

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

Zveřejněná podle §31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2018-737

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

C02F 1/26 (2006.01)
C02F 1/46 (2006.01)
C01G 51/00 (2006.01)
C02F 9/06 (2006.01)
C02F 103/16 (2006.01)
G21F 9/04 (2006.01)
G21F 9/12 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **21.12.2018**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **18.03.2020**
(Věstník č. 12/2020)

(71) Přihlašovatel:
České vysoké učení technické v Praze, Praha 6,
Dejvice, CZ
ÚJV Řež, a.s., Husinec, Řež, CZ

(72) Původce:
Ing. Martin Straka, Ph.D., Husinec, Řež, CZ
Ing. Lorant Szatmáry, Ph.D., Husinec, Řež, CZ
Ing. Kateřina Čubová, Ph.D., Praha 6, Dejvice, CZ
doc. Ing. Mojmír Němec, Ph.D., Praha 6, Dejvice, CZ

(74) Zástupce:
HARBER IP s.r.o., Dukelských hrdinů 567/52,
170 00 Praha 7, Holešovice

(54) Název přihlášky vynálezu:
Způsob odstranění kobaltu z vodných roztoků

(57) Anotace:
Předkládané řešení poskytuje způsob odstranění kobaltu z vodných roztoků, při němž se nejprve kobalt vyextrahuje z vodného roztoku iontovou kapalinou 1-methyl-3-butyylimidazolium bis(trifluormethansulfonyl)imidem, s přídavkem 8-hydroxychinolinu, za tvorby fáze iontové kapaliny obsahující kobalt, a následně se provede elektrochemická separace kobaltu z této fáze iontové kapaliny obsahující kobalt.

Způsob odstranění kobaltu z vodných roztoků

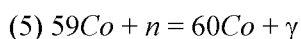
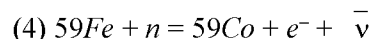
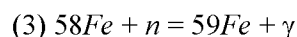
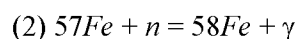
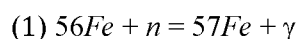
Oblast techniky

Předkládaný vynález se týká způsobu odstranění kobaltu z vodných roztoků, zejména pro odstranění izotopu ^{60}Co z odpadních vod z jaderné energetiky.

Dosavadní stav techniky

Jednou z největších výzev jaderné energetiky i dalších průmyslových odvětví využívajících radioaktivních látek nebo procesů s nimi spojených je zacházení s produkovaným odpadem. Největší pozornosti se dostává vyhořelému jadernému palivu, problém se nicméně týká i odpadů dalších typů, obecně označovaných jako nízko a středněaktivní (LLW, low-level waste resp. ILW, intermediate-level waste). Je na místě zmínit i fakt, že ve velmi blízké budoucnosti bude třeba zajistit likvidaci (decommissioning) mnoha jaderných zařízení tzv. první a druhé generace. Agentura pro atomovou energii při OECD (OECD/NEA) odhaduje, že do roku 2050 bude třeba demontovat na 400 bloků jaderných elektráren, což vygeneruje až 5 milionů tun kontaminovaného kovu. Pokud budou do bilance navíc započítány i likvidace dalších zařízení pracujících s radioaktivitou, lze očekávat, že celkové množství kontaminovaného kovu v uvedeném časovém období poroste až na hodnotu 30 milionů tun. Kontaminovaný materiál tvoří v případě decommissioningu obecně pouze něco okolo 3 % materiálu celkového. Podíl nákladů na management kontaminovaného materiálu na nákladech celkových je však výrazně vyšší.

Izotop ^{60}Co s poločasem rozpadu 5,27 roku, vznikající coby aktivační produkt, je jedním z nejvýznamnějších zdrojů radiologické kontaminace jaderných zařízení. Ačkoliv v současné době existuje u nově navrhovaných provozů snaha přítomnost prvků produkujících aktivní izotopy kobaltu minimalizovat, vzhledem k tomu, že izotop ^{60}Co vzniká buď aktivací izotopu ^{59}Co přítomného ve slitinách konstrukčních materiálů, nebo aktivací příslušných izotopů železa (Rovnice (1) – (5)), je eliminace těchto aktivačních reakcí obtížná.



Nejen u starších zařízení, která budou předmětem decommissioningu v krátkém a střednědobém výhledu, je tak kobalt zásadním kontaminantem a náklady na jeho likvidaci tvoří u každého projektu jejich decommissioningu významnou část nákladů celkových. Jeho přítomnost je zvláště významná u lehkovodních reaktorů, vyskytovat se nicméně může i v zařízeních pro radioterapii, v částicových urychlovačích apod. Zejména z povrchové kontaminace zařízení izotopem ^{60}Co dochází k únikům kobaltu do vody používané v dekontaminačních procesech, a výsledkem je odpadní voda obsahující tento izotop, která musí být následně dekontaminována.

