

УДК 546.795+542.78;53.092

doi:10.20998/2413-4295.2020.03.05

## СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

С. Ф. СКОРОМНАЯ

НИЦ "Харьковский физико-технический институт", г. Харьков, УКРАИНА  
e-mail: stellaskoromnaya@gmail.com

**АННОТАЦИЯ** Описана хронология открытия и исследования сверхкритического (СК) состояния веществ. Отмечается известная возможность использования СК состояния различных сред в присутствии  $\beta$ -дикетонатов для экстракционного выделения, концентрирования и выделения биологических материалов и химических соединений металлов. Для различных материалов такие процессы выделения принято называть сверхкритической флюидной экстракцией (СФЭ). Диоксид углерода является хорошим кандидатом на роль сверхкритического флюида, т.к. обладает достаточно низкими параметрами сверхкритичности, а его следовые количества в экстрагируемом материале невелики. К тому же он практически весь переходит в газообразную фазу при сбросе давления. Обсуждаются процессы СФЭ в диоксиде углерода применительно к редкоземельным элементам (РЗЭ). Отмечена высокая, на уровне 92-98 %, эффективность СФЭ РЗЭ в среде диоксида углерода. Приведены примеры и обсуждается возможность использования СФЭ диоксидом углерода урана из природных минералов и низкообогащенных материалов, накопленных в хвостохранилищах. Показана возможность получения эффективности СФЭ диоксидом углерода урана более 90 % в присутствии микроколичеств воды. Описаны условия проведения СФЭ в среде диоксида углерода, при которых возможно раздельное получение изотопов урана. Показано, что для такого разделения необходимо создание градиентного поля температур вдоль вертикальной оси экстракционной камеры. Экспериментально определено, что коэффициент разделения  $U^{235}$  при СФЭ урана диоксидом углерода составляет величину порядка 1,2. Обсуждается возможность использования СФЭ молибдена в среде диоксида углерода для последующего производства медицинского изотопа  $^{99m}Tc$ . На основе описанных экспериментальных данных по СФЭ диоксидом углерода комплексов металлов введено понятие сверхкритическая металлургия металлов и их изотопов.

**Ключевые слова:** сверхкритический флюид; экстракция; редкоземельные элементы; трансурановые элементы; разделение; изотоп урана; молибден; технеций; металлургия

## SUPERCritical METALLURGY

S. SKOROMNAYA

NSC Kharkov Institute of Physics and Technology, Kharkov, UKRAINE

**ABSTRACT** The chronology of the discovery and study of the supercritical (SC) state of substances is described. The well-known possibility of using the SC state of various media in the presence of  $\beta$ -diketones for extraction isolation, concentration and isolation of biological materials and chemical compounds of metals is noted. For various materials, such separation processes are called supercritical fluid extraction (SFE). Carbon dioxide is a good candidate for the role of supercritical fluid, as possesses rather low supercritical parameters, and its trace amounts in the extracted material are small. In addition, it almost all goes into the gaseous phase when the pressure is released. The processes of SFE in carbon dioxide as applied to rare earth elements (REE) are discussed. High, at the level of 92-98 %, efficiency of SPE REE in carbon dioxide was noted. Examples are given and the possibility of using SFE by carbon dioxide of uranium from natural minerals and low enriched materials accumulated in tailing dumps is discussed. The possibility of obtaining the efficiency of SFE by uranium carbon dioxide of more than 90 % in the presence of micro quantities of water is shown. The conditions for conducting SFE in a carbon dioxide medium are described under which it is possible to separately obtain uranium isotopes. It is shown that for such separation it is necessary to create a gradient temperature field along the vertical axis of the extraction chamber. It was experimentally determined that the separation coefficient of  $U^{235}$  in the SFE of uranium with carbon dioxide is about 1.2. The possibility of using SFE of molybdenum in carbon dioxide for the subsequent production of the medical isotope  $^{99m}Tc$  is discussed. Based on the described experimental data on SFE with carbon dioxide of metal complexes, the concept of supercritical metallurgy of metals and their isotopes is introduced.

**Keywords:** supercritical fluid; extraction; rare earth elements; transuranium elements; uranium isotope; separation; molybdenum; technetium; metallurgy

### Введение

СФЭ описана еще в 1822 году Каньяром де ла Туром, открывшим существование критической точки вещества. Оказалось, что экспериментально наблюдается некоторый температурный уровень, выше которого плотности жидкой и газовой фаз становятся равны и различие между ними исчезает. В результате при этой температуре

образуется одна фаза - сверхкритический флюид. Сегодня этот температурный предел называется точкой Каньяра де ла Тура. В 1860 году этот температурный предел был повторно открыт Д. И. Менделеевым, и назван им температурой абсолютного кипения жидкостей. Дальнейший прогресс в исследовании этого явления наступил в 1869 г. после экспериментов Т. Эндрюса, который визуально наблюдал критическое состояние и

определил существование не только температурного предела, но и предела давления. В результате им были введены термины «критическая точка» и «сверхкритический флюид».

Растворение одного или нескольких предварительно подготовленных материалов в твердой или жидкой фазе в «сверхкритическом флюиде» - является процессом СФЭ. Сверхкритический флюид - состояние вещества, характеризующееся такими физико-химическими свойствами, которые являются промежуточными между жидкостью и газом. Он может сжиматься как газ (обычные жидкости практически несжимаемы) и, в тоже время, способен растворять твердые вещества, что газам не свойственно. В процессе СФЭ происходит контакт смеси разделяемых материалов с растворителем (флюидом), который находится при температуре и давлении выше критических, 31,3 °C и 7,36 МПа соответственно [1].

