МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ ХАРКІВСЬКИЙ НАВЧАЛЬНО
НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ КОМП'ЮТЕРНОЇ ФІЗИКИ ТА ЕНЕРГЕТИКИ
Кафедра фізики нетрадиційних енерготехнологій та екології

Пояснювальна записка

до дипломної роботи

за освітньо-кваліфікаційним рівнем «магістр»

«НФЕ комплексів важких металів»

Виконав: студент 2 курсу, групи НФ-61
Дьячков Д.О.
спеціальність:
105 Прикладна фізика та наноматеріали
освітня програма: Прикладна фізика
енергетичних систем
Керівник: доцент, Семененко В. Є.

Рецензент:

Харків – 2019

Додаток 18

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Харківський національний університет імені В.Н.Каразіна

Факультет фізико-енергетичний
Кафедра фізики нетрадиційних енерготехнологій та екології
Рівень вищої освіти (освітньо-кваліфікаційний рівень) магістр
Спеціальність 105–Прикладна фізика та наноматеріали

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ **В.І Ткаченко**
підпис ініціали,прізвище

“____” _____20___року

ЗАВДАННЯ
НА ДИПЛОМНУ РОБОТУ (ПРОЕКТ)

Дьячков Дмитро Олександрович
(прізвище, ім’я, по батькові студента)

1. Тема роботи НФЕ комплексів важких металів
керівник роботи Семененко В. Є., доцент.
(прізвище, ім’я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від “___”_____20__року №___

2. Строк подання студентом роботи_____

3. Перелік питань, які потрібно розробити
_Вивчення особливостей надкритичній флюїдній екстракції важких металів, теоретичні розрахунки фазової поведінки комплексів урану у надкритичному діоксиді вуглецю та порівняння результатів с експериментальними даними___.
_____

4. План роботи

№ з/п	Назви етапів роботи
1.	Вивчення науково-технічної літератури.
2.	Розрахунки математичної моделі фазової поведінки.
3.	Порівняльний аналіз теоретичних результатів с експериментальними
4.	Теоретична обробка результатів

5.Дата видачі завдання _____

Студент _____ **Дьячков Д.О.**
підпис ініціали, прізвище

Керівник роботи _____ **Семененко В. Є.**
підпис ініціали, прізвище

РЕФЕРАТ

Автор дипломного проекту: Дьячков Дмитро Олександрович.

Тема дипломного проекту: «Надкритична флюїдна екстракція важких металів».

Обсяг дипломного проекту 33 сторінки, він містить 5 рисунків, 7 таблиць, 31 посилання.

Метою роботи було вивченя можливостей математичних моделей, щодо прогназування фазової поведінки важких металів у надкритичному діоксиді вуглецю.

В рамках дипломного проекту була вивчена науково-технічна література. Були зроблені розрахунки рівняння стану Пенга Робінсона у поєднанні з правилами змішування Ван-дер-Ваальса для опису фазової поведінки $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$ у НК CO_2 з різною молярною долею трибутилфосфату при різних тисках. Потім теоретичні результати були порівняні з експериментальними даними.

Результати даної роботи можуть знайти практичне застосування як в галузі альтернативної, так і традиційної енергетики.

Ключові слова: надкритична екстракція, діоксид вуглицю, важкі метали, уран, Пенг Робінсон.

ABSTRACT

The author of the diploma project: Dyachkov Dmitriy

Theme of the graduation project: «Supercritical fluid extraction of heavy metals»

Graduation of the graduation project 33 pages, winnings 5 drawings, 7 tables, 31 posilan.

The aim of this work was to study the possibilities of mathematical models for the prediction of phase behavior of heavy metals in supercritical carbon dioxide.

Within the framework of the diploma project the scientific and technical literature was studied. The Peng Robinson equation of state was calculated in combination with the van der Waals mixing rules to describe the phase behavior of UO2 (NO3) 2 · 2TBP in carbon dioxide with different molar fractions of tributyl phosphate at different pressures. Then the theoretical results were compared with the experimental data.

The results of this work may find practical application in alternative and traditional energy.

Keywords: supercritical extraction, carbon dioxide, heavy metals, uranium, Peng Robinson.

ЗМІСТ

ВСТУП……..7
1. Властивості надкритичних флюїдів……...8
1.1. Перші дослідження НФЕ……8
1.2. Ефективність розчинника……..……10
1.3. Фазова поведінка……11
1.4. Переваги НФЕ перед екстракцією звичайного розчинника……...14
1.5. Запропоновані механізми……..15
2. Теоретичне дослідження……...23
2.1. План дослідження……...23
2.2. Математична модель……..23
2.3. Експериментальні данні……24
2.4. Параметри для розрахунку……....25
2.5. Результати та аналіз……...26
ВИСНОВКИ……...…31
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ……...32

ВСТУП

Останнім часом все більше уваги було спрямовано на надкритичну флюїдну екстракцію (НФЕ), оскільки вона пропонує багатообіцяючу альтернативу звичайному процесу вилучення через властивий йому потенціал мінімізувати кількість утворення рідких відходів та спростити цей процес.

Коли газ стискається до досить високого тиску, він стає рідким. Якщо, з іншого боку, газ нагрівається понад певну температуру, ніяка кількість стиснення гарячого газу не призведе до того, що він стане рідким. Цю температуру називають критичною температурою (T_c), а відповідний тиск пари, як критичним тиском (P_c). Ці значення температури і тиску визначають критичну точку, яка є унікальною для даної речовини. Кажуть, що речовина, що знаходиться над критичною точкою, існує у стані надкритичного флюїда (НКФ). НКФ має характеристики як рідини, так і газу.

Такі властивості НКФ, як щільність, дифузійність, в'язкість та поверхневий натяг, є проміжними до властивостей рідини та газу. З точки зору екстракції, унікальною характеристикою НКФ є його розчиняюча властивість. Ця характеристика була виявлена Ганні та Хогартом [1] у 1879 р. Ще однією унікальною характеристикою НКФ є стійкість її розсмоктуючої здатності шляхом зміни щільності флюїда за рахунок зміни умов тиску та температури. Більша дифузійність НКФ, ніж рідини, сприяє швидкому перенесенню маси та більш швидкому протіканню реакції. Завдяки низькій в'язкості та поверхневому натягу, він може проникати глибоко всередину матеріальної матриці, витягуючи необхідні компоненти. Отже, надкритичний флюїд пропонує швидку, чистішу та ефективнішу екстракцію.

1. Властивості надкритичних флюїдів

1.1. Перші дослідження НФЕ

У 1962 році Ловелок [2] запропонував використовувати НКФ, як рухливу фазу в хроматографії. У 1962 році Клеспер та ін. [3] продемонстрували хроматографічне розділення порфіринів нікелю, використовуючи надкритичні хлорфторметани, як мобільну фазу. З тих пір НКФ широко використовується для екстракції та розділення природних продуктів. Двоокис вуглецю широко застосовується, як надкритична рідина, завдяки своїми помірними критичними параметрами (P_c = 72,9 атм., T_c = 31,3 °C), нетоксичністю, хімічній інертностю, негорючостю, екологічностю, радіохімічній стійкостю, не дорогогий та легкий у переробці.

У НФЕ природних продуктів переважно використовують CO_2 ,як НКФ. Однак НК CO_2 не можна було довго застосовувати для вилучення іонів металів, оскільки пряме вилучення іонів металів НК CO_2 вкрай неефективне через вимогу нейтралізації заряду та слабку взаємодію розчиннів у розчинниках. Заслуга вилучення іонів металів НК CO_2 належить Лайнцу та ін. [4], який у 1992 р. продемонстрував екстракцію Cu^{2+}. Іони металів комплексувались відповідними комплексоутворювачами, щоб металевий комплекс міг стати досить розчинним у надкритичному CO_2, що полегшує вилучення іонів металів. Демонстрація НФЕ іонів металів відкрила нову область для вилучення іонів металів. Згодом повідомлялось про екстракцію багатьох іонів металів. У 1993 році Ліну та ін. [4] вдалося витягти лантаніди та уран із твердих матеріалів надкритичним CO_2, що містить фторований β -дикетон. Наступного року (1994), Лін та ін. [5] виконували НФЕ торію та урану з твердих та рідких матеріалів з фторованим β -дикетоном та трибутилфосфатом.

