

УДК 546.791.02

РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ УРАНА МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО  
ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА*Никитенко С. И.*

Рассмотрены и обобщены данные о процессах разделения изотопов урана методом химического изотопного обмена. Дана сравнительная оценка перспективных методов обогащения урана.

Библиография — 120 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	747
II. Теоретические основы разделения изотопов урана методом химического изотопного обмена	748
III. Разделение изотопов урана ионообменным методом	749
IV. Изотопное фракционирование урана в процессах электронного обмена	751
V. Разделение изотопов урана в системе $UF_6$ — $NOUF_6$	760
VI. Другие методы	760
VII. Сравнительная оценка методов	762

## I. ВВЕДЕНИЕ

Основой промышленного способа получения обогащенного урана является газовая диффузия (ГД) [1]. Однако во многих странах ведется интенсивный поиск других методов обогащения, позволяющих не только снизить стоимость единицы работы разделения (кг е. р. р.), но и значительно сократить расход исходных материалов и энергии [1—3]. В качестве альтернативы ГД рассматриваются методы, основанные на использовании центрифуг, лазеров, эффузионных явлений, вращающейся плазмы, а также химического изотопного обмена (ХИО) [2, 3]. Теоретические основы и перспективы их практического применения рассмотрены в ряде обзорных работ [2—12], имеется обширная патентная литература. Наибольший интерес к методу ХИО проявляется в Японии и Франции [5, 6], однако систематических обзоров по этой теме опубликовано недостаточно. В работах [3, 5, 12—18] рассмотрены лишь отдельные аспекты применения метода ХИО для разделения изотопов урана, а со времени опубликования обзора [6], который наиболее полно освещает данную проблему, прошло уже 10 лет. За это время появилось много новых, интересных публикаций, в которых не только развиваются идеи, изложенные в более ранних работах, но и предлагаются некоторые принципиально новые подходы к решению проблемы разделения изотопов урана химическими методами.

Необходимо отметить, что из всех применяемых для разделения изотопов урана методов, только метод ХИО не требует обязательного использования газообразных соединений или паров атомарного урана. Закономерности, найденные для процессов изотопного обогащения урана посредством ХИО, могут оказаться полезными и при разработке способов разделения изотопов тех тяжелых элементов, которые по той или иной причине не образуют устойчивых летучих соединений.

Целью настоящего обзора является анализ литературных данных по проблеме разделения изотопов урана методом ХИО, а также сравнительная оценка перспективных методов обогащения урана.

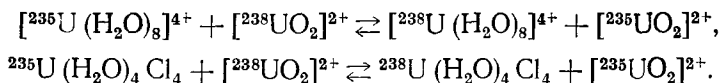
## II. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ УРАНА МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА

В принципе, химические методы разделения изотопов могут быть основаны на кинетических или термодинамических изотопных эффектах, возникающих при химических превращениях. И в том, и в другом случае величины изотопных эффектов определяются различиями нулевых энергий колебания связей изотопных молекул, участвующих в реакциях [1, 19]. Поскольку различие в массах изотопных разновидностей молекул или ионов невелико, межатомные расстояния и силовые константы связей с хорошей точностью можно считать инвариантными [19].

Сейчас главным образом используются те методы ХИО, в основу которых положены термодинамические изотопные эффекты, что связано с обратимостью однократного акта разделения. В этом случае процесс разделения изотопов легко сделать многоступенчатым, используя противоточные разделительные системы. Кроме того, энергетические затраты в таких процессах определяются в основном организацией обращения фаз [19].

В схемах обогащения урана методами ХИО наибольшее распространение получили системы, в которых изотопный обмен осуществляется между химически не взаимодействующими формами, селективно распределенными в двух фазах. Константу равновесия реакций изотопного обмена ( $K$ ), а следовательно, и коэффициент разделения изотопов ( $\alpha$ ) можно вычислить на основе статистической термодинамики [1, 19]. В частности, для изотопов тяжелее водорода применяя приближенное уравнение Бигеляйзена—Майер [19], из которого следует, что значения  $\ln \alpha$  пропорциональны квадрату обратной массы изотопа. Следовательно, для реакций ХИО в соединениях урана можно ожидать очень низкие значения  $\alpha$ . Однако наблюдаемые изотопные эффекты можно увеличить, если использовать сложные процессы, в которых величины  $\alpha$  элементарных реакций действуют в одном направлении и усиливают суммарный эффект. Для определения закономерностей изменения величин  $\alpha$  в процессах ХИО предложена классификация реакций изотопного обмена, учитывающая три фактора: состояние окисления элемента, природу координируемого лиганда и конфигурацию координационной сферы [20—22]. Наибольшие значения  $\alpha$  должны достигаться в системах, в которых противопоставляемые соединения возможно сильнее различаются по всем трем признакам. При этом элемент, находящийся в высшем состоянии окисления, должен координировать  $\sigma, \pi$ -донорные лиганды (N, O, F) и образовывать ненасыщенную координационную сферу. Если элемент находится в более низком состоянии окисления, координируемые лиганды должны обладать  $\sigma, \pi$ -донорными и слабыми  $\pi$ -акцепторными свойствами (Cl, Br, I, S, Se), а координационная сфера должна быть близка к насыщению. В реальных условиях возможно лишь некоторое приближение к оптимальным системам, так как принцип отбора противоречит требованиям термодинамической устойчивости. Наиболее перспективными являются системы, включающие элементы в разном валентном состоянии, системы с различными конфигурациями комплексов занимают второе место, а системы, отличающиеся только лигандами, наименее предпочтительны.

Проведен теоретический анализ величин  $\alpha$  при изотопном фракционировании в системах U(IV)—U(VI) [23—26]. В работе [23] рассчитаны  $K$  реакций:



Найдено, что при 20°С  $^{235}\text{U}$  должен концентрироваться в форме  $\text{UO}_2^{2+}$ , если расстояния U—H<sub>2</sub>O в  $[\text{U}(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$  и  $\text{U}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_4$  меньше 2,26 и 2,30 Å соответственно. Рентгеноструктурные данные свидетельствуют о выполнении этих условий. На основе значений частот дважды вырожденных ( $\nu_2$ ) и асимметричных ( $\nu_3$ ) колебаний связей U—O рас-

считаны отношения приведенных статистических сумм (ПСС) иона  $\text{UO}_2^{2+}$  в соединениях с  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  [24]. Вклад  $v_3$  в ПСС при  $25^\circ\text{C}$  составляет 85% и возрастает при увеличении температуры. Константы равновесия реакций ХИО с участием  $\text{UO}_2^{2+}$  чувствительны к изменению  $v_2$  в результате комплексообразования. Коэффициент разделения изотопов  $^{235}\text{U}$  и  $^{238}\text{U}$  в системах  $\text{U(IV)}\text{--U(VI)}$  в присутствии катионитов описывается выражением [25, 26]

$$\ln \alpha = \ln \alpha' + \ln [1 + (K - 1)/(1 + \bar{\rho})] + \ln [1 + (K^{-1} - 1)/(1 + \rho)], \quad (1)$$

где  $\alpha'$  — коэффициент разделения для системы, содержащей только уранил-ионы,  $K$  — константа равновесия реакции ХИО между  $\text{U(IV)}$  и  $\text{U(VI)}$  в растворе,  $\rho$  и  $\bar{\rho}$  — молярные отношения  $\text{U(VI)}$  и  $\text{U(IV)}$  в растворе и ионите соответственно.

Из уравнения (1) следует, что  $K$  тем сильнее влияет на  $\alpha$ , чем больше разница между  $\rho$  и  $\bar{\rho}$ , т. е. чем выше селективность сорбции ионных форм урана. В работах [26, 27] получены концентрационные профили кривых элюирования, уравнения, связывающие концентрации  $i$ -го изотопа с положением полосы в колонне, а также установлена связь общего коэффициента разделения с локальными значениями  $\alpha$  и временем установления стационарного состояния.

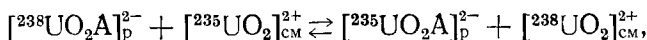
Для выбора оптимального способа разделения изотопов урана необходимо также учитывать экономические факторы. Считается [5], что конкурентоспособные методы ХИО должны удовлетворять следующим требованиям:

- 1) величина  $\alpha$  должна быть не менее  $1 \cdot 10^{-3}$ ;
- 2) химические формы, участвующие в обмене, должны быть устойчивыми и селективно распределяться между фазами;
- 3) период нахождения урана в элементарной ступени не должен превышать 1 мин;
- 4) должен существовать эффективный способ обращения фаз. При этом средний расход энергии должен составлять примерно 5 эВ/атом для потоков флегмы высокой интенсивности.

