда комплексообразователей, при разделении изотопов бора объясняется [108] влиянием пространственной структуры молекулы R на энергию связи атома-донора электронов с атомом бора, а следовательно, и на величину α . Такое объяснение можно распространить на комплексные соединения серусодержащих веществ, поскольку влияние структуры комплексообразователя на величину α хорошо иллюстрируется данными табл. 4 для комплексных соединений SO_2 с анилином ($\alpha = 1,002$) [55] и диметиланилином ($\alpha = 1,013$) [81]. Наличие в диметиланилине двух CH_3 -групп у атома-донора (азота) создает пространственные затруднения для образования донорно-акцепторной связи атома серы с атомом азота и, приводя к снижению устойчивости комплекса, обусловливает увеличение α .

На примере комплексных соединений BF_3 было показано, что введение в молекулу комплексообразователя полярных или легко поляризую-

щихся групп приводит к понижению устойчивости комплексных соединений; и, наоборот, устойчивость этих соединений увеличивается, если в состав комплексообразователя вводятся электронодонорные заместители [108]. Поэтому можно изменять значение α путем введения в молекулу комплексообразователя соответствующих групп. Вместе с тем необходимо отметить, что стремление увеличить α за счет понижения устойчивости комплексного соединения путем ввода в состав комплекса полярных или легко поляризующихся групп будет приводить к уменьшению величины r . Здесь же отметим, что ввиду ограниченности и низкой

ТАБЛИЦА 8

Зависимость давления паров комплекса p от его состава (258 К; парциальное давление SO_2 равно 0,1 МПа) [106]

$\text{SO}_2:(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}^*$	p , МПа	$\text{SO}_2:(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}^*$	p , МПа
1,000	0,01167	0,334	0,0526
0,845	0,01395	0,227	0,0625
0,570	0,0295	0,111	0,0721
0,510	0,0334	0,000	0,0796

* Мольное отношение.

надежности литературных данных по теплоте образования комплексных серусодержащих соединений, в качестве меры их устойчивости могут быть использованы экспериментальные данные по их составам r , отвечающие насыщению.

Некоторые сведения по фазовому равновесию в системах с комплексными серусодержащими соединениями приведены в табл. 4. Кроме того, в работах [84, 106] были изучены некоторые свойства комплексных соединений вида $(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdot \text{SO}_2$ и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{SO}_2$. В процессе этого изучения для $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{SO}_2$ была определена зависимость давления паров комплекса p от его состава r при 258 К и парциальном давлении SO_2 , равном 0,1 МПа (см. табл. 8), а для $(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdot \text{SO}_2$ при 273 К обнаружен азеотроп, содержащий 58% SO_2 и 42% $(\text{CH}_3)_2\text{O}$. Степень диссоциации последнего комплекса в фазе пара при 273 К оказалась равной 0,93. Температура плавления и кипения комплексного соединения $(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdot \text{SO}_2$, по данным [84], составила 177,5 и 263 К соответственно, а теплота его образования $\sim 15,5$ кДж/моль (состав насыщенного комплекса $r = 1$ моль SO_2 /моль $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ достигается при 263 К и 0,1 МПа). Температура кипения $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{SO}_2$ оказалась равной 258 К, а теплота его образования составила $\sim 29,4$ кДж/моль [106].

Известны попытки связать величину коэффициента разделения с поляризумостью и дипольным моментом комплексообразователей [122, 124]. При этом указывается, что чем легче поляризуется молекула комплексообразователя и чем больше величина дипольного момента у комплекса, тем менее прочную связь комплексообразователь образует. Поэтому с увеличением дипольного момента комплекса следует ожидать увеличения α . Последнее было экспериментально подтверждено на примере комплексов BF_3 с низшими олефинами, и вероятно, должно соблюдаться и в случае комплексных серусодержащих систем. Дипольные моменты некоторых селено-, серу- и фосфорсодержащих соединений и их комплексов приведены в работе [125].

