

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

214905
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 24 03 78

(21) (PV 1913-78)

(40) Nebylo zveřejněno!

(45) Vydáno 30 10 84

(51) Int. Cl.³
B 01 D 59/50

(75)

Autor vynálezu

ŠTAMBERG KAREL ing. CSc., CABICAR JOSEF prof. dr. CSc., KATZER
JOSEF CSc., PRAHA

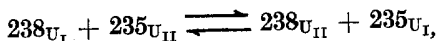
(54) Způsob separace izotopů metodou řízené distribuce s využitím zejména rovnovážného koncentračního efektu

Účelem vynálezu je výrazné zvýšení hodnoty elementárního separačního faktoru, a sice na úroveň $1,10 \pm 0,4$, což představuje konkrétně pro separaci izotopů uranu snížení celkového počtu separačních stupňů o 1 až 1,5 řádu, zkrácení doby pro ustavení stacionárního stavu a snížení nádrže obohaceného uranu v zařízení rovněž asi o 1 řád.

Separace izotopů je řízena dobou trvání a hydrodynamickými parametry kontaktu fází, teplotou, osvětlením a složením fází v tom smyslu, aby při dosažení rovnovážného stavu transportního procesu, jako je proces sorpce a desorpce izotopů, koncentrace jednotlivých izotopů ve fázích v důsledku retardace izotopové výměny odpovídaly s maximálním přiblížením tvaru rovnovážné izotermy příslušného transportního procesu.

Vynálezem je způsob separace izotopů ve dvoufázových systémech typu např. pevná fáze — kapalná fáze, pevná fáze — plynná fáze, kapalná fáze — kapalná fáze, založený na poznatku, že je možné retardovat průběh izotopové výměny a volbou složení fází, že lze dosáhnout vyšší selektivity sorpce, nebo desorpce, respektive extrakce, nebo reextrakce, pro jednu z izotopových složek. Způsobem podle vynálezu lze s vysokou účinností separovat např. izotopy uranu, dusíku a jiné z jejich vodných i nevodných roztoků, eventuálně i plyných směsí. Ve své podstatě se jedná o chemickou separační metodu.

Doposud publikované a používané chemické metody separace izotopů (viz např.: Laskorin B. N. a spol.: *Uspechi chimii*, sv. XIV, č. 5, 761—780 [1975]; Garman de J. a spol., *Report AAEC/LIB/BIB* — 273 [1970]) jsou založené na izotopově výměnných reakcích, jejichž rovnovážné konstanty, tj. zpravidla elementární separační faktory, v závislosti na hmotnostních číslech příslušných izotopů, se pohybují v rozmezí asi 1,01 až 1,0001; nižší hodnoty se týkají izotopů těžkých prvků, např. uranu. V posledních letech je mnoho pozornosti věnováno separaci izotopů uranu na pevných sorbentech i kapalinových extrakčních činidlech. Konkrétně lze citovat patenty a patentové přihlášky japonské v NSR (např.: DOS 2,235.603 [1973]; DOS 2,349.595 [1973]; DOS 2,623.891 [1977]), francouzské (např.: Franc. patent 1,600.437 [1968]) a časopisecké publikace rumunské (např.: Ponta A., Calusaru A.: *Isotopenpraxis* 13, Nr. 6, 214—216 [1977]; *ibid* 11, Nr. 12, 422—426 [1975]). Společným znakem všech publikovaných postupů je maximální snaha o dodržení podmínek pro průběh izotopové výměnné reakce typu:



kde římské číslice označují fázi.

Počáteční práce, zaměřené na separaci izotopů U(VI), byly však neúspěšné, neboť se nepodařilo reprodukovatelně získat, při použití měničů iontů a chromatografických pracovních postupů, větší separační faktor než asi 1,000 009. Proto byla pozornost obrácena k systémům, ve kterých je uran přítomen v různých valenčních stavech, a sice: U(VI)—U(IV), U(IV)—U(III). V těchto systémech současně probíhá elektronově výměnná reakce, při které se vždy lehčí izotopem obohacuje vyšší valenční stupeň uranu. Dále, ve spojitosti s izotopovým efektem komplexačních reakcí a použitím vhodného typu sorbentu, případně extrakčního činidla selektivního pro jednu z valenčních forem uranu, bylo skutečně dosaženo výrazného zvýšení účinnosti separace. Z publikovaných údajů je patrné, že se po-

dařilo posunout hodnotu elementárního separačního faktoru na úroveň asi 1,001, což údajně je hranice ekonomické využitelnosti procesu. (Např., skutečný separační faktor procesu plynové difúze, používané v provozním měřítku pro separaci uranu, je asi 1,0027.) Je proto možné konstatovat, že dosažené výsledky jsou již ekonomicky i technologicky zajímavé. Avšak provozní využitelnost není jednoznačná, a to především z důvodů hraniční hodnoty elementárního separačního faktoru, se kterou souvisí potřeba zařízení s velkým počtem separačních stupňů, s velkou zádrží obohaceného uranu a s poměrně dlouhou dobou potřebnou k dosažení stacionárního stavu procesu. Rovněž nutnost mnohonásobného opakování procesu redukce a oxidace uranu je spojena se značnými nároky na příslušná redukční a oxidační činidla, respektive na energii těchto reakcí.

Tyto nevýhody odstraňuje nový způsob separace izotopů podle vynálezu založený na metodě řízené distribuce s využitím zejména rovnovážného koncentračního efektu a retardace izotopové výměny ve dvoufázových systémech. Podstata způsobu podle uvedeného vynálezu spočívá v tom, že jedna z fází je vodným nebo nevodným roztokem izotopových složek a ligand o koncentraci 10^{-6} M až nasycený roztok, nebo je plynou směsí izotopových složek nebo plynou směsí izotopových složek a inertního plynu a druhá fáze je pevným sorbentem, jako jsou styren-divinylbenzenové měniče iontů, biosorbenty na bázi mycelií nižších hub a sorbenty na bázi celulózy, nebo je extrakčním činidlem, jako je tributylfosfát a trioktylamin, zakotveným případně na nosiči, jako je teflon, silikagel a celulóza, a dvoufázový systém vykazuje nelineární rovnovážnou izotermu pro sorpci anebo desorpci, případně extrakci anebo reextrakci, izotopových složek a komplexací izotopů ligandy, jako jsou ionty karbonátové, síranové, chloridové, citrátové a etylendiamintetraoctové, nebo použitím sorbentů a extrakčních činidel s chelatujícími funkčními skupinami, jako jsou skupiny karboxylové, hydroxylové, skupiny na bázi fosforu, dusíku a síry, anebo prací ve tmě, nebo při světle o vlnové délce v rozmezí 250 nm až 1 m dojde k retardaci izotopové výměny, přičemž teplota je v rozmezí -173 až 727°C a velikost částic sorbentu v rozsahu $1\ \mu\text{m}$ až $0,01\ \text{m}$, dále že k desorpci nebo k reextrakci izotopových složek se použijí roztoky sloučenin, jako jsou uhličitán sodný, dusičnan amonný, chlorid sodný, síran sodný, kyselina sírová, kyselina dusičná a kyselina chlorovodíková, dále sloučenin obsahujících komplexující ligandy, jako jsou ionty citrátové, etylendiamintetraoctové a izomáselné, a sice samotné nebo ve

směsi o celkové koncentraci 10^{-3} M až nasycený roztok. Způsobem podle uvedeného vynálezu lze např. použít vodný roztok izotopových složek, jako jsou $^{235}\text{U(VI)}$ a $^{238}\text{U(VI)}$ a ligand, jako jsou ionty nitrátové, síranové a karbonátové, o celkové koncentraci 0,01 M až 0,1 M, ve kterém izotopy ^{235}U a ^{238}U jsou ve výchozí směsi v molárním poměru 1:500 až 1:100. Jako pevný sorbent lze použít silně kyselé katexy na bázi styren-divinylbenzenového kopolymeru nebo sorbenty na bázi mycelia nižší houby kmene *P. chrysogenum*. Doba trvání kontaktu fází se volí v rozsahu 100 s až 167 min., pracuje se ve tmě nebo při světle o vlnové délce 250 až 650 nm, dále při počtu otáček míchadla v rozsahu 0,8 až $12,0\text{ s}^{-1}$, nebo s průtokovou rychlostí při kolonovém uspořádání v rozmezí 10^{-3} až 10^{-1} m/s a s pevným sorbentem o velikosti částic v rozsahu 0,1 až 1 mm a při teplotě v rozmezí 0 až 100°C , 273 až 373 K. K desorpci lze použít roztoky chloridu sodného + uhličitanu sodného, nebo uhličitanu sodného, nebo kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 0,1 M až 1,5 M.

Způsob podle vynálezu se vyznačuje podstatně vyššími separačními faktory, než jsou dosud dosahované při izotopové výměnných reakcích. Výrazné zvýšení hodnoty elementárního separačního faktoru, a sice na úroveň $1,10 \pm 0,4$, představuje, konkrétně pro separaci izotopů uranu, snížení celkového počtu separačních stupňů o 1 až 1,5 řádu, zkrácení doby pro ustavení stacionárního stavu a snížení zádrže obohaceného uranu v zařízení rovněž asi o 1 řád. Je možno pracovat s roztoky šestimocného uranu, není zapotřebí měnit jeho valenční stav a není nutné převádět uran před obohacováním na UF_6 , jako tomu je u dosud provozně používaných obohacovacích postupů. Dalším ekonomicky i technologicky významným momentem je ta skutečnost, že jako vstupní U-materiál lze použít očištěný uran, který stávající procesy „produkují“ a je reálně snížit obsah izotopu ^{235}U v tomto odpadu minimálně na polovinu.

Podstata separace izotopů podle tohoto vynálezu je dále popsána na příkladu sorpce:

a) Kontaktováním pevného sorbentu s vodným roztokem izotopů, např. $^{235}\text{U(VI)} + ^{238}\text{U(VI)}$, ve kterém koncentrace jednoho z izotopů je alespoň o polovinu až jeden řád vyšší než druhého, dochází k sorpci obou izotopů prakticky současně. Doba kontaktu se volí taková, aby postačila k dosažení počáteční fáze rovnovážného stavu sorpce.

b) Vzhledem ke koncentracím izotopů v roztoku je nutno volit takový sorbent, který vykazuje v oblasti koncentračních změn, ke kterým v průběhu sorpce dochází, pokud možno maximálně rozdílné směrnice úseků rovnovážné izotermy příslušející

cí jednotlivým izotopům. Výhodným se jeví, aby ta část sorpční izotermy, která přísluší izotopu o nižší koncentraci, měla směrnici asi 10^2 až 10^3 a část, příslušející izotopu vyšší koncentrace, asi 10.

c) Protože výběr sorbentu má svoje omezení ve vlastnostech sorbentů samotných, je možno také přizpůsobit složení roztoku vlastnostem sorbentu. V tomto smyslu přichází v úvahu změna absolutní koncentrace izotopů, např. ředěním, při zachování izotopového poměru v původní výši, dále úprava složení roztoku přidáním dalších složek, včetně komplexačních činidel.

d) Jako sorbenty výše uvedených vlastností lze použít např. tzv. biosorbenty (viz. čs. autorské osvědčení č. 184 471 a čs. autorské osvědčení č. 189 198, dále měniče iontů na bázi styren-divinylbenzenových kopolymerů, extrakční činidla zakotvená na nosiči, jako je teflon, celulóza a silikagel a podobně.

e) Pokud by neexistovala izotopová výměna, potom by se na sorbent zachytilo takové množství každého izotopu, které odpovídá příslušnému bodu na rovnovážné sorpční izotermě. Ve skutečnosti ovšem izotopová výměna probíhá a důsledkem je, že rozdíl v nasorbovaných množstvích izotopů, plynoucí z nelineárního průběhu rovnovážné izotermy, jsou současně, nebo postupně snižovány až na úroveň, odpovídající hodnotě rovnovážné konstanty příslušné izotopové výměnné reakce. Retardace izotopové výměny je proto spolu s nelineárním průběhem rovnovážné izotermy základní a bezpodmínečnou podmínkou tohoto způsobu separace. Lze toho dosáhnout (retardace) výběrem a správnou volbou typu sorbentu, složením roztoku, dále snížením teploty, omezením přístupu světla a včasným přerušením procesu, respektive správnou volbou doby kontaktu fází. Zvláště výhodným opatřením se jeví komplexace izotopové složky v jedné z fází, a sice buď přidávkou vhodného ligandu do roztoku nebo použitím sorbentu s komplexotvornými funkčními skupinami.

f) Totéž, co bylo výše uvedeno jako příklad sorpčního procesu, platí také ve svém principu pro desorpci a ji doprovázející izotopovou výměnu.

Příklad 1

2 g sorbentu zn. Ostsorb MV 6/5 (sorbent na bázi mycelia houby kmene *P. chrysogenum*), v H^+ -formě, nabotnalého a odstředěného, bylo za míchání, při rychlosti otáček míchadla 5 s^{-1} , při teplotě 20°C a za přístupu denního světla kontaktováno s 50 mililitry roztoku 0,01 M uranylnitrátu. Poměr izotopů ^{235}U : ^{238}U ve výchozím roztoku byl $0,725 \cdot 10^{-2}$. Po 3 hodinách byly obě fáze odseparovány a roztok, ve druhém stupni,

kontaktován s čerstvými 2 g téhož sorbentu opět 3 hodiny. Celkem byly provedeny čtyři takové sorpční stupně. Po každém stupni byla stanovena v kapalně fázi celková koncentrace uranu (spektrofotometrickou metodou s použitím činidla arsenazo I) a po posledním stupni, ve fázi sorbentu, izotopový poměr $^{235}\text{U}:^{238}\text{U}$ (pomocí hmotového spektrometru zn. Aldermaston-Micromass, model 30). Z výsledků byl vypočten elementární separační faktor jednoho stupně. Výsledek: 1,020.

Separací faktor je definován jako poměr izotopových poměrů $^{235}\text{U}:^{238}\text{U}$ ve fázi sorbentu k témuž izotopovému poměru ve fázi kapalně — v našem případě po 3 hodinách kontaktu fázi.

Příklad 2

Stejným pracovním postupem jako v příkladě 1, s tím rozdílem, že byl použit sorbent zn. Ostsorb MV 6/5, aktivovaný kyslíčnickem titaničitým, byly provedeny čtyři sorpční stupně. Z výsledku byl vypočten elementární separační faktor jednoho stupně. Výsledek: 1,025.

Příklad 3

5 g sorbentu zn. Ostsorb MV 6/5 v H^+ -formě (nabobtnalého a odstředěného), nasyceného uranem na kapacitu $4 \cdot 10^{-5}$ M U/g, bylo za míchání, při rychlosti otáček míchadla 5 s^{-1} , při teplotě 20°C a za přístupu denního světla kontaktováno s 20 ml roztoku 1 M chloridu sodného + 0,1 M uhličitanu sodného. Poměr izotopů $^{235}\text{U}:^{238}\text{U}$ v sorbentu na počátku pokusu byl $0,725 \cdot 10^{-2}$.

Po 1 hodině byly obě fáze odseparovány a k sorbentu byl přidán nový roztok výše uvedeného složení. Celkem byly provedeny 4 takové desorpční stupně. Po každém stupni byla stanovena celková koncentrace uranu v roztoku a po posledním stupni, ve fázi sorbentu, izotopový poměr $^{235}\text{U}:^{238}\text{U}$. Z výsledků byl vypočten elementární separační faktor jednoho stupně. Výsledek: 1,150.

Příklad 4

Stejným pracovním postupem jako v příkladě 3, s tím rozdílem, že k desorpci byl použit roztok 0,1 M uhličitanu sodného, byly provedeny čtyři desorpční stupně. Z výsledků byl vypočten elementární separační faktor jednoho stupně. Výsledek: 1,120.

Příklad 5

Stejným pracovním postupem jako v příkladě 3, s tím rozdílem, že k desorpci byl použit roztok 0,1 M kyseliny chlorovodíkové, byly provedeny 4 desorpční stupně. Z výsledků byl vypočten elementární separační faktor jednoho stupně. Výsledek: 0,980.

Princip metody řízené distribuce s využitím rovnovážného koncentračního efektu je použitelný pro separaci složek obecně. Jedná se např. o separaci látek blízkých vlastností, jako jsou vzácné zeminy, dále Zr — Hf, Ra 226 — Ba apod. Rovněž přípravu čistých látek, jako jsou materiály polovodičové, nukleární a analytické čistoty, lze touto metodou výhodně realizovat.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob separace izotopů metodou řízené distribuce s využitím zejména rovnovážného koncentračního efektu a retardace izotopové výměny ve dvoufázových systémech, vyznačující se tím, že jedna z fází je vodným nebo nevodným roztokem izotopových složek a ligand o koncentraci 10^{-6} M až nasycený roztok, nebo je plynou směsí izotopových složek nebo plynou směsí izotopových složek a inertního plynu a druhá fáze je pevným sorbentem, jako jsou styren-divinylbenzenové měniče iontů, biosorbenty na bázi mycelií nižších hub a sorbenty na bázi celulózy, nebo je extrakčním činidlem, jako je tributylfosfát a trioktylamín, zakotveným případně na nosiči, jako je teflon, silikagel a celulóza, a dvoufázový systém vykazuje nelineární rovnovážnou izotermu pro sorpci nebo/a desorpci, případně pro extrakci nebo/a reextrakci, izotopových složek a komplexací izotopu ligandy, jako

jsou ionty karbonátové, síranové, chloridové, citrátové a etylendiamintetraoctové, nebo použitím sorbentů a extrakčních činidel s chelatujícími funkčními skupinami, jako jsou skupiny karboxylové, hydroxylové, skupiny na bázi fosforu, dusíku a síry, nebo/a prací ve tmě nebo při světle o vlnové délce v rozmezí 250 nm až 1 m dojde k retardaci izotopové výměny, přičemž teplota je v rozmezí -173°C až 727°C a velikost částic sorbentu v rozsahu $1 \mu\text{m}$ až $0,01 \text{ m}$, dále se k desorpci nebo k reextrakci izotopových složek použijí roztoky sloučenin, jako jsou uhličitany sodný, dusičnan amonný, chlorid sodný, síran sodný, kyselina sírová, kyselina dusičná a kyselina chlorovodíková, dále sloučenin obsahujících komplexující ligandy, jako jsou ionty citrátové, etylendiamintetraoctové a izomáselné, a sice samotné nebo ve směsi o celkové koncentraci 10^{-3} M až nasycený roztok.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se použije vodný roztok izotopových složek, jako jsou $^{235}\text{U(VI)}$ a $^{238}\text{U(VI)}$ a ligand, jako jsou ionty nitrátové, síranové a karbonátové, o celkové koncentraci 0,01 M až 0,1 M.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že separované izotopy, jako jsou izotopy ^{235}U a ^{238}U , jsou ve výchozí směsi v molárním poměru 1:500 až 1:100.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se použijí pevné sorbenty na bázi mycelia nižší houby kmene *P. chrysogenum*, nebo silně kyselé katexy na bázi styren-divinylbenzenového kopolymeru.

5. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že doba trvání kontaktu fází se volí v rozsahu 100 s až 167 min.

6. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se pracuje ve tmě, nebo při světle o vlnové délce 250 až 650 nm.

7. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se pracuje při počtu otáček míchadla v rozsahu 0,80 až 12,0 s^{-1} , s průtokovou rychlostí při kolonovém uspořádání v rozmezí 10^{-3} až 10^{-1} m/s a s pevným sorbentem o velikosti částic v rozsahu 0,1 až 1 milimetr.

8. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se pracuje při teplotě v rozmezí 0 až 100 °C.

9. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že k desorpci se použije roztok chloridu sodného a uhličitanu sodného, nebo kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 0,1 až 1,5 M.