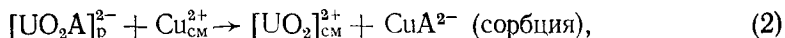
### III. РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ УРАНА ИОНООБМЕННЫМ МЕТОДОМ

#### 1. Реакции с $\text{U(VI)}$

В 1954 г. были опубликованы результаты опытов по разделению изотопов урана в системе раствор соли уранила — сульфокатионит [28]. Через колонну, заполненную смолой Дауэкс  $50 \times 8$  (50—100 меш) в  $\text{Cu}$ -форме, элюировали  $\text{UO}_2^{2+}$  раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{MgA}$ , где  $\text{H}_4\text{A}$ —ЭДТА, с концентрацией  $5 \cdot 10^{-3}$  М. При длине полосы  $\text{UO}_2^{2+}$  28 см и расстоянии миграции 90 см на фронте полосы наблюдалось обогащение образца изотопом  $^{235}\text{U}$  от 4 до 5%. Изотопное фракционирование происходило за счет реакции изотопного обмена



где индексы «р» и «см» относятся к фазам раствора и смолы соответственно. Обращение фаз в данной системе описывается следующими реакциями:



Равновесия реакций (2) и (3) сдвинуты вправо, поэтому оба фронта полосы в процессе элюирования остаются четкими и изменения длины полосы не происходит. Такой прием элюирования был назван методом Спеддинга по имени одного из авторов [28]. В изученном процессе величина  $\alpha$  для  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  достигала 1,002. Позднее было установлено [29], что в действительности  $\alpha = 1,00006 \pm 0,00005$ . Метод Спеддинга применяли также для изучения реакций изотопного замещения в системе ка-

Изотопное обогащение в системах  $\text{UO}_2^{2+}$  — катионит [31—34]

Элюент	pH	Скорость элюирования, мл/ч	Длина миграции, см	Скорость движения полосы, см/ч	$\epsilon \cdot 10^4$
Перхлорат	—	—	—	—	$0,0 \pm 0,1$
Хлорид	7	9,5	197	1,85	$0,25 \pm 0,1$
Трикарбаллилат	—	—	—	—	$0,66 \pm 0,1$
Ацетат	5	6,9	197	0,51	$0,88 \pm 0,1$
Гликолят	7	7,8	198	0,83	$1,03 \pm 0,1$
Лактат	7	7,0	203	0,80	$1,42 \pm 0,15$
Цитрат	—	—	—	—	$1,80 \pm 0,15$
Малонат	7,5	6,3	200	1,4	$2,18 \pm 0,2$

Примечание. Катионит LS-6 ( $\text{H}^+$ -форма, 100—200 меш), 25° С, диаметр колонны 1 см, концентрация элюента 0,1 М.  $\theta = \alpha - 1$ .

тионит—раствор [30], используя колонны длиной 1—2 м, заполненные смолами Амберлит IR-120 или Дауэкс 50×8 в  $\text{H}^+$ -форме. Сорбцию проводили из растворов  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$  и  $\text{UO}_2(\text{SO}_4)$ . В качестве элюентов использовали растворы ацетата, цитрата и тартрата аммония. Найденные величины  $\alpha$  колеблются в пределах 1,0001—1,0004. Значения  $\alpha$  при использовании смолы Дауэкс 50×8 выше, чем при использовании Амберлита IR-120.

Методом Спеддинга было изучено изотопное фракционирование урана в системе уранил—катионит при элюировании растворами аммонийных солей карбоновых кислот или  $\text{NiCl}_2$  [31—34]. Полученные результаты представлены в табл. 1. Обогащение  $^{235}\text{U}$  происходит на фронте элюирования, т. е. обогащается карбоксилатная форма комплексов уранила. Корреляция между  $\epsilon = \alpha - 1$  и частотами  $\nu_3$  ( $\text{см}^{-1}$ ) асимметричных колебаний группы  $\text{UO}_2^{2+}$  в комплексах описывается уравнением

$$\epsilon = 4,62 \cdot 10^{-6} (960 - \nu_3),$$

где 960 — это значение  $\nu_3$  в фазе смолы. С данными, представленными в табл. 1, хорошо согласуются результаты работы [35], где в качестве элюента для  $\text{UO}_2^{2+}$ , сорбированного смолой Дауэкс-50, использовали 0,07—0,22 М растворы  $\alpha$ -оксиизобутирата аммония (pH 2—6). Обогащение  $^{235}\text{U}$  происходило в фазе раствора, причем величина  $\epsilon$  зависела от pH элюента и составляла  $(1,9 - 0,6) \cdot 10^{-4}$ .

Работы по изотопному фракционированию урана в системах  $\text{UO}_2^{2+}$  — катионит при десорбции комплексообразователями проводятся также в КНР [36]. В работе [37] найдено, что изотопные эффекты в системах  $\text{UO}_2^{2+}$  — анионит ниже соответствующих эффектов при катионообменной хроматографии.

## 2. Реакции с U(IV)

Японскими исследователями разработаны [38—41] способы разделения изотопов урана в системах U(IV)—катионит при элюировании различными комплексообразующими реагентами (табл. 2). Использовались сильнокислые стирол-дивинилбензолные катиониты с различными степенями сшивки. В отличие от систем с  $\text{UO}_2^{2+}$ , в случае U(IV) обогащение  $^{235}\text{U}$  происходит в фазе смолы, причем величины  $\epsilon$  для U(IV) ниже, чем для уранила. Если десорбцию U(IV) осуществлять чистыми растворами  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , то наблюдается сильное размывание зоны урана, поэтому в качестве элюентов предложено использовать либо растворы  $\text{MgSO}_4$ , либо смеси  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{MgSO}_4$  [39, 40]. Величина  $\epsilon$  при использовании смеси  $\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  составила  $5 \cdot 10^{-5}$  [39].

При элюировании U(IV) растворами лимонной [41], малоновой и молочной [42] кислот элементарный коэффициент разделения уменьшается с ростом температуры. Величины  $\epsilon$  для всех трех кислот примерно равны. В случае лимонной кислоты он составляет  $6 \cdot 10^{-5}$  при 50° С [41].

Запатентован также способ разделения изотопов урана в системе U(IV) — анионит (43). Урбан(IV) сорбировали на хлорметилованном

Таблица 2

## Изотопное фракционирование урана в системах U(IV) — катионит [38—41]

Раствор элюента	Температура, °C	Процент сшивки смолы	Длина колонны, м	Обогащение $^{235}\text{U}$ * относительно природного урана, %
0,3 М $\text{NH}_4\text{Cl}$ , $\text{HCl}$	30	10	12	4,9
0,45 М $\text{NH}_4\text{Cl}$ , $\text{HCl}$	60	12	12	5,5
0,4 М $\text{NH}_4\text{Cl}$ , $\text{HCl}$	—	15	12	6,2
0,15 М $\text{Na}_2\text{SO}_4$	40	20	10	3,3
0,2 М $\text{Na}_2\text{SO}_4$	30	16	10	2,9
0,2 М $\text{NaCl}$ , 0,28 М $\text{HCl}$	—	20	8	2,8
0,2 М $\text{NaCl}$ , 0,27 М $\text{HCl}$	—	10	5	1,4
0,28 М $\text{HCl}$	—	16	12	2,4
0,18 М $\text{H}_2\text{SO}_4$	35	16	10	2,0
1 М $\text{H}_2\text{SO}_4$	—	5	10	1,5
0,01 М $\text{NaF}$ , 0,5 М $\text{H}_2\text{SO}_4$	—	—	4	1,1
Молочная кислота 0,6 М	30	10	10	4,2
Сульфосалициловая кислота 0,4 М	75	15	10	5,1
Лимонная кислота 0,1 М	60	12	10	4,6
0,5 М	—	—	4	0,8

\* Обогащение происходит в «хвостовой» части кривой элюирования.

или аминированном стирол-дивинилбензольном анионите из раствора, содержащего  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ . Десорбцию урана осуществляли смесью  $\text{NH}_4\text{HSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ . В колонне длиной 10 м на фронте кривой элюирования происходило обогащение изотопом  $^{235}\text{U}$  на 10% по сравнению с исходным.

Таким образом, однократные коэффициенты разделения изотопов урана в ионообменных системах, содержащих различные ионные формы металла только в каком-либо одном валентном состоянии, слишком низки для использования этих систем в промышленных масштабах. Однако в последнее время были обнаружены системы, в которых коэффициент обогащения  $\epsilon$  достигает величины  $1 \cdot 10^{-3}$ . Так, в реакции изотопного обмена между U(VI), экстрагированным 0,1 М раствором макроциклического полиэфира дициклогексил-18-краун-6 в 1,2-дихлорэтано, и U(VI) в водном растворе, содержащем 3,1—3,9 М  $\text{HCl}$ , наблюдалось обогащение органической фазы изотопом  $^{235}\text{U}$ , причем вычисленное значение  $\alpha$  составило  $1,0012 \pm 0,0004$  [44]. В аналогичной системе с U(IV) также наблюдалось обогащение органической фазы легким изотопом и коэффициент  $\alpha$  равнялся  $1,0011 \pm 0,0003$  [45]. Интересно, что коэффициенты разделения для  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  и  $^{40}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}$  в системах с краун-эфиром оказались близкими ( $\alpha = 1,0010 \pm 0,0002$  для  $^{40}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}$ ) [46]. Причины столь высоких изотопных эффектов в урановых системах пока не ясны.

#### IV. ИЗОТОПНОЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ УРАНА В ПРОЦЕССАХ ЭЛЕКТРОННОГО ОБМЕНА

##### 1. Система U(IV)—U(III)

Значения  $\alpha$  можно существенно повысить, если использовать системы, в которых уран в обменивающихся соединениях находится в различных степенях окисления. Для решения этой задачи предложено использовать систему U(IV)—U(III) [47—51]. Разделение валентных форм осуществлялось при помощи как ионообменных смол [47], так и различных экстрагентов [47—51].

