

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

238930

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

B 01 J 41/12

C 01 G 43/00

/22/ Přihlášeno 03 01 84

/21/ PV 76-84

(40) Zveřejněno 15 05 85

(45) Vydáno 16 03 87

(75)
Autor vynálezu

ŠTAMBERG JIŘÍ ing. CSc., CABICAR JOSEF prof. RNDr. CSc.,
ŠTAMBERG KAREL ing. CSc., PRAHA, ŠVEC FRANTIŠEK ing. CSc., HŘEBEČ

(54) Způsob separace izotopů uranu metodou řízené distribuce

Způsob separace izotopů uranu metodou řízené distribuce.

Podstatou vynálezu je způsob separace izotopů uranu metodou řízené distribuce z roztoku obsahujícího aniontové komplexy uranu za použití anexů na bázi makroretikulárního sferického zesíťného kopolymeru glycidylmethakrylátu obsahujícího aminové skupiny. Významnou vlastností anexu podle vynálezu je jeho vysoká mechanická odolnost v podmínkách používání, při velmi dobrém separačním efektu. Způsob separace lze využít v případech, kdy je uran obsažen ve vodných roztocích ve formě aniontových komplexů, jako je tomu při velkoprovozním způsobu získávání uranu loužením rud kyselinou sírovou.

Vynález se týká způsobu separace isotopů uranu metodou řízené distribuce. Separace isotopů uranu metodou řízené distribuce byla objasněna v přihlášce objevu /PO 27/81 K. Štamberg, J. Cabicar, Koncentrační isotopový jev při chemických a hmotnostně transportních dějích/.

Využívá kinetický a rovnovážný koncentrační efekt při rozdělování isotopů ve dvoufázových, ternárních a vícesložkových systémech, například v systémech extrakčních a sorpčních.

Základním předpokladem úspěšné separace podle nového principu je rozdílná koncentrace isotopů ve směsi určené k dělení. Tato podmínka je splněna u sloučenin přírodního i očištěného uranu pro technicky zajímavý případ dělení isotopů ^{235}U /uranu/ a ^{238}U /uranu/.

K vlastní separaci dochází vzhledem k nesteré rychlosti transportu isotopových složek při přechodu z jedné fáze do druhé - za podmínek, kdy je retardována isotopová výměna - a s ohledem na nelinearitu rovnovážné sorpční isothermy.

Metoda řízené distribuce je podstatně účinnější, než dosud známé chemické metody pro separaci uranových isotopů. Je popsána především v čs. autorském osvědčení č. 214 904 a 214 905.

Při vývoji nového způsobu separace se ukázalo, že separační efekt je do značné míry závislý na struktuře sorbentu. Při vývoji optimálních sorbentových typů se přihlíželo k mimořádné schopnosti uranu vytvářet velký počet druhů sloučenin odvozených od jeho různých stupňů mocností, za uplatnění rozličných komplexních vazeb a sestávajících z kationtových, aniontových i neutrálních forem.

Zvláštní pozornost byla věnována sloučeninám šestimocného uranu ve slabě nebo silně kyselém prostředí. Podle složení roztoků může být za těchto podmínek uran přítomen ve formě uranylových kationtů nebo jeho aniontových komplexů a v souladu s tím se použije k sorpci katexů nebo anexů.

Větší pozornost byla zatím věnována katexům /viz výše zmíněné čs. autorské osvědčení, čs. autorské osvědčení č. 225 464 a čs. autorské osvědčení č. 235 645. O použití anexů zatím pojednává jen čs. autorské osvědčení č. 224 844.

Způsob separace isotopů uranu ve formě aniontových komplexů je zvláště výhodný především tím, že aniontové komplexy uranu vznikají velmi snadno a ve vysoké koncentraci vzhledem k ostatním komplexním formám a jsou pro separační proces lehce dostupné.

Je známo například, že uran se provozně získává z přírodních surovin loužením kyselinou sírovou, tj. ve formě aniontových komplexů a izoluje se na měničích aniontů. Tím se nabízí možnost určité kombinace obohacovacího procesu se získáním uranu z přírodních surovin.

Byla věnována pozornost vyhledání optimální struktury anexu pro separaci isotopů uranu metodou řízené distribuce. Situace je velmi obtížná pro racionální výběr nejlepší struktury, neboť teorie separačního procesu podle metody řízené distribuce se teprve rozpracovává a nebyly dosud poznány všechny základní vztahy mezi strukturou sorbentu a dosažitelným separačním efektem.

Čs. autorské osvědčení č. 224 844 se týká anexů na bázi sférické celulózy a anexů na bázi syntetických polymerů s gelovou strukturou, u nichž byly nalezeny dobré separační efekty.

Nedokonalost zmíněných anexů spočívá v jejich mechanických vlastnostech, zvláště v měklosti jednotlivých zrn.

V provozních podmínkách, tj. při používání velkých kolon s vysokými vrstvami sorbentů nabývají takové vlastnosti rozhodujícího významu. Úkolem bylo nalézt vhodný typ anexu s vynikající mechanickou odolností a velmi dobrým separačním efektem.