Бурное исследование данного процесса началось после 50-х годов XX века.

Технология СФЭ стала применяться для исследования выделения металлов.

Впервые Wai C. M. с соавторами описали метод экстрагирования ионов урана и лантанидов из твердых образцов в среде сверхкритического диоксида углерода (СК-СО<sub>2</sub>) фторированными β - дикетонами [2]. Таким образом, они показали, что этот метод может быть использован для выделения лантаноидов и актиноидов из различных материалов. Интерес к исследованиям в данном направлении обусловлен тем, что использование этого метода может значительно уменьшить объемы ЖРО, которые присущи современным технологиям.

С 1993 г. по настоящее время проведен большой объем исследований по изучению СФЭ-СО<sub>2</sub> экстракции металлов из твердых матриц и растворов. За этот период были проведены обширные исследования и опубликованы статьи и обзоры по экстракции катионов металлов (см., например, [3-8]).

Однако, особый интерес представляет использование процессов СФЭ-СО<sub>2</sub> для переработки отработанного ядерного топлива (ОЯТ), а также для дезактивации различных материалов и поверхностей, загрязненных в результате промышленных процессов или техногенных катастроф. К настоящему времени накоплен большой объем материала по СФЭ-СО<sub>2</sub> комплексов металлов с β - дикетонами и фторсодержащими реагентами [9-12].

Обычно, в качестве растворителей используют хлороформ, четыреххлористый углерод, гексан, бензол, ксилол, диэтиловый эфир, этилацетат. Все эти органические растворители высокотоксичные, и всегда оставляют след в экстрагируемом материале.

Хотя диоксид углерода тоже токсичен, но он обладает достаточно низкими сверхкритическими параметрами. Его следовые количества в

экстрагируемом материале не велики, т.к. он практически весь переходит в газообразную фазу при понижении давления до атмосферного. Это позволяет исключить его токсичность, т.к. газ можно использовать повторно, произведя его сбор, компримирование и направление в исходный баллон.

Использование в качестве экстрагента флюидов в СК состоянии позволяет производить практически полную переработку исходного сырья в различных промышленных технологиях: фармацевтической, пищевой, парфюмерной, нефтехимической и т.д. СФЭ-СО<sub>2</sub> используется для извлечения радиоактивных элементов, а именно для переработки низкообогащенных отвалов урановых руд или техногенных месторождений с целью получения топлива для атомных установок, переработки ОЯТ.

- 1) В настоящее время существует ряд компаний-производителей установок для сверхкритической флюидной экстракции: UNDE - High Pressure Technologies GmbH (Хаген, Германия);
- 2) SEPAREX S.A.S. (Шампаньоль, Франция);
- 3) SITEC - Sieber Engineering AG (Цюрих, Швейцария);
- 4) ООО «ТЕХАРМ» (Львов, Украина) [13].

Основными производителями лабораторного оборудования для СФЭ является Институт аналитического приборостроения Российской академии наук (Санкт-Петербург), РФ и компания «Thar Technologies, Ltd.», США. Последняя производит полную линейку лабораторного оборудования, пилотных и промышленных установок и комплектующих к ним. Ее официальным дистрибьютором является компания ЗАО «ШАГ» (Москва) [14].

### Цель работы

Целью работы является обобщение полученных к настоящему времени результатов по сверхкритической флюидной экстракции комплексов металлов и их изотопов, и, на основании приведенного материала, обоснование нового понятия - сверхкритическая металлургия.

### Изложение основного материала

#### Сверхкритическая экстракция РЗЭ

Настоящим золотом нашего века, которое используют в самых разных областях современной техники: в радиоэлектронике, приборостроении, атомной технике, машиностроении, химической промышленности, в металлургии, медицине являются редкоземельные элементы (РЗЭ). Без них немыслимы повседневные достижения прогресса - мобильные телефоны, компьютерные жесткие диски, мониторы и другие [15,16].

Основными предпосылками дальнейшего роста потребления РЗЭ в мире являются:

- освоение альтернативных источников энергии, что связано с ростом объемов производства ветрогенераторов и солнечных батарей;

- ужесточение экологических требований, что ведет к росту объемов производства катализаторов для дожигания автомобильных топлив, присадок к дизельному топливу;

- развитие энергосберегающих технологий, что обусловлено ростом объемов производства гибридных автомобилей, компактных люминесцентных ламп, светодиодов, сверхпроводников;

- разработка и внедрение новых конструкционных материалов (в самолетах, космических аппаратах, автомобилях, трубопроводах), что требует роста объемов применения РЗЭ при выплавке стали, чугуна, алюминия, других цветных металлов.

В 2010 г. при совместном участии Геологической службы США, Китайского общества редкоземельных металлов (CSRE) и британской консультативной группы Roskill была произведена оценка состояния природных запасов РЗЭ [17]. Согласно этому исследованию их совокупный мировой объем составляет около 163 млн т [16]. По результатам анализа наиболее крупные редкоземельные месторождения расположены в Китае (Баян-Обо, Цзянси), России (Ловозеро, Томтор, Чаробец), США (Маунтин-Пасс), Австралии (Маунт-Вельд, Хоршем), Канаде (Стрейндж-Лейк). Что касается разведанных и прогнозируемых запасов, то, согласно данным USGS, в географической структуре мировых разведанных запасов РЗЭ лидирующее положение, безусловно, принадлежит Китаю, который осуществляет поставки всех видов РЗЭ от сырья до готовой продукции, что составляет около 97 % мирового производства.