В анионообменном варианте U(IV) подвергается сорбции из 8 М раствора  $\text{HCl}$ , а U(III) остается в водной фазе. При использовании катионита U(III) сорбируется, а U(IV) находится в водном растворе, содержащем 0,25 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В обоих случаях U(IV) обогащается изотопом  $^{235}\text{U}$ . Найденные значения  $\alpha$  составили 1,0024 и 1,0020 для анионита и

Таблица 3

## Разделение изотопов урана экстракционным способом в системе U(IV) — U(III) [50].

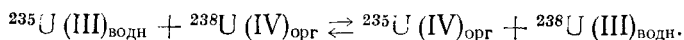
Экстрагент *	Разбавитель	Концентрация U(IV) в органической фазе, М	Состав водной фазы	Температура, °С	Время контакта фаз, с	$\alpha$
ТБФ	Бензол	0,4	0,4 М U(III), 7 М HCl	21	15	1,0030
ТБФ (50%)	Додекан	0,2	0,2 М U(III), 7 М HCl	—	49—132	1,0026
ТБФ (40%)	Керосин	0,4	0,4 М U(III), 7 М HCl	21	15	1,0025
ТБФ (42%)	Ксилол	0,42	2,35 М U(III), 0,13 М U(IV), 1,55 М HCl	35	30	1,0028
ТБФ (50%)	Толуол	0,42	0,4 М U(III), 8 М HCl	—	30	1,0026
<i>n</i> -Бутилдизобутилфосфонат (40%)	Додекан	0,55	1 М U(III), ** 0,125 М U(IV), 4,6 М HCl	20	60	1,0025
ТОФО (10%)	Толуол	0,12	0,11 М U(III), 0,01 М U(IV), 5 М HCl	25	60	1,0024
Ди- <i>n</i> -амилсульфоксид (2 М)	Тетрахлорэтан	0,44	0,43 М U(III), 0,16 М U(IV)	25	60	1,0020
Ди-2-ЭГФК (30%)	Толуол	0,08	0,08 М U(III), 4,5 М HCl, 6 М HBr	20	300	1,0020
Три-2-метилбутилфосфат	Додекан	0,67	0,7 М U(III), 8,2 М HCl	30	60	1,0027

\* ТБФ — трибутилфосфат, ТОФО — триоктилфосфиноксид, ди-2-ЭГФК — ди-2-(этилгексил)фосфорная кислота;

\*\* Приведенное соотношение между органической и водной фазами равно 0,5.

катионита соответственно. Трудность практической реализации процесса с ионитами заключается в неустойчивости U(III).

В экстракционных системах U(IV) рекомендуется переводить в органическую фазу в виде комплексов с алкилфосфатами, фосфиноксидами, фосфонатами или фосфинатами. В качестве органического разбавителя используют бензол, толуол, додекан или керосин. Результаты опытов представлены в табл. 3. Изотопное фракционирование происходит за счет реакции



Поскольку не требуется значительной перестройки структуры частиц, участвующих в обмене, то эта реакция протекает быстро и ее кинетические характеристики определяются временем межфазного переноса. Независимо от природы экстрагента легким изотопом  $^{235}\text{U}$  обогащается соединение U(IV).

Разделение изотопов урана в экстракционных системах желательно проводить противоточным методом, причем водная фаза должна содержать 0,1—2,5 М  $\text{UCl}_3$  и 4—9 М  $\text{HCl}$ , а органическая 0,1—1 М U(IV). Для предотвращения окисления U(III) процесс необходимо проводить в атмосфере азота, реагенты должны быть очищены от ионов, катализирующих окисление U(III). Предлагается также вводить в систему реагенты, связывающие кислород.

Обращение фаз рекомендуется проводить электрохимически [51]. Катодом для восстановления U(IV) в водной фазе может служить цинковая амальгама (1,1—1,8% Zn). Раствор, применяемый в процессе электролиза, должен содержать 4—5 М  $\text{ZnCl}_2$ . В этих условиях при восстановлении U(IV) выделения газа не происходит. Анод для окисления U(III) может быть выполнен из свинца, свинцовой амальгамы, графита, ртути или тантала, причем наилучшими характеристиками обладает свинец.

## 2. Процесс CHEMEX

В 1977 г. было опубликовано сообщение о том, что во Франции разработан промышленный метод получения низкообогащенного урана (до 3,5%  $^{235}\text{U}$ ) из природного сырья с использованием изотопного обмена в экстракционной системе (процесс CHEMEX) [52]. Впоследствии некоторые характеристики этого процесса были описаны более подробно [18, 53—56]. Изотопный обмен между U(IV) в органической и U(III) в водной фазах осуществляется в пластиковых пульсационных противоточных колоннах диаметром 1,2 и высотой 30 м. В качестве экстрагента используются фосфорорганические соединения. Скорость всего процесса определяется кинетикой межфазного переноса. Кинетические характеристики обеспечивают производительность на 1 м<sup>3</sup> объема колонны до 200 кг е. р. р./год. Однократный коэффициент разделения достигает величины 1,0025. Обращение фаз осуществляется электрохимически в ячейке с графитовым анодом и капаящим ртутным катодом. Восстановление U(IV) происходит в водной фазе. Для предотвращения самоокисления U(III) используют способы, описанные в [50]. Общая схема процесса CHEMEX представлена на рис. 1.

Каскад для производства из природного урана 250 000 кг е. р. р./год продукта с обогащением 3,5% по  $^{235}\text{U}$  включает 20 одинаковых экстракционных колонн. Для производства 50 т урана с обогащением 3,5% требуется 250 т природного урана. При этом образуется 200 т обедненного урана (0,2%  $^{235}\text{U}$ ). Для двукратного повышения производительности два идентичных каскада объединяют в модуль (рис. 2). Ожидаемый уровень энергозатрат составляет 300 кВт/кг е. р. р.

В 1990 г. Комиссариат по атомной энергии Франции предполагает приступить к строительству завода мощностью 1·10<sup>6</sup> кг е. р. р./год, состоящего из двух параллельных модулей и содержащего 80 обменных колонн. Затраты на строительство составят 25—30 млн. долларов. Для отработки метода в 1970 г. была построена модельная установка, а в

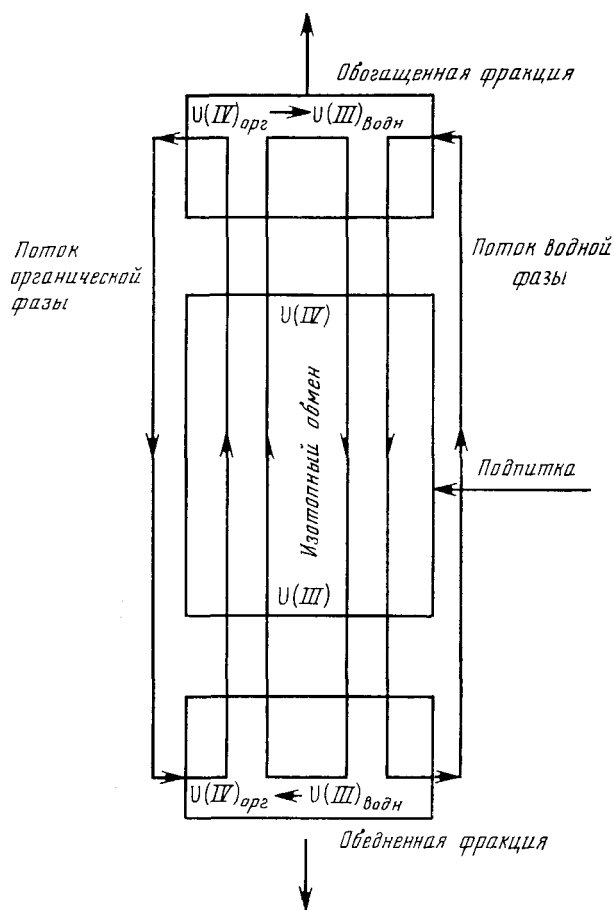


Рис. 1. Схема потоков в экстракционной колонне процесса CHEMEX [18]

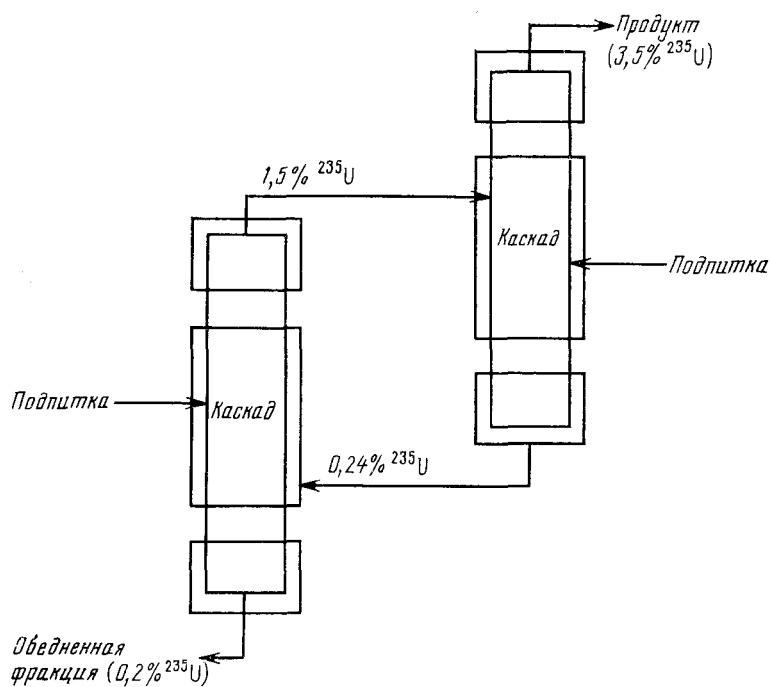


Рис. 2. Промышленный модуль процесса CHEMEX [5]

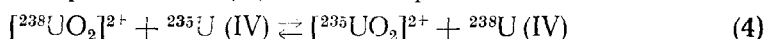


марте 1985 г. в Пьерлате введена в строй опытная установка, представляющая собой модель в 1/10 размера промышленной установки [51]. Недостатки метода в основном связаны с потерями урана в технологическом цикле, а также с малой скоростью процесса, что требует использования оборудования больших размеров и больших загрузок урана. При этом период установления равновесного состояния составляет несколько месяцев.

### 3. Система U(IV)—U(VI)

#### а) Кинетика реакции переноса электрона между U(IV) и U(VI)

В период разработки Манхэттенского проекта было установлено [58], что константа равновесия ( $K$ ) обменной реакции



отличается от единицы и равна 1,0012—1,0013. Однако тогда не удалось использовать эту реакцию для получения обогащенного урана вследствие низких значений коэффициента обогащения, а также из-за очень большого времени установления равновесия.

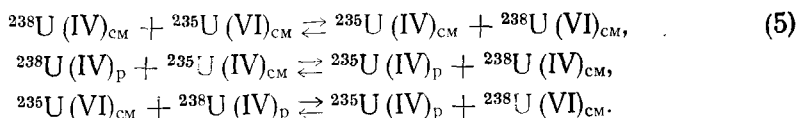
Кинетика изотопного обмена (4) в гомогенных растворах изучена достаточно подробно [6]. В настоящем обзоре рассмотрены только основные выводы о кинетике и механизме реакции (4).