Dekontaminační procesy by měly mít následující parametry, aby byly prakticky využitelné:

- dekontaminační činidlo by mělo být cenově dostupné, nenáročné na výrobu, nevyžadující speciální zacházení a dobře transportovatelné;

- dekontaminační proces by měl být energeticky nenáročný, případné vysoké investiční náklady by měly být kompenzovány levným provozem;
- dekontaminovaný materiál by měl být opětovně využitelný, poměr jeho množství vůči původnímu množství kontaminovaného materiálu by se mělo co nejvíce blížit hodnotě 1;
- 5 • generovaný odpad by měl být co nejméně škodlivý pro životní prostředí, jeho množství by mělo být co nejmenší, a měl by být bezpečně skladovatelný nebo recyklovatelný.

V odborné literatuře lze nalézt informace o extrakci kobaltu nebo jeho sloučenin do iontových kapalin, případně i studie elektrochemického chování kobaltu v takovém systému. Song a kol. publikoval studii elektrochemického chování dvou komplexních sloučenin kobaltu Co^{3+} v iontové kapalině $\text{AlCl}_3\text{-EMIC}$ [S. Song, J. Tang, M. Kajitani, K. Shimizu, and R. A. Osteryoung, *J. Organomet. Chem.*, vol. 45, no. 1–2, pp. 211–217, 1993]. V iontové kapalině typu cholin chlorid-močovina byla studována i přímá elektrodepozice kobaltu zavedeného do systému ve formě CoCl_2 [R. Bock, *Materwiss. Werksttech.*, vol. 39, no. 12, pp. 901–906, 2008]. Některé základní elektrochemické charakteristiky kobaltu v různých iontových kapalinách (1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluorborát a 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorofosfát + triethylamonium formiát, bis(2-hydroxyethyl)amonium acetát, a triethylamonium acetát) shrnuje publikace M. J. A. Shiddiky, A. A. J. Torriero, C. Zhao, I. Burgar, G. Kennedy, and A. M. Bond, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 23, p. 7976, 2009. Elektrochemii komplexů kobaltu ve čtyřech iontových kapalinách s kationty typu 1-ethyl-3-methylimidazolium a 1-butyl-1-methylpyrrolidinium se věnuje i práce D. Cabral, P. C. Howlett, J. Pringle, X. Zhang, and D. MacFarlane, *Electrochim. Acta*, vol. 180, pp. 419–426, 2015. Organické komplexy kobaltu v iontové kapalině sulfoxid/1-ethyl-3-methylimidazolium tris(pentafluoroethyl)trifluorofosfát a jejich elektrochemické chování lze potom nalézt v článku D. Al-Masri, M. Dupont, R. Yunis, D. R. MacFarlane, and J. M. Pringle, “The electrochemistry and performance of cobalt-based redox couples for thermoelectrochemical cells,” *Electrochim. Acta*, vol. 269, pp. 714–723, 2018.

Experimenty s iontovými kapalinami typu 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorofosfát a 1-hexyl-3-methylimidazolium hexafluorofosfát popisuje text A. E. Visser, R. P. Swatloski, S. T. Griffin, D. H. Hartman, and R. D. Rogers, *Sep. Sci. Technol.*, vol. 36, no. 5–6, pp. 785–804, 2001. Mikroextrakce kobaltu do 1-hexyl-3-methylimidazolium hexafluorofosfátu pro analytické účely je i předmětem článků P. Berton and R. G. Wuilloud, *Anal. Chim. Acta*, vol. 662, no. 2, pp. 155–162, 2010 a M. Amjadi, J. L. Manzoori, and J. Abulhassani, *J. AOAC Int.*, vol. 93, no. 3, pp. 985–991, 2010. Iontová kapalina 1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluormethylsulfonyl)imid byla použita ve studii L. Ranjbar, Y. Yamini, A. Saleh, S. Seidi, and M. Faraji, *Microchim. Acta*, vol. 177, no. 1–2, pp. 119–127, 2012.

S radioaktivním kobaltem ^{60}Co pracuje článek M. Maiti, K. Ghosh, and S. Lahiri, “Green methods for the radiochemical separations of no-carrier-added ^{61}Cu , ^{62}Zn from ^7Li irradiated cobalt target,” *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 303, no. 3, pp. 2033–2040, 2014, v tomto případě jde nicméně o separaci mědi a zinku z kobaltové matrice.