В работах [126, 127] указывалось на целесообразность установления корреляции α с параметрами, отражающими электронные и структурные свойства молекул-доноров и заместителей в этих молекулах. Разделив влияние заместителя на свойства донорной молекулы на индукционное, стерическое, мезомерное и т. д. можно предсказать величину α , используя уравнение типа Гамметта — Тафта:

$$\lg \alpha/\alpha_0 = \rho \Sigma \sigma + \Delta n \cdot h + \delta E_s + \psi$$

где α_0 и α — величины коэффициентов разделения изотопов серы, относящиеся к стандартному и замещенному соединениям соответственно; σ — индукционная постоянная, характеризующая эффективную электротрицательность заместителя; E_s — стерическая постоянная заместителя; Δn — разность чисел атомов водорода, участвующих в гиперконъюгации в случаях стандартного и замещенного соединений; ρ ; δ ; h — параметры реакционной серии, являющиеся мерой чувствительности рассматриваемой реакции к индукционному, стерическому и гиперконъюгационному влияниям соответственно; ψ — коэффициент, отражающий вклад сопряжения какой-либо π -системы с реакционным центром. Значения σ , E_s , Δn практически для любых заместителей имеются в литературе [128]. В ряде случаев, когда тем или иным эффектом можно пренебречь, приведенное выше уравнение упрощается.

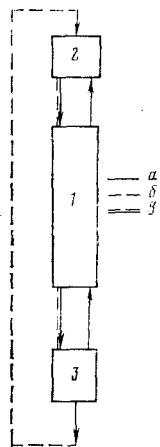


Рис. 4

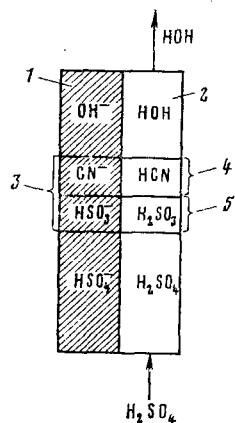


Рис. 5

Рис. 4. Принципиальная схема процесса разделения изотопов серы химическим изотопным обменом с термическим обращением фаз: 1 — обменная колонна, 2 — абсорбер, 3 — десорбер; a — поток газа, b — поток комплексообразователя, c — поток комплекса

Рис. 5. Схема совмещения ионообменных процессов разделения изотопов серы и углерода: 1 — твердая фаза, 2 — жидкая фаза, 3 — разделительная часть колонны, 4 — зона разделения изотопов углерода, 5 — зона разделения изотопов серы

В заключение отметим, что все комплексные соединения SO_2 и других серусодержащих соединений целесообразно условно разделить на две большие группы. К первой группе следует отнести такие комплексные соединения, у которых упругость пара меньше упругости пара комплексообразователя (например, $(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdot \text{SO}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{SO}_2$). Такие комплексы в фазе пара диссоциированы лишь частично, в силу чего содержащееся в них газообразное серусодержащее соединение не может быть отделено от комплексообразователя. Эта группа соединений может быть использована для разделения изотопов серы методом химического изотопного обмена, совмещенного с ректификацией, когда изотопный обмен идет между жидким и частично диссоциированным парообразным комплексом. Нижнее обращение потоков осуществляется путем испарения жидкого комплекса.

Ко второй группе соединений следует отнести те комплексы, упругость пара которых больше упругости пара комплексообразователя (например $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3 \cdot \text{SO}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2$). Подобные комплексы в фазе пара диссоциированы практически нацело. Нагревая такой комплекс до температуры кипения комплексообразователя, удается вследствие очень малого давления пара комплексообразователя практически полностью отделить от него серусодержащий газ. В результате оказывается возможным разделение изотопов серы путем противоточного обмена между газообразным серусодержащим соединением и его жидким комплексом, т. е. путем «чистого» химического изотопного обмена (см. рис. 4). Обращение потоков на концах разделительного каскада осуществляется в этом случае путем диссоциации комплекса при нагреве до серусодержащего газа и комплексообразователя в десорбере. Комплексообразователь после охлаждения может быть использован повторно для поглоще-

ния выходящего из разделительной колонны газа в верхнем узле обращения потоков, представляющем собой аппарат колонного типа [108].