У 1995 році Лін та ін. [6] проводили НФЕ урану та торію з розчину азотної кислоти з органофосфорного реагенту. У літературі повідомлялося про безпосереднє розчинення та екстракцію сполук урану НК CO_2 [7]. Кумар та ін. [8] здійснили НФЕ урану з матриці тканинного паперу. Очікується, що НК CO_2

буде використано, як альтернативне зелене середовище органічному розчиннику для вилучення, поділу, хімічних реакцій та обробки матеріалів [9]. Як згадувалося раніше, перший документ, що стосується застосування НКФ, датується 1879 р. [1]. Вони обговорили здатність НФЕ розчиняти тверді матеріали завдяки парами при низьких тисках. З того часу багато дослідників провели значну роботу, щоб зрозуміти основні принципи флюїда в надкритичній області.

Однак робота Францій [10] далеко не пригнічує роботи інших людей, якщо враховувати обсяг його роботи. У єдиному документі він представив велике кількісне дослідження властивостей розчинника флюїдного CO_2 з сотнею сполук. Його робота, в першу чергу, стосується фазової поведінки потрійних систем, що містять дані за 464 потрійними фазовими діаграмами, які зібрані рідким CO_2, та визначає розчинність 261 сполук в майже критичному CO_2.

Повідомляється, що майже половина цих сполук змішується з флюїдним CO_2. Він включав багато класів органічних сполук, наприклад аліфатичні, ароматичні, гетероциклічні сполуки з великою кількістю функціональних груп.

Хоча Францій вивчав поведінку розчинності в майже критичному флюїдному CO_2 (25 ° C, 655 бар), його результати, як правило, придатні. Наприклад, сполука, розчинна у флюїдному CO_2, також буде розчинна у НК CO_2. Тому з його роботи можна витягти деякі загальні правила функціональної групи.

Ароматична сполука меншої ваги, така як бензол і толуол, є повністю розчинною в майже критичному діоксиді вуглецю, проте, збільшуючи молекулярну масу, розчинність знизиться.

Аліфатичні сполуки повністю розчинні у майже критичному флюїдному CO_2, однак розчинність зменшиться зі збільшенням молекулярної маси

Нерозгалужені гетероциклічні компоненти розчинні у майже критичному флюїдному CO_2 (фурфуролі, піридині та тіофені). Наявність такої групи, як метил у гетероциклічній, подібний до піролу (2,5-диметилпірол), призводить до того, що сполука не може бути повністю розчинною у майже критичному флюїдному CO_2.

Карбонові кислоти з низькою молекулярною вагою є розчинними у майже критичному флюїдному вуглекислому газі (наприклад, оцтова кислота, капронова кислота). Розчинність аліфатичної карбонової кислоти буде граничною, коли в молекулі присутні як карбонові, так і гідроксильні групи, або коли зростає молекулярна маса (олеїнова кислота).

Нітрили з низькою молекулярною масою, такі як ацетонотрили та акрилонітрили, розчиняються в майже критичному флюїдному CO_2.

Аліфатична заміна з низькою молекулярною вагою, схоже, підвищує розчинність компонентів, які в іншому випадку не були б розчинними. Наприклад, розчинність N,N-диметиланіліну, N,N-діетилацетаміду та N,N-диметилформаміду збільшується до повністю змішуваної.

C.Erkey [11] опублікував першу оглядову статтю щодо надкритичної флюїдної екстракції важких металів. Автор в основному зосередився на екстракції металів з водного розчину. У цьому огляді новий клас додається до попереднього існуючого класу. Новий клас включає детальний опис Раман спектрів надкритичного CO_2, а також містить спеціальне застосування техніки НФЕ у різних областях.

1.2. Ефективність розчинника

Щільність надкритичного флюїда надзвичайно чутлива до незначних змін температури та тиску поблизу критичної точки. Щільність флюїдів ближча до щільності органічних рідин, але розчинність твердих речовин може бути на 3-10 порядків вище. Підвищення розчинності було виявлено у 1870-х роках для системи йодид-етанол калію. Ефективність розчинника флюїда може бути виражена параметром розчинності δ, який є квадратним коренем щільності когезивної енергії і визначений суворо з перших принципів. Діаграма параметра розчинності для діоксиду вуглецю та тиску нагадує графік щільності та тиску. Це підтверджує, що сила сольватації надкритичного флюїда безпосередньо

пов'язана з щільністю рідини. Таким чином, розчинністю твердої речовини можна керувати, здійснюючи невеликі зміни температури та тиску.

1.3. Фазова поведінка

Фазова поведінка потрійних систем діоксиду вуглецю та розчинність понад 260 сполук у рідкому вуглекислому газі вивчалась у монументальній роботі, опублікованій у 1954 р. Хоча ці дані стосуються рідкого вуглекислого газу, він дає перше наближення до розчинності у надкритичних фдюїдах. Розуміння фазової поведінки важливо, оскільки поведінка фази, що спостерігається у НКФ, значно відрізняється від поведінки, що спостерігається в рідинах. Однією з таких поведінок є ретроградна область. Для ізобарної системи підвищення температури розчину збільшує розчинність речовини в певних діапазонах тиску (відповідає типовим рідким системам), але зменшує в інших діапазонах.

Ця аномальна поведінка, де розчинність речовини зменшується зі збільшенням температури, називається ретроградною поведінкою. Таким чином, можуть бути зроблені наступні узагальнення щодо цього ефекту у надкритичних флюїдах. Розчинність речовини в НКФ може бути більше, ніж в рідких розчинниках. Розчинність зазвичай збільшується зі збільшенням тиску. Підвищення температури надкритичного флюїда може збільшуватися, зменшуватися або не впливати на розчинність речовини залежно від тиску.

Вуглекислий газ - не дуже добрий розчинник для високомолекулярних та полярних сполук. Для підвищення розчинності таких сполук у надкритичному діоксиді вуглецю можуть бути додані невеликі кількості (в межах від 0 до 20 мол.%) полярних або неполярних співрозчинників, що називаються модифікаторами. Співрозчинник сильно взаємодіє з розчинником і значно підвищує розчинність. Наприклад, додавання невеликої кількості (3,5 мол.%) метанолу до вуглекислого газу збільшує розчинність холестерину на порядок. Стиснуті гази та флюїди мають властивість розчинятися та розширювати

органічні рідкі розчинники при високих тисках (від 50 до 100 бар). Це розширення зазвичай зменшує міцність розчинника рідини. Врешті-решт, міцність розчинника суміші порівнянна з силою чистої стисненої рідини. Знання того, коли розчинник може осаджуватися, може бути важливим і допомагає визначити, коли важкі вуглеводні будуть осаджуватися у масляному резервуарі при введенні вуглекислого газу. Саме особливі фізичні властивості НКФ відрізняють його від рідини та газів. Надкритичний флюїд має щільність, подібну рідині, але її в'язкість більше нагадує газ, в результаті чого коефіцієнти дифузії, що є фазовою поведінкою бінарних систем, відповідає типовим шести класам бінарних діаграм. Бінарна діаграма I класу - найпростіший випадок. Діаграма температури-тиску складається з кривої пари-тиску для кожного чистого компонента, що закінчується в критичній точці чистого компонента. Локуси критичних точок для бінарних сумішей є безперервними від критичної точки компонента 1 до критичної точки компонента 2. Більш складна поведінка існує для інших класів, включаючи наявність ліній верхньої критичної температури розчину (UCST), двофазних ліній незмішуваності та, навіть, трифазних ліній змішування.

Моделювання фазової поведінки неможливо здійснити, використовуючи відносно просту термодинаміку, оскільки в надкритичній області трапляються крайні неідеальності. Один з найпростіших випадків моделювання фазової поведінки - це моделювання розчинності кристалічних твердих речовин у надкритичних рідинах. Термодинамічні моделі базуються на принципі, що нестабільність компонента однакова для всіх фаз в рівновазі при постійній температурі та тиску. Зв’язки, що виникають у результаті взаємодії водневого зв’язку або взаємодії донор-акцептор, можуть мати виражений вплив на поведінку надкритичної флюїдної фази. Розуміння водневого зв'язку між сумішами у надкритичних флюїдах важливо через підвищений інтерес до надкритичних водних розчинів та до полярних модифікаторів для надкритичного вуглекислого газу. Для опису цих зв’язків часто використовуються різні рівняння стану, такі, як теорія флюїдів статистичних зв’язків (statistical association fluid

theory) та модель зв'язування гратчастого флюїдного водню (lattice fluid hydrogen bonding model).