Реакция между U(IV) и U(VI), как правило, имеет дробные порядки по концентрациям реагентов. В растворах с относительно небольшой кислотностью (2 М по кислоте) ее скорость ( $R$ ) обратно пропорциональна кубу концентрации  $\text{H}^+$ . Предполагается, что в этой области кислотности механизм изотопного обмена включает стадии гидролиза U(IV). В солянокислых растворах при концентрации  $\text{HCl}$  выше 3 М  $R$  возрастает с увеличением концентрации кислоты. Полагают, что в этих условиях в обмене участвуют хлоридные комплексы U(IV) и U(VI). В растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  изотопный обмен осуществляется между сульфатными и оксалатными комплексами U(IV) и U(VI) соответственно. В смесях вода—ацетон и вода—этиленгликоль порядки реакции по U(IV), U(VI) и  $\text{H}^+$  сложным образом зависят от концентрации органического растворителя; при содержании органического компонента 30—40% наблюдаются максимальные значения  $R$ . Реакция (4) значительно ускоряется при УФ-облучении раствора.

Большинство авторов считает, что перенос электрона между U(IV) и U(VI) происходит через образование и последующее диспропорционирование U(V) [6].

Японскими исследователями была изучена кинетика изотопного обмена между U(IV) и U(VI) в присутствии катионита Дауэкс 5×4 [59] и анионита Дауэкс 2×8 [60]. Процесс изотопного обмена на катионите состоит из двух стадий: обмена в фазе смолы между U(IV) и U(VI) и обмена между U(IV) в смоле и U(VI) в растворе. Скорость обмена в фазе смолы на 3—4 порядка превышает скорость аналогичной реакции в растворе. Скорость обмена в смоле сильно зависит от кислотности раствора, а для обмена в растворе подобная зависимость отсутствует. Кажущиеся энергии активации этих стадий равны 24,5 и 58,4 кДж/моль соответственно.

Реакция на анионите описывается следующей схемой:



Константа скорости реакции (5) при 30°С равна  $7,5 \cdot 10^{-4}$  л/(моль·мин), что существенно ниже константы скорости обмена в гомогенном растворе в аналогичных условиях. Это явление объясняют тем, что концентрация кислоты в фазе смолы ниже, чем в растворе [60]. Энергия

## Влияние катализаторов на скорость изотопного обмена в системе U(IV) — U(III)

Катализатор	Концентрация катализатора, М	Концентрация HCl, М	Температура, °С	$k$ , л/(моль·мин)	$k/k_0^*$	Ссылки
FeCl <sub>2</sub>	2,5	1	55	9,5	179	[65, 66]
	0,1	2	50	0,082	58	
CuCl <sub>2</sub>	0,1	4	70	1,4	175	[68]
VCl <sub>3</sub>	0,05	4	70	0,17	21	[68]
CrCl <sub>3</sub>	0,1	4	70	0,01	1,25	[66—68]
<i>n</i> -Бензохинон	0,05	1,7	90	2,0	1,2	[67]
Гидрохинон	0,1	4	90	0,53	4,8	[69]
Аллоксан	0,1	2	50	0,37	65	[67, 69]
VCl <sub>3</sub> + CrCl <sub>3</sub>	0,05+0,1	4	70	0,38	48	[66]
FeCl <sub>2</sub> + аллоксан	0,1+0,02	2	50	0,24	170	[66, 69]
FeCl <sub>2</sub> + CrCl <sub>3</sub>	0,07+0,2	2	50	0,18	129	[66, 67]
FeCl <sub>2</sub> + LiCl + $\gamma$ -пиколлин	0,7+2,5+0,3	1,5	55	14,0	264	[67]
FeCl <sub>2</sub> + LiCl + пиперазин	0,7+2,5+0,3	1,5	55	14,8	279	[67, 68]
FeCl <sub>2</sub> + этанол (40%)	1,0	4	55	42,4	820	[67, 69]

\*  $k_0$  — константа скорости обмена в аналогичных условиях в отсутствие катализатора.

активации реакции (5) равна 96,2 кДж/моль, что близко к энергии активации в растворе (101—105 кДж/моль). Предполагают, что механизмы изотопного обмена в растворе и в фазе анионита близки.

Изотопный обмен между U(IV) и U(VI) в системах, содержащих анионит АВ-17-10П и раствор 6 М HCl, катионит КУ-2-8П и раствор 0,5 М HCl, а также фосфат титана и раствор 0,7 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, был изучен в статических условиях [61—63]. В солянокислых растворах при 25°С в отсутствие катализаторов обмен практически не идет, а в присутствии фосфата титана и серной кислоты его скорость довольно высока ( $k = 1,5 \cdot 10^{-3}$  л/(моль·с)). Предполагается, что лимитирующей стадией обмена является реакция между U(IV), сорбированным на фосфате титана, и U(VI) в водной фазе. В 6 М растворах HCl скорость изотопного обмена сильно возрастает в присутствии солей Fe(II), однако в 0,5 М растворах HCl подобный эффект не обнаружен.

Реакцию обмена электроном между U(IV) и U(VI) можно значительно ускорить, используя различные катализаторы. Так, реакция между U(IV), сорбированным катионитом, и U(VI) в растворе катализируется нитрат-ионом [64]. Детальные исследования показали, что катализаторами могут служить как катионы ряда металлов, таких как Cu(II), In(III), Tl(I), Sn(IV), V(III), Nb(V), As(III), Cr(III), Mo(V), Mn(II), Pd(II), Hg(II), Sb(III), Bi(III), Zr(IV), Re(V), Ru(III) и Fe(II) [65—67], так и различные органические соединения, такие как дикарбоновые или сульфоновые кислоты, оксикислоты, кислоты, содержащие N,S-донорные атомы, а также соли этих кислот, фураны [68, 69], производные хинона, гидрохинона, катехолы и аллоксаны [67, 69]. Концентрации катализаторов могут варьироваться в пределах 0,05—3 М [70]. При использовании смесей катализаторов часто наблюдается синергический эффект, величина которого сильно зависит от природы катализаторов [66, 67]. Выбор каталитических систем осуществляют таким образом, чтобы разница потенциалов для пары U(IV)/U(VI) и редокс-пары катализаторов составляла 0—0,05 В [67, 71]. Из данных, представленных в табл. 4, следует, что в ряде случаев скорость изотопного обмена между U(IV) и U(VI) можно увеличить почти в 1000 раз. Необходимо отметить, что поскольку механизм изотопного обмена в системе U(IV)—U(VI) надежно не установлен, то и природа действия катализаторов также остается во многом невыясненной. По этой причине поиск оптимальных каталитических систем проводится в основном методом проб и ошибок.

## б) Изотопные эффекты в системе U(IV)—U(VI)

Известен способ разделения изотопов урана методом ХИО [72], согласно которому исходные эквимольные количества растворов солей U(IV) и U(VI) смешивают на свету при 25—75°С и pH 1,5—1,9. Через 1 ч обмен прекращают добавлением 3 М раствора HCl. Для разделения валентных форм урана используют осаждение U(IV) 5%-ным избытком щавелевой кислоты. При 9 ступенях разделения содержание  $^{235}\text{U}$  возрастает с 0,7052 до 0,7090%.

В работе [72] реакцию обмена проводили в 0,207 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в течение 20 ч при 35°С и отсутствии света в атмосфере азота. Четырехвалентный уран осаждали плавиковой кислотой. При разделении  $^{235}\text{U}$  и  $^{238}\text{U}$   $\alpha = 1,0013 \pm 0,0004$ . Аналогичные опыты были проведены в растворе хлорной кислоты [74], где величина  $\alpha$  составила 1,0012.

В работе [70] изотопное фракционирование в системе U(IV)—U(VI) изучали в присутствии 0,05 М  $\text{CuBr}_2$  в качестве катализатора. Схема проведения эксперимента представлена на рис. 3. В качестве сорбента использовали катионит Дауэкс 50W×4. После восьмикратного повторения процесса фактор обогащения  $^{235}\text{U}$  составил 1,0042. Полагают [73], что величина  $\alpha$  в системе U(IV)—U(VI) не зависит от природы лигандов, координируемых ураном.

В работе [75] 0,05 М растворы триоктиламина (ТОА) или ТБФ в бензоле, насыщенные U(IV) и U(VI), пропускали через ионообменные колонки длиной 100 и диаметром 1,2 см, заполненные анионитом Дауэкс

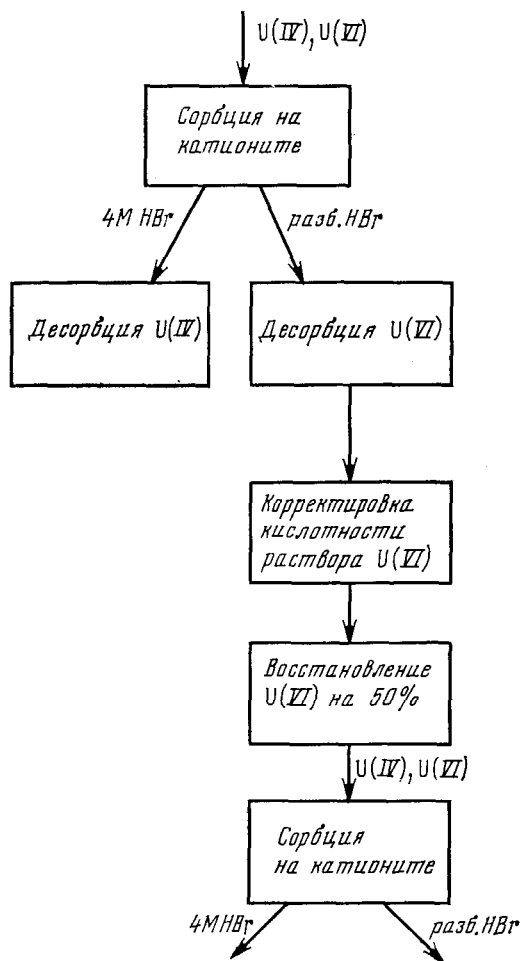


Рис. 3. Схема эксперимента по изучению изотопных эффектов в системе U(IV)—U(VI) [70]

21 К, со скоростью 25 мл/ч. В системе с ТБФ на выходе из колонки был получен раствор, обогащенный  $^{235}\text{U}$  в 1,017 раза по сравнению с исходным. При использовании ТОА фильтрат оказывался обедненным легким изотопом ( $\alpha=0,987$ ). Поскольку в системе с ТБФ на анионите сорбируется преимущественно  $\text{U(VI)}$ , а в системе с ТОА —  $\text{U(IV)}$  можно полагать, что  $^{235}\text{U}$  концентрируется в форме  $[\text{UO}_2]^{2+}$ .

При пропуске эквивалентного по  $\text{U(IV)}$  и  $\text{U(VI)}$  раствора, содержащего 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 0,03 М  $\text{NaF}$ , через колонку длиной 100 см, заполненную катионитом, со скоростью 0,5 мл/мин на катионите сорбировался преимущественно  $\text{U(IV)}$  [76]. На выходе из колонки достигалось обогащение по  $^{235}\text{U}$  в 1,009 раза. При увеличении скорости элюирования до 2 мл/мин фактор обогащения снижался до 1,000333.

В противоточном способе разделения изотопов [77] четырехвалентный уран, сорбированный сильноокислым катионитом, движется сверху вниз, а снизу вверх подается водный раствор  $\text{U(VI)}$ . В верхней части колонны  $\text{U(VI)}$ , слегка обогащенный  $^{235}\text{U}$ , отбирают, восстанавливают до  $\text{U(IV)}$  и подвергают сорбции на катионите, применяемом во второй колонне. Четырехвалентный уран, обедненный  $^{235}\text{U}$ , отбирают в нижней части первой колонны, окисляют до  $\text{U(VI)}$  и подают во вторую колонку.

Несколько иной способ противоточного разделения изотопов урана предложен в [78]. Согласно этому способу сверху также подается катионит с сорбированным на нем  $\text{U(IV)}$ , однако снизу вводится окислитель, содержащий 1%-ный  $\text{H}_2\text{O}_2$ . В результате окисления  $\text{U(IV)}$  переходит в  $\text{U(VI)}$ , десорбируется со смолы и движется с элюентом вверх. Шестивалентный уран в верхней части колонны обогащается легким изотопом.

Изотопное фракционирование урана в противоточных колоннах позволяет осуществлять многоступенчатый процесс. Однако в системе  $\text{U(IV)}-\text{U(VI)}$  этого же можно добиться, используя неподвижный слой ионита. Например, в работе [79]  $\text{U(VI)}$  сорбировали сильноосновным макропористым анионитом, помещенным в колонку длиной 100 и диаметром 1 см. Элюирование урана проводили раствором, содержащим 0,1—0,12 М  $\text{TiCl}_3$  и 4—5 М  $\text{HCl}$ , при скорости элюирования от 3,7 до 12,3 мл/ч. При контакте элюирующего раствора со смолой  $\text{U(VI)}$  восстанавливается до  $\text{U(IV)}$ . Поскольку  $\text{U(IV)}$  в условиях опытов слабо сорбируется анионитом, он в основном переходит в водную фазу и движется с элюирующим раствором. По мере движения  $\text{U(IV)}$  происходит изотопный обмен между  $\text{U(IV)}$  в водной фазе и  $\text{U(VI)}$  в фазе ионита. Если скорость установления изотопного равновесия достаточно велика, то за время прохождения фронта изотопное фракционирование осуществляется многократно [70], в результате чего в хвостовой части кривой элюирования происходит обогащение  $\text{U(IV)}$  изотопом  $^{235}\text{U}$ . Найденные при 70 и 87°С значения  $\epsilon$  равны  $7,3 \cdot 10^{-4}$  и  $7,0 \cdot 10^{-4}$  соответственно. Число теоретических тарелок в опытах составляло от 570 до 990 в зависимости от скорости элюирования и температуры.

Аналогичные опыты были проведены для катионита в  $\text{U(IV)}$ -форме [64]. В качестве элюента использовали 0,1 М раствор  $\text{Fe(NO}_3)_3$ . В процессе элюирования  $\text{U(IV)}$  окислялся до  $\text{U(VI)}$  и вымывался из колонки. На фронте кривой элюирования происходило обогащение по  $^{235}\text{U}$ .

В работе [80] через колонку, заполненную катионитом в  $\text{Ti(III)}$ -форме, пропускали раствор соли  $\text{U(VI)}$ . В результате  $\text{U(VI)}$  восстанавливался до  $\text{U(IV)}$  и сорбировался на смоле, а  $\text{Ti(III)}$  превращался в  $\text{TiO}^{2+}$  и вымывался из колонки. Наблюдаемый изотопный эффект определяется наложением относительно большого изотопного эффекта реакции обмена электроном между  $\text{U(IV)}$  в смоле и  $\text{U(VI)}$  в растворе на более слабый и противоположный по знаку изотопный эффект, обусловленный восстановлением  $\text{U(VI)}$  под действием  $\text{Ti(III)}$ .

Однако описанные выше способы разделения оказались неудобны для промышленной реализации. В 1972 г. был запатентован способ разделения изотопов урана, основанный на непрерывном движении зоны урана вдоль колонны [81], заполненной катионитом Дауэкс 50W-X8 в

Ti(III)-форме. При пропускании через колонку раствора U(VI) последний восстанавливается до U(IV), который сорбируется смолой. В результате в верхней части колонны создается зона U(IV). Затем через колонку пропускают раствор FeCl<sub>3</sub>, который окисляет сорбированный уран. Образующийся U(VI) переходит в раствор и движется с потоком элюента к границе зон урана и восстановителя Ti(III), где U(VI) вновь восстанавливается до U(IV) и сорбируется катионитом. При этом зона урана непрерывно перемещается вдоль колонны, причем на ее границах вследствие изотопного обмена между U(IV) из смолы и U(VI) из раствора происходит селективное распределение изотопов урана. Установлено, что обогащение <sup>235</sup>U происходит на границе между зонами урана и восстановителя. Результаты подобных экспериментов, проведенных другими авторами [82—84], хорошо согласуются с данными [81].

Хроматографическое разделение изотопов урана по схеме [81] было проведено также с использованием анионообменных смол [85—88]. В работе [88] зона урана, находящегося в форме анионных комплексов U(VI), двигалась вдоль колонны, заполненной сильноосновным анионитом в Fe(III)-форме. Элюирование осуществляли раствором Ti(III). Концентрация HCl составляла от 9 до 4 М, температура — от 15 до 83°С. В качестве катализатора изотопного обмена применяли раствор FeCl<sub>2</sub>. Обогащение легким изотопом происходило в «хвостовой» части зоны. Найденные при 30; 50 и 87°С величины  $\epsilon$  равны  $7,8 \cdot 10^{-4}$ ;  $6,8 \cdot 10^{-4}$  и  $7,0 \cdot 10^{-4}$  соответственно. В качестве окислителей предлагается использовать Fe(III), Ti(III), Mo(VI), Sb(V), Cr(VI), Ce(IV) и Hg(II), а в качестве восстановителей — Ti(III), V(II), V(III), Nb(III), Cr(II) и Cu(I) [89]. Для регенерации окислителя элюированную смесь обрабатывают кислородом. Восстановитель регенерируют водородом в присутствии катализаторов (Pt, Ru, Rh, Pd, Os или Ir) [89].

#### 4. Процесс ACE

В 1972 г. японская фирма «Asahi Chemical Industry» начала разработку промышленного способа получения низкообогащенного урана [14]. Этот способ получил название процесса ACE [14]. В его основу положена реакция изотопного обмена между U(IV) и U(VI). Для разделения ионных форм урана используют как катиониты, так и аниониты. Фирмой разработаны новые высокоэффективные смолы, обеспечи-

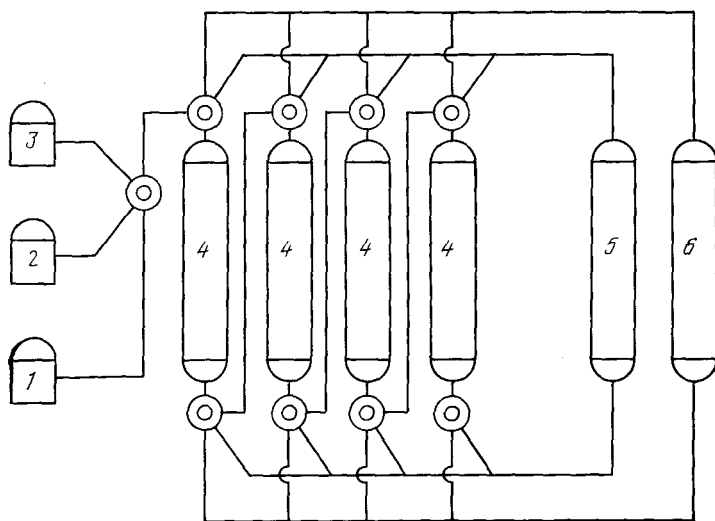


Рис. 4. Схема каскада процесса ACE [2]: 1 — емкость для обедненного урана, 2 — емкость для обогащенного урана, 3 — емкость для природного урана, 4 — разделительные колонны, 5, 6 — колонны регенерации окислителя и восстановителя

вающие улучшенные кинетические характеристики процесса, что обусловило его экономичность.

В 1985 г. в Японии введен в эксплуатацию опытный завод по обогащению урана методом ХИО (модель 1/10 размера промышленной установки) [90]. Мощность установки — 1—2 тыс. кг е.р.р./год. Затраты на строительство составили около 15,8 млн. долларов [91]. Каскад состоит из четырех колонн высотой 3 и диаметром 8 м (рис. 4), заполненных анионообменной смолой. Сферичность и размер частиц варьируют по длине колонны [92]. В качестве окислителя и элюирующего агента использованы Fe(III) и Ti(III) соответственно. Время установления стационарного состояния для получения урана с обогащением 3% составляет 20—90 дней, энергозатраты 105—180 (кВт·ч)/кг е.р.р. [93]. Для получения урана с обогащением 93% время установления стационарного состояния составит 9—10 лет [13].

#### V. РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ УРАНА В СИСТЕМЕ $UF_6$ — $NOUF_6$

Авторы [94, 95] обнаружили, что в реакции изотопного обмена между  $UF_6$  и  $NOUF_6$  наблюдается относительно большое изотопное фракционирование урана, причем легкий изотоп концентрируется в форме  $UF_6$ . В работе [94] опыты проводили в колонне малого диаметра, заполненной  $NOUF_6$  в безводной HF. В верхней части колонны диспергировали раствор  $UF_6$  во фреоне-114, обладающем большей плотностью, чем раствор в колонне. По мере падения капель осуществляется изотопный обмен. Найденное значение  $\alpha$  равно 1,0016. Аналогичные результаты получены при использовании вместо  $NOUF_6$  комплексов  $NOUF_7$  и  $NO_2UF_7$ . Авторы [95] использовали растворы  $UF_6$  в трихлоротрифторэтане, дихлоротетрафторэтане или перфторотрибутилamine. Данные, полученные в этой работе, хорошо согласуются с результатами [94]. Была предложена схема установки для разделения изотопов урана [96], основанная на описанном выше методе. Найдено [73], что величины  $\alpha$  в системе  $UF_6$ (газ)— $NOUF_6$ (тв.) при 25 и 70°С равны 1,0016 и 1,0011 соответственно. Скорость обмена увеличивается в присутствии HF. Главным препятствием для практического использования реакции обмена между  $UF_6$  и  $NOUF_6$  является высокая устойчивость  $NOUF_6$  в растворах безводной HF к действию окислителей [94, 98]. Окисление  $NOUF_6$  необходимо для организации обращения фаз. В качестве окислителей предложено использовать  $F_2$ ,  $ClF_3$ ,  $ClF_5$ ,  $BrF_3$ ,  $BrF_5$  [98]. Не решена пока проблема повторного использования  $NO$  [98]. Кроме того, время установления изотопного равновесия даже в присутствии HF довольно велико (~2 ч). Перечисленные трудности делают маловероятной разработку в ближайшее время экономичного промышленного способа разделения изотопов урана на основе реакции между  $UF_6$  и  $NOUF_6$ .

#### VI. ДРУГИЕ МЕТОДЫ

Многие авторы для усиления изотопных эффектов использовали сочетание ионного обмена с различными электрохимическими процессами. Так, описан способ, в котором изотопный обмен между U(IV) и U(VI) комбинируется с противоточной электромиграцией [99]. За 1400 ч работы электрохимической ячейки содержание  $^{235}U$  в анодном пространстве возрастает в 1,0007 раза. Метод признан неэкономичным по сравнению с ГД. Разделение изотопов урана осуществлено также электромиграционным методом с использованием катионообменных мембран [100]. Авторы предположили, что применение иопообменных мембран должно увеличить эффективность изотопного фракционирования, поскольку сольватация ионов урана в мембране меньше, чем в растворе, следовательно, различия в массах изотопосодержащих форм должны быть больше при разделении на мембране. В случае фракционирования  $^{235}U$  и  $^{238}U$  этим способом  $\alpha=1,00006$ .

Разработана теория разделения изотопов методом электромиграции в системе ионит — раствор с учетом ассоциации ионов и образования ионных пар, а также изотопного обмена между ионными формами как в растворе, так и в фазе ионита [101].

В работе [102] использовано сочетание ионообменного и электрофоретического процессов. Хлорид природного U(IV) сорбировали на катионите, а затем проводили элюирование смесью глицина и  $\text{CaCl}_2$ . К концам хроматографической колонки прикладывали напряжение (плотность тока 2—3 мА/см<sup>2</sup>), причем катод находился в верхней части. Через 3; 10 и 20 ч содержание  $^{235}\text{U}$  у катода составило 0,736; 0,744 и 0,750 мол. % соответственно.

Для разделения изотопов урана предложено использовать циклический процесс электроадсорбции и электродесорбции на пористых электродах, обладающих высокоразвитой поверхностью и ионообменными свойствами [103]. Циклы сорбции — десорбции синхронизируют с периодическим изменением направления течения жидкости, что создает градиент концентрации вдоль колонны.

В процессе сорбции  $[\text{UO}_2]^{2+}$  на ионообменных смолах в статических условиях был обнаружен кинетический изотопный эффект [104, 105]. В качестве сорбентов использовали сильноокислый катионит Амберлит IR-120 в  $\text{H}^+$ -форме, сильноосновный анионит Амберлит IRA-400 и слабоосновный анионит Амберлит IRA-93 в формах  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  или  $\text{SO}_4^{2-}$ . Отношение содержаний  $^{235}\text{U}$  и  $^{238}\text{U}$  изменялось в процессе сорбции. Функция зависимости коэффициента разделения  $\alpha$  от времени имеет экстремум, положение которого зависит от многих факторов. При использовании катионита максимальные величины  $\alpha$  наблюдались через 2 мин после контакта с раствором, а в случае анионитов достигался минимум значений  $\alpha$  через 5—10 мин. После прохождения экстремума отношение  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  вновь возвращалось к исходному. В экстремальных точках значения  $\alpha$  при использовании Амберлитов IR-120; IRA-93 и IRA-400 равны 1,02; 1,03 и 0,99 соответственно. Теми же авторами запатентованы аналогичные способы разделения изотопов урана, основанные на кинетическом изотопном эффекте при сорбции  $[\text{UO}_2]^{2+}$  на карбоксильном катионите на акриловой основе [106] и на анионите, представляющем собой структурированный сополимер глицилметакрилата с аминами [107].

Значения  $\epsilon$ , полученные в работах [104—107], более чем на порядок превышают коэффициенты обогащения изотопов урана в равновесных процессах с переносом электрона. Природа наблюдаемого явления пока неясна.

Авторы [108] нашли, что скорость образования оксиацетата уранила в результате облучения видимым светом раствора  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$  для  $^{235}\text{U}$  и  $^{238}\text{U}$  различна. Авторы объясняют наблюдающееся явление магнитным изотопным эффектом.

Однако отсутствие данных о величине и знаке этого эффекта не позволяет уверенно связывать его именно с магнитными явлениями. Кроме того, как известно, при облучении светом растворов ацетата уранила происходит восстановление U(VI) до U(IV). Тем не менее авторы [108] этот процесс не учитывают. Из теории магнитных изотопных эффектов следует [109], что их максимальные значения достигаются при соблюдении ряда условий. Во-первых, константы сверхтонкого взаимодействия (СТВ) с магнитными ядрами разных изотопов в промежуточных радикальных парах должны заметно отличаться друг от друга. Во-вторых, константы СТВ для одного из изотопов должны быть значительными по величине. В-третьих, необходима генерация триплетных радикальных пар, так как их рекомбинации всегда предшествует триплет-синглетное превращение, которое способствует наиболее эффективной селекции изотопов.

До последнего времени об электронном состоянии возбужденного уранила высказывались противоречивые мнения [110]. В частности, утверждалось, что вследствие сильного спин-орбитального взаимодей-

ствия проявление какой-либо спиновой индивидуальности в многоэлектронном атоме урана невозможно. Однако показано [111], что наложение внешнего магнитного поля приводит при определенных условиях к снижению выхода  $U(IV)$  в реакции фотовосстановления уранила под действием  $N,N$ -диаллил- $N,N$ -диметиламмонийхлорида. Знак магнитного эффекта однозначно доказывает наличие триплетного состояния возбужденного уранил-иона, которое при фотовосстановлении дает триплетную радикальную пару. Таким образом, в принципе в реакциях фотовосстановления  $UO_2^{2+}$ , вероятно, возможно проявление магнитных изотопных эффектов. Очевидно, необходим поиск конкретных систем, в которых такие эффекты были бы максимальными.

## ВИ. СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА МЕТОДОВ

По оценкам ряда специалистов даже при невысоких темпах развития ядерной энергетики годовые потребности капиталистических стран в обогащенном уране к 1990 г. составят 30, а к 2000 г. — 60 млн. кг е. р. р. [12]. Увеличение производства обогащенного урана будет осуществляться как за счет модернизации существующих газодиффузионных (ГД) заводов, так и за счет введения в строй предприятий, основанных на новых принципах. В настоящее время действуют три газодиффузионных завода в США (Ок-Ридж, Падьюка, Портсмут) и три в Западной Европе, из них два во Франции (Пьерлат, Трикастен) и один в Великобритании (Кейпенхёрст). Производство обогащенного урана методом ГД в странах ЕЭС контролируется международным объединением «Евродиф».

В 1970 г. Великобританией, ФРГ и Нидерландами создана фирма «URENCO», целью которой является разработка ультрацентрифужной (УЦ) технологии разделения изотопов урана. В 1979 г. эта фирма ввела в строй два демонстрационных предприятия в Кейпенхёрсте (Великобритания) и Алмело (Нидерланды), на которых к 1987 г. произведено примерно 2 млн. кг е. р. р. обогащенного урана [42]. В Японии в Нинтё-Тоге по технологии УЦ работает опытный завод производительностью 75 тыс. кг е. р. р./год. В 1985 г. японская фирма «PNC» приступила к строительству аналогичного завода с проектной мощностью 200 тыс. кг е. р. р./год [113]. Планируется обеспечить 30% потребностей Японии в обогащенном уране за счет заводов с УЦ технологией.

В США на строительство УЦ завода в Портсмуте израсходовано около 2,6 млрд. долларов [114]. Первый каскад завода мощностью 13,2 млн. кг е. р. р./год предполагалось ввести в действие в 1988 г. Однако министерство энергетика США приняло решение о прекращении программы разработки метода УЦ [114, 115]. Для внедрения в промышленности в 1990-х годах выбрана технология на основе процесса селективной фотоионизации атомных паров урана под действием лазерного излучения (AVLIS) [115]. Основными преимуществами технологии AVLIS перед УЦ являются меньшая капиталоемкость и более низкие издержки производства в расчете на 1 кг е. р. р., а также большая гибкость при усовершенствовании технологии и постепенном наращивании мощностей [115]. Очень высокие значения  $\alpha$  (табл. 5) позволяют использовать в процессе AVLIS в качестве исходного материала обедненный уран из отходов ГД заводов [116]. В США в 1988 г. планируется начать строительство завода по технологии AVLIS с проектной мощностью 10 млн. кг е. р. р./год [115]. Разрабатывается также аналогичная программа по разделению изотопов плутония [12]. Начать ее осуществление предполагают в 1990 г. В 1984 г. на разработку этой программы израсходовано 71,9 млн. долларов. Процесс AVLIS изучается также во Франции [115], Японии [117] и Великобритании [118].

Однако представители «URENCO» утверждают, что новое поколение центрифуг уже в конце 80-х годов позволит достичь таких же экономических показателей, которыми характеризуется процесс AVLIS [119].



Сравнительная оценка методов разделения изотопов урана [2, 5, 7, 116]

Метод *	Уровень разработки	$\alpha$	Энергозатраты, кВт/кг е. р. р.	Капиталь- ные затраты, доллар/кг е. р. р.	Стоимость продукта, доллар/кг е. р. р.
ГД	Основной способ	1,003	2400—2500	250	95
УЦ	Вводятся в строй крупные предприятия	1,005	100—135	400	90
РС	Планируется строительство крупных предприятий	1,015	3000—3600	350	125
СЗС	То же	1,025	4000	—	—
AVLIS	Строится демонстрационная установка	~100**	50—150	60—70	25—30
MLIS	Лабораторные исследования	2—4	235	—	—
CHEMEX	Действует демонстрационная установка	1,002	300	325	60—65
ACE	То же	1,001	105—180	—	—
ПМ	Лабораторные исследования	1,1	330	—	—

\* ГД — газодиффузионный, УЦ — ультрацентрифужный, РС — метод разделительного сопла, СЗС — метод сверхзвукового сопла, AVLIS — селективная лазерная фотоионизация, MLIS — селективная лазерная фотодиссоциация, ПМ — плазменный метод; \*\* коэффициент разделения без учета потерь  $10^3$ — $10^4$ .

Наряду с AVLIS развивается также технология селективной лазерной фотодиссоциации паров  $UF_6$  (процесс MLIS). Этот способ имеет определенные преимущества по сравнению с AVLIS, поскольку  $UF_6$  отличается весьма высокой летучестью [5]. Однако процесс MLIS не позволяет достичь таких высоких значений  $\alpha$ , как в AVLIS (см. табл. 5), что вызывает необходимость увеличения числа ступеней. В Японии процесс MLIS изучают в Институте физических и химических исследований [120]. Предполагается довести технологические разработки MLIS до уровня AVLIS.

Метод разделительного сопла (РС) разрабатывается в ФРГ с середины 50-х годов. В 1975 г. Бразилия и ФРГ заключили соглашение о строительстве демонстрационного завода для обогащения урана этим методом [3]. Как следует из табл. 5, из всех альтернативных методов РС является в настоящее время наиболее дорогим.

Метод сверхзвукового сопла (СЗС) развивается в ЮАР, где построена опытная установка проектной мощностью около 300 тыс. кг е. р. р./год. Технических сведений об этом процессе опубликовано недостаточно.

Известны попытки разделения изотопов урана в сильно ионизованном вращающемся столбе урановой плазмы или в плазме дуги низкого давления с полым катодом (ПМ) [3]. Механизм разделения изотопов в плазме вследствие большой сложности ее структуры в деталях еще не выяснен. Не решены также технические проблемы, связанные с использованием соединений урана в плазме.

Сопоставление различных методов разделения изотопов урана позволяет сделать вывод о том, что основными преимуществами методов ХИО являются простота аппаратного оформления, использование традиционного технологического оборудования и неагрессивных реагентов, а также довольно высокая экономичность [3]. Их недостатки обусловлены низкими значениями  $\alpha$ , большими временами установления равновесного состояния и сложностями разработки процессов обращения фаз. Однако создателям процессов CHEMEX и ACE в целом удалось преодолеть трудности и разработать вполне конкурентноспособные технологии обогащения урана (см. табл. 5). Процесс CHEMEX обеспечивает стоимость 1 кг е. р. р. на уровне 65% от стоимости 1 кг е. р. р. на заводах фирмы «Евродиф» [115]. Преимуществом процесса ACE, по сравнению с CHEMEX, считают простоту осуществления обращения фаз, поскольку последний требует использования дополнительного обо-

рудования для проведения окислительно-восстановительных реакций (электролизер и др.) [90]. Как видно из табл. 5, энергозатраты в процессе АСЕ существенно ниже, чем в СНЕМЕХ. В то же время величина  $\epsilon$  в процессе СНЕМЕХ вдвое выше, чем в АСЕ.

В силу указанных выше недостатков трудно ожидать, что методы ХИО займут ведущее положение в технологии обогащения урана. Однако эти простые и экономичные методы могут оказаться полезными в тех странах, в которых потребности в низкообогащенном уране невелики и нет необходимости развивать крупнотоннажные и капиталоемкие технологии типа ГД или УЦ. Кроме того, методы ХИО, возможно, найдут применение в сочетании с какими-либо другими перспективными методами, например лазерными, на ранних стадиях получения низкообогащенного урана, когда имеется необходимость в переработке очень больших объемов исходного материала.

Возможности химических методов применительно к разделению изотопов урана еще далеко не исчерпаны. В частности, большими резервами обладают, на наш взгляд, процессы, основанные на кинетических изотопных эффектах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шемля М., Перье Ж. Разделение изотопов. М.: Атомиздат, 1980. 168 с.
2. Miller M. M. // *Energy*. 1984. V. 9. P. 829.
3. Обогащение урана/Под ред. С. Виллани. М.: Энергоатомиздат, 1983. 320 с.
4. Алимиев С. С., Карлов Н. В., Крынецкий Б. Б., Петров Ю. Н. // *Радиотехника*. М.: ВИНТИ, 1980. Т. 22. Ч. 1—2 (Итоги науки и техники).
5. Веселова М. В., Соколова И. Д. Методы разделения изотопов урана с помощью лазера и химического ионного обмена за рубежом. М.: ЦНИИАтоминформ, 1979. 32 с.
6. Филиппов Е. А., Агевнин М. Р., Ефимова Л. Д. и др. Современные методы разделения изотопов урана. М., 1979. 76 с.
7. Технология и экономика обогащения урана//Атомная техника за рубежом. 1983. № 8. С. 27.
8. Villani S. // *Naturwissenschaften*. 1984. V. 71. P. 115.
9. Nucl. Eng. Int. 1985. V. 30. P. 7. Ref. № 36.
10. Nucl. Energy. 1984. V. 23. № 4. P. 194.
11. Lee H. // *Proc. 3 Pacif. Chem. Eng. Congr. Seoul*. 1983. V. 3. P. 326.
12. Котельников Г. А., Нефедова Л. Н. // *Атомная техника за рубежом*. 1986. № 3. с. 8.
13. Fujine S., Naruse Y., Shiba K. // *Nucl. Technol.* 1983. V. 62. P. 317.
14. Miyake T., Takeda K., Imamura K., Obanaawa H. // *Ibid.* 1984. V. 64. P. 237.
15. Kahovec I. // *Chem. listy*. 1980. V. 74. P. 398.
16. Stamberg K., Cabicar J. // *Jaderna energie*. 1981. V. 27. P. 338.
17. Stamberg K., Cabicar J. // *Ibid.* 1982. V. 28. P. 32.
18. Lerat I. M., Lorrain C. Uranium enrichment by solvent extraction. // *Solvent Extraction and Ion Exchange Nuclear Fuel Cycle*. Paris, 1985. P. 53.
19. Андреев Б. М., Зельвенский Я. Д., Кательников С. Г. Разделение стабильных изотопов физико-химическими методами. М.: Энергоатомиздат, 1982. 202 с.
20. Жаворонков Н. М., Князев Д. А., Ивлев А. А., Клинский Г. Д. // *Журн. физ. химии*. 1977. Т. 51. № 1. С. 1.
21. Жаворонков Н. М., Князев Д. А., Ивлев А. А., Клинский Г. Д. // *Там же*. 1978. Т. 52. № 4. С. 897.
22. Knjazev D. A., Klynsky G. D. // *Isotopenpraxis*, 1978. B. 14. S. 41.
23. Yato Y., Kakihana H. // *Bull. Tokyo Inst. Technol.* 1975. V. 127. P. 63.
24. Oi T., Watanabe T., Kakihana H. // *J. Nucl. Sci. and Technol.* 1986. V. 23. P. 86.
25. Fuji Y., Aida M., Okamoto M., Oi T. // *Sep. Sci. and Technol.* 1985. V. 20. P. 377.
26. Kakihaba H. // *Proc. Eur. Nucl. Conf., Nucl. Energy Naturity*. 1975. V. 12. P. 37.
27. Jacques R. // *Sep. Sci. and Technol.* 1980. V. 15. P. 533.
28. Spedding F. H., Powell J. H., Svec H. J. et al. // *US AEC*. 1954. Ref. ISC-475.
29. Rutenberg A. C., Drury J. S. // *J. Inorg. and Nucl. Chem.* 1969. V. 31. P. 2289.
30. Ciric M. M. // *Energy. Nucl.* 1968. V. 10. P. 376.
31. Okamoto M., Goda R., Nakagawa A. et al. // *Isotopenpraxis*. 1980. B. 16. S. 293.
32. Nacagawa A., Sakuma Y., Okamoto M., Maeda M. // *J. Chromatogr.* 1983. V. 265. P. 231.
33. Tanaka Y., Fukuda I., Okamoto M., Maeda M. // *J. Inorg. and Nucl. Chem.* 1981. V. 43. P. 3291.
34. Kim H. Y., Kakihana M., Aida M. et al. // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 81. P. 6266.
35. Aaltonen J., Heumann K. G., Peitilä P. // *Z. Naturforsch.* B. 1974. B. 29. S. 190.
36. Li Shufang, Chen Quisheng, Su Duaying et al. // *Huaxue Yu Fangshe Huaxue*. 1982. V. 4. P. 126.
37. Goda R., Sakuma Y., Fujii Y., Okamoto M. // *Isotopenpraxis*. 1982. B. 18. S. 293.
38. Пат. 3953569 США/С. А. 1977. V. 84. 118300.

39. *Sacuma Y., Okamoto M., Kakihana H.*//J. Nucl. Sci. and Technol. 1981. V. 18. P. 793.
40. Пат. 7573092 Япония//С. А. 1976. V. 81. 167286.
41. *Oi T., Sakuma Y., Maeda M., Okamoto M.*//Isotopenpraxis. 1983. B. 19. S. 261.
42. *Oi T., Sakuma Y., Okamoto M., Maeda M.*//J. Chromatogr. 1982. V. 242. P. 281.
43. Пат. 2235603 ФРГ//С. А. 1973. V. 78. 118300.
44. *Han Yande, Xu Shuangcheng, Qian Jianhua, Gao Shugin*//J. Nucl. and Radiochem. 1986. V. 8. P. 177.
45. *Wen Xiaoning, Luo Wenzong, Wang Dexi*//Ibid. 1986. V. 8. P. 118.
46. Хираока М. Краун-соединения. М.: Мир, 1986. 363 с.
47. Пат. 2282928 Франция//РЖХим. 1977. 13Л5П.
48. Пат. 4012480 США//С. А. 1978. V. 87. 26570.
49. Пат. 1467174 Англия//С. А. 1978. V. 87. 94418.
50. Пат. 1541805 Англия//С. А. 1980. V. 91. 99955.
51. Пат. 2705895 ФРГ//С. А. 1978. V. 87. 191073.
52. *Giraud M.*//Proc. Intern. IAEA Conf. Salzburg, 1977. P. 24.
53. *Guais J. C.*//Rep. Gen. Nucl. 1982. № 1. P. 68.
54. *Coates M. J. H.*//Proc. Intern. IAEA Conf. Amsterdam, 1980. P. 3.
55. *Bernaud C., Coates M. J. H., Gelee M. et. al.*//Rev. Gen. Nucl. 1983. № 1. P. 49.
56. *Coates M. J. H., Bernaud C., Plurien P.*//Proc. Intern. IAEA Conf. Vienna, 1983. P. 893.
57. Nucl. Europe. 1985. V. 5. N 6. P. 39.
58. *Woodard R. W.* Chemical separation of the isotopes of uranium. Oak Ridge: Union Carbide Corp., 1948. Y-185.
59. *Shimocawa J., Nishio G., Komori T.*//J. Nucl. Sci. and Technol. 1964. V. 1. P. 51.
60. *Kakibana H.*//Proc. III Intern. Conf. Peaceful Use atomic energy. Geneva, 1963. P. 1439.
61. *Рыжинский М. В., Бронзов П. А., Витинский М. Ю.*//III Всесоюз. конф. по химии урана: Тез. докл. М.: Наука, 1985. С. 124.
62. *Рыжинский М. В., Витинский М. Ю.*//Радиохимия. 1986. Т. 28. С. 742.
63. *Рыжинский М. В., Бронзов П. А., Витинский М. Ю.*//Там же. 1986. Т. 28. С. 748.
64. *Raunescu N., Calusaru A.*//Isotopenpraxis. 1978. B. 14. S. 160.
65. Пат. 8227730 Япония//РЖХим. 1983. 15Л16П.
66. Пат. 8239813 Япония//РЖХим. 1982. 15Л17П.
67. Пат. 1565392 Англия//С. А. 1980. V. 93. 247278.
68. Пат. 8252853 Япония//РЖХим. 1984. 15Л14П.
69. Пат. 8241974 Япония//РЖХим. 1983. 20Л23.
70. Пат. 7609046 Нидерланды//С. А. V. 88. 160497.
71. Пат. 5805690 Япония//С. А. 1983. V. 98. 214026.
72. Пат. 2787587 США//С. А. 1958. V. 51. 9368.
73. *Florence T. M., Battley C. E., Estrom A. et al.*//J. Inorg. Nucl. Chem. 1975. V. 37. P. 1961.
74. *Takeda K., Onitsuka H., Watanabe T.*//J. At. Energy of Jap. 1986. V. 28. P. 82.
75. *Gonda K., Kakibana H.*//Nuclear Sci. Abstr. Jap. 1986. № 1. P. 5221.
76. *Daloisi P. J., Orlett M. J., Tracy J. W., Saraceno A. J.*//Goodyear At. Corp. Piketon; Ohio, 1976. P. 22. Ref. GAT-865.
77. Пат. 1480129 Франция//С. А. 1968. V. 68. 8602.
78. Пат. 1120208 Англия//РЖХим. 1969. 14Л26.
79. *Fujii Y., Fukuda J., Kakibana H.*//J. Nucl. Sci. and Technol. 1978. V. 15. P. 745.
80. *Ponta A., Calusaru A.*//Isotopenpraxis, 1975. B. 11. S. 422.
81. Пат. 2155895 ФРГ//С. А. 1972. V. 77. 55268.
82. Пат. 62074 Румыния//С. А. 1978. V. 88. 66771.
83. *Calusaru A., Murgulescu S.*//Naturwissenschaften, 1976. B. 63. S. 578.
84. Пат. 8014700 Япония//С. А. 1980. V. 93. 157613.
85. Пат. 7978069 Япония//РЖХим. 1981. 1Л17П.
86. Пат. 3022237 ФРГ//С. А. 1981. V. 94. 92395.
87. Пат. 8003506 Нидерланды//С. А. 1980. V. 92. 205251.
88. *Fukuda J., Fujii Y., Okamoto M.*//Z. Naturforsch. A. 1983. B. 38. S. 1072.
89. Пат. 5727733 Япония//РЖХим. 1984. 15Л18П.
90. Экспресс-информация ЦНИИАтоминформ. 1986. № 2 (1447). С. 11.
91. Экспресс-информация ЦНИИАтоминформ. 1985. № 38 (1441). С. 13.
92. Пат. 8258982 Япония//РЖХим. 1984. 17Л13П.
93. *Seko M., Miyake T., Takeda H.*//AICE Symp. Ser. 1982. V. 78. (221). P. 41.
94. *Nugent B. P.*//Goodyear At. Corp. Piketon; Ohio. 1972. P. 22. Ref. GAT-675.
95. *Ogle P. R.*//US AEC. 1972. Ref. GAT-674.
96. Пат. 2331369 Франция//РЖХим. 1978. 9Л14П.
97. *Saraceno A. J., Trivisonno C. F.*//Goodyear At. Corp. Piketon; Ohio. 1972. P. 11. Ref. GAT-674.
98. *Chatelet J., Luce M., Plurien P., Rigny P.*//Int. Conf. Uranium Isot. Sep. 1975. V. 30. P. 5.
99. Пат. 2813064 США//С. А. 1958. V. 52. 16075.
100. *Fujii T., Kakihana H., Okamoto M.*//Isotopenpraxis, 1979. B. 15. S. 203.
101. *Тихомиров И. А., Гофман Э. Р., Тихонов Г. С.*//Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. С. 2337.
102. Пат. 7652194 Япония//РЖХим. 1976. V. 15Л18П.
103. *Oren Y., Soffer A.*//Sep. Sci. and Technol. 1984. V. 19. P. 575.
104. *Cacibar J., Stamberg K.*//React. Pol. 1983. V. 1. P. 309.

105. Пат. 214904 ЧССР//РЖХим. 1985. 14Л9П.
106. Пат. 225464 ЧССР//РЖХим. 1986. 5Л131П.
107. Пат. 7686 ЧССР//РЖХим. 1988. 1Л10П.
108. Пат. 4567025 США//РЖХим. 1986. 18Л4П.
109. Бучаченко А. Л., Сагдеев Р. З., Салихов К. М. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск: Наука, 1978. 293 с.
110. Marcantonatos M. D.//J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1980. V. 76. P. 1093.
111. Голубкова Н. А., Худяков И. В., Топчиев Д. А., Бучаченко А. Л.//Докл. АН СССР. 1988. Т. 300. С. 147.
112. Атомная техника за рубежом. 1988. Т. 5. С. 40.
113. Atoms in Japan. 1988. V. 32. № 5. P. 9.
114. Energy Daily. 1985. V. 13. P. 2. Ref. № 119.
115. Energy Daily 1985. V. 13. P. 6. Ref. № 112.
116. Nucl. Eng. Int. 1985. V. 30. P. 776. Ref. № 377.
117. Гэнсиэнэруги, 1985. № 8. С. 5; цит. по экспресс-информации ЦНИИАтоминформ. 1985. № 19(1422). С. 9.
118. Nucl. Fuel. 1984. V. 9. N 15. P. 13.
119. Davis J.//J. Amer. Inst. Chem. Eng. 1982. V. 78. N 221. P. 71.
120. Atoms in Japan. 1985. V. 29. N 8. P. 22.

Институт физической химии АН СССР, Москва