Следует отметить, что возможность использования для разделения изотопов серы этой группы соединений впервые была продемонстрирована в работах советских исследователей [81]. Отметим также, что, по-видимому, можно использовать твердые комплексные соединения серусодержащих газов для разделения изотопов серы в системе газ — твердое тело аналогично гиперсорбционным процессам, предложенным для разделения изотопов водорода, азота и кислорода [129—131]. При использовании таких комплексов следует ожидать увеличения значений r и α . Кроме того, твердые комплексы газообразных соединений серы могут быть использованы в процессах разделения и в виде их жидких растворов в инертных по отношению к этим соединениям и их комплексам растворителях. Однако использование растворителя может отрицательно сказаться на экономике процесса за счет роста энергозатрат, связанных с нагревом (охлаждением) и транспортировкой растворителя, а также за счет уменьшения пропускной способности колонн. Вместе с тем использование растворителей может оказать положительное влияние на скорость изотопного обмена в колоннах.

IV. ИОНООБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ

В результате интенсивных исследований, проведенных в шестидесятых годах в Швеции [17], ГДР [83, 101, 132, 133] и Франции [60], была показана принципиальная возможность использования ионообменных процессов для разделения изотопов серы (см. табл. 9, 10) и были получены граммовые количества изотопов [17]. Разделение в колоннах осуществлялось по предложенному ранее Спелдингом [134] методу организации противоточного процесса на ионообменниках без движения твердой фазы. Однако полученные низкие значения ВЭТС вряд ли могут компенсировать такие недостатки ионообменного разделения как необходимость использования больших количеств реагентов на обращение потоков и регенерацию ионитов (так, в литературе [17] отмечалось, что для получения одного моля ^{33}S в системе NH_4HSO_3 — ионообменная смола Dowex необходимо израсходовать $4 \cdot 10^4$ моля HCl и $\sim 5 \cdot 10^4$ моля NH_4HSO_3), а также сложность аппаратурного оформления, связанную с организацией непрерывного противоточного процесса [135—137]. Аналогичные недостатки характерны и для процессов с использованием жидких анионообменников. Проводились эксперименты по разделению изотопной смеси ^{32}S — ^{34}S в колонне при температуре 298 К с использованием в качестве рабочих систем: CCl_4 /три-*n*-октиламин $\text{H}\cdot\text{HSO}_3/\text{H}_2\text{SO}_3$; C_6H_6 /три-*n*-октиламин $\text{H}\cdot\text{HSO}_3/\text{H}_2\text{SO}_3$; *n*-октанол/три-*n*-октиламин $\text{H}\cdot\text{HSO}_3/\text{H}_2\text{SO}_3$; толуол/три-*n*-октиламин $\text{H}\cdot\text{HSO}_3/\text{H}_2\text{SO}_3$; циклогексан/три-

ТАБЛИЦА 9
Данные по изотопному равновесию серы в ионообменных системах при 298 К

R	α	Метод	Ссылки
$\text{H}_2^{34}\text{SO}_3$ — $\text{RH}^{32}\text{SO}_3$			
Wofatit L	1,0064	3,13	[101]
SBW	1,0064	3	[101]
SBR	1,0064	3	[101]
$^{34}\text{SO}_2$ — $\text{RH}^{32}\text{SO}_3$			
Wofatit L	1,010	13	[101]
SBW	1,010	13	[101]
SBR	1,010	13	[101]
$\text{NH}_4\text{H}^{34}\text{SO}_3$ — $\text{RH}^{32}\text{SO}_3$			
Dowex 2-х 8,5-100 mesh	1,010	13	[17]

Обозначения: методы определения α : 13 — по хроматографической методике; остальные обозначения см. табл. 1.

ТАБЛИЦА 10
Результаты разделения изотопов серы ионным обменом *
($T = 293 \text{ K}$; $P = 0,1 \text{ МПа}$) [101]

c , моль/л	v , м/с	ВЭТС, см	K_t
0,5	15,5	6,0	1,13
1,0	15,5	10,0	1,10
1,0	15,5	7,0	1,15
0,4	1,332	1,3	1,42
0,4	4,0	2,1	1,36
0,4	8,5	4,5	1,21
0,4	14,33	4,6	1,20
1,0	0,833	1,1	1,59
1,0	8,5	1,9	1,44
0,125	8,33	5,3	1,19
0,6	4,17	2,6	1,11
0,4	4,0	2,8	1,35
0,4	4,34	3,8	1,38
0,4	4,17	5,6	1,24
0,4	4,17	11,7	1,32
1,0	5,0	2,8	1,38
0,4	4,17	4,6	1,64
—	—	0,2	23% ^{34}S **

Обозначения: c — концентрация раствора, v — скорость жидкой фазы, K_t — достигнутая степень разделения.