Експериментальне підтвердження фазової поведінки часто необхідно для врахування неврахованої та складної поведінки, яку неможливо моделювати апріорно. Найбільш корисним інструментом для вивчення фазової поведінки є комірка подання змінного об’єму, вміст якої можна безпечно переглядати через сапфірове вікно за допомогою дзеркала або відеокамери. Апарат містить поршень для відділення флюїда під тиском від зразка і дозволяє здійснювати маніпуляції з температурою, тиском або складом. Саме особливі фізичні властивості НКФ відрізняють його від рідини та газів. Надкритичний флюїд має щільність, схожу на рідину, але її в'язкість більше нагадує газ, внаслідок чого коефіцієнти дифузії набагато вищі, ніж у рідини. Таблиця 1 показує порівняння цих характеристик для газу, рідини, та НКФ, а таблиця 2 показує критичний тиск і температуру різних сполук. Здається, розчинність НКФ практично експоненціальна в щільності, що означає, що невелика зміна тиску може призвести до величезних змін розчинності. Це дає можливість вносити хімічні речовини в розчини або випускати їх дуже вибірково.

Таблиця 1.1

Порівняння деяких фізичних властивостей для газу, рідини та НКФ

	Щільність, кг/м3	Коефіцієнт дифузії, $м^2/с$	В'язкість, Па·с
Газ (1 бар, 20°C)	0.6-2.0	$1\text{-}4 \times 10^{-5}$	0.01-03
Рідина (20°C)	600-1200	$0.2\text{-}2 \times 10^{-9}$	0.2-3.0
НКФ	200-900	$2\text{-}7 \times 10^{-7}$	0.01-0.09

Таблиця 1.2

Критична температура та тиск для деяких сполук

	Критичний тиск, бар	Критична температура, °C
Карбон діоксид	73.8	31.1
Етан	48.8	32.1
Вода	220.5	374.2
Бензол	48.9	289.0
Аміак	111	133
Метанол	81	240

1.4. Переваги НФЕ перед екстракцією звичайного розчинника

У звичайній екстракції розчинника, оскільки цільовий матеріал повинен накопичуватися в органічній фазі під час завантаження, відношення водного до органічного об'ємів зазвичай не може перевищувати 10. Це призводить до використання великих обсягів розчинника. Цей несприятливий ефект, можливо, можна усунути заміщенням нетоксичними НКФ, такими як НК CO_2 [12].

Залишкове забруднення водного розчину органічним розчинником також може бути усунене шляхом заміни НК CO_2.

При екстракції розчинників металів хімічні реакції, що відбуваються на міжфазній площині, можуть бути швидкими порівняно з процесами масообміну. Таким чином, залежно від гідродинамічних умов у витяжній посудині спостережувана кінетика видалення може контролюватися за допомогою масообміну. Оскільки характеристики масопереносу НКФ є відмінними, порівняно з характеристиками органічних розчинників через їх відносно низької в'язкості та великої дифузійності розчинених речовин, використання НК CO_2 замість органічних розчинників може підвищити швидкість екстракції та вилучення.

Зазвичай НКФ мають значно менший поверхневий натяг, ніж традиційні органічні розчинники, що призводить до збільшення площі поверхні дисперсної фази, що може зменшити розмір обладнання, необхідного для певного співвідношення розчинник-подача (solvent-to-feed ratio).

Те, що характеристики здатності розчиняти НК CO_2 може змінюватись при невеликих змінах температури та тиску, також може використовуватися при розробці схем селективній екстракції.

У деяких ядерних областях, таких як екстракція урану, розчинники деградують гідролізом та радіолізом, та залежно від типу розчинника, такі напади утворюють нітратоефіри, нітросполуки, карбонові кислоти та кетони. Використання НК CO_2 може бути корисним через його інертну природу та може покращити якість розчинника. Внаслідок цих сприятливих властивостей НК CO_2 як розчинника при видобутку металів, в лабораторіях усього світу було проведено досить багато досліджень.

1.5. Запропоновані механізми

Для того, щоб вивчити механізм НФЕ за допомогою CO_2, що підтримується лігандом, важливими вважаються наступні послідовні кроки:

1. Перетворення / іонізація оксиду металу в катіони металів.
2. Створеня комплексів катіонів металів з лігандами.
3. Екстракція металевого хелату / аддукту НК CO_2.

Гіпотеза припускає, що НФЕ для вилучення іонів металів безпосередньо з їх оксидів передбачає кілька послідовних явищ масопереносу та кінетики реакцій, керованих відповідною фазовою та реакційною рівновагою. Коли НК CO_2 пропускається через шар порошкового оксиду металу, змішаного з водою, утворюється вуглекисла кислота, тим самим знижуючи його pH у рідкій плівці навколо твердих частинок.

Вважається, що ця вуглекисла кислота сприяє іонізації оксиду металу до катіонів металів. Це явище пояснюється як:

CO_2 (scf) $\leftrightarrow$ CO_2 (1.1)

H_2O (l) + CO_2 (l) $\leftrightarrow$ H_2CO_3 (l) $\leftrightarrow$ HCO^-_3(l) + H^+ (l) (1.2)

$M_2On(s) + 2nH^+ (l) \rightarrow 2M^{n+} (l) + nH_2O (l)$ (1.3)

Де (s) являє собою тверду фазу, (l) являє собою рідку фазу, (scf) являє собою надкритичну текучу фазу, M_2On являє собою оксид металу, де валентність металу n. Таким чином, етап I, тобто перетворення оксиду металу до катіонів у водній плівці, що оточує тверду частинку, включає:

- Розчинення НК CO_2 у воді;
- Утворення вуглекислоти;
- Дифузія вуглекислоти та її реакція з оксидом на межі твердої рідини.

Останнім часом багато досліджень були зосереджені на виробництві високоякісних тонких плівок з використанням органометалічної сполуки та НК CO_2 як носія. Багато дослідників успішно застосували техніку НФЕ для видалення важких металів із твердих матриць, таких як зола, проба ґрунту, паперу з твердої тканини та мулу.

Шаофен та його колега [13] у 2008 році здійснили надкритичну флюїдну екстракцію арсенату міді хромату з деревних відходів. У цій роботі досліджуються НФЕ Cr, Cu та As з деревних відходів з використанням органофосфорного реагенту Cyanex 302 у НК CO_2, а також порівнюються ефективність вилучення ССА з іншим хелатуючим агентом. Екстракцію проводили в різному режимі, тобто в одноразовій екстракції, динамічній екстракції та безперервній. В екстрактор завантажують 50мг зразка деревини, а 1мг ціанексу 302 завантажують у невеликий човен, як скляний контейнер. Екстракція включає 20 хв статичну екстракцію з подальшим 40 хв динамічною екстракцією. В якості екстрагуючої рідини було використано 5% -ний модифікований CO_2 MeOH. Умови вилучення становили температуру 60 °C та тиск 200 атм.

Галі та ін. [14] у 2007 р. вивчали дезактивацію твердих субстратів із використанням надкритичного вуглекислого газу з обмінними вуглеводневими поверхнево активними речовинами (ПАР). У цій роботі досліджено сольватацію

PEO-PPO-PEO (поліетиленоксид- поліпропіленоксид- поліетиленоксид), що обмінюється вуглеводневою ПАР у CO_2 методом вимірювання точки помутніння. Це дослідження вдосконалює знання поверхнево-активних властивостей спеціального виду гідрокарбонованої ПАР у середовищі НК CO_2, де увага зосереджена на спеціальному класі молекули плуроніки, яка містить центральний блок поліпропіленоксиду (PPO) або $(PO)_y$, де у - ціле число середнього ступеня полімеризації оксиду пропілену, вставленого між блоками поліетиленоксиду.

П. Кумар та його колега [15] у 2008 р. Досліджували вилучення урану та торію з твердих матриць, використовуючи TBP-HNO_3 як комплексоутворювач при 60 °C та тиску 150 атм. Порошок UO_2 і U_3O_8 (0,02-0,05) разом з 2мл комплексом TBP-HNO_3 взято в екстракційну ємність та подавали CO_2 до тиску 150 атм. Після 20 хв статичній екстракції, динамічна екстракція проводилась шляхом постійного потоку надкритичній флюїдній суміші CO_2 та 10% TBP. Ефективність вилучення урану для U_3O_8 становила 97,05 ± 3,73%, а для UO_2 - 98,07 ± 4,76.

В. Ткаченко та інші [16] досліджували НФЕ торію, який знаходиться у «Чорних» пісках Азовського моря. У цій роботі було показано можливість вилучення торію без хімічної обробки зразків. Використання ацетилацетону та бензолу при НФЕ дозволило вилучити 24% торію.

Б. Борц та інші досліджували НФЕ урану з рудних концентратів та низькозбагачених руд хвостосховищ [17]. Вони встановили, що у присутність металів у рудних концентратів, таких як Fe, Mn, Cr, Cu, Nb, буде впливати на ефективність екстракції урану, а оптимальна температура та тиск для НФЕ НК CO_2 дорівнює 40 °C та 16 МПа відповідно.

C.Kersch [18] повідомив про надкритичне вилучення рідини важких металів з золи, використовуючи в якості екстрагенту ціанекс 302 та TBP-D_2EHPA. Екстракцію проводили в обертовому циліндрі 12 л, призначеному для роботи при тиску до 35 МПа. Для експерименту було використано два різних попелища: лужний зольник вугільних електростанцій, та зольник, який постачався муніципальним сміттєспалювачем. Такі метали, як Sb, Ni, Mo, Cr, Co, V, Pb, Mn,

Cu та Zn, можна було ефективно вилучити. Максимальні значення екстракції були отримані через 1 годину для більшості катіонів при використанні суміші D_2EHPA або TBP-D_2EHPA, де для V, Sb, Ni, Mo, Cr, і Co отримано більш ніж 90%, тоді як для Pb, Mn і Cu було досягнуто лише 40-60%.

T. Vencent повідомив про екстракцію надкритичного флюїда іона неодиму з його оксиду з використанням TTA-TBP-MeOH у вуглекислому газі [19]. Механізм був встановлений шляхом аналізу перетворення оксиду неодиму в Nd^{+3} та металевий комплекс. Іонізаційні дослідження в надкритичних умовах виявляють, що іонізація - це залежний від P^H процес, а перетворення Nd в іони збільшується під тиском і зменшується зі збільшенням температури. Параметричні дослідження хеляції за допомогою TTA-TBP показують, що кількість аддукту - це функція температури, тиску і час контакту.

Обробка вугілля [20] для видалення металу вважається проблемою протягом останнього року. Технологія надкритичної рідини вирішила проблему видобутку металу. Багато дослідників використовували відносно дорогий хелатуючий засіб, який може бути важко застосувати для обробки вугілля [20], але Iwai та ін здійснювали видобуток заліза та кальцію з вугілля низького рангу із надкритичним діоксидом вуглецю та вхідником. Застосовуваним вхідником був метанол, етанол, оцтова кислота та ацетил ацетон або суміш ацетилацетону та води. Вугілля низького рангу, що використовується в цьому дослідженні, було вугілля Berau з Індонезії. Вугілля подрібнювали і відсівали для отримання частинок розміром 560-1000 мк. Експериментальні умови були 313,2 К та 15,0 МПа. Витрата CO_2 становила 0,025 моль / хв. Автор встановив, що сполучені вхідники ацетил ацетону + вода та оцтова кислота + етанол ефективні при надкритичній екстракції вуглекислим газом Fe та Ca відповідно . Швидкість потоку вуглекислого газу та розмір частинок вугілля вплинули на швидкість вилучення Fe.

Вилучення [21] паладію з відпрацьованого каталізатора із надкритичним хелатуючим агентом CO_2 досліджували Iwao та інші. Експеримент проводили при тиску і температурі від 8 до 20 МПа і від 313 до 333 К відповідно. Досліджено

вплив трьох різних лігандів: ацетил ацетон, комплекс ціанекс 302 і комплекс ТВР / HNO_3 / H_2O, в якому готували 1 : 1 вагове співвідношення розчину ТБФ до HNO_3. Вивчено вплив температури, тиску, часу вилучення, щільності CO_2 і типу хелатуючого агента на ефективність екстракції Pd. Ціанекс 302 давав максимальну ефективність вилучення майже 100% за 10 хв при тиску та температурі в межах від 8 до 20 МПа та 313-333К.

Мегуро та ін. [22] вивчали новий метод екстрагування, який пропонується як надкритичне флюїдне вилуговування CO_2 (НФВ), який заснований на вібірковому розчиненні оксиду урану з надкритичною рідиною CO_2, що містить комплекс ТВР-HNO_3 . Порошок UO_2 та U_3O_8 ефективно реагує на комплекс ТВР-HNO_3 у надкритичному середовищі CO_2, та утворює комплекс U(VI) -ТВР, $UO_3(NO_3)_2(TBP)_2$, який розчиняється у фазі CO_2. Швидкість комплексоутворення порошку UO_2 або U_3O_8 досить висока, коли вміст HNO_3 у комплексі ТВР-HNO_3 високий. Зокрема, коли відношення мольної частки HNO_3 до співвідношення ТВР перевищує приблизно 1, тобто вміст комплексу 2 : 1 $(HNO_3)_2$ ТВР стає великим, швидкість комплексоутворення помітно зростає, а також може незначно зменшуватись зі збільшенням тиску в межах від 12,5 до 25 МПа. Молекула води, що міститься в комплексі ТВР-HNO_3, підвищує швидкість комплексоутворення оксидів урану. Тут вода, розчинена в надкритичній фазі CO_2, є складовою частиною змішаного комплексу HNO_3-ТВР-H_2O. Велике виробництво $UO_2(NO_3)_2(TBP)_2$, а також комплексу ТВР-HNO_3 залишалося зразком синтетичних твердих відходів після НФВ при 12,5 МПа, хоча більше 99,4% UO_2 або 99,8% U_3O_8 реагували на комплекс .

Шимізу та ін. [23] успішно застосували техніку надкртичної флюїдної екстракції для вилучення рідкоземельного елемента з люмінесцентного матеріалу у відпрацьованих люмінесцентних лампах. Рідкоземельний елемент віилучали з люмінесцентного матеріалу у відхідних люмінесцентних лампах з використанням надкритичного вуглекислого газу, що містить комплекси ТВР з HNO_3 та H_2O. Однак цей комплекс є проблематичним тим, що надлишок води утворюється в результаті реакції комплексу з оксидом металу. Комплекс

готується енергійним змішуванням ТВР з концентрованої азотної кислотою, яка є сумішшю HNO_3 та H_2O. Тому комплекс насичується водою. Надлишок води відокремлюється, утворюючи в надкритичному флюїді невеликі крапельки. Коли іони металів розподіляються в краплі, ефективного вилучення не досягається. Утворення крапель заваджали контролю молекулярного співвідношення.

Фокс та ін. [24] вивчали утворення комплексу нітриту гольмію з ТВР у надкритичному вуглекислому газі. Коли ТВР додається до CO_2 і органофосфорнокислий реагент контактує з твердим нітратом гольмію, відбувається хімічна реакція, що призводить до утворення Ho-ТВР комплексів. Зі збільшенням кількості ТВР, що додається до системи, збільшується кількість комплексного нітрату гольмію, розчиненого у фазі надкритичного флюїда. Реакцію цього комплексоутворення вивчали при 308K і виявлено, що це утворює Ho-ТВР комплекси, що мають стехіометричне співвідношення 1 : 2 та 1 : 4. Були знайдені умовні коефіцієнти екстракції. Значення для $\log k_{ex2} = 5.8 \pm 0.1$ та значення $\log k_{ex4} = 3.1 \pm 0.1$, дають $\log k_{ex} = 8.9 \pm 0.1$, де K_{ex} - коефіцієнт вилучення. Результат, виявлений у цьому дослідженні, показує, що реакція комплексоутворення металів у надкритичному флюдному розчиннику може утворювати безліч комплексів ML_n.

Y.Takeshita та Y.Sato [25] сконструювали новий апарат поточного типу для вимірювання розчинності твердих зразків у надкритичному флюїду. Автор встановив вагомість цього пристрою, вимірюючи розчинність нафталіну у надкритичному CO_2 при 508 К та від 9,8 до 24,5 МПа. Розчинність нафталіну у надкритичному діоксиді вуглецю визначали наступними рівняннями.

$$y_2 = \frac{(W2/M2)}{\{(P-P_w)V_1 \,/\, RT\}+(W2/M2)} \qquad (1.4)$$

де W2 – маса захопленого нафталіну, P - атмосферний тиск, P_w - тиск пари води, V_1 - об'єм газу, виміряний при температурі T, R - константа газу та M2 - молярна маса нафталіну. В основному, автор зосереджувався на сполуках міді та використовував апарат поточного типу для вимірювання розчинності сполуки міді, яка знаходилася в деревині. Зразковою сполукою, що використовується в

цьому дослідженні, був CuH_2SO_4, який, як вважають, існує у деревині, оброблений хромованим арсенатом міді. Розчинність $CuHAsO_4$ була порядку 10^{-9}.

Чанг та ін. [26] розробили та синтезували нові розчинни у CO_2, модифікуючи звичайні хелатні агенти з «CO_2-філіновими» фрагментами, такими як карбонілова, ефірна та фтороалкільна або амідна групи. Описано порівняння частини третинної амідної групи з вторинною частиною амідної групи, що містить похідні піридину для розчинності CO_2 та екстракції міді, кобальту, цинку та стронцію з новим синтезованим похідним піридину в НК CO_2. Новий підготовлений хелатуючий засіб піридинового типу демонструє добру або помірну ефективність вилучення для декількох іонів металів (Cu^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Sr^{2+}) з виходом 50-90% з Co-лігандом.

Джоун та ін. [27] повідомили про вилучення іонів лантаніду з водного розчину модифікованим надкритичним CO_2 з трибутилфосфатом та біс(2-етилгексил) фосфорною кислотою. Щоб знайти інформацію про фазовий перехід від докритичної до надкритичної фази ТВР + CO_2 і B2EHPA [Bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid] + CO_2, фазову поведінку цих сумішей вимірювали при різних температурах (313.15, 323.15 та 333.15 К) і тисках (до 25 МПа). Було встановлено, що одна фаза легко була досягнута для ТВР + CO_2 навіть при низькому тиску. Однак у випадку системи B2EHPA + CO_2, фазова поведінка була дуже складною при зміні тиску. За допомогою коміркового апарату з перемінним об'ємом вимірювали тиск фазового переходу кожної системи. Вивчено вплив таких умов, як температура, тиск і концентрація HNO_3 на НФЕ лантаніду.

Яміні та ін. [28] успішно застосували ортогональну конструкцію масиву (ОКМ) для оптимізації надкритичної екстракції діоксиду вуглецю платини (IV) та ренію (VII) з твердої матриці. ОКМ - це тип фрактальної факторної конструкції, в якій ортогональний масив використовується для призначення факторів ряду експериментальних комбінацій, результат яких можна проаналізувати за допомогою загальної математичної процедури. Останнім часом повідомлялося про кілька застосувань цього методу. Більш детальний опис

ОКМ повідомив H.B.Wan. Було вивчено та оптимізовано вплив п'яти експериментальних факторів: тиск, температура, об'єм 20% розчину ціанексу 301 в метанолі, статичний та динамічний час вилучення у НФЕ цих іонів. Вплив цих параметрів було досліджено за допомогою аналізу дисперсії (ANOVA). Результат показав, що Pt (IV) і Re (VII) можна було кількісно витягти з твердої матриці при 308 K, 202 бар.

Щоб використовувати НФЕ в якості аналітичного чи промислового масштабу, потрібно визначити як ефективність вилучення, так і збирання. М.Д.Берфорд та його колега [29] провели детальне дослідження для оцінки ефективності екстракції та збирання. Нефторовані металеві β -дикетони та дитиокарбамати мали більшу схильність до дисоціації та / або деградації в надкритичному флюїду, ніж відповідний комплекс фторованного мета

2. Теоретичне дослідження

2.1. План дослідження

План дослідницької роботи з вивчення особливостей надкритичної флюїдної екстракції важких металів включав наступне:

1. Збір даних для розрахунку математичної моделі фазової поведінки надкритичної флюїдної екстракції комплексу урану;
2. Розрахунок молярного об’єму надкритичного флюїду, що складається з комплексу урану з різним вмістом ТВР та НК-CO_2 ;
3. Знайти залежність молярного об’єму накдритичного флюїду від вмісту ТВР у комплексі та зробити порівняння з експериментальними даними [30].

2.2. Математична модель

Для теоретичного дослідження надкритичної флюїдної екстракції була обрана математична модель з рівнянням стану Пенга Робінсона (PR EOS) у поєднанні з правилами змішування Ван-дер-Ваальса. Вони широко використовується у моделюванні поведінки VLE (vapor-liquid equation) високого тиску.

Рівняння має наступний вид:

$$p = \frac{R \cdot T}{V_m - b} - \frac{a(T)}{Vm + 2 \cdot b \cdot Vm - b^2} \ ; \tag{2.1}$$

яка може бути представлена у формі

$$Z^3 - (1 - B) \cdot Z^2 + (A - 2B - 3B^2) \cdot Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \ ; \tag{2.2}$$

де:

$$A = \frac{a(T)P}{R^2 \cdot T^2} \ ; \tag{2.3}$$

$$B = \frac{b(T)\cdot P}{R\cdot T}\,; \tag{2.4}$$

$$Z = \frac{P\cdot V_m}{R\cdot T}\,; \tag{2.5}$$

$$a(Tc) = 0.457235\frac{R^2\cdot T_c^2}{P_c}\,; \tag{2.6}$$

$$a = \left(1 + k\cdot\left(1 - T_r^{0,5}\right)\right)^2\,; \tag{2.7}$$

$$k = 0.37464 + 154226\cdot\omega - 0.26992\cdot\omega^2\,; \tag{2.8}$$

$$b(T_c) = 0.077796\frac{R\cdot T_c}{P_c}\quad; \tag{2.9}$$

Правила змішування:

$$a_m = \Sigma_i\Sigma_j x_i x_j a_{ij}\,; \tag{2.10}$$

$$b_m = \Sigma_i\Sigma_j x_i x_j b_{ij}\,; \tag{2.11}$$

T_c - критична температур; P_c - критичний тиск; T - температура флюїду; P - тиск флюїду; ω - ацентричний фактор; R - універсальна газова постійна; V - об’єм; V_m - молярний об’єм; α - параметр енергії когезії.

Порівняння експериментальних та теоретичних даних було проведено за формулою:

$$AARD\left(\%_0\right) = \frac{1}{n}\left|\sum\frac{Vm(\exp) - Vm(t)}{Vm(\exp)}\right| \times 100 \tag{2.12}$$

AARD(average absolute relative deviation) – середнє значення абсолютних відхилень.

2.3. Експериментальні данні

У цій роботі [30] проводились дослідження фазової поведінки комплексу урану з різним вмістом ТВР у надкритичному флюїдному CO_2 . Одне із досліджень наведено у таблиці 2.1

Таблиця 2.1

Експериментальні розрахунки залежності молярної долі ТВР з молярним об’єму флюїду при Т = 323К та різних тисках

x(TBP)	Vm (P=15 Мпа)	Vm (P=20 Мпа)	Vm (P=25 Мпа)	Vm (P=15 Мпа)
0,0005	67	58	54	49,5
0,001	38,3	40	40,7	41,3
0,0025	58	53	48,5	46
0,01	62	58	55	52,2
0,02	66	63	60	57,8
0,03	71,5	67,7	65,5	64
0,045	77	74	71,8	69,9

2.4. Параметри для розрахунку

Для розрахунку та побудування математичної моделі, потрібні данні по критичної температури, тиску та акцентричного фактору кожного компоненту, які складають флюїд, а також їх молярне співвідношення. Основні параметри наведенні у таблицях 2.2 та 2.3.

Таблиця 2.2

Молярні долі компонентів у розчинах

Розчин	Композиція
TBP	TBP: 3.7 M
HNO_3–TBP	TBP: 2.7 M, HNO3: 4.9 M, H_2O: 0.16 M
$UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$	TBP: 3.3 M, U: 1.4 M, H_2O: 0.17 M

Таблиця 2.3

Критичні температури, тиски та акцентричні фактори основних компонентів флюїду

Компонент флюїду	T_c , К	P_c ,МПа	ω
$UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$	860	01.7	0.91
CO_2	304.21	7.38	0.225

Розрахунки проводились у MatLab, та данні записувались у таблицю Excel, де будувались графіки та проводився аналіз.

2.5. Результати та аналіз

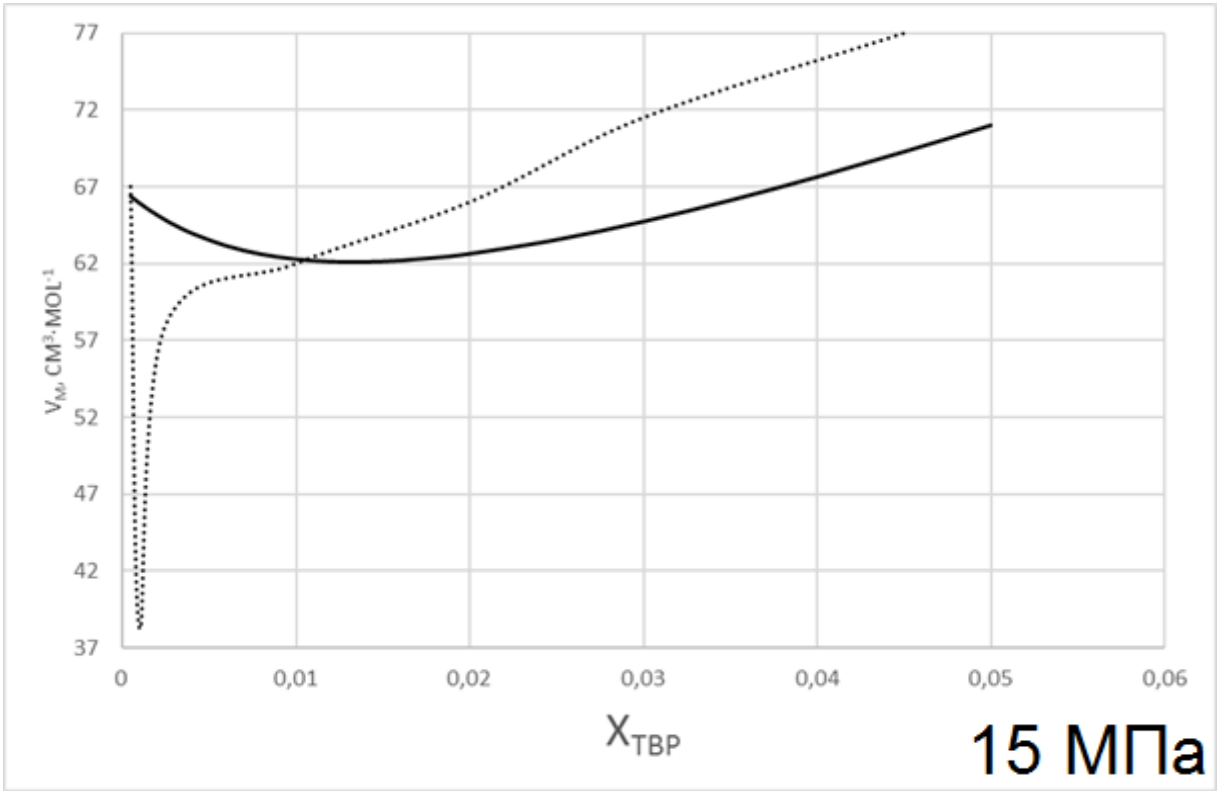
Основні розрахунки наведені у таблицях 2.4 та 2.5, а також побудовані графіки (Рис. 2.1 та 2.2) з порівняннями з експериментальними даними.

Таблиця 2.4

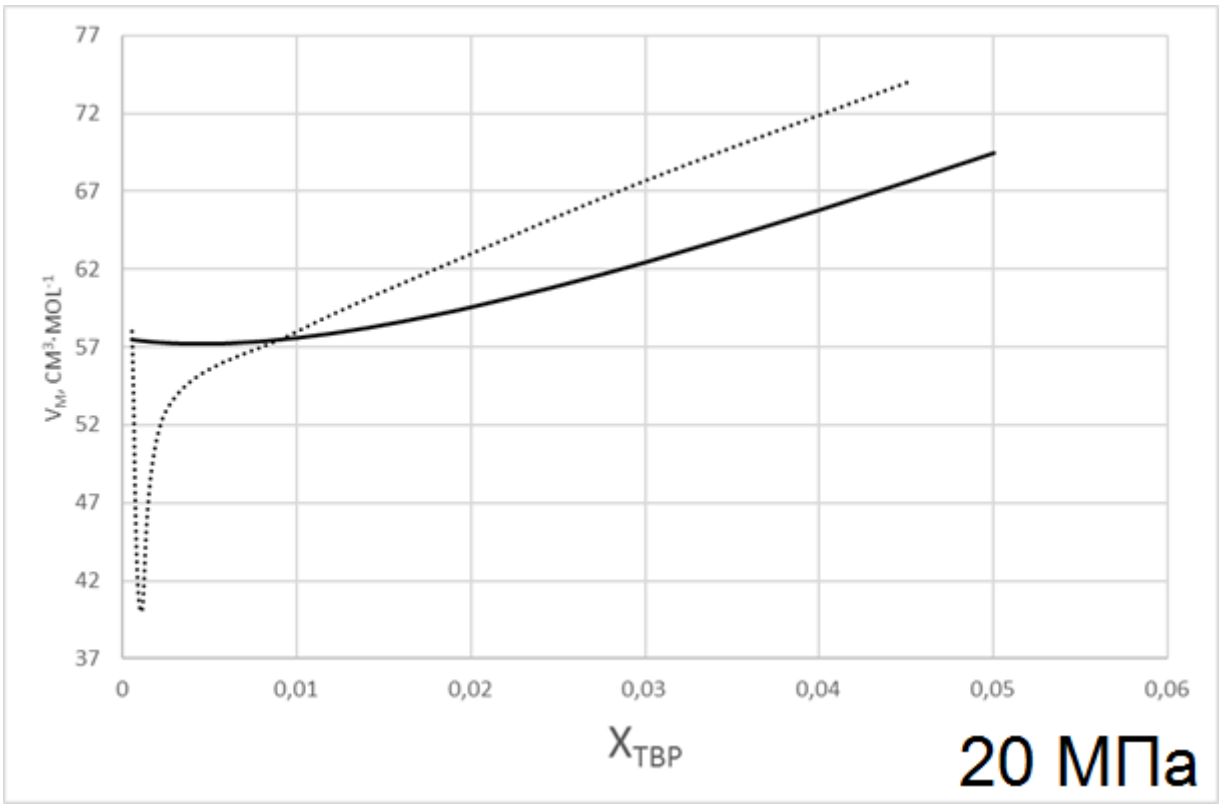
Теоритичні розрахунки залежності молярної долі ТВР від молярного об’єму флюїду при Т=323К та різних тисках

x(TBP)	Vm (P=15 МПа)	Vm (P=20 МПа)	Vm (P=25 МПа)	Vm (P=30 МПа)
0,0005	66,39251	57,49505	52,97719	50,05458
0,001	65,95901	57,42906	53,02893	50,16239
0,0015	65,55998	57,37344	53,08561	50,27305
0,002	65,19307	57,32766	53,14702	50,38648
0,0025	64,85607	57,29124	53,21298	50,50256
0,003	64,54694	57,26372	53,28328	50,62121
0,004	64,00489	57,23372	53,43629	50,86585
0,006	63,18103	57,26321	53,78753	51,38224
0,008	62,63585	57,39485	54,19182	51,93094

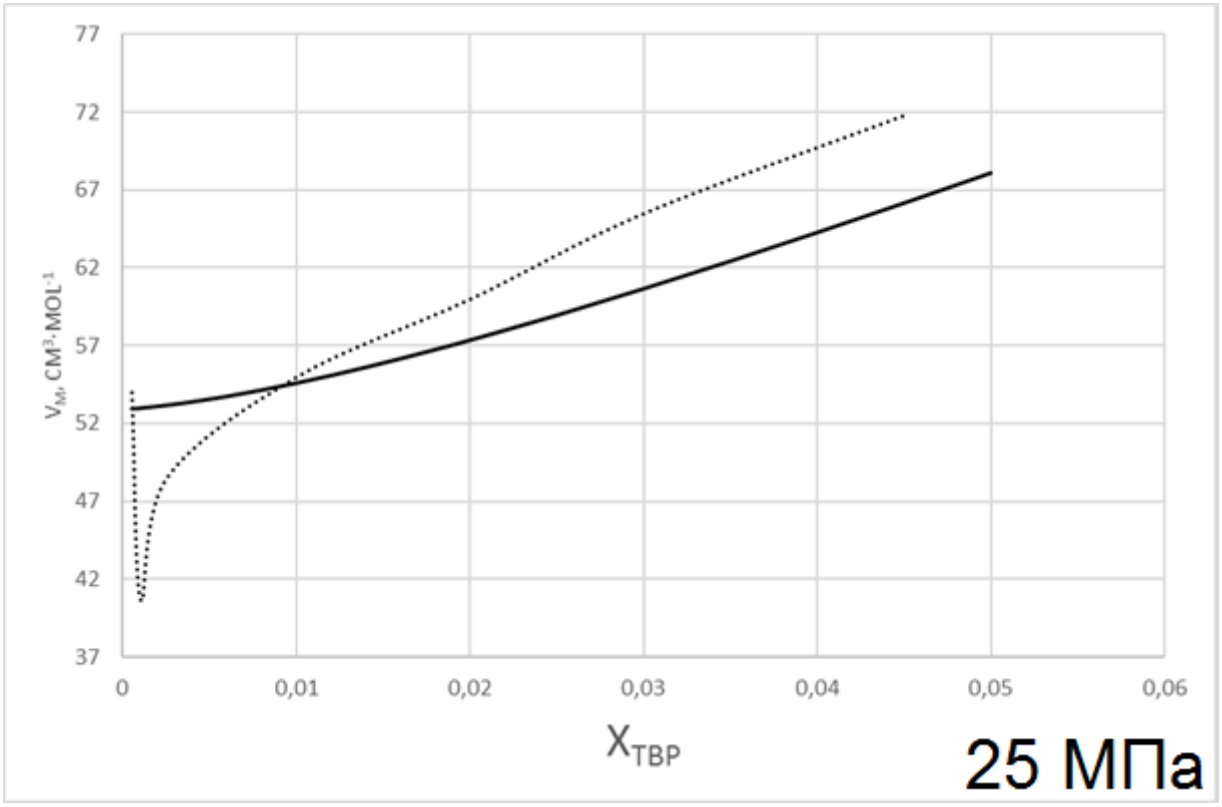
x(TBP)	Vm (P=15 МПа)	Vm (P=20 МПа)	Vm (P=25 МПа)	Vm (P=30 МПа)
0,01	62,30716	57,61177	54,64182	52,50799
0,012	62,14934	57,90046	55,13142	53,11
0,014	62,12851	58,25007	55,65554	53,73412
0,016	62,21908	58,65177	56,2099	54,37788
0,018	62,40141	59,09833	56,79089	55,0392
0,02	62,66024	59,58379	57,39545	55,71622
0,025	63,56868	60,93701	58,99365	57,46768
0,03	64,75354	62,44608	60,69179	59,28827
0,035	66,13412	64,072	62,46741	61,16366
0,04	67,65861	65,78779	64,30428	63,08318
0,045	69,29218	67,57421	66,19041	65,03879
0,05	71,01049	69,41716	68,11675	67,02426



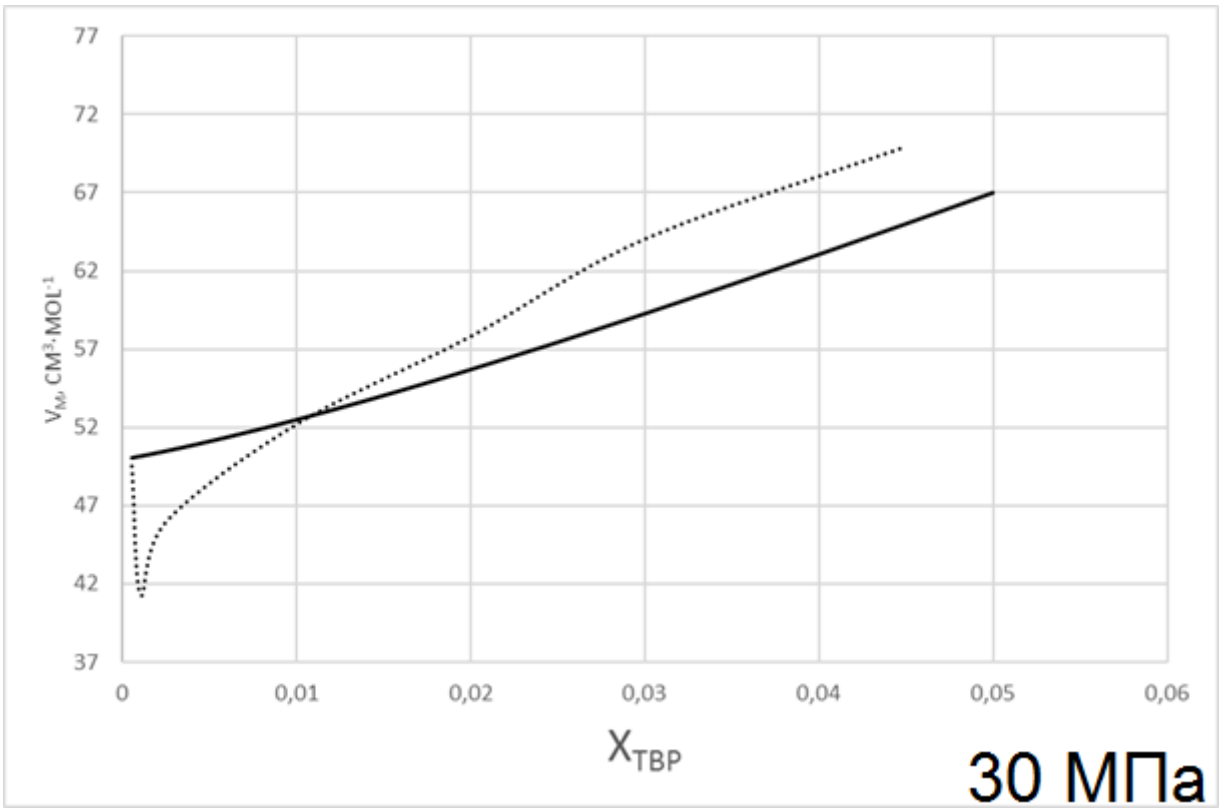
а)


77
72
67
62
57
52
47
42
37
V_M, $CM^3 \cdot MOL^{-1}$
0
0,01
0,02
0,03
0,04
0,05
0,06
X_{TBP}
20 МПа

б)


77
72
67
62
57
52
47
42
37
V_M, $CM^3 \cdot MOL^{-1}$
0
0,01
0,02
0,03
0,04
0,05
0,06
X_{TBP}
25 МПа

в)



г)

Рис.2.1 Графіки залежності молярної долі ТВР від молярного об’єму флюїду при Т = 323К, та тисках 15 МПа (а), 20 МПа (б), 25 МПа (в), 30 МПа (г). Пунктирною лінією (·····) позначені експериментальні розрахунки, а суцільною лінією (—) – теоретичні.

Таблиця 2.5

Порівняння теоретичних та експериментальних даних за формулою (2.12)

x(TBP)	RD (15МПа)	RD (20МПа)	RD (25МПа)	RD (30МПа)
0,0005	0,00907	0,0087	0,019	0,0112
0,001	0,72217	0,4357	0,3029	0,2146
0,0025	0,11821	0,081	0,0972	0,0979
0,01	0,005	0,0067	0,00651	0,0059
0,02	0,05	0,0542	0,0434	0,0365
0,03	0,0944	0,0776	0,0734	0,0736
0,045	0,1	0,0868	0,0781	0,0695
Average	15,70%	10,72%	8,86%	7,27%

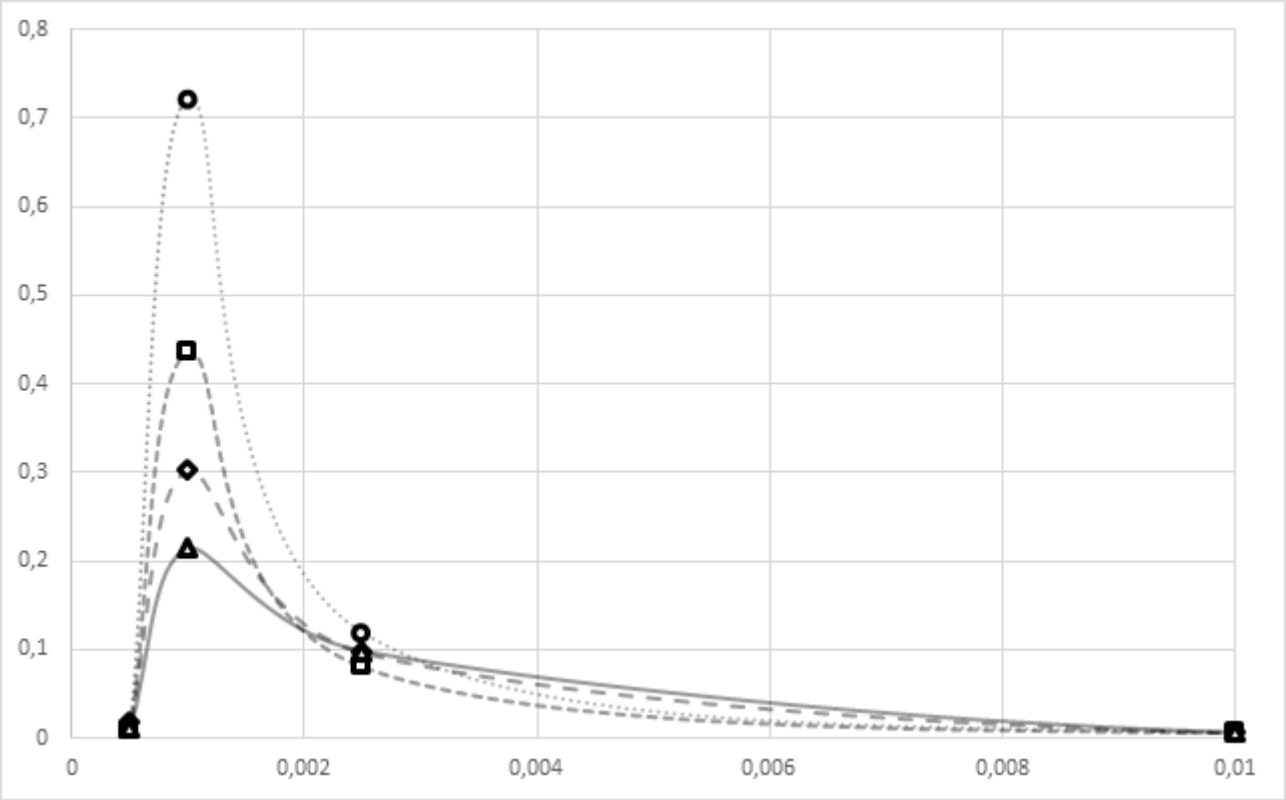


Рис. 2.2 Графік відносних відхилень між теоретичними та експериментальними даними при x(ТВР) < 0,01. ● – для Р=15 МПа; ■ – для Р=20 МПа; ♦ – для Р=25МПа; ▲ – для Р=30 МПа

Порівняння теоретичних та експериментальних даних показує, що з підвищенням тиску флюїду та кількості ТВР, рівняння стану Пенга Робінсона описує надкритичну флюїдну екстракцію з більшій точністю. Встановлено, що AARD = 15.70%, 10.72%, 8.86%, 7.27% для тиску Р = 15 МПа, 20 МПа, 25 МПа, 30 МПа відповідно. Основне відхилення спостерігається при малому молярному співвідношенню $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2$ТВР до CO_2 , тобто, при малій концентрації ТВР. Це пов’язано зі складною фазовою поведінкою надкритичних флюїдів. Зниження мольного об’єму при низькій мольній долі комплексу було викликано негативним частковим мольним об'ємом комплексу [31].

ВИСНОВКИ

При виконанні даного дипломного проекту були отримані наступні результати:

- розрахунки математичної моделі з рівнянням стану Пенга Робінсона у поєднанні з правилами змішування Ван-дер-Ваальса;
- порівняння теоретичних розрахунків с експериментальними даними та проведені розрахунки абсолютних відхилень цих результатів;
- встановлено, що рівняння стану Пенга-Робінсона з правилами змішування Ван-дер-Ваальса з невеликими відхиленнями описує фазову поведінку $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$ у НК CO_2 . Відхилення зменшуються з підвищенням тиску флюїду та молярної долі трибутилфосфату.

Результати даної роботи надають подальші кроки у розвитки математичних моделей для розрахунку фазових поведінок надкритичних флюїдних екстракцій важких металів, та у знаходженні точних кореляційних параметрів для рівнянь стан

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. J.B.Hanny, J.Hagarth. Royal Soc.(London), 29, 324 (1879).
2. J.Lovelock. Private Communication Quoted in W.Bertsh, Thesis, University of Houstan, Texas, (1958).
3. E.Klesper, A.H.Corwin, D.A.Turner. J.Org.Chem., 27, 700-701 (1962).
4. Y.Lin, R.D.Brauer, K.E.Laintz, C.M.Wai. Anal. Chem., 65, 2549 (1993).
5. Y.Lin, C.M.Wai, F.M.Jeon, R.D.Brauer. Environ. Sci.Technol., 28, 1190-1193 (1994).
6. Y.Lin, C.M.Wai, N.G.Smart, C.M.Wai. Environ.Sci. Technol., 29, 2706-2708 (1995).
7. Y.Meguro, S.Isho, Z.Yoshido, O.Tomioka, Y.Enokida, I.Yamamoto. J.Supercrit.Fluid, 31, 141 (2004).
8. R.Kumar, N.Sivaraman, T.G.Shrinivasan, P.R.Vasudeva Rao; Radiochim.Acta, 90, 141-145 (2002).
9. P.G.Jessop, T.Ikariya, R.Noyori. Chem.Rev., 99, 475 (1999).
10. A.W.Francies. J.Phys.Chem., 58, 1099 (1954).
11. S.Keksin, D.Kayrak-Talay, U.Akman, O.Horacsu. J.Supercrit.Fluids, 8, 177-204 (1995).
12. C.Erkey. J.Supercrit.Fluids, 17, 259-287 (2000).
13. J.Shaofen, K.Chiu. J.Hazard.Mater, 158, 384-391 (2008).
14. J.Galy, K.Sawadw, B.Fournel, P.Lacroix, S.Legrege. J.Supercrit.Fluid, 42, 69-79 (2007).
15. P.Kumar, A.Pal, M.K.Saxena, K.L.Ramkumar. Desalination, 232, 71-79 (2008).
16. Ткаченко, В. И. Сверхкритическая флюидная CO2 экстракция тория из "черных" песков Азовского моря / В. И. Ткаченко, С. Ф. Скоромная, Ю. Г. Казаринов // Вестник НТУ «ХПИ», Серия: Новые решения в современных технологиях. – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2018. – № 16 (1292). – С. 70-75.

17. Б. В. Борц, С. Ф. Іванова, І. Л. Колябіна, Г. В. Лисиченко, В. І. Ткаченко. Надкритична екстракція діоксидом карбону урану з рудних концентратів та низькозбагачених руд хвостосховищ // Ядерна та радіаційна безпека. – 2016 – №2(70)
18. C.Kersch, M.J.E.Van Roosmalen, G.F.Woerlee, G.J.Witkamp. Ind.Eng.Chem.Res., 39, 4670-4672 (2000).
19. T.Vincent, M.Mukhopadhyay, P.K.Watttal. J.Supercrit.Fluids, 48, 230-237 (2009).
20. Y.Iwai, N.Okamoto, S.Ohta, Y.Arai, K.Sakanishi. J.Supercrit.Fluids, 40, 227-231 (2007).
21. S.Iwao, S.A.El-Fatah, K.Furukawa, T.Seki, M.Sasaki, M.Goto. J. Supercrit. Fluid, 42, 200-204 (2007).
22. Y.Meguro, S.Iso, Z.Yoshida, O.Tomioka, Y.Enokida, I.Yamamoto. J.Supercrit.Fluid, 31, 141-147 (2004).
23. R.Shimizu, K.Sawada, Y.Enokida, I.Yamamoto; J.Supercrit.Fluids, 33, 235-241 (2005).
24. R.V.Fox, R.D.Ball, P.de B.Harrington, H.W.Rollins, C.M.Wai. J.Supercrit.Fluids, 36, 137-144 (2005).
25. Y.Takeshita, Y.Sato. J.Supercrit.Fluid, 24, 91-101 (2004).
26. F.Chang, H.Kim, B.Joo, K.Park, H.Kim. J.Supercrit.Fluid, 45, 43-50 (2008).
27. S.N.Joung, S.J.Yoon, S.Y.Kim, K.Yoo. J.Supercrit. Fluid, 18, 157-166 (2000).
28. Y.Yamini, A.Saleh, M.Khajeh; Sep.and Purif. Technol., 61, 109-114 (2008).
29. M.D.Burford, M.Z.Ozel, A.A.Clifford, K.D.Bartle, Y.Lin, C.M.Wai, N.G.Smart. Analyst, 124, 609-614 (1999).
30. K.Sawada, O.Tomioka, T.Shimida, Y.Mori, Y.Enokida, I. Yamamoto. Densities of Supercritical Fluids Containing CO_2 and Tri-n-butylphosphate. 43:1, 98-102, (2006).
31. C. A. Eckert, D. H. Ziger, K. P. Johnston, et al., ‘‘Solute partial molal volumes in supercritical fluids,’’ J. Phys. Chem., 90, 2738 (1986).