ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
(19)

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS OBJEVU K DIPLOMU ČÍS.

45

Přihlášeno: 14 04 81 /PO 27-81/
Právo přednosti od 14 04 81
Zveřejněno: Jaderná energie, 30, 5, 196-197
/1984/

Uděleno: 30 11 88

Vydáno: 15 06 89

MDT
621.039.32

Autoři objevu: ŠTAMBERG KAREL ing. CSc., PRAHA, CABICAR JOSEF prof. RNDr. CSc., PRAHA

Název objevu: **Kinetický izotopový jev při chemických a hmotnostně transportních dějích**

Předmět objevu:

1. Kinetický izotopový jev při chemických a hmotnostně transportních dějích v homogenních nebo heterogenních systémech, spočívající v tom, že závislost izotopového separačního faktoru na čase vykazuje extrém, jehož parametry, tj. čas, výška a šířka, jsou dány rozdílem reakčních, nebo/a transportních rychlostí izotopových složek a retardací izotopověvýměnné reakce.
2. Zákonitost vzniku extrému, uvedeného v bodě 1, spočívající v tom, že je dána přítomností n složek v systému, přičemž $n \geq 3$, z toho minimálně dvou a maximálně (n-1) izotopových složek o různé koncentraci.
3. Zákonitost maximalizace extrému, uvedeného v bodech 1 a 2, spočívající v tom, že je dána průběhem děje při teplotě s maximálně možným rozlišením hodnot rychlostních konstant, nebo/a difuzních koeficientů jednotlivých dílčích reakcí, nebo/a transportů, dále průběhem děje v oblasti nelineárních rovnovážných izoterm daného systému a popřípadě za přítomnosti komplexotvorných činidel, nebo/a bez přístupu světla.

Izotopy chemického prvku, což jsou nuklidy lišící se počtem neutronů, se vyznačují malými, přesto určitými rozdílnými jadernými, fyzikálními, a z některých hledisek i chemickými vlastnostmi. Rozdíly, pozorované nejen u izotopních atomů, ale i u molekul a útvarů vyšších (krystalů aj.) tyto atomy obsahujících, jsou obecně označovány jako izotopové jevy.

Předmět tohoto objevu se týká izotopových jevů vyskytujících se při průběhu chemických a hmotnostně-transportních dějů, tzn. týká se tzv. kinetických izotopových jevů, resp. efektů. Jejich současná interpretace je založena na aplikaci jednak srážkového modelu bimolekulárních reakcí, jednak teorie absolutních reakčních rychlostí, konkrétně teorie aktivovaného komplexu (L. MELANDER, W. H. SAUNDERS: Reaction Rates of Isotopic Molecules. J. Wiley & Sohns, New York 1980. S. S. ROGINSKIJ: Theoretische Grundlagen der Isotopenchemie. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlín 1962).

Při odvození se předpokládá, že v systému probíhají dvě paralelní reakce:

$$AJ_1 + B \xrightarrow{k_1} P_1 \qquad (1)$$

$$AJ_2 + B \xrightarrow{k_2} P_2 \qquad (2)$$

kde AJ_1, AJ_2 jsou výchozí složky a P_1, P_2 produkty obsahující izotopy J_1 a J_2; k_1 a k_2 jsou příslušné rychlostní kontanty reakcí (1) a (2). Ke kvantifikaci kinetického izotopového jevu se pak používá poměr rychlostních konstant (k_1/k_2), který podle obou teorií, je funkcí především rozdílu energií nulového bodu výchozích složek. V tomto smyslu probíhá rychleji reakce, na které se podílí lehčí izotop. Dále z odvozených vztahů vyplývá, že kinetický izotopový efekt bude největší pro izotopy vodíku a se stoupající hmotností izotopů, že bude rychle klesat, tzn. že poměr k_1/k_2 se bude blížit k jedné. Samotný výpočet poměru rychlostních konstant, event. jiných charakteristických kinetických veličin, je vzhledem k nedostupnosti potřebných dat velmi obtížný a pro heterogenní systémy, které z technického hlediska jsou nejzajímavější, prakticky neproveditelný.

Podstatou objevu je zjištění, že za určitých podmínek, při průběhu chemických a hmotnostně-transportních dějů, existuje kinetický izotopový efekt závislý především na složení systému, tzn., na koncentraci, druhu i počtu reagujících, příp. transportovaných složek. Proto byl tento efekt nazván "kinetický izotopový jev při chemických a hmotnostně transportních dějích", resp. "kinetický izotopový jev rezultující především ze složení systému".

Teoretický důkaz

Jestliže v čase t = 0 se uvedou do kontaktu složky A, B a CD, z nichž A a B se od sebe liší izotopovým složením a koncentrací ($A \ll B$), začnou probínat paralelní reakce, dle složení systému vratné, nebo nevratné, analogické s reakcemi (1) a (2):

$$A + CD \xrightarrow{r_A} AC + D \qquad (3)$$

$$B + CD \xrightarrow{r_A} BC + D \qquad (4)$$

(kde r_A a r_B jsou reakční rychlosti).

V souladu s obecnými zákonitostmi chemické kinetiky, resp. hmotnostně-transportních dějů, a to v důsledku různé koncentrace složek A a B, avšak i složení systému jako celku, rychlosti reakcí (3) a (4) jsou obecně různé, což má za následek postupné zvyšování rozdílu mezi izotopovým složením (izotopovým poměrem) v čase t = 0 ($(A/B)_o$) a v čase t ($(A/B)_t$). Jsou-li pak rozdíly v rychlostech reakcí (3) a (4) dostatečně velké, dojde k porušení izotopově-výměnné rovnováhy a jako následná začne probíhat reakce izotopové výměny:

$$A + BC \underset{}{\overset{r_{AB}}{\rightleftharpoons}} AC + B \qquad (5)$$

kde r_{AB} značí reakční rychlost.

Tato reakce opět snižuje důsledky plynoucí z různých rychlostí r_A a r_B, a to v tom smyslu, že poměr koncentrací izotopových složek je v rovnovážném stavu dán rovnovážnou konstantou reakce (5) K_{AB}. A protože hodnoty těchto konstant jsou zpravidla blízké jedné ($K_{AB} \leq 1{,}01$-až 1,000 1), dříve či později je poměr A/B prakticky roven poměru v čase t = 0. Je zřejmé, že v limitním případě systém může být již v průběhu reakcí (3) a (4) ve stavu dynamické izotopově-výměnné rovnováhy, jestliže r_{AB}, v relaci k r_A a r_B, je dostatečně rychlá; zjišťované izotopové jevy jsou potom vlastně jevy rovnovážnými dané reakcí (5).

Z uvedeného vyplývá, že v obecném případě, veličina charakterizující popisovaný izotopový jev je časově závislá - v čase prochází extrémem, jehož poloha, výška i šířka je funkcí parametrů systému. K maximalizaci tohoto extrému přispívá především : (i) složení systému, zvláště pak různost koncentrací izotopových složek ($A \neq B$), (ii) retardace rychlosti izotopově-výměnné reakce.

Výše uvedený princip reakčního mechanismu je založen na předpokladu, že každá složka (ion, komplex, molekula, apod.), včetně izotopových složek, se chová, resp. reaguje, nejen v souladu se svou velikostí, hmotností, nábojem, hydratací apod., ale také úměrně ke své koncentraci a složení systému jako celku. Neboť je známo, že aktivní koeficienty, difuzní koeficienty, koeficienty přestupu hmoty, děje probíhající na mezifázovém rozhraní, sorpční a desorpční procesy apod., jsou závislé na koncentraci dané složky i na iontové síle systému. V tomto smyslu platí proto uvedený princip pro popis uvažovaných dějů probíhajících jak v homogenních, tak i v heterogenních systémech. V případě homogenního systému je však problematičtější způsob sledování koncentračních změn, resp. poměrů $(A/B)_t$, které je nutno odlišit od změn poměrů $(AC/BC)_t$ - bylo by zapotřebí chemického zásahu, např. srážení, kterým by se oddělily výchozí látky od produktů. Schůdnější a ovšem i technicky významnější je studium a určení popisovaného izotopového jevu v heterogenním systému, kde produkty, tj. AC a BC, jsou součástí jedné z fází, např. pevného sorbentu, extrakčního činidla nebo vodného roztoku.

K popisu kinetických dějů, v heterogenním systému vymezeném rovnicemi (3) až (5), lze použít ternární kinetické modely na bázi Fickových, Nernstových-Planckových, event. i Stefanových-Maxwellových rovnic. Nebo lze použít, jak pro homogenní tak i heterogenní systémy, chemicko-kinetického způsobu popisu soustav reakcí, resp. komplexních reakcí, který je založen na aplikaci zpravidla jednoduchých kinetických funkcí (tzv. zdrojových funkcí), popisujících průběh koncentračních změn dané složky v dané dílčí reakci.

Prvý způsob je exaktnější, zatímco chemicko-kinetický způsob popisu vede na modely snáze řešitelné (i když prakticky pouze numericky, pomocí výpočetní techniky) a celkově jednodušší. Konkrétně, soustavu reakcí (3) až (5) lze popsat dvěma kinetickými rovnicemi, tj. pro celkovou koncentrační změnu jednak složky (A), jednak složky B (změna třetí složky, CD, je dána bilancováním systému):

$$r_{A\Sigma} = r_{A3} + r_{A5} \qquad (6)$$

$$r_{B\Sigma} = r_{B4} + r_{B5} \qquad (7)$$

kde

r_{A3}, r_{A5} jsou kinetické funkce (zdrojové funkce), popisující rychlost koncentrační změny složky A dle dílčích reakcí (3) a (5),

r_{B4}, r_{B5} jsou zdrojové funkce popisující rychlost koncentrační změny složky B dle dílčích reakcí (4) a (5),

$r_{A\Sigma}$, $r_{B\Sigma}$ jsou rychlosti celkových měřitelných koncentračních změn složek A a B v daném systému.

Pokud v reálném systému vstupují izotopové složky do většího počtu reakcí, potom rychlosti celkových koncentračních změn jsou dány následujícími sumacemi zdrojových funkcí:

$$r_{A\Sigma} = \sum_{j=1}^{k} (r_A)_k + \sum_{j=1}^{m} (r_A)_m \qquad (8)$$

$$r_{B\Sigma} = \sum_{j=1}^{l} (r_B)_l + \sum_{j=1}^{m} (r_B)_m \qquad (9)$$

kde k, l, m odpovídá počtu jednotlivých dílčích reakcí typu (3), (4), (5). Řešením rovnic (6) a (7), resp. (8) a (9), nebo výše zmíněných modelů na bázi, např., Stefanových-Maxwellových rovnic, se získá závislost koncentarce izotopových složek na čase, které potom se použijí k výpočtu veličiny charakterizující koncentrační izotopový jev, např. k výpočtu separačního faktoru α_t, nebo koncentračního faktoru β_t:

$$\alpha_t = \left[\frac{C_{A\Sigma} \cdot q_{BC\Sigma}}{C_{B\Sigma} \cdot q_{AC\Sigma}} \right]_t \neq \text{konst.} \qquad (10)$$

$$\beta_t = \frac{(C_{A\Sigma} / C_{B\Sigma})_t}{(C_{A\Sigma} / C_{B\Sigma})_{t=0}} \neq \text{konst.} \qquad (11)$$

kde $C_{A\Sigma}$, $C_{B\Sigma}$ a $q_{AC\Sigma}$, $q_{BC\Sigma}$ jsou koncentrace izotopových složek ve fázi "C" a "q".

Jak již bylo uvedeno, v obecném případě hodnoty obou veličin vykazují v čase extrém.

Experimentální důkaz

Podle současné teorie kinetických (i rovnovážných) izotopových jevů (viz výše; MELANDER; ROGINSKIJ) je velikost tohoto jevu i v systému, kde probíhá chemická reakce, v podstaté dána podílem hmotností příslušných izotopových složek. A to v tom smyslu, že čím je tento podíl blíže k jedničce, tím je izotopový efekt menší. Takže, při reakcích izotopů těžkých nuklidů, izotopové jevy by měly být minimální a prakticky i obtížně stanovitelné. To je zřejmě důvod, proč nebyly doposud studovány závislosti $\alpha_t = f(t)$, i když rovnovážným stavům určitá pozornost věnována byla (např. pro systém vodná fáze - ionex, obsahující izotopy $^{235}U(VI)$ - $^{238}U(VI)$, $\alpha_{t\to\infty} \equiv K_{AB} \cong 1{,}000\ 1\text{-}1{,}000\ 6$ (viz K. ŠTAMBERG, J. CABICAR: Jad. energie 27, č. 8-9, str. 338 (1981); 27, č. 11, str. 406 (1981).

Z toho je zřejmé, že právě systémy, obsahující izotopy těžkých prvků, jsou nejvhodnější k ověření existence "kinetického izotopového jevu při chemických a hmotnostně transportních dějích", který se musí projevit tím, že v průběhu reakce, event. transportního děje, dojde ke statisticky významnému odklonu α_t, event. β_t, od jedničky. Konkrétně byly použity sloučeniny přírodního šestimocného uranu, které jsou chemicky stálé a jejichž izotopické složení odpovídá základní podmínce, totiž, že $A \ll B$ ($A \equiv {}^{235}U$, $B \equiv {}^{238}U$; přírodní uran obsahuje přibližně 0,715 % ^{235}U a 99,28 % ^{238}U).

Experimentálně byl popisovaný izotopový jev stanoven v heterogenních systémech, sestávajících z vodného roztoku dané uranové soli a z pevného sorbentu, nebo z kapalinového extrakčního činidla. Pracovní postup spočíval v tom, že v čase t = 0 byly fáze uvedeny v míchaném reaktoru do kontaktu a v daných časových intervalech byly odebírány vzorky vodné fáze, ve kterých byla pak stanovena jednak celková koncentrace uranu C_t, jednak byl pomocí hmotnostního spektrometru určen izotopový poměr $^{235}U/^{238}U$. Z těchto dat byl pro každý odběrový čas počítán separační faktor α_t včetně jeho standardní odchylky σ_α. Detailní popis pracovního postupu, způsob vyhodnocení experimentálních dat i výsledky jsou publikovány (viz. J: CABICAR, K. ŠTAMBERG: Isotopenpraxis, 20, č. 5, str. 173 (1984); Reactive Polymers, 1, str. 309 (1983)). Proto jsou zde uvedeny výsledky pouze v grafické formě, a sice jako závislosti celkové koncentrace U(VI) ve vodném roztoku (C_t, mol.dm^{-3}) a separačního faktoru ($\alpha_t \pm \sigma_\alpha$) na čase (t, min). Na obr. 1-5 jsou vyhodnocena experimentální data získaná při sledování sorpce uranu na měniče iontů a na obr. 6 a 7 data z extrakce uranu kapalinovými extrakčními činidly. Výsledky se konkrétně týkají následujících systémů:

Obr. 1 - vodný roztok UO_2SO_4 + silně kyselý katex zn. Amberlite IR-120 v H^+-formě. 1 - $C_t = f(t)$, 2 - $\alpha_t \pm \sigma_\alpha = f(t)$;

obr. 2 - vodný roztok UO_2SO_4 + slabě kyselý katex zn. Amberlite IRC-84 v H^+-formě. 1 - $C_t = f(t)$, 2 - $\alpha_t \pm \sigma_\alpha = f(t)$, 3 - $(\alpha_t)_{cal} = f(t)$, hodnoty α_t získané výpočtem, tj. řešením rovnic typu (6) a (7);

obr. 3 - vodný roztok UO_2SO_4 (+ Na_2SO_4, 0,10 mol.dm^{-3}) + silně bazický anex zn. Amberlite IRA-400 v čase t = 0 v OH^- (křivky 1 a 2), Cl^- (křivky 3 a 4) a SO_4^{2-} (křivky 5 a 6) - formě. 1, 3, 5 - $C_t = f(t)$, 2, 4, 6 - $\alpha_t \pm \sigma_\alpha = f(t)$;

obr. 4 - vodný roztok UO_2SO_4 (+ Na_2SO_4, 0,10 mol.dm^{-3}) + slabě bazický anex zn. Amberlite IRA-93 v čase t = 0 v OH^- (1, 2), Cl (3, 4) a SO_4^{2-} (5, 6) - formě. 1, 3, 5 - $C_t = f(t)$, 2, 4, 6 - $\alpha_t \pm \sigma_\alpha = f(t)$;

obr. 5 - závislosti převzaté z obr. 4 pro Amberlite IRA-93 v OH^- - formě, doplněné daty získanými výpočtem. 1 - $C_t = f(t)$, 2 - $\alpha_t \pm \sigma_\alpha = f(t)$, 3 - $(\alpha_t)_{cal} = f(t)$, hodnoty α_t získané řešením rovnic typu (6) a (7);

obr. 6 - vodný roztok UO_2SO_4 (+ H_2SO_4, 0,10 mol.dm^{-3}) + n-trioktylamin, 0,10 mol.dm^{-3} (roztok v kerosinu), v čase t = 0 ve formě volné báze. 1-- C_t - f(t), 2 - $\alpha_t \pm \sigma_\alpha = f(t)$;

obr. 7 - vodný roztok $UO_2(NO_3)_2$ (+ HNO_3, 2,0 mol.dm^{-3}) + tributylfosfát, 0,10 mol.dm^{-3} (roztok v kerosinu), v čase t = 0 v HNO_3 - formě. 1 - $C_t = f(t)$, 2 - $\alpha_t \pm \sigma_\alpha = f(t)$.

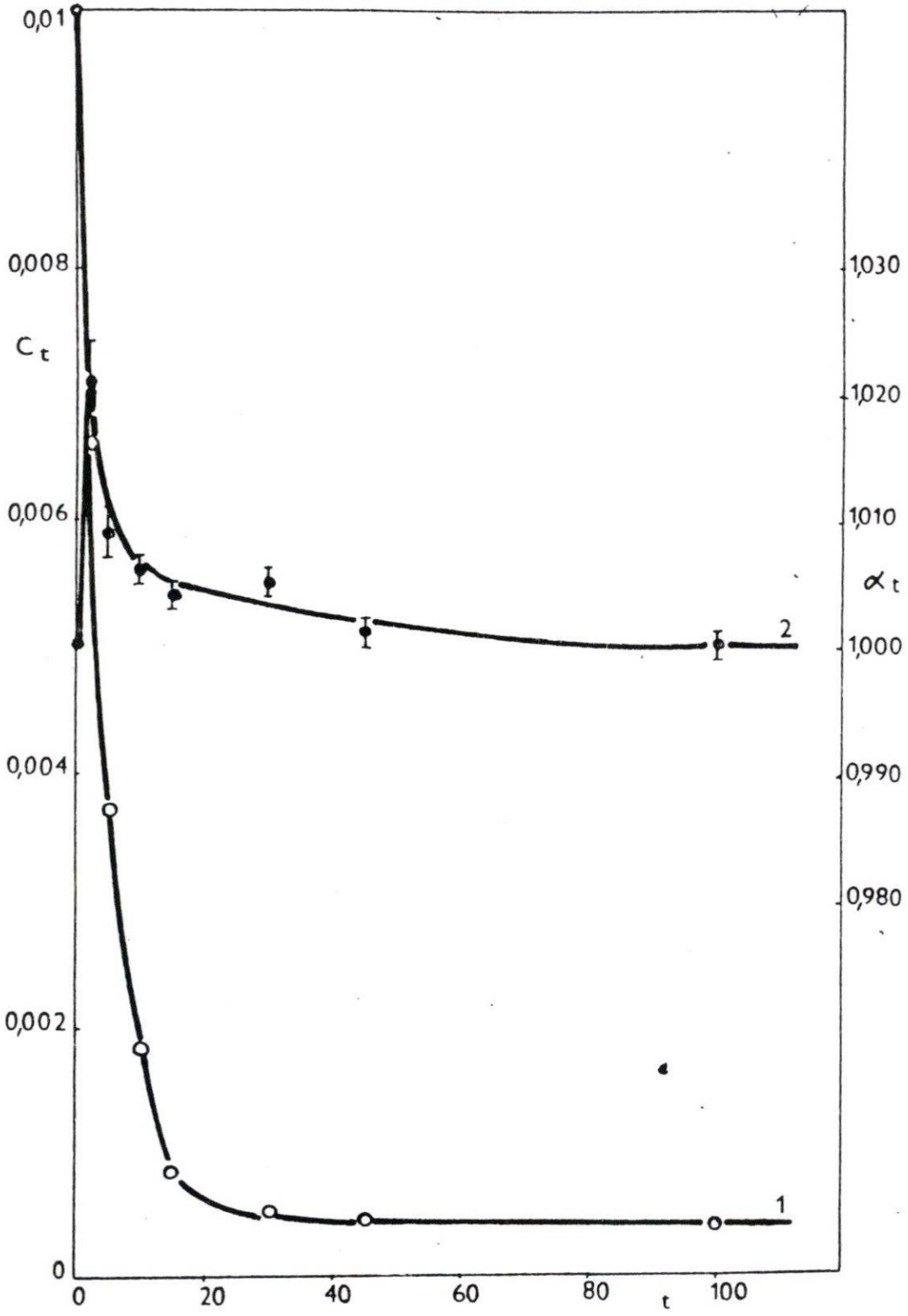
Jak je patrné, experimentálně nalezené závislosti $\alpha_t \pm \sigma_\alpha = f(t)$ vykazují maximum nebo minimum a v místě tohoto extrému, jak vyplývá ze směrodatných odchylek, se hodnoty separačního faktoru významně statisticky liší od jedničky, resp. od hodnoty rovnovážné. Je rovněž zřejmé, že tyto extrémy nelze vysvětlit na základě současných teorií kinetického, event. rovnovážného jevu, podle kterých, např., lehčí izotopová složka reaguje rychleji, než těžší složka, takže α_t by mělo být vždy větší než jedna, což je ovšem v rozporu s experimentálními výsledky na obr. 3. Především však jsou v nesouhlasu s dosavadní teorií kinetického izotopového efektu extrémní hodnoty separačních faktorů α_t. V této souvislosti je nutno upozornit na polohu extrému v čase i na jeho tvar pro různé systémy. Např. při extrakci s n-trioktylaminem (viz obr. 6) je extrém úzký, v intervalu 0-30 sekund, tzn. experimentálně obtížně postihnutelný. V případě sorpce je analogická situace u systému se silně kyselým katexem (viz obr. 1). Relativně široké extrémy jsou pak u systémů s tributylfosfátem (viz obr. 7) a se slabě kyselým katexem (viz obr. 2). Vliv složení systému, konkrétně formy ionexu, je zřejmý z výsledků na obr. 3 a 4. Na obr. 2 a 5 jsou kromě experimentálních dat zakresleny také hodnoty $(\alpha_t)_{cal}$ získané výpočtem (J. CABICAR. K. ŠTAMBERG: Isotopenpraxis 20, č. 5, str. 173 (1984)); vzhledem k tomu, že většina těchto vypočítaných hodnot leží v intervalu $\alpha_t \pm 1\sigma_\alpha$ až $\alpha_t \pm 2\sigma_\alpha$, je možné považovat použitý chemicko-kinetický model za vyhovující a za verifikovaný.

Závěrem lze konstatovat, že předložené experimentální výsledky korespondují s teorií a modelem nového kinetického izotopového efektu, který byl nazván "kinetický izotopový jev při

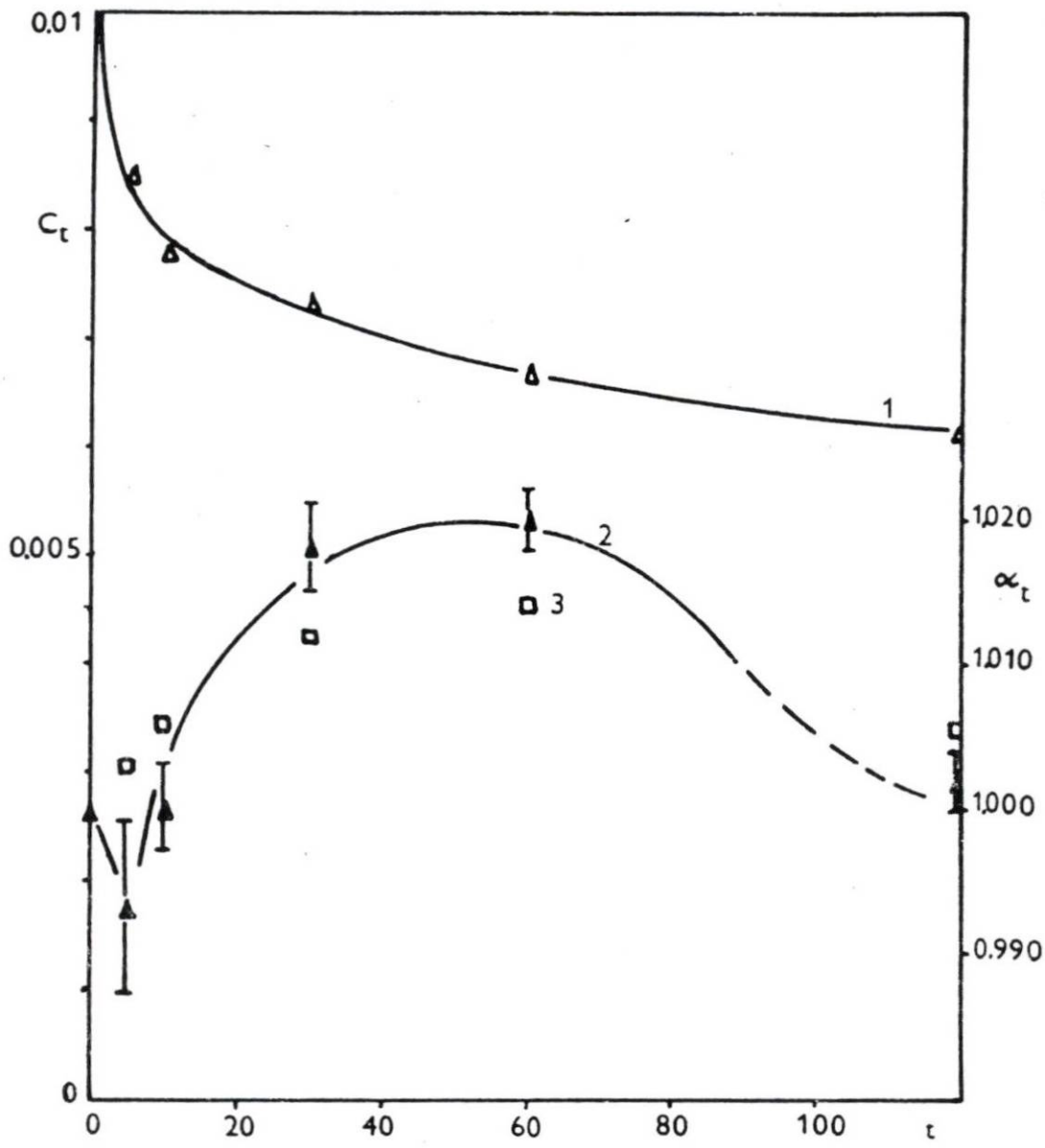
chemických a hmotnostně transportních dějích". Zákonitosti tohoto jevu, verifikované na sorpčních a kapalinově extrakčních systémech, lze zobecnit v tom smyslu, že se vztahují také na membránové děje a na děje probíhající na mezifázovém rozhraní, jako jsou např. osmóza, reversní osmóza, dialýza, elektrodialýza, iontová flotace, apod. Technická využitelnost popisovaného izotopového jevu je v oblasti separace izotopů a látek blízkých vlastností vůbec, kde se naskýtá možnost dosažení aparaturního zjednodušení procesu i výrazných ekonomických úspor. Je ovšem nutno uvést, že aparaturně-technologické řešení tohoto separačního procesu, který má charakter nerovnovážného děje, nutně předpokládá znalost verifikovaného matematicko-fyzikálního modelu, bez kterého by optimalizace technologických i aparaturně-konstrukčních parametrů byla zřejmě obtížná. Jako konkrétní aplikace přicházejí v úvahu např. částečná separace izotopů uranu (příprava tzv. slabě obohaceného uranu, tj. jaderného paliva pro jaderné reaktory lehkovodního typu), dále izotopů lithia, uhlíku, dusíku, vápníku a bóru, ale též separace vzácných zemin a jiných látek blízkých vlastností.

Poznatky objevu zakládají podstatu vynálezů, na něž byla udělena čs. autorská osvědčení č. 214 904, 214 905, 224 844, 225 464, 235 645, 236 419 a 238 930.

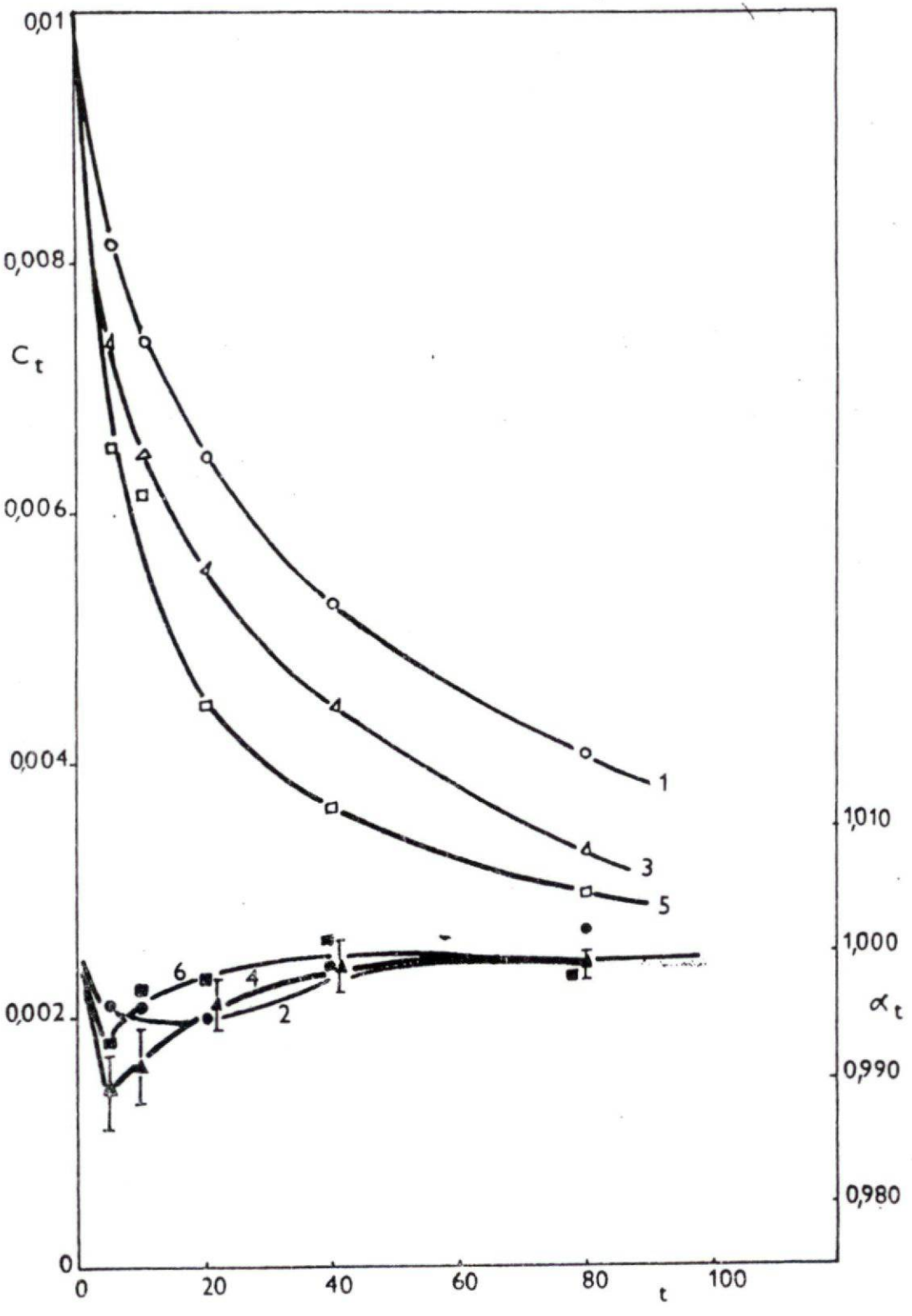
7 výkresů


0,01
0,008
0,006
0,004
0,002
0
C_t
1,030
1,020
1,010
1,000
0,990
0,980
α_t
0
20
40
60
80
100
t
1
2

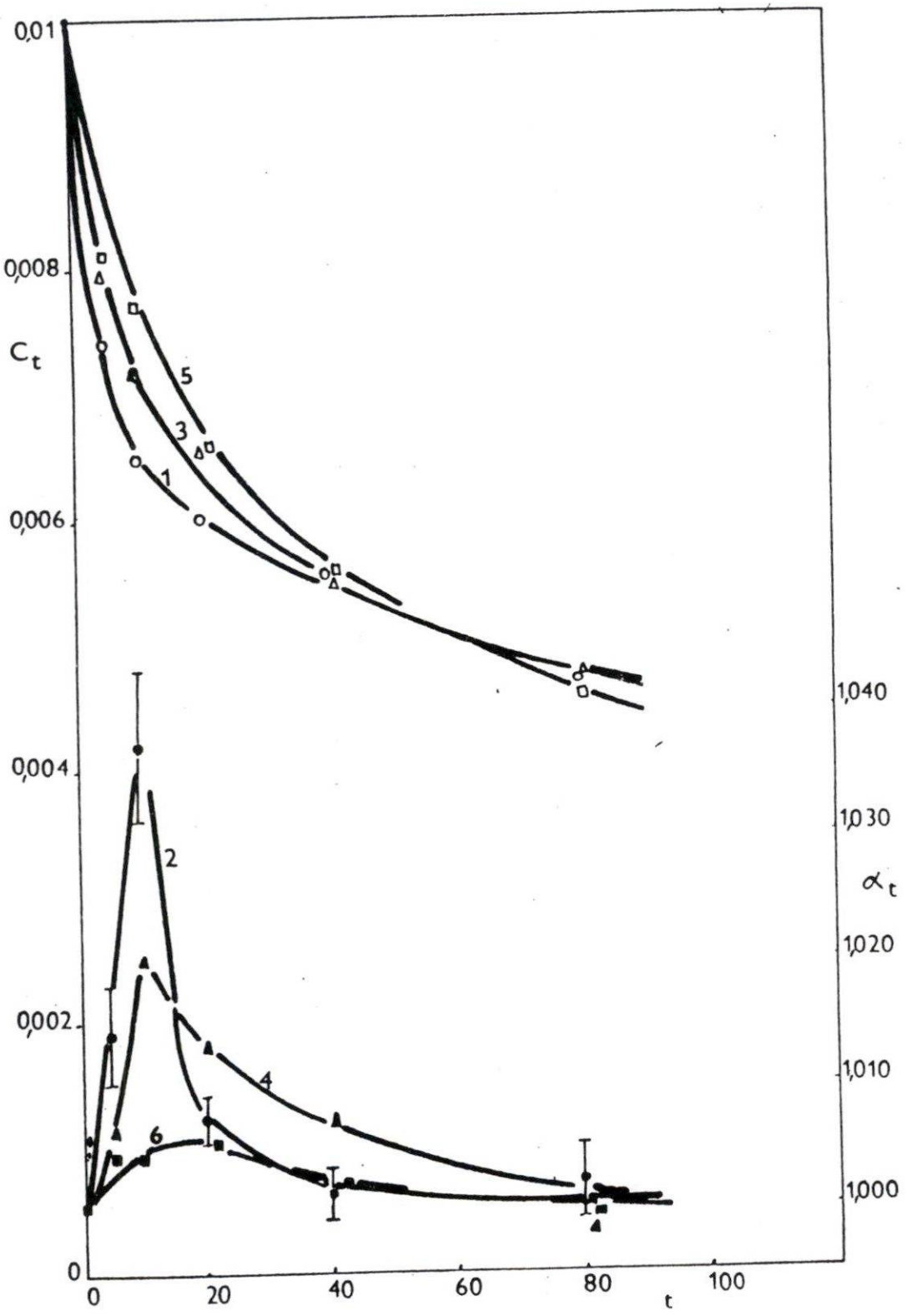
Obr. 1



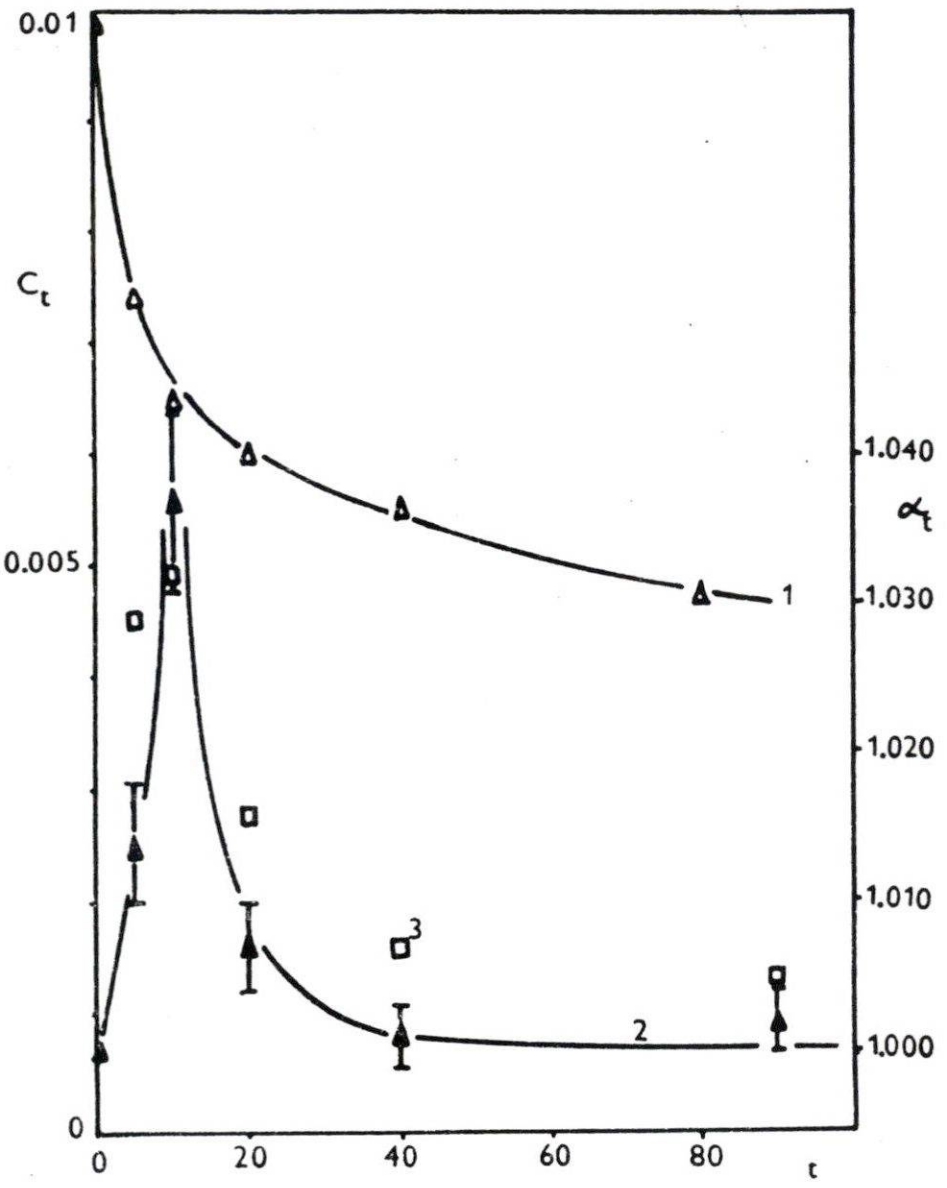
Obr. 2


0,01
0,008
0,006
0,004
0,002
0
C_t
0
20
40
60
80
100
t
1
3
5
6
4
2
1,010
1,000
0,990
0,980
α_t

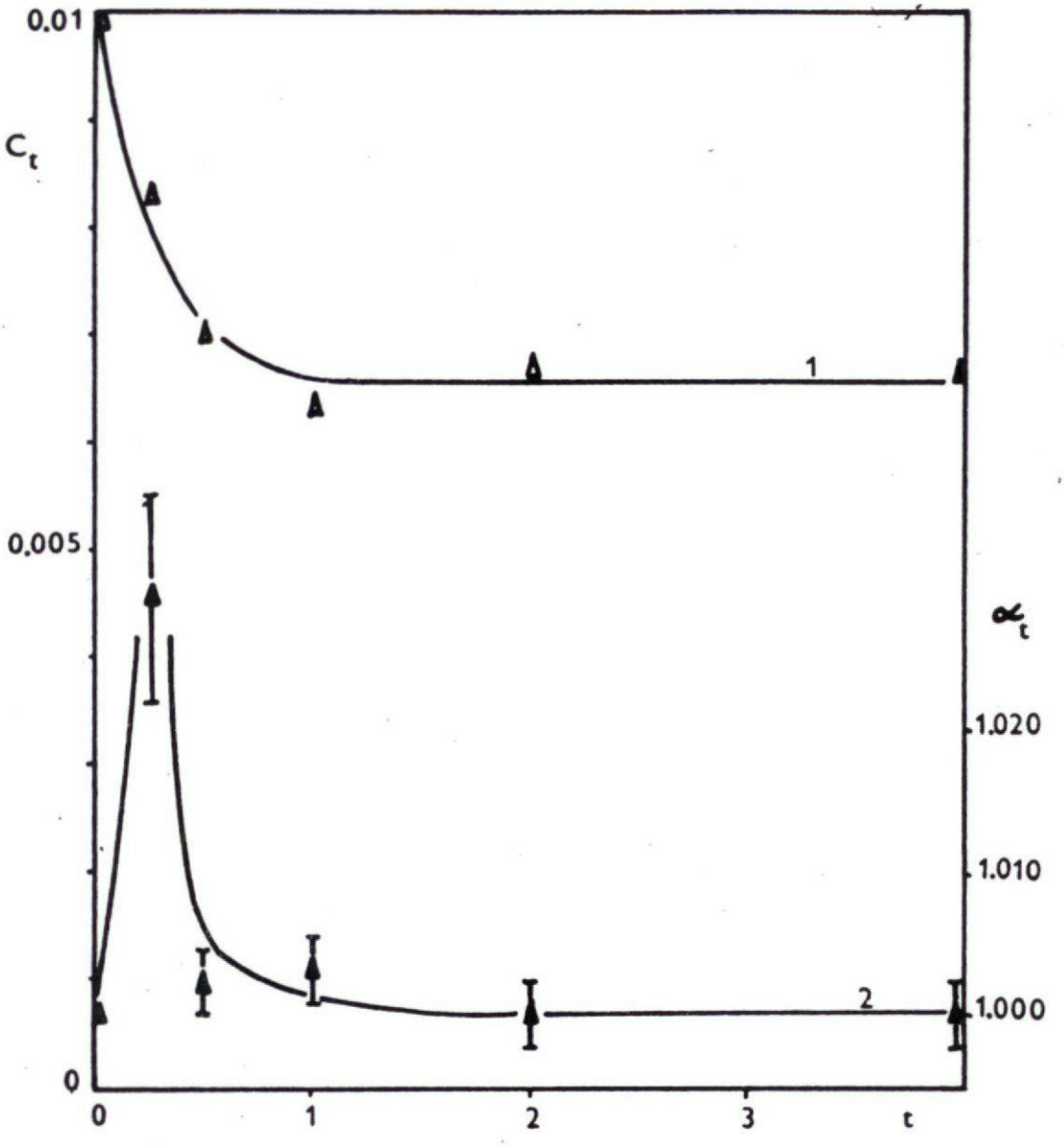
Obr. 3


0,01
0,008
0,006
0,004
0,002
0
C_t
5
3
1
2
4
6
1,040
1,030
1,020
1,010
1,000
α_t
0
20
40
60
80
100
t

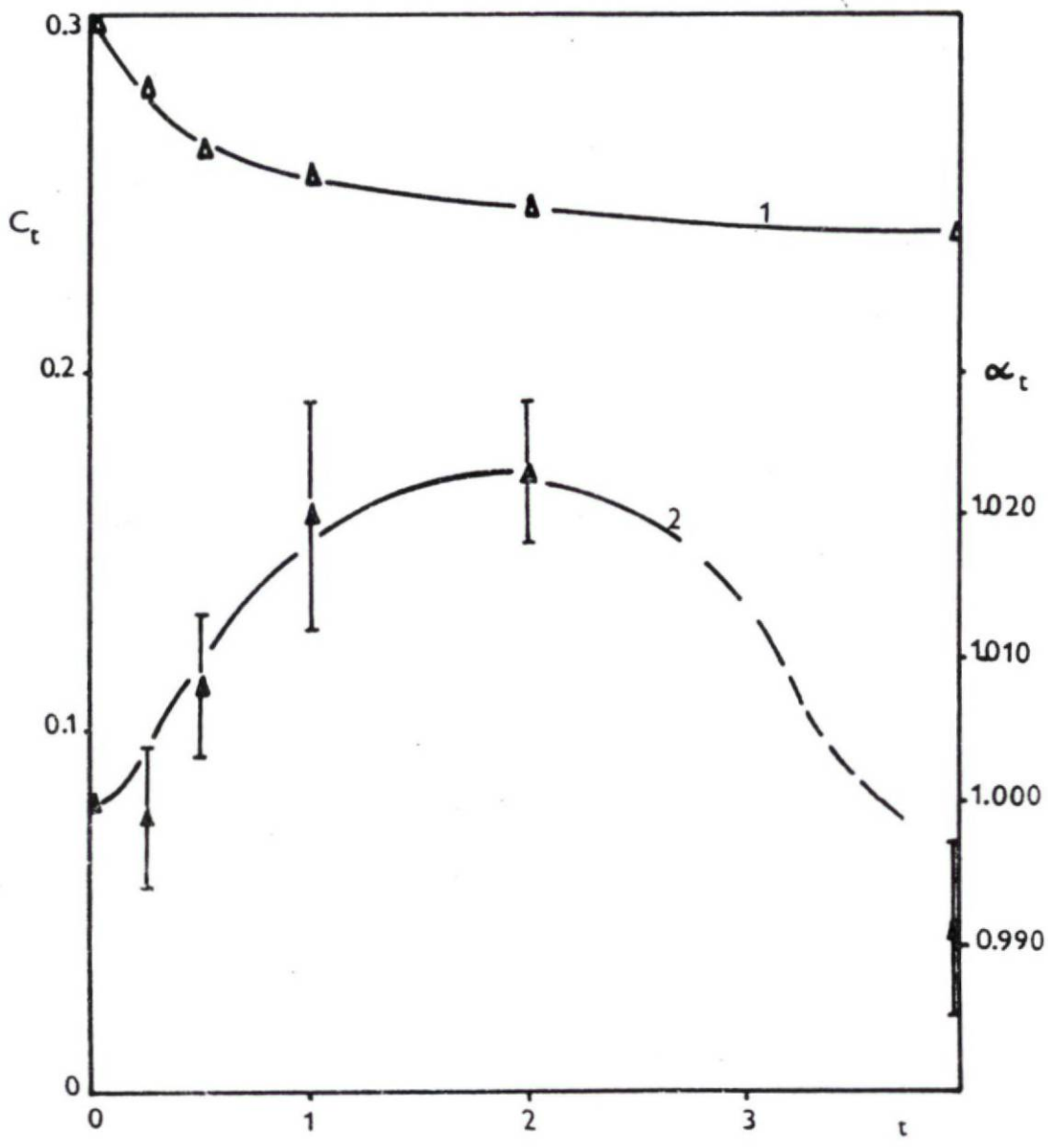
Obr. 4



Obr. 5



Obr. 6



Obr. 7