* Процесс проводился в системе $\text{RHgSO}_4-\text{NH}_4\text{HgSO}_4$, где R — Dowex 2- \times 8,5-100 mesh; $H_K = 12 \text{ м}$, $D_K = 25 \text{ мм}$.

** Данные работы [17]; указана достигнутая концентрация ^{34}S . Процесс проводился в той же системе; $H_K = 0,85 \text{ м}$, $D_K = 47 \text{ мм}$.

n-октиламин $\text{H}\cdot\text{HSO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$; тетралин/три-*n*-октиламин $\text{H}\cdot\text{HSO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$; нитробензол/три-*n*-октиламин $\text{H}\cdot\text{HSO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$; пентан/три-*n*-октиламин $\text{H}\cdot\text{HSO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$; гексан/три-*n*-октиламин $\text{H}\cdot\text{HSO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$. Для всех перечисленных выше систем отмечено разделение, однако значения α и ВЭТС не определены [83]. Несмотря на снижение материальных затрат примерно в два раза, указанные недостатки сохраняются и при совмещении процесса ионообменного разделения изотопов серы с процессом разделения изотопов углерода [83, 132, 133]. Принципиальная схема такого совмещения, основанного на разной силе используемых в процессе разделения кислот, представлена на рис. 5.

Значительно более перспективными, по-видимому, могут оказаться непрерывные противоточные адсорбционные процессы разделения изотопов серы, аналогичные предложенным ранее для разделения изотопов азота и кислорода [130, 138], поскольку они, как правило, отличаются существенно большими, чем при ионном обмене и ректификации, значениями α , а также возможностью проведения обращения потоков термическим путем.

* * *

Таким образом, анализ приведенного выше материала свидетельствует о том, что исследования равновесных двухфазных противоточных процессов разделения изотопов серы пока не привели к созданию высокоэффективных процессов, обеспечивающих низкую себестоимость разделенных изотопов серы, необходимую для широкого их использования в науке и технике. В связи с этим задача разработки таких процессов остается актуальной. Перспективными направлениями на этом пути являются: поиск новых, более эффективных рабочих систем; оптимизация технологических параметров процессов разделения; разработка рациональных технологических схем, обеспечивающих совмещение процессов разделения изотопов серы с другими химическими и изотопными производствами; поиск путей использования более дешевых источников энергии для осуществления процессов обращения фаз, а также утилизации отходов.

Важным направлением этих исследований должно стать установление закономерных связей между физико-химическими свойствами рабочих систем и их влиянием на величину коэффициента разделения, скорость изотопного обмена и другие характеристики процесса разделения.