В ядерной промышленности РЗЭ используются:

- как поглотители тепловых нейтронов в стержнях ядерных реакторов;

- защитных оболочках ядерных установок подводных лодок и самолётов;

- ядерном топливе, конструкционных и защитных материалах, отражателях нейтронов;

- как добавки к керамическому покрытию, огнестойким материалам и стеклу;

- для получения и разделения трансурановых элементов; как активатор люминофоров, для дефектоскопии [16].

В медицине РЗЭ применяются при изготовлении медикаментов для лечения разнообразных опухолей и заболеваний, используют для лечения морской болезни, добавляют в составы для бальзамирования.

Поиски альтернативных китайским источникам РЗЭ в последние годы способствовали созданию более 50 проектов в разных странах, например, Molycorp и Lynas. К 2020 г. прогнозируется увеличение РЗЭ до 240-250 тыс. против 135 тыс. в 2013 году.

Существует необходимость получения отдельных лантаноидов для металлургии [18]. Потребление таких элементов Pr, Nd, Eu, Tb, Dy, Y является критическим для энергетических традиционных и нетрадиционных технологий. Объемы их могут превысить объемы поставок, поэтому возникает понятие "критических элементов". Увеличение спроса на РЗЭ будет сопровождаться и увеличением их цены, однако масштабы спроса на перспективу оценить трудно. Скорее всего, спрос и цена будут возрастать дифференцированно для отдельных РЗЭ. Глобальные потребности в РЗЭ будут расти опережающими темпами. Найти их заменители достаточно сложно: отдельным РЗЭ альтернативы просто не существует.

Безусловно, одним из участников рынка РЗЭ в ближайшем будущем может стать и Украина, потенциал которой в отношении редкоземельной обеспеченности является очень высоким. Однако, Украина имеет значительные ресурсы РЗЭ, но не добывает их!

Производство РЗЭ приводит к образованию большого количества отходов, сточные воды содержат широкий спектр токсичных химических веществ и радиоактивных элементов (в частности Th), которые при попадании внутрь организма вызывают рак поджелудочной железы, легких и лейкемию. Для развития отрасли производства РЗЭ необходимо совершенствование технологий утилизации отходов.

Необходима разработка более экологичных, безопасных и эффективных технологий получения РЗЭ из разнообразных источников и всех типов руд и сырья. Одной из возможных технологий получения комплексов РЗЭ является СФЭ-СО<sub>2</sub>.

Полученные на настоящий момент данные по СФЭ-СО<sub>2</sub> различных металлов, в том числе РЗЭ, красноречиво говорят о высокой эффективности, на уровне 92-98 % экстракции [2].

На основании экологических и технологических характеристик технологии СФЭ-СО<sub>2</sub> металлов группы РЗЭ можно с полным основанием рассматривать ее как сверхкритическую металлургию РЗЭ.

### **Сверхкритическая экстракция трансурановых элементов**

К настоящему времени СФЭ-СО<sub>2</sub> металлов в основном применяется для извлечения урана, трансурановых и редкоземельных (РЗЭ) элементов β-дикетонами. Метод СФЭ-СО<sub>2</sub> также применяется для дезактивации радионуклидов с поверхности твердых

тел.

Во всех перечисленных выше случаях использования метода СФЭ-СО<sub>2</sub> необходимо преобразовать исходный материал в такое химическое соединение, которое хорошо растворяется сверхкритическим СО<sub>2</sub>. Поэтому на первое место выходит химия образования СО<sub>2</sub> - растворимых комплексов исходных металлов, т.е. для проведения экстракции обязательно наличие стадии пробоподготовки.

Одним из примеров извлечения комплексов урана служат эксперименты СФЭ-СО<sub>2</sub> диоксидом углерода из гранитов, содержащих менее 0,001 % урана, выполненные в лаборатории ННЦ ХФТИ. Наиболее используемыми реагентами для данного процесса являются трибутилфосфат (ТБФ) и азотная кислота (HNO<sub>3</sub>), которые при соединении с ураном образуют комплексы, эффективно извлекающиеся в СК-СО<sub>2</sub>. Для понимания специфики СФЭ-СО<sub>2</sub> комплексов урана опишем основные его этапы.

В экспериментах образцы гранитов дробились и измельчались в порошок с размером частиц менее 50 мкм. Порошки заливались 30 %-й HNO<sub>3</sub> в массовом соотношении 1:1 и выдерживались в течение 24 ч. Полученный раствор смешивался с 20 %-м раствором ТБФ в уайт-спирите и взбалтывался. После расслоения органическая фаза в количестве 1 мл наносилась на лист фильтровальной бумаги диаметром 150 мм, высушивалась для удаления растворителя и помещалась в экстракционную ячейку.