Uvedené práce jsou experimentální studie chování kobaltu, většinou ve formě sloučenin, v některých iontových kapalinách. Používané iontové kapaliny však často nejsou vhodné pro praktické využití v průmyslovém měřítku, navíc žádná z těchto studií nepracuje s výchozím kobaltem z vodných roztoků odpovídajících roztokům z decommissioningu (remediace) jaderných zařízení.

50 Podstata vynálezu

Předmětem předkládaného vynálezu je způsob odstranění kobaltu z vodných roztoků, v němž se nejprve kobalt vyextrahuje z vodného roztoku iontovou kapalinou 1-methyl-3-butylimidazolium bis(trifluormethylsulfonyl)imidem, s přidavkem 8-hydroxychinolinu, za tvorby fáze iontové

kapaliny obsahující kobalt, a následně se provede elektrochemická separace kobaltu z této fáze iontové kapaliny obsahující kobalt.

5 Iontovými kapalinami se rozumí soli, tedy látky s iontovými vazbami, jejichž teplota tání je nižší než 100 °C. V postupu podle předkládaného vynálezu je iontovou kapalinou 1-methyl-3-butylimidazolium bis(trifluormethansulfonyl)imid, s přídavkem 8-hydroxychinolinu. Tato iontová kapalina s přídavkem 8-hydroxychinolinu jako dalšího extrakčního činidla je schopná extrahovat z vodného roztoku velké množství kobaltu, zejména v případě odpadních vod z remediací jaderných zařízení extrahuje kobalt selektivně, a vyhovuje požadavkům na nízkou
10 cenu a efektivitu v průmyslovém měřítku. Jiné iontové kapaliny nedovolily dosáhnout stejné účinnosti extrakce kobaltu.

Přídavek 8-hydroxychinolinu je ve výhodném provedení v množství od 0,05 do 5 mol činidla / 1
15 litr iontové kapaliny, s výhodou od 0,1 do 1 mol činidla / 1 litr iontové kapaliny.

Extrakce kobaltu z vodného roztoku do iontové kapaliny se s výhodou provede tak, že se vodný roztok s obsahem kobaltu uvede do kontaktu s iontovou kapalinou, a výsledná směs se podrobí mechanickému promíchání, jako je například míchání, třepání či centrifugace, následně se obě
20 fáze – vodná fáze a fáze iontové kapaliny – ponechají oddělit.

Kobaltem je zejména izotop ^{60}Co .

Vstupním vodným roztokem je s výhodou odpadní voda z remediací (decommissioningu) jaderných zařízení. V závislosti na typu jaderného zařízení obsahuje odpadní voda typicky
25 kontaminanty v podobě radionuklidů, obecně se jedná především o ^{55}Fe , ^{63}Ni , ^{137}Cs a právě ^{60}Co .

Předmětem předkládaného vynálezu je také použití iontové kapaliny 1-methyl-3-butylimidazolium bis(trifluormethansulfonyl)imidu s přídavkem 8-hydroxychinolinu pro extrakci kobaltu z vodných roztoků.
30

Po extrakci iontovou kapalinou se následně fáze iontové kapaliny obsahující kobalt podrobí elektrochemické separaci kobaltu, s výhodou galvanostatickou elektrolýzou nebo potenciostatickou elektrolýzou.

35 Pracovní elektroda při elektrolýze je s výhodou ze zlata, platiny, skla-grafitu, nebo grafitu.

Vhodné parametry pro elektrolýzu lze získat změřením voltametrické křivky daného systému.

40 Elektrochemická separace umožní vyloučení kobaltu na pracovní elektrodě. Depozici kobaltu v pevném stavu je dosaženo minimalizace jeho objemu, což je zvláště výhodné v případě radioaktivních izotopů kobaltu, kde se snižuje objem pro ukládání jako radioaktivní odpad, případně se zlepšuje manipulovatelnost.

45 Další výhodou elektrochemické separace radionuklidu je fakt, že vede k odstranění kobaltu z iontové kapaliny, a tedy k recyklaci iontové kapaliny, která může být dále využita.

Objasnění výkresů

50 Obr. 1 znázorňuje cyklický voltamogram iontové kapaliny bez obsahu kobaltu (příklad 3).

Obr. 2 znázorňuje cyklický voltamogram iontové kapaliny s vyextrahovaným kobaltem (příklad 3).

Obr. 3a, 3b znázorňuje SEM analýzu povrchu pracovní platinové elektrody po elektrodepozici kobaltu (příklad 4, Obr. 3a – zvětšení 200x, Obr. 3b – zvětšení 1000x). Z obrázku je viditelná kompaktní vrstva vyloučeného kobaltu.

- 5 Obr. 3c ukazuje prvkové složení vrstvy získané metodou SEM/EDAX.

Příklady uskutečnění vynálezu

- 10 Příprava standardu:

0,1 ml zásobního roztoku ^{60}Co ($^{60}\text{CoCl}_2$ o koncentraci $1,83 \cdot 10^{-5}$ mol/l v 0,01M HCl, celkový objem zásobního roztoku 0,507 ml o aktivitě 28,46 MBq) bylo doplněno na objem 1 ml. Vzorek byl změřen po dobu 10 min. Hodnoty byly použity pro výpočet limitních hodnot a pro volbu
15 přidavku aktivního roztoku do extrakčního experimentu. Měření radioaktivity ^{60}Co ve vzorcích oddělené kapalně fáze bylo prováděno na gamma spektrometru Wallac 1480 Automatic Gama Counter - Wizard 3⁺⁺ (Perkin Elmer) NaI(Tl) studnovým detektorem. Při každém měření se odečítala hodnota pozadí.

- 20 STD I = 45088,6 cpm $\pm 0,15\%$

pozadí BKG = 35,6 cpm

Stanovení hodnoty $D_{\min} = 0,00337$ a $D_{\max} = 269,1040$; $E_{\max} = 99,67\%$ a $E_{\min} = 0,33\%$

25

Příklad 1 – Extrakce kobaltu z vodného roztoku s použitím iontové kapaliny

Byl připraven vodný roztok 0,04 M HNO_3 , 1 mM $^{60}\text{CoCl}_2$. Tento roztok byl přidán k fázi iontové kapaliny (zde nazývána také organickou fází), kterou byl 0,5M roztok 8-hydroxychinolinu v 1-methyl-3-butylimidazolium bis(trifluormethansulfonyl)imidu (Bmim), v 50 ml zkumavce. Obsah
30 zkumavky byl třepán po dobu 30 min na orbitální třepačce (280 ot/min). Před separací fází byly vzorky centrifugovány po dobu 5 min při 2000 ot/min. Fáze byly separovány a z každé byl odebrán 1 ml k měření. Ve vodné fázi byly změřeny rovnovážné hodnoty pH. pH roztoků bylo měřeno kalibrovaným digitálním pH-metrem BOECO BT-675 s teplotním snímačem a citlivostí
35 0,01 pH a 0,1 °C, s přesností $\pm 0,01$ pH a $\pm 0,2$ °C s použitím celoskleněné mikroelektrody od firmy THETA '90, typ HC 153-FES, kalibrace byla prováděna třibodová (pH = 4,01, pH = 7,00 a pH = 10,01) na pufrch od firmy BOECO. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

Příklad 2 - Extrakce kobaltu z vodného roztoku s použitím iontové kapaliny

40

Byl připraven vodný roztok 0,005 M kyseliny citronové, 0,01 M kyseliny šťavelové, 1 mM $^{60}\text{CoCl}_2$. Tento roztok byl přidán k fázi iontové kapaliny (zde nazývána také organickou fází), kterou byl 0,5M roztok 8-hydroxychinolinu v 1-methyl-3-butylimidazolium bis(trifluormethansulfonyl)imidu (Bmim), v 50ml zkumavce. Obsah zkumavky byl třepán po dobu 30 min
45 na orbitální třepačce (280 ot/min). Před separací fází byly vzorky centrifugovány po dobu 5 min při 2000 ot/min. Fáze byly separovány a z každé byl odebrán 1 ml k měření. Ve vodné fázi byly změřeny rovnovážné hodnoty pH. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

Tab. 1: Přehled výsledků extrakce (pH eq. – rovnovážná hodnota pH, I – čistá četnost vzorku, error – nejistota četnosti vzorku vyhodnocená přístrojem, D – distribuční poměr, E – procento extrakce do organické fáze)

50

Vzorek	složení vodné fáze	pH eq.	I vodné fáze [cpm]	error [%]	I organická fáze [cpm]	error [%]	D	E (%)
Př. 1	0,04M HNO ₃	4,94	3,8	87,51	8435,9	0,35	> Dmax	> 99,6
Př. 2	0,005M HCit + 0,01M HO _x	4,58	8,8	38,64	8903	0,34	> Dmax	> 99,6

- 5 Z tabulky 1 vyplývá, že bez ohledu na kyselost a iontovou sílu vstupního roztoku bylo extrahováno více než 99,6 % kobaltu přítomného v systému do fáze iontové kapaliny (organické fáze).

Příklad 3 – Ověření elektrochemických charakteristik kobaltu

- 10 Elektrochemické charakteristiky kobaltu v iontové kapalině byly ověřeny metodou cyklické voltametrie za použití tištěných elektrochemických cel firmy DropSense, typ DS550, kde pracovní, pomocná i referenční elektroda jsou z platiny. Elektrochemické experimenty byly prováděny na potenciostatu/galvanostatu Autolab PGSTAT204 (potenciálový rozsah 20 V, potenciálové rozlišení 3 μV, maximální proud 0,4 A, proudové rozlišení 0,0003 % z nastaveného proudového rozsahu).
- 15 Experimenty byly ovládány prostřednictvím softwaru Autolab NOVA 2.1.2.

- 20 K měření byla použita fáze iontové kapaliny s vyextrahovaným kobaltem, získaná v Příkladu 1, a fáze stejné iontové kapaliny samotné. Oba voltametrické experimenty byly provedeny při pokojové teplotě a potenciálové rychlosti 50 mV/s.

Cyklický voltamogram systému bez obsahu kobaltu je na obrázku 1, a ukazuje elektrochemický rozklad vlastní iontové kapaliny při cca -1,3 V proti platinové referenční elektrodě.

- 25 Cyklický voltamogram naměřený na vlastním vzorku s obsahem kobaltu ukazuje katodický pík při cca -0,9 V proti platinové referenční elektrodě.

Katodický pík lze interpretovat jako jednostupňovou redukci Co²⁺ iontů podle schématu:



Anodické zvýšení proudu při -0,7 V je poté interpretovatelné jako rozpouštění kobaltu deponovaného na povrchu Pt elektrody v katodické fázi.

- 35 Příklad 4 – Potenciostatická elektrolýza

- Elektrolytické experimenty byly provedeny na potenciostatu/galvanostatu Autolab PGSTAT204 (viz Příklad 3 – Ověření elektrochemických charakteristik kobaltu). Potenciostatická elektrolýza fáze iontové kapaliny získané v příkladu 1 byla provedena za použití tištěných elektrochemických cel firmy DropSense (typ DS550), při -0,9 V (proti platinové elektrodě), po dobu 7200 s. Na pracovní elektrodě se vytvořila vrstva kovového kobaltu. Kompaktní struktura vrstvy byla ověřena SEM/EDAX měřením. SEM/EDAX měření byla realizována na přístroji VEGA TS 5130 XM, firmy Tescan, analytické sensory INCA WAVE a INCA ENERGY. SEM snímky povrchu při dvou různých zvětšeních jsou na Obr. 3a, 3b, a ukazují pravidelnou a kompaktní strukturu povrchu. Obr. 3c ukazuje prvkové složení vrstvy získané metodou SEM/EDAX.
- 40
- 45

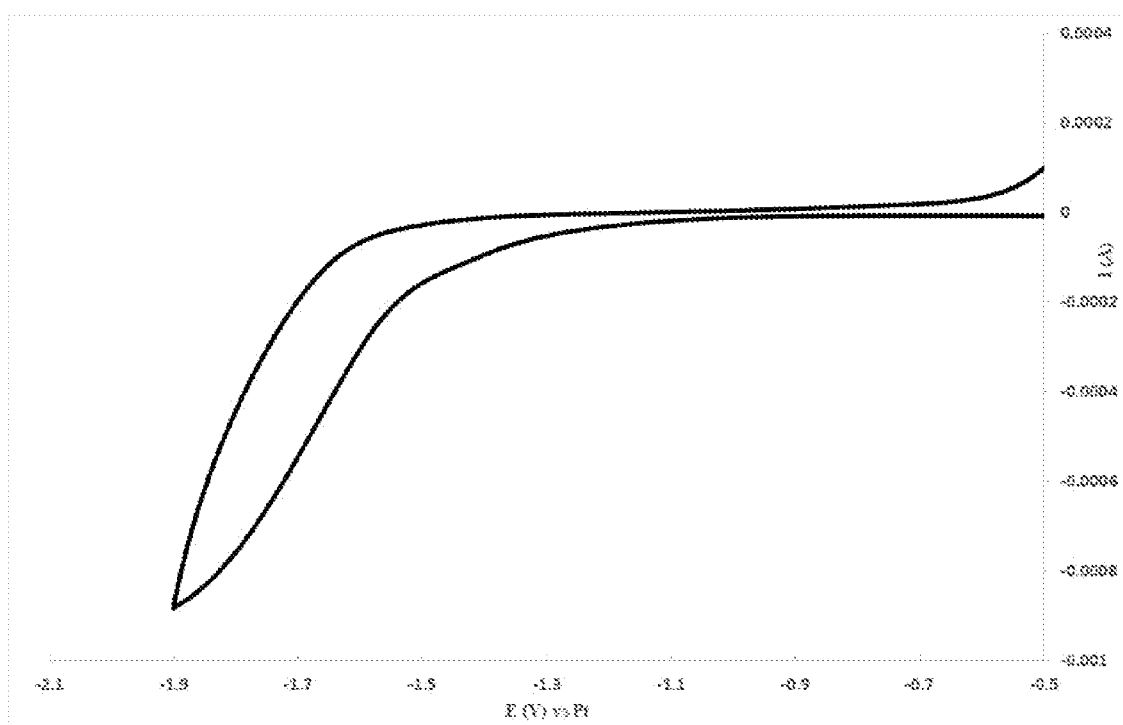
Obdobně byla otestována galvanostatická elektrolýza na zlaté elektrodě, a potenciostatická elektrolýza na elektrodě sklo-grafit, obě vedly k tvorbě kompaktní vrstvy kovového kobaltu.

5

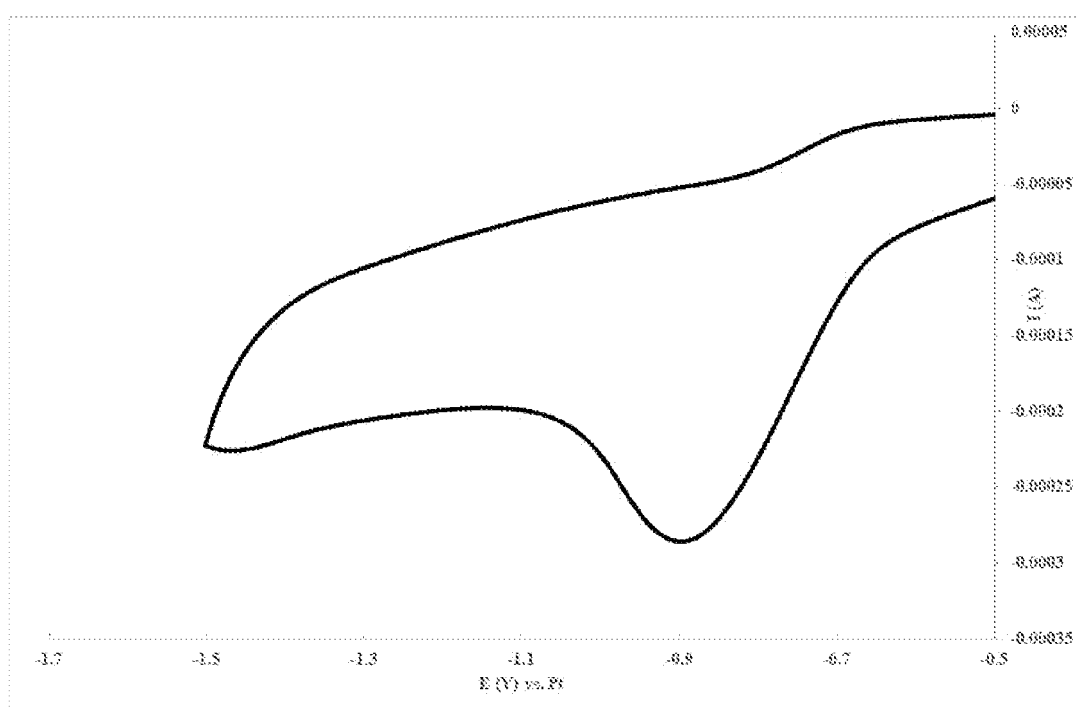
PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob odstranění kobaltu z vodných roztoků, **vyznačující se tím**, že nejprve se kobalt
10 z vodného roztoku vyextrahuje iontovou kapalinou, kterou je 1-methyl-3-butyylimidazolium bis(trifluormethansulfonyl)imidem s přídavkem 8-hydroxychinolinu, za vytvoření fáze iontové kapaliny obsahující kobalt, a následně se provede elektrochemická separace kobaltu z této fáze iontové kapaliny obsahující kobalt.
- 15 2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že kobaitem je izotop ^{60}Co .
3. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že vstupním vodným roztokem je odpadní voda z remediace jaderných zařízení.
- 20 4. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že přídavek činidla 8-hydroxychinolinu je v množství od 0,05 do 5 mol činidla / 1 litr iontové kapaliny.
5. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že přídavek činidla 8-hydroxychinolinu je v množství od 0,1 do 1 mol činidla / 1 litr iontové kapaliny.
25
6. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že extrakce kobaltu z vodného roztoku do iontové kapaliny se provede tak, že vodný roztok s obsahem kobaltu uvede do kontaktu s iontovou kapalinou, a výsledná směs se podrobí mechanickému promíchání, jako je například míchání, třepání či centrifugace, následně se obě fáze – vodná fáze
30 a fáze iontové kapaliny – ponechají oddělit.
7. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že elektrochemická separace se provede galvanostatickou elektrolýzou nebo potenciostatickou elektrolýzou.
35
8. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že pracovní elektroda při elektrochemické separaci je ze zlata, platiny, skla-grafitu, nebo grafitu.
9. Použití iontové kapaliny 1-methyl-3-butyylimidazolium bis(trifluormethansulfonyl)imidu
40 s přídavkem 8-hydroxychinolinu pro extrakci kobaltu z vodných roztoků.

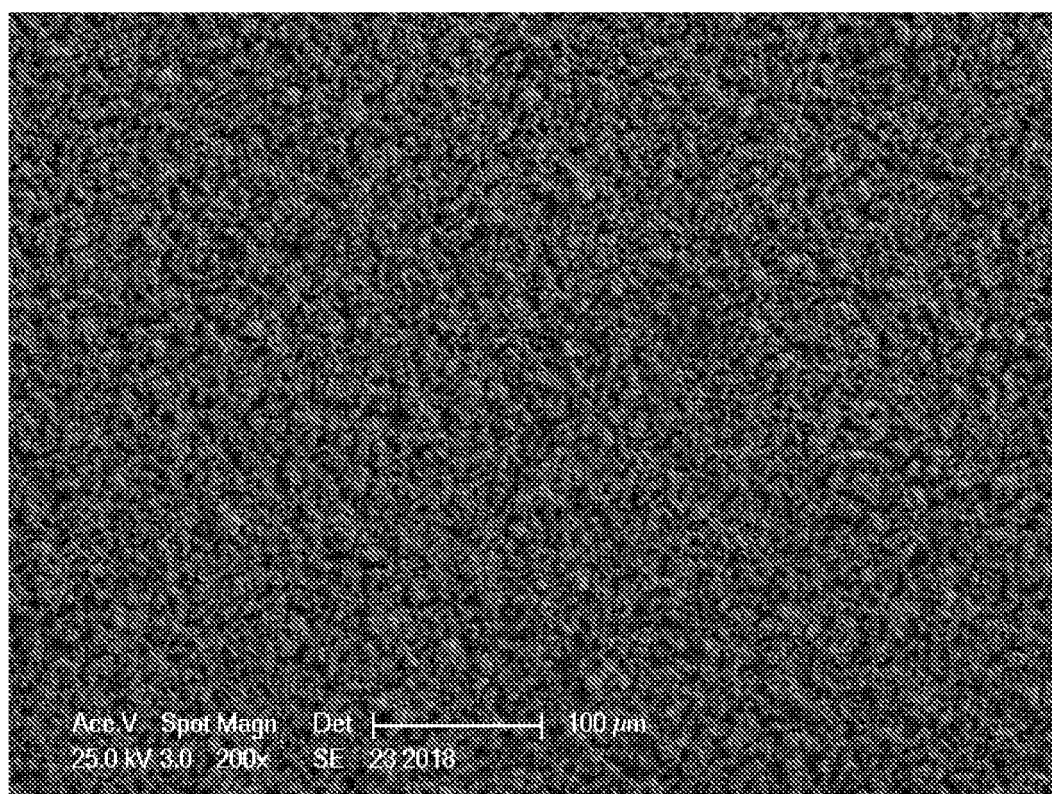
3 výkresy



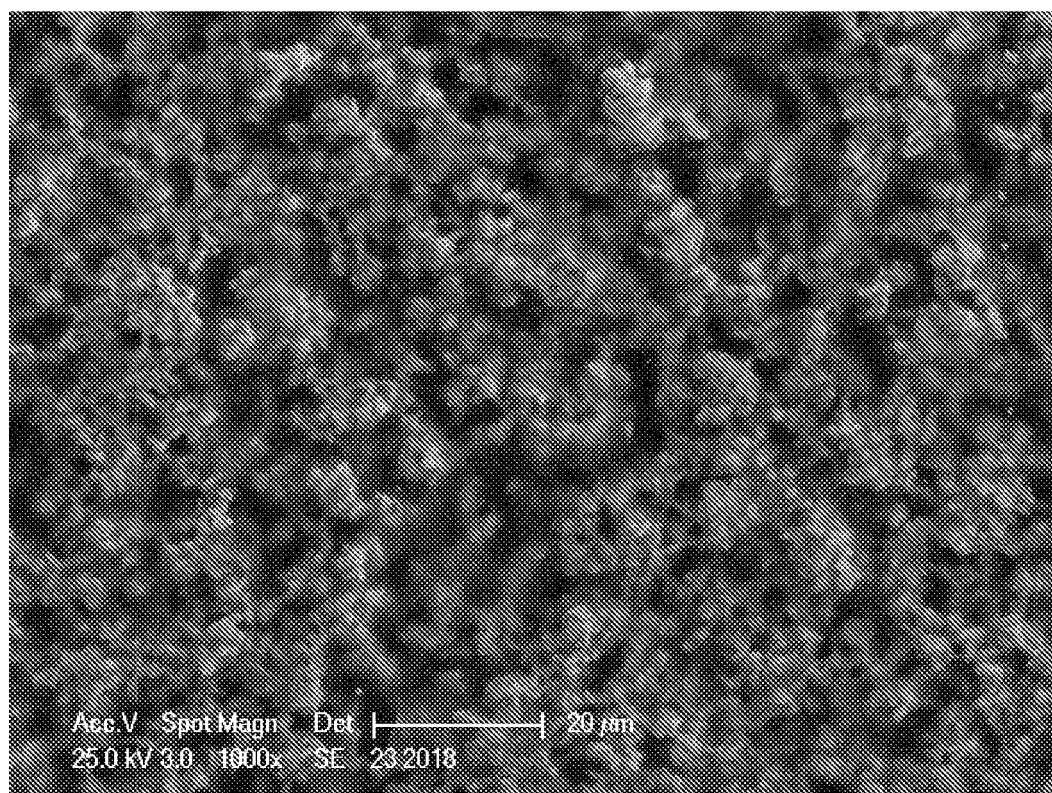
Obr. 1



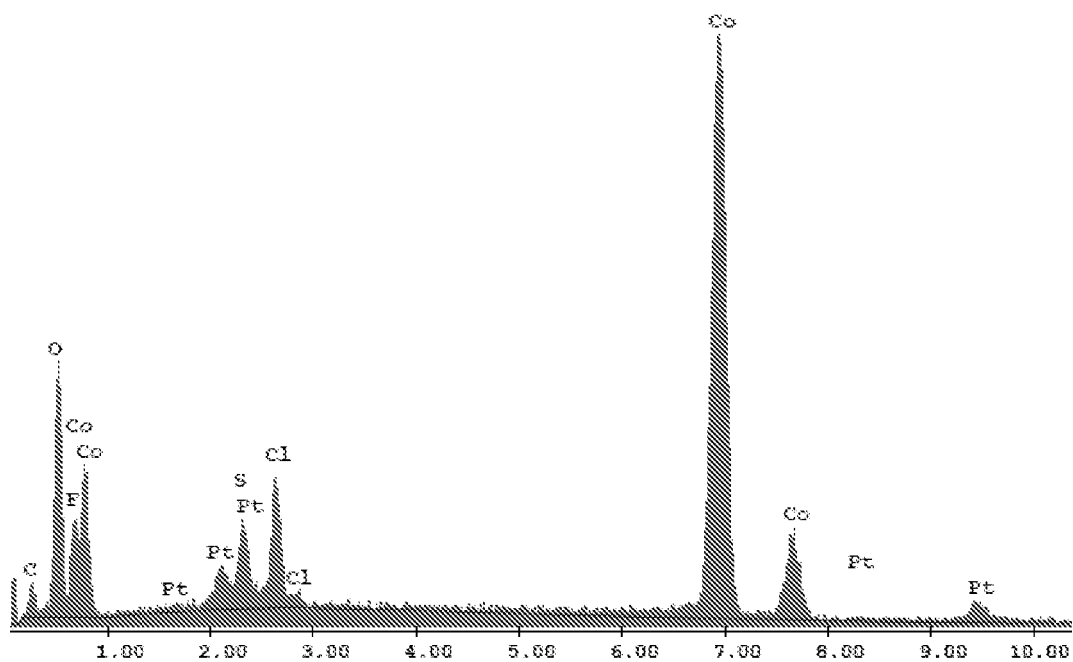
Obr. 2



Obr. 3a



Obr. 3b



EDAX ZAF Quantification (Standardless)
 Element Normalized
 SEC Table : Default

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	10.82	26.66	0.0195	1.1239	0.1600	1.0004
O K	19.59	36.22	0.0545	1.1065	0.2509	1.0016
F K	3.22	5.02	0.0072	1.0406	0.2143	1.0002
S K	2.64	2.44	0.0159	1.0555	0.5628	1.0046
Cl K	3.92	3.27	0.0263	1.0178	0.6569	1.0040
Co K	49.46	24.82	0.4644	0.9386	0.9912	1.0094
Pt L	10.35	1.57	0.0781	0.7519	1.0037	1.0000
Total	100.00	100.00				

Obr. 3c