С технологической точки зрения перспективны не исследованные пока процессы разделения изотопов серы в системах, позволяющих осуществить термическое обращение потоков. Среди них особый интерес представляют различные адсорбционные процессы, а также процессы химического изотопного обмена между SO_2 и его термически неустойчивыми комплексами в твердом или растворенном в инертном растворителе виде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976.
2. Ранкана К. Изотопы в геологии. М.: ИЛ, 1956.
3. Thode H. G., McNamara J., Fleming W. H. *Geochem. Cosmochim. Acta*, 1953, v. 5, p. 235.
4. Гриненко В. А., Гриненко Л. Н. II Симп. по применению стабильных изотопов в геохимии. Тезисы докл. М., 1968, с. 27.
5. Forrest J., Klein J. H., Newman L. J. *Appl. Chem. Biotechnol.*, 1973, v. 23, p. 855.
6. Мехтиева В. Л. ASTI 69. VI Arbeitstagung über stabile Isotope. Leipzig: Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin Institut für stabile Isotope, 1969, S. 79.
7. Gregg C. T. *Europ. J. Clinical Pharmacology* (Berlin), 1974, B. 7, S. 315.
8. Thode H. G., Monster I., Dunford H. B. *Geochem. Cosmochim. Acta*, 1961, v. 25, p. 159.
9. Лаврухина А. К., Колесов Г. М. Изотопы во вселенной. М.: Атомиздат, 1965.
10. Nielsen H. См. [6], S. 74.
11. Панкина Р. Г. См. [6], S. 74.
12. Гриненко Л. Н., Заири Н. М., Гриненко В. А. См. [6], S. 75.
13. Гриненко В. А., Гриненко Л. Н. См. [6], S. 77.
14. Zuk W., Halas St., Lis J., Siwiec J. См [6], S. 80.
15. Будадзе В. И., Кавиладзе М. Ш., Абашидзе И. В., Мелашивили Т. А., Чиладзе Б. Г. См. [6], S. 81.
16. Leskovsek H., Slevnik J., Pezdic J. См. [6], S. 94.
17. Forberg S., Barnevick W., Fogelström-Fineman I., Westermark T., Ubisch H. V. In: Proc. Int. Symp. on Isotope Separation. Amsterdam: North Holland, 1957, p. 243.
18. Камен М. В кн.: Получение и определение меченых атомов. М.: ИЛ, 1948, с. 81.
19. Пат. США, 3869255 (1975); Изобретения за рубежом, 1975, т. 6, № 7, с. 43.
20. Бродский А. И. Химия изотопов. М.: Изд-во АН СССР, 1952.
21. Mochela W. E., Peterson J. N. J. Am. Chern. Soc., 1949, v. 71, p. 1426.
22. Ивановский Ф. П., Кальварская Р. С., Бескова Г. С., Соколова Н. П. Ж. физ. химии, 1956, т. 30, с. 2353.
23. Атомная наука и техника в СССР. М.: Атомиздат, 1977, с. 271.
24. Kirshenbaum A., Grosse A. *Analyst. Chem.*, 1950, v. 22, p. 613.
25. Rutherford W. M., Roos W. J. IAEA-191/14, Symp. on Isotope Ratios as Pollutant Source and Behavior Indicators (Vienna, 1974). Vienna: IAEA, 1975, p. 295.
26. Ивановский Ф. П., Кальварская Р. С., Бескова Г. С., Соколова Н. П. Ж. физ. химии, 1956, т. 30, с. 1860.
27. Лаврухина А. К., Колесов Г. М. Образование химических элементов в космических телах. М.: Атомиздат, 1962.
28. Schultz L. См. [6], S. 63.
29. Belot Y., Bourreau J. C., Dubois M., Pauly C. См. [25], p. 403.
30. Фундаментальные исследования по атомной энергии в США в 1966 г., ч. 2. Программа основных физических исследований. М.: Атомиздат, 1968, с. 52.
31. Еременко Н. А., Ботнева Т. А., Максимов С. П., Панкина Р. Г. См. [6], S. 62.
32. Forrest J., Klein J. H., Newman L. J. *Appl. Chem. Biotechnol.*, 1973, v. 23, p. 855.
33. Прейскурант 05-21-81. М.: Прейскурантиздат, 1972.
34. Urey H. G., Greiff L. J. J. Am. Chem. Soc., 1935, v. 57, p. 321.
35. Stachewski D. *Chem. Techn.* (BRD), 1975, B. 4, S. 269.
36. Schwind R. A., Rutherford W. M. IAEA-171/47, Symp. New Development in Radio-pharmaceuticals and Labelled Compounds, Copenhagen, 1973, p. 255, v. 2.
37. Žmbov K. F. Isotopenpraxis, 1965, B. 1, S. 29.
38. Hüdenbrand D. L. J. Phys. Chem., 1973, v. 77, p. 897.
39. Мюлдер Г., Майерсбергер К., Шпринц Х. Специальные методы анализа стабильных изотопов. М.: Атомиздат, 1974.
40. Krell E. IAEA/CMEA Technical Committee on Modern Trends in the Biological Application of Stabile Isotopes. Leipzig, 1977, Rep. 06.
41. Постников А. А., Зельвенский Я. Д., Коваленко А. Е. Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1973, т. 73, с. 179.
42. Амирханова И. Б., Борисов А. В., Гвердцители И. Г., Кучеров Р. Я. Докл. АН СССР, 1963, т. 149, с. 351.
43. Кучеров Р. Я., Рикенглаз Л. Э. Ж. эксп. теор. физики, 1959, т. 37, вып. 6(12), с. 1821.