Экстракция проводилась в две стадии. После каждой экстракции содержимое ячейки сбрасывалось на стопку из пяти фильтров, содержимое каждого из которых анализировалось на рентгеновском анализаторе КРАБ-ЗУМ. В результате проведенных экспериментов показано, что основная масса комплекса урана извлекается при быстрой стадии (выдержка образцов в реакторе в течение 2-х минут) при давлении 9 МПа и температуре 38 °С. Последующая, медленная стадия экстракции (выдержка образцов в реакторе в течение 60 минут) при давлении 18,5 МПа и температуре 45 °С приводит к обогащению элюента другими компонентами, присутствующими в исходном образце и взаимодействующими с комплексообразующими растворами. Не оптимизированная по составу модификаторов эффективность извлечения комплексов урана составила величину порядка 62 % при давлениях до 200 атм и температурах до 45 °С.

Полученная в экспериментах достаточно высокая эффективность извлечения комплексов урана позволяет дать высокую оценку применения метода СФЭ-СО<sub>2</sub> урана из низкообогащенных отвалов урановых руд или техногенных свалок.

В целом, описанная выше технология СФЭ-СО<sub>2</sub> урана может быть квалифицирована как сверхкритическая металлургия урана.

### Сверхкритическая экстракция изотопов урана

Основным топливным изотопом тепловых реакторов на уране является U<sup>235</sup>, доля которого составляет 0,72 % от общего содержания урана. Основное производство урана осуществляется прямой добычей из урановых месторождений и переработкой отработавшего ядерного топлива, которые осуществляются хорошо зарекомендовавшими себя традиционными методами. Однако, они неизбежно приводят к накоплению больших объемов отвалного урана и сопутствующих материалов, называемых хвостохранилищами. Занятые хвостохранилищами площади выводят из сельскохозяйственного оборота плодородные земли, а сами отвалы создают экологическую угрозу близлежащим территориям, загрязняя тяжелыми металлами и вредными химическими элементами грунт и подземные воды.

Поэтому для устранения отмеченных выше недостатков важной задачей является рекультивация территорий, занятых хвостохранилищами. При этом традиционные технологии извлечения урана будут неэффективными, т.к. именно они являются источником образования хвостов.

Как отмечено в предыдущем разделе, для рекультивации указанных территорий применима технология СФЭ-СО<sub>2</sub> урана, которая является эффективным и экологически чистым методом [19].

Однако при соответствующей модификации этого метода, возможно решить вопрос обеспечения АЭС Украины собственным ядерным топливом, т.е. обеспечить разделение основных изотопов: уран-238 и уран-235.

Модификация метода СФЭ-СО<sub>2</sub> заключается в использовании вертикального градиента температуры в объеме реактора. При больших давлениях в объеме реактора содержащий комплексы урана сверхкритический флюид достаточно чувствителен к перепаду температур на его верхней и нижней границах: сравнительно небольшие градиенты температуры (на уровне 0,1-0,2 °С/см) могут запустить конвективный механизм массопереноса.

Эксперименты по исследованию пространственного распределения изотопов урана <sup>235</sup>U и <sup>238</sup>U проводились на лабораторной установке сверхкритической флюидной экстракции СФЭ-У. Реактор, в котором происходил процесс экстракции, имел высоту 21,8 см. Нижний и верхний фланцы реактора поддерживались при заданных температурах с помощью регулируемых нагревателей. Температура нижнего фланца задавалась выше температуры верхнего. Основная масса комплекса урана, содержащего изотоп <sup>235</sup>U, извлекалась при первом сбросе давления в установке.

Как показали эксперименты, при определенных параметрах СК-СО<sub>2</sub> флюида, концентрация изотопа U<sup>235</sup> была распределена неравномерно по высоте реактора: вблизи нижнего подогреваемого фланца его концентрация была максимальна, и уменьшалась с приближением к верхнему, более холодному, фланцу. Обработка полученных экспериментальных данных показала, что коэффициент разделения U<sup>235</sup> при СФЭ-СО<sub>2</sub> урана составляет величину порядка 1,2.

Теоретический анализ СФЭ-СО<sub>2</sub> урана в неоднородном поле температур показал, что увеличение содержания урана-235 (от 0.72 % до 1.2 %) может быть обусловлено температурным отличием вероятностей переходов комплексов изотопов урана между энергетическими уровнями [20].

Описанное выше использование градиентного поля температур в установках для СФЭ-СО<sub>2</sub> урана позволяет получить пространственно-неоднородное распределение изотопов <sup>235</sup>U и <sup>238</sup>U по высоте реактора, и может быть использовано для выделения изотопов <sup>235</sup>U. По эффективности предложенный метод разделения изотопов урана в сверхкритическом флюиде соответствует методу использования центрифуг с достаточно большой окружной скоростью вращения (порядка 600 м/с).

Поэтому, на основании вышеизложенного с полным основанием можно квалифицировать сверхкритическую экстракцию изотопов урана как сверхкритическую металлургию изотопа урана.

### Сверхкритическая экстракция молибдена

Основной диагностический радионуклид современной ядерной медицины <sup>99m</sup>Tc получают вследствие распада радиоизотопа <sup>99</sup>Mo. С его использованием осуществляется 70 % диагностических процедур в онкологии, 50 % в кардиологии, 90 % в радионуклидной диагностике. Поэтому существует необходимость промышленного выделения изотопов <sup>99m</sup>Tc из различных материалов. К таким материалам можно отнести ОЯТ энергетических реакторов, отходов ядерной индустрии и облученный нейтронами оружейный уран. Однако, опять же, после выделения изотопов <sup>99m</sup>Tc из всех перечисленных материалов, как и в случае извлечения комплексов урана из хвостохранилищ, образуются большие объемы отходов.

Стоимость Кюри <sup>99</sup>Mo составляет 1500 долларов, а грамм <sup>99</sup>Mo в генераторе 46-50 млн долларов [21]. Однако этот грамм позволяет провести десятки миллионов тестов в год.

<sup>99</sup>Mo доставляют в больницу в виде генераторов Tc - свинцовых контейнеров, в которых находится колонка с охлажденным Mo. Подавляющее большинство Mo поставляется канадским реактором

до 40 %, нидерландским и бельгийским до 45 %, ЮАР до 10 %.

<sup>99</sup>Mo можно получить двумя способами и только в ядерном реакторе:

1) стабильный изотоп <sup>98</sup>Mo с помощью ядерной реакции захвата нейтрона превратить в <sup>99</sup>Mo. Это наиболее чистый метод, но не позволяет получить коммерческие объемы изотопов.

2) в делении ядер высокообогащенного U<sup>235</sup> плотным потоком нейтронов. При "обстреле" урановой мишени нейтронами, она распадается на множество более легких, одним из которых является <sup>99</sup>Mo. Однако, данные способы не лишены недостатков: радиационная безопасность, сложность и многостадийность процессов, образование вредных отходов.

Для уменьшения количества отходов можно использовать метод СФЭ-СО<sub>2</sub>. Этот метод, по аналогии с извлечением <sup>235</sup>U, может быть применим для извлечения необходимого изотопа Mo из различных матриц для последующего получения изотопов <sup>99m</sup>Tc. Он является более радиационно безопасным и малоотходным.

Однако для использования этого метода необходимы предварительные исследования в части формирования растворимых в СК-СО<sub>2</sub> комплексов.

Автором исследовано формирование комплексов Mo и показана возможность СФЭ-СО<sub>2</sub> молибдена из молибденовой проволоки. Она описала зависимость эффективности экстракции от различных комбинаций модификаторов и способов проведения экстракции, и показала, что количество образующегося комплекса молибденовая кислота - ТБФ составляет величину порядка 5-7 % от первоначального содержания Mo в растворе. Наибольший процент СФЭ-СО<sub>2</sub> комплекса молибденовая кислота - ТБФ равен 90 % и достигается при температуре T=40 °C, давлении P=16 МПа, и времени выдержки проб в экстракционной камере t=30 мин. Для достижения таких показателей использовались следующие модификаторы: 0,1 мл ацетилацетона и 0,05 мл воды.

Для теоретического описания растворения молибдена в разбавленной азотной кислоте ей предложена модель, в которой азотнокислый раствор молибдена состоит, по крайней мере, из молибденовой кислоты трех видов: молибденовая кислота; димолибденовая кислота; надмолибденовая кислота. Это позволило предположить существование тритрофного сценария распределения ролей между ними: молибденовая кислота - жертва; димолибденовая кислота - хищник, в которого превращается молибденовая кислота в результате присоединения молекулы воды; надмолибденовая кислота - суперхищник, образующийся из хищника присоединением гидроксильной группы ОН<sup>-</sup>.

Численные расчеты показали, что использование тритрофной модели согласуется с экспериментальными данными в пределах 15 %

погрешности измерения содержания Мо в азотнокислом растворе.

Таким образом, в настоящем разделе показана возможность, и оценена эффективность СФЭ-СО<sub>2</sub> молибдена. Этот процесс представляется возможным усовершенствовать до стадии получения изотопов Мо аналогично описанному выше методу СФЭ-СО<sub>2</sub> <sup>235</sup>U.

На основании приведенных выше данных можно ввести понятие сверхкритическая металлургия Мо и его изотопов.

### Обсуждение результатов

Металлургия - область науки, техники и отрасли промышленности, включающая производство металлов из природного сырья и металлосодержащих продуктов, получение сплавов, обработку металлов в горячем и холодном состоянии, сварку, а также нанесение покрытий из металлов [22].

В природе в чистом виде встречаются лишь немногие металлы, например, золото, серебро, платина, ртуть. Основная масса металлов содержится в земной коре в виде соединений с другими химическими элементами. Поэтому были разработаны различные методы получения чистых металлов. Однако они не всегда решают поставленную задачу, т.к. в процессе их применения образуются нежелательные, экологически вредные отходы.

Технология СФЭ-СО<sub>2</sub> является более предпочтительной по сравнению с традиционными, т.к. она является малоотходной и экологически чистой (диоксид углерода является продуктом жизнедеятельности живых организмов). СО<sub>2</sub> имеет низкие показатели сверхкритичности, не токсичен, взрывопожаробезопасен, легко доступен, не подвержен радиолизу.

На основании приведенных выше характеристик процесса СФЭ-СО<sub>2</sub>, и, учитывая определение понятия металлургия, можно ввести новое понятие - сверхкритическая металлургия. Это понятие описывает процессы селективного выделения сверхкритическим флюидом комплексов металлов или их изотопов.

В заключение выражаю благодарность Ткаченко В.И. и Борцу Б.В. за проявленный интерес к избранной теме, поддержку работы, ценные замечания при обсуждении полученных результатов.

### Выводы

Описано использование редкоземельных элементов в различных областях современной техники, в медицине, в ядерной промышленности. Отмечена необходимость поиска альтернативных технологий редкоземельных элементов.

Представлены результаты экстракции трансурановых элементов на примере гранитов с помощью метода СФЭ-СО<sub>2</sub>. Описано использование градиентного поля температур в установках для СФЭ-

СО<sub>2</sub> урана, позволяющее получить пространственно-неоднородное распределение изотопов U<sup>235</sup> и U<sup>238</sup> по высоте реактора, и может быть использовано для выделения изотопов U<sup>235</sup>.

Приведено описание методов извлечения Мо из различных матриц для дальнейшего использования в медицинских целях.

Дано определение нового направления в металлургии - сверхкритическая металлургия.

### Список литературы

1. Жузе Т. П. *Роль сжатых газов как растворителей*. Москва: Недра, 1981.
2. Lin Y., Brauer R. D., Laintz K. E., Wai C. M. Supercritical fluid extraction of lanthanides and actinides from solid materials with a fluorinated  $\beta$ -diketone. *Analytical Chemistry*, 1993. 65. 2549. doi: 10.1021/ac00072a707.
3. Smart. N. G., Carleson T., Kast T., Clifford A. A., Burford M. D., Wai C. M. Solubility of chelating agents and metal-containing compounds in supercritical fluid carbon dioxide. *Talanta*. 1997. 44. 137-150. doi: 10.1016/S0039-9140(96)02008-5.
4. Wai C. M., Wang S. J. Supercritical fluid extraction: metals as complexes. *Journal of chromatography A*. 1997. 785(1-2). P. 369. doi: 10.1016/S0021-9673(97)00679-1.
5. Erkey C. A. J. Supercritical carbon dioxide extraction of metals from aqueous solutions: a review. *Supercritical Fluids*. 2000. 17. 259. doi: 10.1016/S0896-8446(99)00047-9.
6. Alzaga R., Diez S., Bayona J. M. *Supercritical fluid extraction. Ch.10. Sample preparation for trace element analysis*. Netherlands. 2003. 41. 313.
7. Kanekar A. S., Pathak P. N., Mohapatra P. K. Supercritical fluid dissolution and extraction of trivalent metal cations from different matrices. *Science and Technology*. 2015. 50(3). 471. doi: 10.1080/01496395.2014.973522.
8. Manjare S.D., Dhingra K. Supercritical fluid in separation and purification: A review. *Materials Science for Energy Technologies*. 2019. 2. 463. doi: 10.1016/j.mset.2019.04.005.
9. Бабаин В. А., Камачев В. А., Киселева Р. Н., Мурзин А. А., Смирнов И. В., Шадрин А. Ю., Якимович С. И., Зерова И. В. Влияние природного флюида и  $\beta$ -дикетона на сверхкритическую экстракцию комплексов металлов с  $\beta$ -дикетонами. *Радиохимия*. 2003. 45(6). С. 543.
10. Шадрин А. Ю. Экстракция актиноидов растворами комплексонов в сверхкритическом и жидком диоксиде углерода. *Труды Радиового института им. В. Г. Хлопина*. 2007. XII. 20. С. 20.
11. Мясоедов Б. Ф., Куляко Ю. М., Шадрин А. Ю., Самсонов М. Д. Сверхкритическая флюидная экстракция радионуклидов. *Сверхкритические флюиды: Теория и практика*. 2007. 2(3). 35.
12. Самсонов М. Д., Шадрин А. Ю., Шафиков Д. Н., Куляко Ю. М., Мясоедов Б. Ф. Сверхкритическая флюидная экстракция в современной радиохимии. *Радиохимия*. 2011. 53(2). 97.
13. Могилюк В., Добровольный А. Сверхкритическая флюидная экстракция растительного сырья: перспективная технологическая платформа для фармацевтической промышленности. Технологии: сверхкритическая флюидная экстракция. *Фармацевтическая отрасль*. 2015. Февраль № 1 (48). С. 62.

14. Водяник А. Р., Шадрин А. Ю., Синев М. Ю. Сверхкритическая флюидная экстракция природного сырья: мировой опыт и ситуация в России. *Сверхкритические флюиды: Теория и практика*. 2008. 3. № 2. С. 58.
15. Косынкин В. Д., Глебов В. А. Возрождение российского производства редкоземельных металлов – важнейшая задача отечественной экономики. *III Международная конференция «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (4–8 октября 2010 г., Суздаль, Россия)*, 2010.
16. Михайлов В. А. *Редкоземельные руды мира: геология, ресурсы, экономика. Монография*. Киев: Издательско-полиграфический центр "Киевский центр", 2010.
17. Никулин А. А. Металлы для высоких технологий: тенденции мирового рынка редкоземельных элементов. *Проблемы национальной стратегии*. 2014. № 1. 22. С. 134.
18. Глущенко Ю. Г., Нечаев А. В., Поляков Е. Г., Левин Б. В. Выделение редкоземельных элементов из экстракционной фосфорной кислоты в контексте мировых проблем их производства и потребления. URL: [http://rusredmet.ru/research\\_papers](http://rusredmet.ru/research_papers) (дата звернення 20.02.2020).
19. Борц Б. В., Колябина И. Л., Лисиченко Г. В., Скоромная С. Ф., Ткаченко В. И. Сверхкритическая экстракция диоксидом углерода урана из рудных концентратов и низкообогащенных руд хвостохранилищ. *Ядерная и радиационная безопасность*. 2016. № 2(70). С. 56.
20. Борц Б. В., Скоромная С. Ф., Ткаченко В. И. Модель описания экстракции комплексов изотопов уран - 235 и уран - 238 в подогреваемом снизу слое сверхкритического диоксида углерода. *ВАНТ, серия: материаловедение и новые материалы*. 2016. № 3(86). С. 50.
21. Борц Б. В., Скоромная С. Ф., Паламарчук А. П., Ткаченко В. И. The study of supercritical extraction of complexes of molybdenum with carbon dioxide. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2016. № 6/6 (84). С. 57.
22. *Хим. энциклопедия: в 5 т.: т. 3: Меди-Полимерные* (Ред.: И. Л. Кнунянц). Москва: Большая Российская энциклопедия, 1992.
23. **References (transliterated)**
1. Zhuze T. P. *Rol' szhatykh gazov kak rastvoriteley*. Moskva, Nedra, 1981.
2. Lin Y., Brauer R. D., Laintz K. E., Wai C. M. Supercritical fluid extraction of lanthanides and actinides from solid materials with a fluorinated  $\beta$ -diketone. *Analytical Chemistry*, 1993, 65, 2549, doi: 10.1021/ac00072a707.
3. Smart N. G., Carleson T., Kast T., Clifford A. A., Burford M. D., Wai C. M. Solubility of chelating agents and metal-containing compounds in supercritical fluid carbon dioxide. *Talanta*, 1997, 44, 137-150, doi: 10.1016/S0039-9140(96)02008-5.
4. Wai C. M., Wang S. J. Supercritical fluid extraction: metals as complexes. Review Article. *Journal of chromatography A*, 1997. 785(1-2). P. 369, doi: 10.1016/S0021-9673(97)00679-1.
5. Erkey C. A. J. Supercritical carbon dioxide extraction of metals from aqueous solutions: a review. *Supercritical Fluids*, 2000, 17, 259, doi: 10.1016/S0896-8446(99)00047-9.
6. Alzaga R., Diez S., Bayona J. M. *Supercritical fluid extraction. Ch. 10. Sample preparation for trace element analysis*. Netherlands, 2003, 41, 313.
7. Kanekar A. S., Pathak P. N., Mohapatra P. K. Supercritical fluid dissolution and extraction of trivalent metal cations from different matrices. *Science and Technology*, 2015, 50(3), 471, doi: 10.1080/01496395.2014.973522.
8. Manjare S.D., Dhingra K. Supercritical fluid in separation and purification: A review. *Materials Science for Energy Technologies*, 2019, 2, 463, doi: 10.1016/j.mset.2019.04.005.
9. Babain V. A., Kamachev V. A., Kiseleva R. N., Murzin A. A., Smirnov I. V., Shadrin A. YU., Yakimovich S. I., Zerova I. V. Vliyanie prirodnogo flyuida i  $\beta$ -diketona na sverkhkriticheskuyu ekstraktsiyu kompleksov metallov s  $\beta$ -diketonami. *Radiokhimiya*, 2003, 45(6), С. 543.
10. Shadrin A. YU. Ekstraktsiya aktinoidov rastvorami kompleksonov v sverkhkriticheskom i zhidkom diokside ugleroda. *Trudy Radiyevogo instituta im. V. G. Khlopina*, 2007, XII, 20.
11. Myasoyedov B. F., Kulyako YU. M., Shadrin A. YU., Samsonov M. D. Sverkhkriticheskaya flyuidnaya ekstraktsiya radionuklidov. *Sverkhkriticheskiye flyuidy: Teoriya i praktika*, 2007, 2(3), 35.
12. Samsonov M. D., Shadrin A. YU., Shafikov D. N., Kulyako YU. M., Myasoyedov B. F. Sverkhkriticheskaya flyuidnaya ekstraktsiya v sovremennoy radiokhimii. *Radiokhimiya*, 2011, 53(2), 97.
13. Mogilyuk V., Dobrovol'nyy A. Sverkhkriticheskaya flyuidnaya ekstraktsiya rastitel'nogo syr'ya: perspektivnaya tekhnologicheskaya platforma dlya farmatsevticheskoy promyshlennosti. *Tekhnologii: sverkhkriticheskaya flyuidnaya ekstraktsiya. Farmatsevticheskaya otrasl'*, 2015, Fevral' № 1 (48), 62.
14. Vodyanik A. R., Shadrin A. Yu., Sinev M. Yu. Sverkhkriticheskaya flyuidnaya ekstraktsiya prirodnogo syr'ya: mirovoy opyt i situatsiya v Rossii. *Sverkhkriticheskiye flyuidy: Teoriya i praktika*, 2008, 3, no. 2, P. 58.
15. Kosynkin V. D., Glebov V. A. Vozrozhdeniye rossiyskogo proizvodstva redkozemel'nykh metallov – vazhneyshaya zadacha otechestvennoy ekonomiki. *III Mezhdunarodnaya konferentsiya «Funktional'nyye nanomaterialy i vysokochistyye veshchestva» (4–8 oktyabrya 2010 g., Suzdal', Rossiya)*, 2010.
16. Mikhaylov V. A. *Redkozemel'nyye rudy mira: geologiya, resursy, ekonomika. Monografiya*. Kiyev. Izdatel'sko-poligraficheskij tsentr "Kiyevskiy tsentr", 2010.
17. Nikulin A. A. Metally dlya vysokikh tekhnologiy: tendentsii mirovogo rynka redkozemel'nykh elementov. *Problemy natsional'noy strategii*, 2014, no. 1, 22, P. 134.
18. Glushchenko Yu. G., Nechayev A. V., Polyakov Ye. G., Levin B. V. Vydeleniye redkozemel'nykh elementov iz ekstraktsionnoy fosfornoj kisloty v kontekste mirovykh problem ikh proizvodstva i potrebleniya. Available at: [http://rusredmet.ru/research\\_papers](http://rusredmet.ru/research_papers) (accessed 20.02.2020).
19. Borts B. V., Kolyabina I. L., Lisichenko G. V., Skoromnaya S. F., Tkachenko V. I. Sverkhkriticheskaya ekstraktsiya dioksidom ugleroda urana iz rudnykh konsentratov i nizkoobogashchennykh rud khvostokhranilishch. *Yadernaya i radiatsionnaya bezopasnost'*, 2016, № 2(70), P. 56.
20. Borts B. V., Skoromnaya S. F., Tkachenko V. I. Model' opisaniya ekstraktsii kompleksov izotopov uran - 235 i uran - 238 v podogrevayemom snizu sloye sverkhkriticheskogo

- dioksida ugljeroda. *VANT, seriya: materialovedeniye i novyye materialy*, 2016, № 3(86), P. 50.
21. Borts B. V., Skoromnaya S. F., Palamarchuk A. P., Tkachenko V. I. The study of supercritical extraction of complexes of molybdenum with carbon dioxide. *Vostochno-Yevropeyskiy zhurnal peredovykh tekhnologiy*, 2016, № 6/6 (84), P. 57.
22. *Khim. entsiklopediya: v 5 t.: t. 3: Medi-Polimernyye* (Red.: I. L. Knunyants). Moskva, Bol'shaya Rossiyskaya entsiklopediya, 1992.

#### Сведения об авторах (About authors)

**Скоромная Стелла Федоровна** – кандидат технических наук, Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт», г. Харьков, Украина; ORCID: 0000-0001-8962-7659; e-mail: stellaskoromnaya@gmail.com.

**Stella Skoromnaya** – Scientific Degree (Ph. D.), National Science Center Kharkov Institute of Physics and Technology, Kharkov, Ukraine; ORCID: 0000-0001-8962-7659; e-mail: stellaskoromnaya@gmail.com.

*Пожадуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:*

Скоромная С. Ф. Сверхкритическая металлургия. *Вестник Национального технического университета «ХПИ»*. Серия: *Новые решения в современных технологиях*. – Харьков: НТУ «ХПИ». 2020. № 1 (3). С. 35-42. doi:10.20998/2413-4295.2020.03.05.

*Please cite this article as:*

Skoromnaya S. Supercritical metallurgy. *Bulletin of the National Technical University "KhPI". Series: New solutions in modern technology*. – Kharkiv: NTU "KhPI", 2020, no. 1 (3), pp. 35-42, doi:10.20998/2413-4295.2020.03.05.

*Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:*

Скоромна С. Ф. Надкритична металургія. *Вісник Національного технічного університету «ХПИ»*. Серія: *Нові рішення в сучасних технологіях*. – Харків: НТУ «ХПИ». 2020. № 1 (3). С. 35-42. doi:10.20998/2413-4295.2020.03.05.

**АННОТАЦИЯ** Описана хронологія відкриття і дослідження надкритичного (НК) стану речовин. Відзначається відома можливість використання НК стану різних середовищ в присутності β-дикетонів для екстракційного виділення, концентрування і виділення біологічних матеріалів і хімічних сполук металів. Для різних матеріалів такі процеси виділення прийнято називати надкритичною флюїдною екстракцією (НФЕ). Діоксид вуглецю є хорошим кандидатом на роль надкритичного флюїду, тому що має досить низькі надкритичні параметри, а його слідові кількості невеликі в матеріалі, що екстрагується. До того ж він практично повністю переходить в газоподібну фазу при скиданні тиску. Обговорюються процеси НФЕ в діоксиді вуглецю стосовно рідкоземельних елементів (РЗЕ). Відзначено високу, на рівні 92-98 %, ефективність НФЕ РЗЕ в середовищі діоксиду вуглецю. Наведені приклади і обговорюється можливість використання НФЕ діоксидом вуглецю урану з природних мінералів і низькозбагачених матеріалів, накопичених в хвостосховищах. Показана можливість отримання ефективності НФЕ діоксидом вуглецю урану більше 9 % в присутності мікрокількостей води. Описано умови проведення НФЕ в середовищі діоксиду вуглецю, при яких можливо роздільне отримання ізотопів урану. Показано, що для такого поділу необхідне створення градієнтного поля температур уздовж вертикальної осі екстракційної камери. Експериментально визначено, що коефіцієнт поділу  $U^{235}$  при НФЕ урану діоксидом вуглецю становить величину порядку 1,2. Обговорюється можливість використання НФЕ молібдену в середовищі діоксиду вуглецю для подальшого виробництва медичного ізотопу  $^{99m}Tc$ . На основі описаних експериментальних даних по НФЕ діоксидом вуглецю комплексів металів введено поняття надкритична металургія металів і їх ізотопів.

**Ключові слова:** надкритичний флюїд; екстракція; рідкоземельні елементи; трансуранові елементи; поділ; ізотоп урану; молібден; технецій; металургія

Поступила (received) 20.02.2020