



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **112690** (13) **C2**
(51) МПК**G21F 9/28** (2006.01)**B01D 59/24** (2006.01)**B01D 11/02** (2006.01)**C22B 3/16** (2006.01)ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД****(21)** Номер заявки: **а 2014 12371****(22)** Дата подання заявки: **17.11.2014****(24)** Дата, з якої є чинними
права на винахід: **10.10.2016****(41)** Публікація відомостей
про заявку: **25.05.2016, Бюл.№ 10****(46)** Публікація відомостей
про видачу патенту: **10.10.2016, Бюл.№ 19****(72)** Винахідник(и):**Борц Борис Вікторович (UA),
Іванова Стелла Федорівна (UA),
Казарінов Юрій Геннадійович (UA),
Неклюдов Іван Матвійович (UA),
Сіренко Сергій Анатолійович (UA),
Ткаченко Віктор Іванович (UA)****(73)** Власник(и):**НАЦІОНАЛЬНИЙ НАУКОВИЙ ЦЕНТР
"ХАРКІВСЬКИЙ ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ
ІНСТИТУТ",**

вул. Академічна, 1, м. Харків, 61108 (UA)

(56) Перелік документів, взятих до уваги
експертизою:
Неклюдов И.М. Сравнение и анализ
существующих методов извлечения урана и
его соединений из материалов атомной
энергетики: Обзор / И.М. Неклюдов, Н.А.
Азаренков, Б.В. Борц и др. - Харьков: ННЦ
ХФТИ, 2008. - 62 с.
Мясоедов Б.Ф. Сверхкритическая
флюидная экстракция радионуклидов /Б.Ф.
Мясоедов, Ю.М. Куляко, А.Ю. Шадрин,
М.Д.Самсонов // Сверхкритические
Флюиды: Теория и Практика. - 2007. - Т.2. -
№ 3. - С. 5-24
EA 014409 B1, 30.12.2010
RU 2274486 C2, 20.04.2006
US 20080115627 A1, 22.05.2008
US 5011594 A, 30.04.1991
JP 9264995 A, 07.10.1997
CA 1144343 A, 12.04.1983**(54) СПОСІБ НАДКРИТИЧНОЇ ФЛЮЇДНОЇ ЕКСТРАКЦІЇ КОМПЛЕКСІВ МЕТАЛУ****(57)** Реферат:

Винахід належить до галузі хімії, зокрема до техніки надкритичної флюїдної екстракції металів з твердої фази за допомогою розчинів екстрагентів при підвищеному тиску. Спочатку створюють надкритичний розчинник в реакторі і розчиняють комплекси металу з лігандами у присутності води. Створюють градієнт температури не менше 0,10 °C/см уздовж вертикального стовпа надкритичного розчинника при вищій температурі нижнього рівня стовпа в порівнянні з його верхнім рівнем. Екстракцію комплексів металу з лігандами з реактора здійснюють з шару, що знаходиться в нижній частині стовпа надкритичного розчинника. При використанні діоксиду вуглецю як надкритичного розчинника для екстракції комплексів урану в екстрагованих

UA 112690 C2

матеріалах спостерігалася зміна ізотопного складу із збільшенням змісту ізоотопу ^{235}U на 20 % у порівнянні з природним вмістом.

Винахід належить до галузі хімії, зокрема до надкритичної флюїдної екстракції металів з твердої фази за допомогою розчинів екстрагентів при підвищеному тиску.

Використання надкритичних флюїдів (НКФ) в процесах екстракції ґрунтується на високій розчинювальній здатності різних речовин в надкритичному стані, яка може бути порівняна з розчинювальною здатністю рідких органічних розчинників. Використовується також істотна особливість, пов'язана з тим, що розчинювальна здатність флюїду в надкритичній області зазнає значні зміни при малих змінах температури і тиску. Це у свою чергу дозволяє проводити поглиблене фракціонування початкової сировини і регенерацію розчинника без додаткових енергетичних витрат шляхом дроселювання флюїду до тиску, при якому розчинність дуже мала.

Найважливішою перевагою НКФ технологій є можливість передбаченого масштабування технологічних процесів від лабораторного рівня до рівня промислового виробництва із збереженням основних характеристик технологічного процесу.

Надкритичну флюїдну екстракцію здійснюють, як правило, по схемі двостадійного безперервного процесу в апаратах високого тиску, наприклад, в тарілчастих колонах. На першій стадії надкритичний газ контактує з рідкою або твердою сумішшю, витягуючи розчинні компоненти. На другій стадії екстрагент регенерується шляхом скидання тиску або зміни температури, що приводить до повного осадження речовин, які екстрагують. Потім робочі параметри газу змінюють до необхідних значень і знову направляють його на першу стадію, організовуючи циркуляцію екстрагента.

Відомі способи надкритичної екстракції різних металів (Wai C.M.; Smart N.G.; Phelps, US Patent 5606724 A. Оpubл. 25 лютого 1997 р.; Beckman E.J.; Russel A.J. US Patent 5641887 A. Оpubл. 24 червня.1997 р.; Wai C.M. Patent PCT International; WO 9533541 A1. Оpubл. 14 грудня 1995 р.), що дозволяють проводити екстракцію різних металів, таких як уран, рідкоземельні елементи. За цими способами матриця (пісок, папір, поверхня неіржавіючої сталі і тому подібне), що містить метали, обробляється комплексом, розчиненим в надкритичному діоксиді вуглецю. Як комплекси використовувалися різні органічні сполуки, якнайкращі результати спостерігалися для фторованих β -дикетонів.

Відомий також спосіб (Мурзин А.А., Старченко В.А., Шадрин А.Ю. та інш. Доповідь "Decontamination of Real World Contaminated Stainless Steel Using Supercritical CO₂". Spectrum'98, Denver, Colorado, USA, September 13-18, 1998, Proceedings, American Nuclear Society Inc, USA, 1998, р. 94-98). За цим способом матриця (пісок, папір, поверхня неіржавіючої сталі і тому подібне), що містить цезій, обробляється сумішшю краун-ефіру і ді-2-етилгексилфосфорної кислоти, розчиненими в надкритичному діоксиді вуглецю. Спосіб дозволяє екстрагувати цезій і трансуранові елементи з різних матриць.

Відомий спосіб надкритичної флюїдної екстракції металів, що включає витримку матриці, що містить метал, в камері високого тиску в середовищі надкритичного розчинника у присутності води, поліфторкарбонів кислот і поліетиленгліколів (Бабаин В.А., Киселева Р.Н., Мурзин А.А., та інш. Патент РФ № 2168779 "Способ сверхкритической флюидной экстракции металлов". БИ №16. 10.06.2001. МПК G21F 9/28).

Як найближчий аналог можна розглянути, наприклад, спосіб надкритичної флюїдної екстракції металів, за яким створюють надкритичний розчинник в реакторі і розчиняють комплекси металу з лігандами у присутності води. Після витримки здійснюють екстракцію розчинених комплексів металу з лігандами з реактора (Мясоедов Б.Ф., Куляко Ю.М., Шадрин А.Ю., Самсонов М.Д. Сверхкритическая флюидная экстракция нуклидов // "Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика". Том 2. № 3. 2007).

Загальним недоліком всіх наведених вище способів є неможливість зміни ізотопного складу металу при його екстракції з реактора.

Задачею, на вирішення якої направлений винахід, що патентується, є удосконалення способу надкритичної флюїдної екстракції комплексів металу для реалізації можливості зміни ізотопного складу металу при його екстракції з реактора. Задача повинна вирішуватися вибором режимних параметрів розчинення комплексів металу в надкритичному розчиннику і особливістю його екстракції з реактора.

Поставлена задача вирішується способом надкритичної флюїдної екстракції металів, що патентується, відповідно до якого, також як і в найближчому аналогу, створюють надкритичний розчинник в реакторі і розчиняють комплекси металу з лігандами у присутності води. Потім здійснюють їх екстракцію з реактора.

На відміну від найближчого аналога в середовищі надкритичного розчинника при збереженні його надкритичного стану створюють градієнт температури не менше 0,10 °С/см уздовж його вертикального стовпа при вищій температурі нижнього рівня стовпа в порівнянні з його верхнім

рівнем. Екстракцію комплексів металу з лігандами з реактора здійснюють з шару, що знаходиться в нижній частині стовпа надкритичного розчинника.

Спосіб, що патентується, можна реалізувати, висаджуючи спочатку комплекси металу з лігандами на матриці, яку потім поміщають у вищезазначений реактор.

5 Як надкритичний розчинник може бути використаний діоксид вуглецю при тиску більше 7,38 МПа і критичній температурі вище 31,06 °C

При розчиненні в надкритичному розчиннику комплексів урану, підтримують вищезазначений градієнт температури в режимі 0,10-0,23 °C/см, екстракцію здійснюють в шарі, що знаходиться на висоті від 1/3 до 2/5 висоти стовпа надкритичного розчинника від його нижнього рівня.

10 Як показали експерименти, завдяки вищенаведеному градієнту температури у вертикальному стовпі надкритичного розчинника, при екстракції комплексів металу з шару, що знаходиться в нижній частині стовпа, відбувається зміна ізотопного складу металу із збільшенням частки легшого ізотопу. При градієнті температури менше 0,10 °C/см зміна ізотопного складу стає незначною для практичного використання. Верхня межа температурного градієнта визначається енергетичними можливостями.

Пояснити отриманий результат можна таким чином. Процес перерозподілу ізотопного складу комплексів металу обумовлений фізичним механізмом індукованого переходу квазічастинок, що містять комплекс металу, між двома енергетичним рівнями, один з яких відповідає енергії квазічастинок в матриці, другій, - в розчині. Наявність принаймні двох ізотопів металу в утворюваних комплексах металів створює умови для формування двох видів квазічастинок, утворюваних в мікрокраплях води. Одні квазічастинки містять тільки легкий ізотоп, інші - тільки важкий. Вірогідності переходів між енергетичними рівнями залежить від температури середовища. Легші квазічастинки (що містять легкий ізотоп) характеризуються більшою частотою індукованих переходів між рівнями при вищій температурі, ніж важкі квазічастинки (що містять важкий ізотоп). Відзначимо, що щільність надкритичного розчинника із збільшенням температури зменшується, і в результаті цього створюються умови для конвективного масопереносу по висоті реактора, що сприяє збільшенню інтенсивності перерозподілу квазічастинок. Тому при вищій температурі нижньої частині вертикального стовпа надкритичного розчинника в нижній частині реактора відбувається переважне скупчення легшого ізотопу металу.

Приклад реалізації способу, що патентується, розглянемо на надкритичній флюїдній екстракції комплексів урану, проведеної на лабораторній установці. Як надкритичний розчинник використовувався діоксид вуглецю за ДЗСТ 8050-85 з об'ємним вмістом CO₂ 99,8 %. Для додання початковим зразкам властивості розчинності в надкритичному діоксиді вуглецю проводилася пробопідготовка. Початковий зразок граніту із природним вмістом ізотопу ²³⁵U від 0,72 до 0,71 % дробився і розмелювався в порошок з розміром зерна менше 50 мкм. Відібрана кількість порошку заливалася 40 % розчином азотної кислоти і витримувалася протягом доби. Отриманий відфільтрований розчин змішувався з 30 % розчином трибутилфосфату в газі і збовтувався. Після розшарування органічна фаза фільтрувалася через паперовий фільтр. Таким чином створювалася матриця з комплексами урану з лігандами. Далі ця матриця поміщалася в реактор. Верхній фланець реактора нагрівався до 35 °C, нижній фланець - до 40 °C з тим, щоб в стовпі надкритичного розчинника підтримувався градієнт температури 0,10-0,23 °C/см. Потім в реактор нагнітався діоксид вуглецю до тиску 16,0 МПа і додавалася вода в кількості, яка відповідає границі її розчинності в діоксиді вуглецю. Після чого здійснювалася витримка протягом 30 хвилин для утворення відповідного розчиненого стану комплексів урану з лігандами і розподілу їх по висоті стовпа в реакторі. Екстракція здійснювалася з шарів, що знаходяться на висоті від 1/3 до 2/5 висоти стовпа надкритичного розчинника від його нижнього рівня. В результаті в екстрагованих комплексах урану спостерігалася зміна ізотопного складу із збільшенням вмісту ізотопу ²³⁵U на 20 % в порівнянні з природним змістом.

50 Цей результат отриманий при аналізі екстрагованих зразків на зміст ізотопів урану по спектрах, зареєстрованих детектором гамма-випромінювання з подальшою їх обробкою програмою FRAM, розробленою в Лосаламоській національній лабораторії. Використовувався коаксіальний германієвий детектор GC 1818 з відносною ефективністю реєстрації $\epsilon_{\text{відн.}}=18\%$, енергетичним розрізненням $\Delta E=180$ кеВ при енергії гамма-квантів $E_\gamma=1,33$ МеВ.

55 Слід зазначити, що описаний спосіб може бути використаний для зміни ізотопного складу різних металів, що реагують з азотною кислотою, при розчиненні і екстракції їх комплексів з реактора. Як надкритичний розчинник можуть бути використані фреони і інші розчинники.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб надкритичної флюїдної екстракції комплексів металу, що включає:
 - створення надкритичного розчинника в реакторі і розчинення комплексів металу з лігандами у присутності води,
 - екстракцію розчинених комплексів металу з лігандами з реактора, який **відрізняється** тим, що
 - у середовищі надкритичного розчинника при збереженні його надкритичного стану створюють градієнт температури не менше 0,10 °С/см уздовж його вертикального стовпа при вищій температурі нижнього рівня стовпа в порівнянні з його верхнім рівнем,
 - екстракцію комплексів металу з лігандами з реактора здійснюють з шару, що знаходиться в нижній частині стовпа надкритичного розчинника.
2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що спочатку комплекси металу з лігандами висаджують на матриці, яку потім поміщають у вищезазначений реактор.
3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що як надкритичний розчинник використовують діоксид вуглецю при тиску більше 7,38 МПа і критичній температурі вище 31,06 °С.
4. Спосіб, за одним із пунктів 1-3, який **відрізняється** тим, що в надкритичному розчиннику розчиняють комплекси урану, підтримують вищезазначений градієнт температури в режимі 0,1-0,2 °С/см, екстракцію здійснюють з шару, що знаходиться на висоті від 1/3 до 2/5 висоти стовпа надкритичного розчинника від його нижнього рівня.

Комп'ютерна верстка Л. Ціхановська

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601