44. Уваров О. В., Соколов Н. М. *Abhandlungen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Klasse für Chemie, Geologie und Biologie*, № 7, 1964, S. 93.

45. Зельвенский Я. Д., Титов А. А., Шалыгин В. А. *Ректификация разбавленных растворов*, Ленинград: Химия, 1974.

46. Девятых Г. Г., Елиев Ю. Е. *Глубокая очистка веществ*. М.: Высшая школа, 1974.

47. Кузнецова Е. М., Грязнова З. В., Панченков Г. М. См. [44], S. 51.

48. Biegelisen J. J. chim. phys. phys.-chim. biol., 1963, t. 60, p. 35.

49. Sabin J. R. J. Chem. Phys., 1971, v. 54, p. 4675.

50. Sabin J. R. J. Am. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 3613.

51. Девятых Г. Г., Сулоев Ю. Н., Зорин А. Д. Тр. по химии и химической технологии. Горький: НИИ химии Госуд. ун-та им. Лобачевского, 1958, т. 1, с. 24.

52. Производство тяжелой воды. Ред. Зельвенский Я. Д. М.: ИЛ, 1961.

53. Гвердцители И. Г., Гагуа Т. А., Николаев Ю. В. *Атомная энергия*, 1958, т. 4, с. 294.

54. Rutenberg A. C., Drury J. S. J. Chem. Eng. Data, 1964, v. 9, p. 43.

55. Постников А. А., Коваленко А. Е., Зельвенский Я. Д. Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1975, т. 85, с. 110.

56. Девятых Г. Г., Зорин А. Д., Фролов И. А., Кедяркин В. М., Балабанов В. В., Петрик А. Г., Малороссиянов В. С., Галкин П. Н., Левинзон Д. И., Ямпольский А. Л., Гурьянов А. Н., Руновская И. В., Кузнецова Т. С. В кн.: *Методы получения и анализа веществ особой чистоты*. Горький: Наука, 1970, с. 42.

57. Krell E. Isotopenpraxis, 1976, B. 12, № 5, S. 188.

58. Merrimen J. R., Pashley J. H., Snow N. W. USAEC Report K-1653, Oak-Ridge-Tennessee, 1966. Nucl. Sci. Abstr., 1967, v. 20, 25467.

59. Озиашвили Е. Д., Егизаров А. С. *Джиджешвили Ш. И., Башкатова Н. Ф. IAEA/CMEA Technical Committee on Modern Trends in the Biological Application of Stable Isotopes*. Leipzig, 1977, Rep. 03.

60. Botter F., Leger D., Darras R. Bull. inform. sci. et techn. CEA, 1973, v. 183, p. 25.

61. Koch D., Vojta G. Kernenergie, 1962, B. 5, S. 317.

62. Vojta G. См. [44], S. 37.

63. Dunford H. B., Harrison A. G., Thode H. G. Canad. J. Chem., 1957, v. 35, p. 817.

64. Юреи Г. В сб.: *Химия изотопов*. М.: ИЛ, 1948, с. 86.

65. North E. D., White R. R. Ind. Eng. Chem., 1951, v. 43, p. 2390.

66. Егизаров А. С., Эбралидзе Э. Ш. Тезисы докл. I Научно-технической конференции аспирантов и молодых научных работников района им. Орджоникидзе г. Тбилиси. Тбилиси, 1970, с. 32.

67. Тоде Г. Д., Рейд А. Ф. В сб.: *Получение и определение меченых атомов*. М.: ИЛ, 1948, с. 9.

68. Агальцов А. М., Зельвенский Я. Д. Ж. физ. химии, 1955, т. 29, с. 2244.

69. Clusius K., Haimerl H. Z. Naturforsch., 1948, B. 3a, S. 611.

70. Thode H., Graham R. L., Urey H. J. Chem. Phys., 1938, v. 6, p. 296.

71. Stewart D. W., Cohen K. Ibid., 1940, v. 8, p. 904.

72. Eriksen T. E. Acta Chem. Scand., 1972, v. 26, p. 573.

73. Eriksen T. E. Ibid., 1972, 26, 581—584.

74. Thode H. G., Graham R. L., Ziegler J. A. Canad. J. Research, 1945, v. 23B, p. 40.

75. Егизаров А. С., Каалидзе М. Ш., Кернер М. Н., Озиашвили Е. Д., Эбралидзе Э. Ш., Эсакия К. Е. Isotopenpraxis, 1971, B. 7, S. 379.

