

К ВОПРОСУ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ ПРИ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ ИОНИТОВЫХ МЕМБРАН

И. А. ТИХОМИРОВ, В. Т. ДОРЕНИН, А. П. ВЕРГУН,
Г. С. ТИХОНОВ, В. В. ЛАРИОНОВ

(Представлена научным семинаром физико-технического факультета)

Возможность использования ионитовых мембран для разделения изотопов показана в ряде работ [1—10]. Доказано [9], что сольватация изотопических ионов в смоле ионообменной мембраны значительно меньше, чем в растворе. Это означает, что процесс разделения изотопических ионов в системе «ионитовая мембрана — раствор» протекает более эффективно, чем в растворе.

Исследования по геме проводили с использованием противоточного многокамерного электродиализатора, эквивалентная схема которого приведена на рис. 1. Между катодом и анодом прикладывается разность потенциалов, необходимая для выполнения условий разделения. Поток легкого изотопа через мембрану (I) складывается из потока, обусловленного электрическим полем в ионите (I_E'') и в растворе (I_E'), диффузионного потока по иониту (I_D'') и по раствору (I_D') и противотока электролита (I_P). Нами принимается, что разделение при электродиализе происходит в основном при электромиграции изотопических ионов через мембрану, а в промежутках между мембранами разделение практически отсутствует ввиду полного перемешивания раствора в них. Дополнительно принимается, что поляризацией можно пренебречь, так как процесс разделения рассматривается при малых плотностях электрического тока. В этом случае концентрационный профиль и профиль напряженности электрического поля по условно собранному пакету мембран можно считать непрерывным. В соответствии с рассматриваемой схемой составлено дифференциальное уравнение переноса легкого изотопа, описывающее процесс разделения изотопов в многокамерном электродиализаторе, работающем в режиме колонки. Уравнение рассматриваемого электродиализатора-колонки, как показано в работе [10], сводится к уравнению следующего типа;

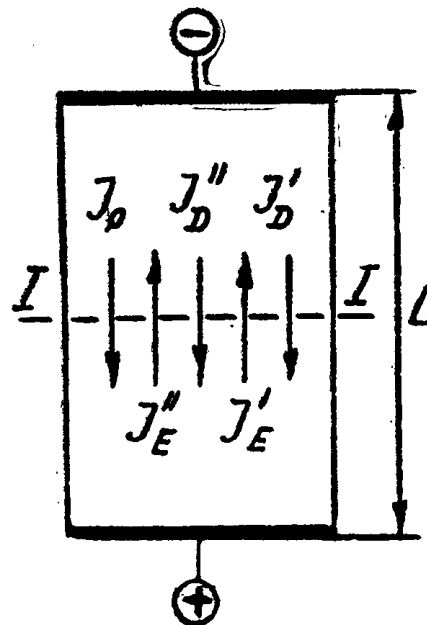


Рис. 1. Схема процесса разделения

$$\frac{dc}{dt} = \frac{d}{dx} \left[\frac{dc}{dx} + c(\kappa - c) \right], \quad (1)$$

где c — относительная концентрация легкого изотопа в фазе раствора; t — время, x — расстояние рассматриваемого сечения электродиализатора от точки питания, κ — постоянная, определяемая через параметры исследуемой системы «ионит—раствор». Уравнение (1) отличается от аналогичных уравнений, приводимых в работах [11, 12], введением постоянной κ .

Запишем граничные условия:

$$\left. \frac{dc}{dx} + c(\kappa - c) \right|_{\substack{x=0 \\ x=b}} = 0, \quad (2)$$

где $b = L/l$ — приведенная длина разделительного устройства с учетом перехода к новым переменным при составлении уравнения (1), L — длина пакета мембран, l — постоянная величина при переходе к новым переменным. Стационарное состояние рассматриваемой системы согласно (1) и (2) описывается уравнением

$$\frac{dc}{dx} + c(\kappa - c) = 0, \quad (3)$$

откуда получаем выражение для стационарного распределения относительной концентрации легкого изотопа по длине электродиализатора

$$c = \frac{\kappa}{2} \left[1 - \operatorname{th} \frac{\kappa(x-x_0)}{2} \right], \quad (4)$$

где постоянная x_0 определяется из условия сохранения числа частиц в системе

$$\int_0^b C dx = c_0 b. \quad (5)$$

c_0 — начальная концентрация легкого изотопа. Подставив (4) в (5) и интегрируя, получаем выражение для нахождения величины x_0 .

$$e^{\kappa x_0} = \frac{e^{c_0 b} - 1}{1 - e^{-(\kappa - c_0)b}}. \quad (6)$$

Нестационарное состояние описывается уравнением (1). Следуя выводам, полученным в работе [12], решение уравнения (1) представим в следующем виде:

$$c = \frac{\kappa}{2} \left[1 - \frac{\operatorname{sh} \frac{\kappa(x-x_0)}{2} + \frac{2}{\kappa} \operatorname{ch} \frac{\kappa x_0}{2} e^{-\frac{\kappa^2 t}{4}} \sum_{n=1}^{\infty} A_n \lambda_n \cos \lambda_n x e^{-\lambda_n^2 t}}{\operatorname{ch} \frac{\kappa(x-x_0)}{2} + \operatorname{ch} \frac{\kappa x_0}{2} e^{-\frac{\kappa^2 t}{4}} \sum_{n=1}^{\infty} A_n \sin \lambda_n x e^{-\lambda_n^2 t}} \right], \quad (7)$$

где

$$A_n = \frac{2\lambda_n}{b} \frac{[1 - e^{y_0 b} (-1)^n] \left(\frac{\kappa^2}{4} - y_0^2 \right)}{(\lambda_n^2 + y_0^2) \left(\lambda_n^2 + \frac{\kappa^2}{4} \right)}, \quad (8)$$

$$\lambda_n = \frac{\pi n}{b}; \quad (n=1, 2, 3...), \quad (9)$$

$$y_0 = \frac{k}{2} - c. \quad (10)$$

Настоящие теоретические выводы удовлетворительно согласуются с результатами эксперимента.

Используя понятие эквивалентного электролита для рассматриваемой системы, мы получили выражение для определения коэффициента разделения при электродиализе в системе «ионитовая мембрана—раствор»:

$$\alpha = 1 + \frac{\Delta c V_k}{[(1-c) S \Delta t W - \Delta c V_k] c}, \quad (11)$$

где Δc — изменение относительной концентрации легкого изотопа в катодной камере с объемом V_k за время Δt , W — линейная скорость противотока, S — сечение электродиализатора. Соотношение (11) в отличие от соотношения, выведенного в работе [13] для процесса разделения при электролизе в растворе, имеет иную структуру и определяет величину α для системы «ионитовая мембрана—раствор» при электродиализе.

На рис. 2 приведена схема устройства, которое использовалось для непрерывного разделения изотопов методом электродиализа. Раствор электролита, который служит для создания противотока в многокамер-

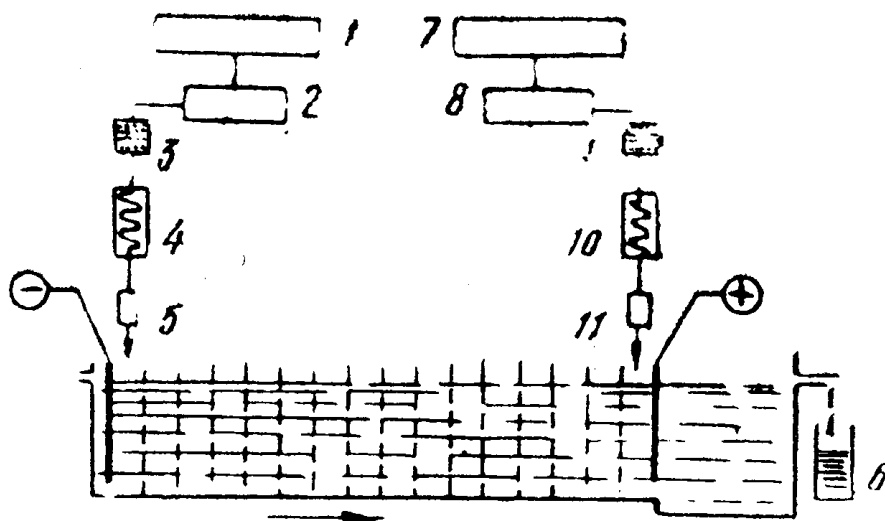


Рис. 2. Схема устройства, используемого при обогащении смеси по наиболее подвижному иону. Обозначения — в тексте

ном электродиализаторе, вытекает из емкости 1 в емкость 2 с регулируемым уровнем. Из емкости 2 электролит через фильтр 3, термостатирующий змеевик 4 и расходомер 5 непрерывно поступает в катодную камеру электродиализатора. Пройдя через все камеры (направление противотока по электродиализатору показано стрелкой), раствор стекает через патрубок в емкость 6. Аналогично через элементы схемы 7—11 в анодную камеру большого объема подается раствор с разделяемыми изотопами. Под действием приложенного к электродам напряжения изотопические ионы мигрируют к катоду, обогащая раствор прикатодных камер по наиболее подвижному иону. Разделение изотопических ионов осуществляется при соблюдении условия $v_1 > W > v_2$, где

v_1 и v_2 — скорости разделяемых ионов под действием электрического поля и W — скорость противотока. Высокая стабилизация напряжения обеспечивается введением в систему электропитания стабилизаторов переменного и постоянного напряжений. Электродиализатор фильтр-прессного типа собирался из пластин оргстекла, между которыми зажимались ионитовые мембраны. Такая конструкция позволяет быстро изменять число камер, легко разбирать и собирать электродиализатор, а также использовать его для разделения ионных смесей самого различного состава. Основные эксперименты проведены на электродиализаторе из 59 камер. В качестве ионитовых мембран использовались мембраны типа МК-40-С и МА-40-С. Расстояние между электродами анодной и катодной камер составляло 533 мм, объем одной камеры электродиализатора — 21,16 см³, температура в камерах поддерживалась на уровне $(10 \pm 0,1)^\circ\text{C}$. Длительность опытов доводилась до 900 часов. Процесс осуществлялся в безотборном режиме.

На рис. 3 представлено распределение относительной концентрации наиболее подвижных изотопических ионов по длине разделительного устройства. Вид полученной экспериментальной зависимости согласуется с теоретическими выводами. На рис. 4 представлена зависимость относительной концентрации легкого изотопа в катодной камере от времени проведения процесса разделения. Обработка этой зависимости позволяет, используя соотношение (11), определить однократный коэф-

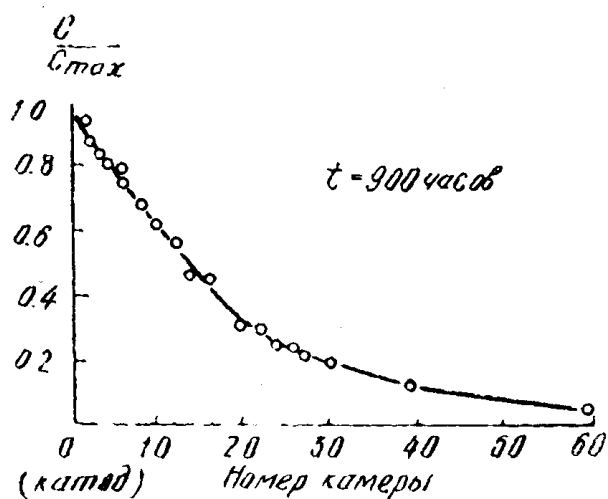


Рис. 3. Распределение относительной концентрации наиболее подвижных изотопических ионов по длине разделительного устройства

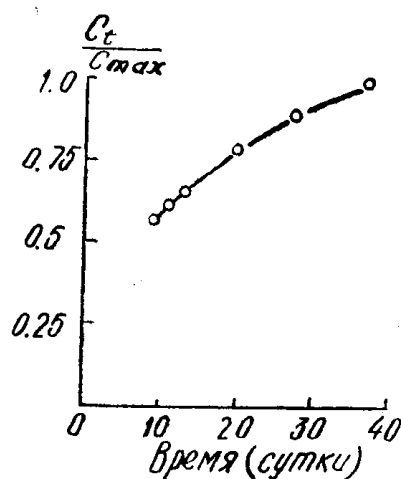


Рис. 4. Зависимость относительной концентрации легкого изотопа в катодной камере от времени проведения процесса

фициент разделения изотопов при электродиализе. Зная однократный коэффициент разделения и суммарный эффект разделения, можно определить число теоретических тарелок и ВЭТТ. Для использованного нами электродиализатора число эквивалентных теоретических тарелок равно 800, т. е. 1500 тарелок на 1 метр длины разделительного устройства.

Отметим также, что при разделении изотопических катионов на электродиализаторах с анионитовыми мембранами наряду с усилением суммарного разделения наблюдается понижение переноса легкого изотопа по электродиализатору. Много экономичнее использование электродиализаторов с катионитовыми мембранами, где достаточно высокий эффект разделения сочетается с большим числом переноса (до 90%).

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Мейсон, Е. Парси. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958. Избранные доклады иностранных ученых». Атомиздат, т. 7, 451 (1959).
 2. Н. Kakihana, М. Okamoto. „J. Chem. Soc. Japan“, 84, № 5, 402 (1963).
 3. Н. Kakihana, М. Seko. Пат. США 3 414 500. 2. 08. 63. Offic Gazette, 1968. 857, № 1, 243.
 4. Н. Kakihana, Т. Hoshino, К. Kurisu. „Proc. 17 Annual Meeting of the Chem. Soc. Japan“, 93 (1964).
 5. Н. Kakihana. „3rd U. N. Internat. Conf. Peaceful Uses Atom Energy, 1964. (Preprint)“ s. a., № 439.
 6. М. Okamoto. „Bull. Tokyo Inst. Technol.“, № 76, 143 (1966).
 7. М. Okamoto, Н. Kakihana. «J. Chem. Soc. Japan», 88, № 3, 313 (1967).
 8. Н. Kakihana, Т. Kanzaki, М. Okamoto, S. Yokotsuka, J. Hoshi. «J. Chem. Soc. Japan», 89, № 3, 230 (1968).
 9. Н. Kakihana. „Isotopenaxis“, № 6, 232 (1968).
 10. И. А. Тихомиров, В. Т. Доронин, А. П. Вергун, В. В. Ларионов. Тезисы докладов на Всесоюзной научно-технической конференции «20 лет производства и применения изотопов и источников ядерных излучений в народном хозяйстве СССР». Секция «Производство изотопов». Атомиздат, 64 (1968).
 11. Б. П. Константинов, В. Б. Фикс. ЖФХ, 38, № 6, 1647—1651; № 8, 1904—1908; № 9, 2255—2257 (1964).
 12. С. Е. Бреслер, Г. Е. Пикус. ЖТФ, 26, № 1, 109—125 (1956).
 13. W. Thiemann, K. Wagener. «Z. Naturforsch.», 18a, № 2, 228 (1963).
-