Nyní bylo zjištěno, že obou vlastností je možno současně dosáhnout podle vynálezu. Způsob separace izotopů uranu metodou řízené distribuce s využitím zejména koncentračního izotopového jevu ve dvoufázových systémech, přičemž jedna z fází je vodným nebo nevodným roztokem izotopů uranu obsahujícím aniontové komplexy uranu a druhá fáze měničem aniontů podle vynálezu je vyznačený tím, že jako měnič aniontů se použije makroretikulární sféricky zesíťovaný kopolymer glycidylmetakrylátu obsahující aminové skupiny.

Dobré mechanické vlastnosti anexu podle vynálezu se odvozují z jeho rigidní makroretikulární struktury a pravidelného sferického tvaru. Je možno ho snadno plnit do kolon a pravidelně uložená vrstva nemění své uspořádání a zvláště svůj objem při změnách v pracovním režimu a v průběhu dlouhé doby používání. Za podmínek separačního procesu prakticky nedochází k porušování zrn otěrem.

Anexy podle vynálezu se vyrábějí známým způsobem. V prvním stupni se připraví podle čs. autorského osvědčení č. 175 112 základní kopolymer a ve druhém stupni se do něho podle čs. autorského osvědčení č. 162 535 uvedou polymeranalogickou přeměnou aminové skupiny.

Prvý stupeň přípravy je suspensní kopolymerací glycidylmetakrylátu a síťujícího monomeru, například ethylendimetakrylátu za přídavku inertní složky vytvářející makroretikulární strukturu; dispergace se provádí ve vodném prostředí obsahujícím stabilizátor suspence.

Ve druhém stupni reaguje připravený kopolymer s amoniakem nebo s ethylenpolyaminy. Jde o alkylaci za uplatnění oxiranových skupin v kopolymeru.

S anexy podle vynálezu byly dosaženy velmi dobré separační efekty při aplikaci metody řízené distribuce, jak se ukazuje v příkladech provedení.

P ř í k l a d 1

1 g nabotnalého, odstředěného vzorku měniče aniontů, ve formě báze, připraveného reakcí kopolymeru glycidylmetakrylátu a ethylendimetakrylátu s ethylendiaminem /tj. s funkční skupinou: $\text{§} - \text{COO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} / \text{OH} / \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 /$, bylo kontaktováno za míchání při teplotě 298 K s 30 ml roztoku o složení 0,01 M síranu uranylu UO_2SO_4 .

Po dané době bylo míchání přerušeno, kapalná a ionexová fáze byly od sebe odděleny a v kapalně fázi byla stanovena celková koncentrace uranu /fotometrickou metodou pomocí činidla AZO I/ a atomární poměr izotopů $^{235}\text{uranu}/\text{U} / : ^{238}\text{uranu}/\text{U} /$ na hmotovém spektrometru zn. MICROMASS 30B/.

Izotopové složení výchozího roztoku odpovídalo složení přírodního uranu, tj. $^{235}\text{uranu} / \text{U} / : ^{238}\text{uranu} / \text{U} / = 0,725 \cdot 10^{-2}$.

Z výsledků byla počítána hodnota separačního faktoru /separační faktor je definován jako poměr izotopických poměrů $^{235}\text{uranu}/\text{U} / : ^{238}\text{uranu}/\text{U} /$ ve fázi ionexu k témuž izotopickému poměru ve fázi roztoku/.

Výsledky, tj. hodnoty celkové koncentrace uranu a separačních faktorů jako funkce času jsou shrnuty v následující tabulce:

238930

4

Čas, min	0	2	5	10	60
Celková koncentrace uranu, M	0,01	0,0066	0,0055	0,0038	0,0017
Separační faktor	1,000	0,986	1,001	1,004	1,002

P ř í k l a d 2

1 g nabotnalého, odstředěného vzorku měniče aniontů, ve formě báze, připraveného reakcí kopolymeru glycidylmethakrylátu a ethylendimethakrylátu s amoniakem /tj. s funkční skupinou: $\text{--COO.CH}_2\text{CH(OH).CH}_2\text{.NH}_2\text{/}$ bylo kontaktováno za míchání při teplotě 298 K s 30 ml roztoku o složení 0,01 M síranu uranylu $\text{UO}_2\text{SO}_4\text{/}$.

Po dané době bylo míchání přerušeno, kapalná a ionexová fáze byly od sebe odděleny a v kapalně fázi byla stanovena celková koncentrace uranu a izotopový poměr $^{235}\text{uranu/U/}$: $^{238}\text{uranu/U/}$.

Další postup, tj. způsob vyhodnocení výsledků, je popsán v příkladu 1. Výsledky, tj. hodnoty celkové koncentrace uranu a separačních faktorů jako funkce času, jsou shrnuty v následující tabulce:

Čas, min	0	2	5	10	60
Celková koncentrace uranu, M	0,01	0,0060	0,0061	0,0050	0,0041
Separační faktor	1,000	0,994	0,983	0,996	0,998

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob separace izotopů uranu metodou řízené distribuce s využitím zejména koncentračního izotopového jevu ve dvoufázových systémech, přičemž jedna z fází je vodným nebo nevodným roztokem izotopů uranu obsahujícím aniontové komplexy uranu a druhá fáze je měničem aniontů, vyznačený tím, že jako měnič aniontů se použije makroretikulární sferický zesítěný kopolymer glycidylmethakrylátu obsahující aminové skupiny.