76. Stiehl G., Mühle K. Ibid., 1969, B. 5, S. 326.

77. Коршунов И. А., Баталов А. П. Ж. неорг. химии, 1957, т. 2, с. 2676.

78. Stiehl G., Mühle K. Isotopenpraxis, 1969, B. 5, S. 429.

79. Urey H. C., Mills A., Roberts I., Thode H. G., Huffman J. R. J. Chem. Phys., 1939, v. 7, p. 138.

80. Eriksen T. E. Acta Chem. Scand., 1972, v. 26, p. 975.

81. Панченков Г. М., Печалин Л. И. Ж. Физ. химии, 1961, т. 35, с. 1643.

82. Pancenkov G. M. J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1963, t. 60, p. 107.

83. Ceric M., Krell E., Kulicke P., Missbach D., Mühle K., Schütze H., Stiehl G., Thiel S., Weise G., Wetzel K. Isotopenpraxis, 1967, B. 3, S. 21.

84. Ribnikar V., Pipezin J., Knezevic Z., Cuker E., Dokic V. См. [44], S. 155.

85. Tugde A. P., Thode H. G. Canad. J. Research, 1959, v. 28B, p. 567.

86. Norris T. H. J. Am. Chem. Soc., 1950, v. 72, p. 1220.

87. Voge H. H. Ibid., 1939, v. 61, p. 1032.

88. Stiehl G., Mühle K., Winkler R. Isotopenpraxis, 1969, B. 5, S. 437.

89. Боресков Г. К., Катальников С. Г. *Технология процессов химического изотопного обмена*. М.: Изд. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1974.

90. Бахтадзе А. Б. *IAEA/CMEA Technical Committee on Modern Trends in the Biological Application of Stable Isotopes*. Leipzig, 1977, Rep. 01.

91. Оттесен Б. В., Аэрэв М. Э. Ж. физ. химии, 1956, т. 30, с. 1356.

92. Коваленко А. Е., Зельвенский Я. Д. Isotopenpraxis, 1969, B. 5, S. 20.

93. Эдмундс А. Э., Лавлес Ф. II Международная конф. по мирному использованию атомной энергии. Избранные доклады иностранных ученых, ч. 1. Получение и применение изотопов. М.: изд. ГУ по использованию АЭ при СМ СССР, 1959, с. 150.

94. Stiehl G., Mühle K., Wetzel K. Kernenergie, 1964, B. 12, S. 836.

95. Stiehl G., Mühle K., Wetzel K. Ibid., 1966, B. 3, S. 106—107.

96. Асатиани П. Я., Гиоргадзе Л. П., Парцахашвили Г. Л., Тевзадзе Г. А., Чикаидзе И. В. *IAEA/CMEA Technical Committee on Modern Trends in the Biological Application of Stable Isotopes*. Leipzig, 1977, Rep. 09.

97. Панченков Г. М., Семиохин М. А. В сб. Современные проблемы химии, т. 4. М.: Изд. МГУ, 1970, с. 66.

98. Коган В. Б., Фридман В. М., Кафаров В. В. Справочник по растворимости, т. 2, кн. 2. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1961, с. 595.

99. Мельник Б. Д. Инженерный справочник по технологии неорганических веществ. М.: Химия, 1975, с. 335.

100. Koehret B., Guernier G., Enjalbert M. Chem. Eng. Science, 1973, v. 28, p. 735.

101. Missbach P. Isotopenpraxis, 1969, B. 5, S. 195.

102. 2213090 (1974), Изобретения за рубежом. Франц. пат. 1974, т. 4, № 17, с. 85.

103. Taylor T. I. Separation of Isotopes Annual Progress Report to US AEC (CU-755-4) (1967).

104. Авт. свид. СССР 154241 (1960); Бюл. изобр., 1963, № 9, с. 19.

105. Stiehl G., Kiesling R., Kretzschmar G. Kernenergie, 1962, B. 5, S. 332.

106. Kreglewski A., Jackowski A. Bull. Acad. Polonaise Sci., ser. sci. chim., 1966, v. 14, p. 319.

107. Drury J. S., Landau L. Search for a New Sulfur Isotope Separation System. ORNL-4791, Chemistry Division Annual Progress Report for Period Ending May 20, 1972. Oak-Ridge National Laboratory, p. 55.

108. Катальников С. Г., Недзвецкий В. С., Писарев В. Е., Волошук А. М. Isotopenpraxis, 1968, B. 4, S. 341.

109. Панченков Г. М., Мусеев В. Д., Макаров А. В. Ж. физ. химии, 1957, т. 31, с. 1851.

110. Макаров А. В., Малиновская Г. Ф., Панченков Г. М., Колчин А. М. Там же, 1968, т. 42, с. 295.

111. Михайличенко А. И., Щеглов О. Ф. Там же, 1961, т. 35, с. 1240.

112. Боресков Г. К., Катальников С. Г. Там же, 1961, т. 35, с. 1240.

113. Волошук А. М., Катальников С. Г., Князев Д. А. Kernenergie, 1974, B. 17, S. 20.

114. Волошук А. М., Катальников С. Г., Князев Д. А. Ibid., 1974, B. 17, S. 88.

115. Волошук А. М., Катальников С. Г., Козик Т. А., Каретников Г. С. Ibid., 1974, B. 17, S. 121.

116. Волошук А. М., Каретников Г. С., Катальников С. Г., Козик Т. А. Ibid., 1974, B. 17, S. 150.

117. Кузнецова Е. М., Макаров А. В., Панченков Г. М. Ж. физ. химии, 1961, т. 35, с. 2116.

118. Печалин Л. И., Панченков Г. М. Докл. АН СССР, 1966, т. 168, с. 382.

119. Печалин Л. И., Панченков Г. М. Isotopenpraxis, 1967, B. 3, S. 95.

120. Волошук А. М., Катальников С. Г., Дмитриевский Л. Л. Ibid., 1970, B. 6, S. 359.

121. Веденеев В. И., Гурвич Л. В., Кондратьев В. Н., Медведев В. А., Франкевич Е. Л. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону. М.: Изд. АН СССР, 1962.

122. Nakane R., Watanabe T., Kurihara O., Oyama T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1963, v. 36, p. 1376.

123. Nakane R., Watanabe T., Oyama T. Ibid., 1964, v. 37, p. 381.

124. Nakane R., Kurihara O., Natsubri A. J. Phys. Chem., 1964, v. 68, p. 2876.

125. Smyth C. P., Lewis G. L., Grossman A. J., Jennings F. B. J. Am. Chem. Soc., 1940, v. 62, p. 1219.

126. Волошук А. М., Катальников С. Г., Дмитриевский Л. Л. Isotopenpraxis, 1970, B. 6, S. 359—365.

127. Волошук А. М. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1971.

128. Пальм В. А. Основы количественной теории органической химии. Л.: Химия, 1967.

129. Basmadjian D. Canad. J. Chem. Eng., 1963, v. 12, p. 269.

130. Саруханов А. В., Кочурихин В. Е., Уборский В. В., Зельвенский Я. Д. Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1974, т. 31, с. 49.

131. Саруханов А. В., Кочурихин В. Е., Магомедбеков Э. П., Зельвенский Я. Д. Ж. Физ. химии, 1974, т. 48, с. 1512.

132. Пат. ГДР 52347 (1966).

133. Wetzel K., Shütze H., Farjo K. Kernenergie, 1966, B. 9, S. 203.

134. Spedding F. H., Powell J. E., Svec H. J. J. Am. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 6125.

135. Авт. свид. СССР 187733 (1966); Бюл. изобр. 1966, № 21, с. 31.

136. Горшков В. И., Кузнецов И. А., Панченков Г. М. Докл. АН СССР, 1962, т. 143, с. 643.

137. Christoph G., Heybey J., Shütze H., Weise G. Isotopenpraxis, 1976, B. 12, S. 17.

138. Саруханов А. В., Кочурихин В. Е., Магомедбеков Э. П., Зельвенский Я. Д. Атомная энергия, 1974, т. 36, с. 208.

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева